

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METAL NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE YAPISAL VE
DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN SİMÜLASYON YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

SONGÜL TARAN

TEMMUZ 2017

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METAL NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE YAPISAL VE
DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN SİMÜLASYON YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Songül TARAN

DANIŞMAN : Doç. Dr. Haydar ARSLAN

ZONGULDAK

Temmuz 2017

KABUL:

Songül TARAN tarafından hazırlanan “Metal Nanoalaşımların MgO(001) Yüzeyi Üzerinde Yapısal Ve Dinamik Özelliklerinin Simülasyon Yöntemiyle İncelenmesi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 03/07/2017

Danışman: Doç. Dr. Haydar ARSLAN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü



Üye: Prof. Dr. M. Halûk GÜVEN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü



Üye: Prof. Dr. İnanç ŞAHİN

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü



Üye: Doç. Dr. Aliekber AKTAĞ

Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü



Üye: Doç. Dr. Rıdvan BALDIK

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü



ONAY:

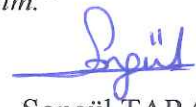
Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2017



Doç. 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.”



Songül TARAN

ÖZET

Doktora Tezi

METAL NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE YAPISAL VE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN SİMÜLASYON YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

Songül TARAN

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Haydar ARSLAN

Temmuz 2017, 175 sayfa

Au ve Pd geçiş metallereinden oluşan ikili metal nanoalaşım lar hidrojenlenme ve oksidasyon gibi çeşitli tepkimelerde yüksek katalitik performans göstermektedir. Metal oksit yüzeyler, üzerinde incelenen nanoalaşım ların katalitik performansını daha da artırmaktadır. Oksit yüzeye bağılı olarak, katalitik özelliklerin yanı sıra elektronik ve manyetik özelliklerde meydana gelen önemli değışimler, nanoalaşım ların boyuta bağılı olarak incelenmesine sebep olmuştur. Bu çalışmada, MgO(001) yüzeyi üzerindeki atom sayısı bakımından Au_nPd_n 1:1 (%50-%50), Au_nPd_{3n} 1:3 (%25-%75) ve Au_{3n}Pd_n 3:1 (%75-%25) oranlarına sahip olan Au ve Pd geçiş metallereinden oluşan ikili metal nanoalaşım ların yapısal ve dinamik özellikleri incelenmiştir.

Tez çalışmasının ilk kısmında MgO(001) yüzeyi üzerindeki sadece Au ve Pd atomlarından oluşan atom yığınları ile 1:1, 1:3 ve 3:1 oranlarına sahip Au-Pd ikili metal nanoalaşım ları Basin-Hopping optimizasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Atomlar arası etkileşimlerde Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. Optimizasyonu yapılan kompozisyonlar için 3000 K başlangıç

ÖZET (devam ediyor)

sıcaklığında 200.000 basamak sayısı kullanılarak 10 defa Monte Carlo (MC) simülasyon hesabı yapılmıştır. Bulk yapıları FCC kristal yapıda olan Au ve Pd atomlarından oluşan atom yığınlarının global minimum yapılarında FCC kristal yapıların yanı sıra HCP kristal yapılar da elde edilmiştir.

Aynı sayıdaki saf Au ve Pd atomlarından oluşan atom yığınlarından bazıları MgO(001) yüzeyi üzerine (001) epitaksi ile, bazıları ise (111) epitaksi ile yerleşmesine rağmen, AuPd ikili metal nanoalaşımlar oksit yüzeye uygun olarak (001) epitaksi ile yerleşme eğilimi göstermiştir.

Tez çalışmasının diğer kısmında ise optimizasyonu yapılan tüm nanoalaşımların erime davranışları Kanonik Moleküler Dinamik simülasyon metoduyla incelenmiştir. Erime işlemi için sıcaklık değişimi 300 K ile 1200 K arasında alınmıştır. Sıcaklık her nanosaniyede 1 K (1K/ns) artırılmıştır. Sıcaklık Anderson termostatıyla kontrol edilmiştir.

Nanoalaşımların erime davranışları yani katı-sıvı faz geçişleri kalorik eğri grafikleri kullanılarak incelenmiştir. 1:1, 1:3 ve 3:1 oranlarına sahip küçük nanoalaşımlarda erime öncesi izomerleşme varken, büyük nanoalaşımlarda erime geçişi daha net gerçekleşmiştir. Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve $Au_{3n}Pd_n$ (3:1) oranındaki ikili metal atom yığınları, Au ve Pd bulk yapılardan daha düşük sıcaklıklarda erime özelliği göstermiştir.

Erime davranışları incelenen nanoalaşımların kristal yapılarının belirlenmesine ek olarak koordinasyon sayısı analizleri de ele alınmıştır. Koordinasyon sayısı analizleri ile sıcaklığın, katı yapıdaki düzeni ve atomların temas halinde olduğu komşu atomların sayısını değiştirdiği gözlenmiştir. Erime sıcaklığı ve sonrasında, yapılarda FCC ve HCP kristal yapılar yok olmuştur.

Anahtar Kelimeler: MgO(001), Au, Pd, ikili metal, nanoalaşım, optimizasyon, erime.

Bilim Kodu: 404.03.01.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND DYNAMICS PROPERTIES OF METAL NANOALLOYS SUPPORTED ON MgO(001) SURFACE WITH SIMULATION METHODS

Songül TARAN

Bülent Ecevit University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Haydar ARSLAN

July 2017, 175 pages

Bimetallic nanoparticles composed of Au and Pd transition metals have been shown high catalytic performance in various reactions such as hydrogenation and oxidation. Metal oxide surfaces have been enhanced the catalytic performance of the nanoalloys. Due to the oxide surface, significant changes in electronic and magnetic properties as well as catalytic properties, caused the investigation of the nanoalloys depending on size. In the present study, structural and dynamic properties of bimetallic nanoalloys composed of Au and Pd transition metals supported on MgO (001) surface were investigated as having ratios of Au_nPd_n 1:1 (%50-%50), Au_nPd_{3n} 1:3 (%25-%75) ve $Au_{3n}Pd_n$ 3:1 (%75-%25) in terms of atomic number.

In the first part, global minimum structures which are the most stable structures of Au-Pd bimetallic nanoalloys having 1:1, 1:3 and 3:1 ratios with pure Au and pure Pd clusters supported on MgO (001) have been examined by Basin- Hopping algorithm. To description of

ABSTRACT (continued)

the interatomic interactions, the Gupta many body potential energy function was used. For each size and composition, 10 unseeded search of 200.000 Monte Carlo steps were made at 3000 K initial temperature. In the global minimum structures of nano clusters composed of Au and Pd atoms in FCC bulk, FCC and HCP crystal structures have been obtained.

Some of the pure Au and pure Pd clusters with same atom number are deposited by (001) epitaxy on MgO (001) surface and some of clusters are deposited (111) epitaxy on MgO (001) surface. Unlike pure metal clusters, Au-Pd bimetallic nanoalloys tend to settle with (001) epitaxy in accordance with the oxide surface.

In the other part of the this study, melting behaviors of all the optimized nanoalloys were investigated by the Canonical Molecular Dynamics Simulation method. The temperature change for melting process was between 300 K and 1200 K. It was increased by 1 K (1K / ns) per nanosecond and was controlled by the Anderson thermostat.

The melting behaviors of nanoalloys, i.e solid-liquid phase transitions, were investigated using caloric curve graphs. In small nanoalloys with ratios of 1: 1, 1: 3 and 3: 1, there is a pre-melting isomerization, while the melting transition is more pronounced in large nanoalloys. It was noticed that bimetallic Au_nPd_n (1: 1), Au_nPd_{3n} (1: 3) and $Au_{3n}Pd_n$ (3: 1) nanoalloys showed melting at lower temperatures than Au and Pd bulk structures.

In addition, to determining the crystal structures of the nanoalloys for melting behavior, the number of coordination analyzes was also conducted. With the number of coordination analyzes, it has been observed that the temperature changes the solid structure and the number of neighboring atoms in contact with the atoms. After the melting temperature, the FCC and HCP crystal structures have disappeared.

Keywords: MgO(001), Au, Pd, bimetallic, nanoalloy, optimization, melting.

Science Code: 404.03.01.

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım boyunca, bana her konuda destek olan çalıŐmaktan onur duyduğum Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi çok değerli hocam Doç. Dr. Haydar ARSLAN'a sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Engin bilgi ve tecrübeleriyle çalıŐmalarıma yaptığı katkılardan dolayı saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. M. Halúk GÜVEN ve Yrd. Doç. Dr. Ali Ekber IRMAK'a teŐekkürü bir borç bilirim.

Hayatımın her anında manevi desteklerini hep hissettiğim sevgili ailem; annem, babam ve kardeŐlerime çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 NANOALAŞIMLARIN MODELLENMESİ.....	15
2.1 GİRİŞ.....	15
2.2 POTANSİYEL ENERJİ FONKSİYONU	16
2.2.1 Gupta Çok Cisim Potansiyel Enerji Fonksiyonu	17
2.3 NANOALAŞIMLARIN OPTİMİZASYONU	19
2.3.1 Monte Carlo Simülasyon Yöntemi	19
2.3.2 Basin-Hopping Algoritması.....	20
2.4 YAPISAL ANALİZ	22
2.4.1 Ortak Komşu Analizi (CNA).....	22
2.4.2 Koordinasyon Analizi	24
2.5 DİNAMİK ANALİZ	24
2.5.1 Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi	25
2.5.2 Kanonik Moleküler Dinamik Simülasyonu.....	27
2.5.3 Yerdeğiştirmenin Karesinin Kare Ortalaması (RMSD).....	29

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

BÖLÜM 3 Au-Pd NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	31
3.1 GİRİŞ.....	31
3.2 Au VE Pd NANO ATOM YIĞINLARININ MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	32
3.3 Au _n Pd _n 1:1 (%50-%50) NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	42
3.4 Au _n Pd _{3n} 1:3 (%25-%75) NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	51
3.5 Au _{3n} Pd _n 3:1 (%75-%25) NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	55
BÖLÜM 4 Au-Pd NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	65
4.1 GİRİŞ.....	65
4.2 Au _n Pd _n 1:1 (%50-%50) NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	66
4.3 Au _n Pd _{3n} 1:3 (%25-%75) NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	98
4.4 Au _{3n} Pd _n 3:1 (%75-%25) NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	129
BÖLÜM 5 SONUÇLAR.....	161
KAYNAKLAR.....	167
ÖZGEÇMİŞ	175

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1	Metal nanoparçacıkların oluşturulma yöntemleri.....	2
Şekil 1.2	MgO(001) yüzeyinin (a) üstten ve (b) yandan görünüşü.	8
Şekil 1.3	İkili metal nanoalaşımların yerleşme dizilişleri.	10
Şekil 1.4	FCC, HCP ve BCC kristal yapılar.....	11
Şekil 1.5	Çeşitli atom yığınlarına ait geometrik yapılar.	12
Şekil 2.1	Potansiyel enerji yüzeyinin iki boyutlu şematik gösterimi.	17
Şekil 2.2	Enerji geçişlerinin iki boyutlu şematik diyagramı. Düz çizgiler orjinal enerjiyi ifade eder, kesikli çizgiler dönüştürülmüş enerjiyi ifade eder.....	21
Şekil 3.1	Toplam atom sayısı N=50-700 arasında değişen saf Au atomlarından oluşan atom yığınlarının global minimum yapıları.....	33
Şekil 3.2	Au _N (N=50-700) atom yığınlarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarının koordinasyon analizi grafikleri.....	36
Şekil 3.3	Toplam atom sayısı N=50-700 arasında değişen saf Pd atomlarından oluşan atom yığınlarının global minimum yapıları.....	37
Şekil 3.4	Pd _N (N=50-700) atom yığınlarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarının koordinasyon analizi grafikleri.....	39
Şekil 3.5	Au ₅₀ ve Pd ₅₀ atom yığınlarının ara yüzeylerindeki atomların MgO(001) yüzeyine epitaksiyel yerleşimi.	41
Şekil 3.6	Au ₁₅₀ ve Pd ₁₅₀ atom yığınlarının ara yüzeylerindeki atomların MgO(001) yüzeyine epitaksiyel yerleşimi.	41
Şekil 3.7	Pd ₆₀₀ atom yığınının ara yüzeylerindeki atomların MgO(001) yüzeyine epitaksiyel yerleşimi.....	41
Şekil 3.8	Toplam atom sayısı N=20-700 arasında değişen 1:1 oranına sahip Au _n Pd _n nanoalaşımların yüzeye bağlanma enerji değerlerinin(E _{mo}) atom sayısına göre değişim grafiği.....	45
Şekil 3.9	Toplam atom sayısı N=28, N=30 ve N=32 olan 1:1 oranına sahip Au _n Pd _n nanoalaşımların global minimum yapıları.....	46

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.10	Toplam atom sayısı $N=34$, $N=36$ ve $N=38$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları..... 47
Şekil 3.11	Toplam atom sayısı $N=40$ ve $N=42$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları..... 47
Şekil 3.12	Toplam atom sayısı $N=58$ ve $N=60$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları..... 48
Şekil 3.13	Toplam atom sayısı $N=104$, $N=106$ ve $N=108$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları..... 48
Şekil 3.14	Toplam atom sayısı $N=150$, $N=152$ ve $N=154$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları..... 49
Şekil 3.15	Toplam atom sayısı $N=160$ ve $N=162$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları..... 49
Şekil 3.16	Toplam atom sayısı $N=186$ ve $N=188$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları..... 50
Şekil 3.17	Toplam atom sayısı $N=450$, $N=500$ ve $N=550$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları..... 50
Şekil 3.18	Toplam atom sayısı $N=20-700$ arasında değişen 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların atomlar arası etkileşme enerji değerlerinin(E_{mm}) atom sayısına göre değişim grafiği..... 51
Şekil 3.19	Toplam atom sayısı $N=16-700$ arasında değişen 1:3 oranına sahip Au_nPd_{3n} nanoalaşımların yüzeye bağlanma enerji değerlerinin(E_{mo}) atom sayısına göre değişim grafiği..... 54
Şekil 3.20	Toplam atom sayısı $N=188$, $N=192$ ve $N=196$ olan 1:3 oranına sahip Au_nPd_{3n} nanoalaşımların global minimum yapıları..... 55
Şekil 3.21	Toplam atom sayısı $N=16-700$ arasında değişen 1:3 oranına sahip Au_nPd_{3n} nanoalaşımların atomlar arası etkileşme enerji değerlerinin(E_{mm}) toplam atom sayısına göre değişim grafiği..... 55
Şekil 3.22	Toplam atom sayısı $N=16-700$ arasında değişen 3:1 oranına sahip $Au_{3n}Pd_n$ nanoalaşımların yüzeye bağlanma enerji değerlerinin(E_{mo}) atom sayısına göre değişim grafiği..... 58
Şekil 3.23	Toplam atom sayısı $N=188$, $N=192$ ve $N=196$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{3n}Pd_n$ nanoalaşımların global minimum yapıları..... 58
Şekil 3.24	Toplam atom sayısı $N=548$, $N=600$ ve $N=648$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{3n}Pd_n$ nanoalaşımların global minimum yapıları..... 59

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 3.25	Toplam atom sayısı $N=16-700$ arasında değişen 3:1 oranına sahip $Au_{3n}Pd_n$ nanoalaşımların atomlar arası etkileşme enerji değerlerinin (E_{mm}) atom sayısına göre değişim grafiği.....	59
Şekil 3.26	Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve $Au_{3n}Pd_n$ (3:1) oranlarına sahip nanoalaşımların katman sayı değişimi.	61
Şekil 3.27	Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve $Au_{3n}Pd_n$ (3:1) oranlarına sahip nanoalaşımların kristal yapı sayı değişimi.	62
Şekil 3.28	Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve $Au_{3n}Pd_n$ (3:1) oranlarına sahip nanoalaşımların ara yüzeyindeki Au ve Pd atom sayılarının değişimi.	63
Şekil 3.29	Nanolaşımların yüzey-hacim oranlarının atom sayısına göre değişimi.	64
Şekil 4.1	Toplam atom sayısı $N=20$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{10}Pd_{10}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	66
Şekil 4.2	$N=20$ olan $Au_{10}Pd_{10}$ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	67
Şekil 4.3	Toplam atom sayısı $N=48$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{24}Pd_{24}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	68
Şekil 4.4	$N=48$ olan $Au_{24}Pd_{24}$ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	69
Şekil 4.5	Toplam atom sayısı $N=96$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{48}Pd_{48}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	71
Şekil 4.6	$N=96$ olan $Au_{48}Pd_{48}$ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	72
Şekil 4.7	Toplam atom sayısı $N=138$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{69}Pd_{69}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	73
Şekil 4.8	$N=138$ olan $Au_{69}Pd_{69}$ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	73
Şekil 4.9	Toplam atom sayısı $N=158$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{79}Pd_{79}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	74
Şekil 4.10	$N=158$ olan $Au_{79}Pd_{79}$ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	75
Şekil 4.11	Toplam atom sayısı $N=194$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{97}Pd_{97}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.....	76

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.12 N=194 olan Au ₉₇ Pd ₉₇ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	77
Şekil 4.13 1:1 oranına sahip Au ₁₀ Pd ₁₀ , Au ₂₄ Pd ₂₄ , Au ₄₈ Pd ₄₈ , Au ₆₉ Pd ₆₉ , Au ₇₉ Pd ₇₉ ve Au ₉₇ Pd ₉₇ nanoalaşımının erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişimi. Siyah renk FCC yapı oranını, kırmızı renk HCP yapı oranını ve mavi renk ise bilinmeyen yapıların oranlarını ifade etmektedir.	78
Şekil 4.14 Toplam atom sayısı N=250 olan 1:1 oranına sahip Au ₁₂₅ Pd ₁₂₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	79
Şekil 4.15 N=250 olan Au ₁₂₅ Pd ₁₂₅ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	80
Şekil 4.16 Toplam atom sayısı N=300 olan 1:1 oranına sahip Au ₁₅₀ Pd ₁₅₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	81
Şekil 4.17 N=300 olan Au ₁₅₀ Pd ₁₅₀ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	82
Şekil 4.18 Toplam atom sayısı N=350 olan 1:1 oranına sahip Au ₁₇₅ Pd ₁₇₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	83
Şekil 4.19 N=350 olan Au ₁₇₅ Pd ₁₇₅ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	84
Şekil 4.20 Toplam atom sayısı N=400 olan 1:1 oranına sahip Au ₂₀₀ Pd ₂₀₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	85
Şekil 4.21 N=400 olan Au ₂₀₀ Pd ₂₀₀ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	86
Şekil 4.22 Toplam atom sayısı N=450 olan 1:1 oranına sahip Au ₂₂₅ Pd ₂₂₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	87
Şekil 4.23 N=450 olan Au ₂₂₅ Pd ₂₂₅ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	87
Şekil 4.24 Toplam atom sayısı N=500 olan (1:1) oranına sahip Au ₂₅₀ Pd ₂₅₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	88
Şekil 4.25 N=500 olan Au ₂₅₀ Pd ₂₅₀ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	89
Şekil 4.26 Toplam atom sayısı N=550 olan (1:1) oranına sahip Au ₂₇₅ Pd ₂₇₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	90

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.27 N=550 olan Au ₂₇₅ Pd ₂₇₅ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri	90
Şekil 4.28 Toplam atom sayısı N=600 olan (1:1) oranına sahip Au ₃₀₀ Pd ₃₀₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	91
Şekil 4.29 N=600 olan Au ₃₀₀ Pd ₃₀₀ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	92
Şekil 4.30 Toplam atom sayısı N=650 olan 1:1 oranına sahip Au ₃₂₅ Pd ₃₂₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	93
Şekil 4.31 N=650 olan Au ₃₂₅ Pd ₃₂₅ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	94
Şekil 4.32 Toplam atom sayısı N=700 olan 1:1 oranına sahip Au ₃₅₀ Pd ₃₅₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	95
Şekil 4.33 N=700 olan Au ₃₅₀ Pd ₃₅₀ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	95
Şekil 4.34 N=250-700 arasındaki 1:1 oranına sahip nanoalaşımların erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişimi. Siyah renk FCC yapı oranı sayısını, kırmızı renk HCP yapı oranı sayısını ve mavi renk ise bilinmeyen yapıların oran sayısını ifade etmektedir.	96
Şekil 4.35 Toplam atom sayısı 20 ile 700 arasında değişen 1:1 oranına sahip Au ve Pd atomlarından oluşan Au _n Pd _n nanoalaşımların tüm kompozisyonlarına ait erime sıcaklıkların atom sayısına göre değişim grafiği.....	97
Şekil 4.36 Toplam atom sayısı N=28 olan 1:3 oranına sahip Au ₇ Pd ₂₁ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	99
Şekil 4.37 N=28 olan Au ₇ Pd ₂₁ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	100
Şekil 4.38 Toplam atom sayısı N=84 olan 1:3 oranına sahip Au ₂₁ Pd ₆₃ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	101
Şekil 4.39 N=84 olan Au ₂₁ Pd ₆₃ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	102
Şekil 4.40 Toplam atom sayısı N=116 olan 1:3 oranına sahip Au ₂₉ Pd ₈₇ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	103
Şekil 4.41 N=116 olan Au ₂₉ Pd ₈₇ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	104

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.42 Toplam atom sayısı $N=132$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{33}Pd_{99}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.....	104
Şekil 4.43 $N=132$ olan $Au_{33}Pd_{99}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	105
Şekil 4.44 Toplam atom sayısı $N=160$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{40}Pd_{120}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.....	106
Şekil 4.45 $N=160$ olan $Au_{40}Pd_{120}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	107
Şekil 4.46 Toplam atom sayısı $N=196$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{49}Pd_{147}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	108
Şekil 4.47 $N=196$ olan $Au_{49}Pd_{147}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	109
Şekil 4.48 Au_7Pd_{21} , $Au_{21}Pd_{63}$, $Au_{29}Pd_{87}$, $Au_{33}Pd_{99}$, $Au_{40}Pd_{160}$ ve $Au_{49}Pd_{147}$ 1:3 oranına sahip nanoalaşımların erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişimi. Siyah renk FCC yapı oranını, kırmızı renk HCP yapı oranını ve mavi renk ise bilinmeyen yapıların oranlarını ifade etmektedir.	110
Şekil 4.49 Toplam atom sayısı $N=248$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{62}Pd_{186}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	111
Şekil 4.50 $N=248$ olan $Au_{62}Pd_{186}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	111
Şekil 4.51 Toplam atom sayısı $N=300$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{75}Pd_{225}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	112
Şekil 4.52 $N=300$ olan $Au_{75}Pd_{225}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	113
Şekil 4.53 Toplam atom sayısı $N=348$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{87}Pd_{261}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	114
Şekil 4.54 $N=348$ olan $Au_{87}Pd_{261}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	114
Şekil 4.55 Toplam atom sayısı $N=400$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{100}Pd_{300}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	115
Şekil 4.56 $N=400$ olan $Au_{100}Pd_{300}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	116
Şekil 4.57 Toplam atom sayısı $N=448$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{112}Pd_{336}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	117

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.58 N=448 olan Au ₁₁₂ Pd ₃₃₆ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	118
Şekil 4.59 Toplam atom sayısı N=500 olan 1:3 oranına sahip Au ₁₂₅ Pd ₃₇₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	119
Şekil 4.60 N=500 olan Au ₁₂₅ Pd ₃₇₅ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	119
Şekil 4.61 Toplam atom sayısı N=548 olan 1:3 oranına sahip Au ₁₃₇ Pd ₄₁₁ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.....	121
Şekil 4.62 N=548 olan Au ₁₃₇ Pd ₄₁₁ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	121
Şekil 4.63 Toplam atom sayısı N=600 olan 1:3 oranına sahip Au ₁₅₀ Pd ₄₅₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	122
Şekil 4.64 N=600 olan Au ₁₅₀ Pd ₄₅₀ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	123
Şekil 4.65 Toplam atom sayısı N=648 olan 1:3 oranına sahip Au ₁₆₂ Pd ₄₈₆ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.....	124
Şekil 4.66 N=648 olan Au ₁₆₂ Pd ₄₈₆ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	125
Şekil 4.67 Toplam atom sayısı N=700 olan 1:3 oranına sahip Au ₁₇₅ Pd ₅₂₅ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.....	126
Şekil 4.68 N=700 olan Au ₁₇₅ Pd ₅₂₅ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	126
Şekil 4.69 N=250-700 arasındaki 1:3 oranına sahip nanoalaşımların erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişimi. Siyah renk FCC yapı oranı sayısını, kırmızı renk HCP yapı oranı sayısını ve mavi renk ise bilinmeyen yapıların oran sayısını ifade etmektedir.	127
Şekil 4.70 Toplam atom sayısı 16 ile 700 arasında değişen 1:3 oranına sahip Au ve Pd atomlarından oluşan Au _n Pd _{3n} nanoalaşımların tüm kompozisyonlarına ait erime sıcaklıklarının toplam atom sayısına göre grafiği.	128
Şekil 4.71 Toplam atom sayısı N=48 olan 3:1 oranına sahip Au ₃₆ Pd ₁₂ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	130
Şekil 4.72 N=48 olan Au ₃₆ Pd ₁₂ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	130

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.73 Toplam atom sayısı $N=60$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{45}Pd_{15}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	132
Şekil 4.74 $N=60$ olan $Au_{45}Pd_{15}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	132
Şekil 4.75 Toplam atom sayısı $N=80$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{60}Pd_{20}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	133
Şekil 4.76 $N=80$ olan $Au_{60}Pd_{20}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	134
Şekil 4.77 Toplam atom sayısı $N=132$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{99}Pd_{33}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	135
Şekil 4.78 $N=132$ olan $Au_{99}Pd_{33}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	136
Şekil 4.79 Toplam atom sayısı $N=172$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{129}Pd_{43}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	137
Şekil 4.80 $N=172$ olan $Au_{129}Pd_{43}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	137
Şekil 4.81 Toplam atom sayısı $N=200$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{150}Pd_{50}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	138
Şekil 4.82 $N=200$ olan $Au_{150}Pd_{50}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	139
Şekil 4.83 $Au_{36}Pd_{12}$, $Au_{45}Pd_{15}$, $Au_{60}Pd_{20}$, $Au_{99}Pd_{33}$, $Au_{129}Pd_{43}$ ve $Au_{150}Pd_{50}$ 3:1 oranına sahip nanoalaşımın erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişimi. Siyah renk FCC yapı oranını, kırmızı renk HCP yapı oranını ve mavi renk ise bilinmeyen yapıların oranlarını ifade etmektedir.	140
Şekil 4.84 Toplam atom sayısı $N=248$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{186}Pd_{62}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	141
Şekil 4.85 $N=248$ olan $Au_{186}Pd_{62}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	142
Şekil 4.86 Toplam atom sayısı $N=300$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{225}Pd_{75}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	142
Şekil 4.87 $N=300$ olan $Au_{225}Pd_{75}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	143
Şekil 4.88 Toplam atom sayısı $N=348$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{261}Pd_{87}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	144

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.89 N=348 olan $Au_{261}Pd_{87}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	145
Şekil 4.90 Toplam atom sayısı N=400 olan 3:1 oranına sahip $Au_{300}Pd_{100}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	146
Şekil 4.91 N=400 olan $Au_{300}Pd_{100}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	147
Şekil 4.92 Toplam atom sayısı N=448 olan 3:1 oranına sahip $Au_{336}Pd_{112}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.....	148
Şekil 4.93 N=448 olan $Au_{336}Pd_{112}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	148
Şekil 4.94 Toplam atom sayısı N=500 olan 3:1 oranına sahip $Au_{375}Pd_{125}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	149
Şekil 4.95 N=500 olan $Au_{375}Pd_{125}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	150
Şekil 4.96 Toplam atom sayısı N=548 olan 3:1 oranına sahip $Au_{411}Pd_{137}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.....	150
Şekil 4.97 N=548 olan $Au_{411}Pd_{137}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	152
Şekil 4.98 Toplam atom sayısı N=600 olan 3:1 oranına sahip $Au_{450}Pd_{150}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	152
Şekil 4.99 N=600 olan $Au_{450}Pd_{150}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	153
Şekil 4.100 Toplam atom sayısı N=648 olan 3:1 oranına sahip $Au_{486}Pd_{162}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	154
Şekil 4.101 N=648 olan $Au_{486}Pd_{162}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	155
Şekil 4.102 Toplam atom sayısı N=700 olan 3:1 oranına sahip $Au_{525}Pd_{175}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.....	156
Şekil 4.103 N=700 olan $Au_{525}Pd_{175}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.	157
Şekil 4.104 N=250-700 arasındaki 3:1 oranına sahip nanoalaşımların erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişimi. Siyah renk FCC yapı oranını, kırmızı renk HCP yapı oranını ve mavi renk ise bilinmeyen yapıların oranlarını ifade etmektedir.	158

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.105 Toplam atom sayısı 16 ile 700 arasında değişen 3:1 oranına sahip Au ve Pd atomlarından oluşan $Au_{3n}Pd_n$ nanoalaşımına ait erime sıcaklıklarının atom sayısına göre değişim grafiği.....	159
Şekil 4.106 Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve $Au_{3n}Pd_n$ (3:1) nanoalaşımına ait erime sıcaklıklarının atom sayısına göre değişim grafiği.....	160
Şekil 4.107 $Au_{225}Pd_{225}$ (1:1) nanoalaşımın erime sürecindeki RMSD değişimi.....	160

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 Au ve Pd atomlarının atomik yarıçapları, bağlanma enerjileri, yüzey enerjileri ve erime sıcaklıkları.	5
Çizelge 2.1 Au-Pd ikili metal nanoalaşımlara ait metal-metal potansiyel parametreleri.	18
Çizelge 3.1 Toplam atom sayısı $N=50-700$ arasında değişen saf Au atomlarından oluşan atom yığınlarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	34
Çizelge 3.2 Toplam atom sayısı $N=50-700$ arasında değişen saf Pd atomlarından oluşan atom yığınlarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	37
Çizelge 3.3 Au_N ve Pd_N ($N=50-700$) atom yığınlarının MgO(001) yüzeyine epitaksiyel yerleşimi.	40
Çizelge 3.4 Toplam atom sayısı $N=20-700$ arasında değişen 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	42
Çizelge 3.5 Toplam atom sayısı $N=16-700$ arasında değişen 1:3 oranına sahip Au_nPd_{3n} nanoalaşımların MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	52
Çizelge 3.6 Toplam atom sayısı $N=16-700$ arasında değişen 3:1 oranına sahip $Au_{3n}Pd_n$ nanoalaşımların MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	56
Çizelge 4.1 $Au_{10}Pd_{10}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları. ...	67
Çizelge 4.2 $Au_{24}Pd_{24}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları. ...	70
Çizelge 4.3 $Au_{48}Pd_{48}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları. ...	70
Çizelge 4.4 $Au_{69}Pd_{69}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları. ...	72

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.5 Au ₇₉ Pd ₇₉ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları... 75	75
Çizelge 4.6 Au ₉₇ Pd ₉₇ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları... 77	77
Çizelge 4.7 Au ₁₂₅ Pd ₁₂₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları... 79	79
Çizelge 4.8 Au ₁₅₀ Pd ₁₅₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları... 81	81
Çizelge 4.9 Au ₁₇₅ Pd ₁₇₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları... 83	83
Çizelge 4.10 Au ₂₀₀ Pd ₂₀₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları... 84	84
Çizelge 4.11 Au ₂₂₅ Pd ₂₂₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları... 86	86
Çizelge 4.12 Au ₂₅₀ Pd ₂₅₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları... 88	88
Çizelge 4.13 Au ₂₇₅ Pd ₂₇₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları... 90	90
Çizelge 4.14 Au ₃₀₀ Pd ₃₀₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları... 92	92
Çizelge 4.15 Au ₃₂₅ Pd ₃₂₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları... 93	93
Çizelge 4.16 Au ₃₅₀ Pd ₃₅₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları... 94	94
Çizelge 4.17 AuPd 1:1 ve bu orana yaklaşık bulk alaşımlarına ait deneysel sıcaklık değerleri. 98	98
Çizelge 4.18 Au ₇ Pd ₂₁ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları... 99	99
Çizelge 4.19 Au ₂₁ Pd ₆₃ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları. 100	100
Çizelge 4.20 Au ₂₉ Pd ₈₇ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları. 102	102

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.21 Au ₃₃ Pd ₉₉ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	105
Çizelge 4.22 Au ₄₀ Pd ₁₂₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	107
Çizelge 4.23 Au ₄₉ Pd ₁₄₇ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	108
Çizelge 4.24 Au ₆₂ Pd ₁₈₆ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	109
Çizelge 4.25 Au ₇₅ Pd ₂₂₅ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	112
Çizelge 4.26 Au ₈₇ Pd ₂₆₁ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	113
Çizelge 4.27 Au ₁₀₀ Pd ₃₀₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	116
Çizelge 4.28 Au ₁₁₂ Pd ₃₃₆ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	117
Çizelge 4.29 Au ₁₂₅ Pd ₃₇₅ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	118
Çizelge 4.30 Au ₁₃₇ Pd ₄₁₁ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	120
Çizelge 4.31 Au ₁₅₀ Pd ₄₅₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	122
Çizelge 4.32 Au ₁₆₂ Pd ₄₈₆ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	124
Çizelge 4.33 Au ₁₇₅ Pd ₅₂₅ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	125
Çizelge 4.34 AuPd 1:3 ve bu orana yaklaşık bulk alaşımlarına ait deneysel sıcaklık değerleri	129
Çizelge 4.35 Au ₃₆ Pd ₁₂ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	129
Çizelge 4.36 Au ₄₅ Pd ₁₅ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	131

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.37 Au ₆₀ Pd ₂₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	133
Çizelge 4.38 Au ₉₉ Pd ₃₃ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	134
Çizelge 4.39 Au ₁₂₉ Pd ₄₃ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	136
Çizelge 4.40 Au ₁₅₀ Pd ₅₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	139
Çizelge 4.41 Au ₁₈₆ Pd ₆₂ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	141
Çizelge 4.42 Au ₂₂₅ Pd ₇₅ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	143
Çizelge 4.43 Au ₂₆₁ Pd ₈₇ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	144
Çizelge 4.44 Au ₃₀₀ Pd ₁₀₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	145
Çizelge 4.45 Au ₃₃₆ Pd ₁₁₂ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	146
Çizelge 4.46 Au ₃₇₅ Pd ₁₂₅ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	149
Çizelge 4.47 Au ₄₁₁ Pd ₁₃₇ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	151
Çizelge 4.48 Au ₄₅₀ Pd ₁₅₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	153
Çizelge 4.49 Au ₄₈₆ Pd ₁₆₂ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	154
Çizelge 4.50 Au ₅₂₅ Pd ₁₇₅ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.	155
Çizelge 4.51 AuPd 3:1 ve bu orana yaklaşık bulk alaşımlarına ait deneysel sıcaklık değerleri.	159

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

N	: Toplam atom sayısı
E^{mm}	: Metal-metal etkileşme enerjisi
E^{mo}	: Metal-oksit etkileşme enerjisi
$\langle E_k \rangle$: Ortalama kinetik enerji
k_B	: Boltzman sabiti

KISALTMALAR

BH	: Basin Hopping
BHMC	: Basin Hopping Monte Carlo
CNA	: Common Neighbor Analysis (Ortak Komşu Analizi)
Dh	: Dekahedron (on yüzlü)
GM	: Global Minimum
Ih	: İkosahedron (yirmi yüzlü)
MC	: Monte Carlo
MgO	: Magnezyum Oksit
Oh	: Oktahedron (sekiz yüzlü)
RD	: Rombik Dodekahedron
RMSD	: Root Mean Square Displacement (Yerdeğiştirmenin Karesinin Kare Kökü)
TO	: Kesilmiş Oktahedron (sekiz yüzlü)

BÖLÜM 1

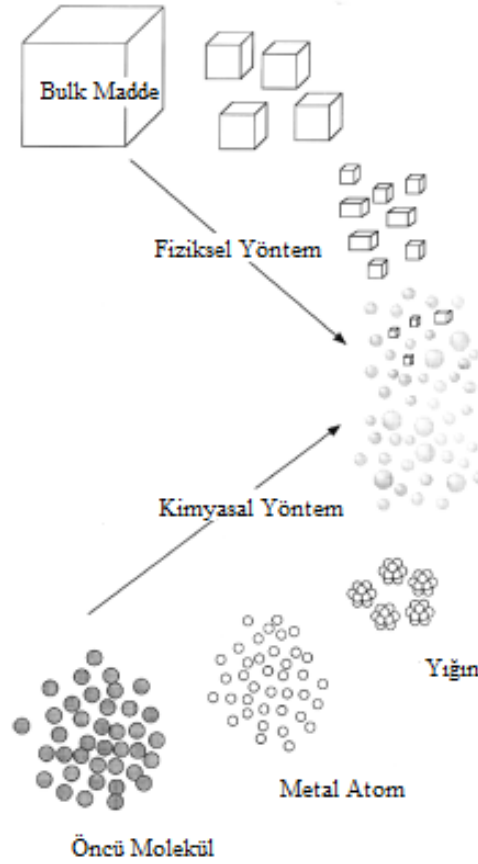
GİRİŞ

Son yirmi yıl, yapısal ve dinamik özelliklerindeki çeşitlilikten dolayı nanoalaşımların incelenmesine ve geliştirilmesine olanak sağlayan çalışmalara ilginin artmasıyla dikkat çekmektedir [1]. Nanoalaşımlar birkaç nanometre aralığındaki boyutlarda olup atom veya moleküllerle bulk maddeler arasındaki boşluğu doldururlar [2]. Günümüzde bu alaşımlar fizik, kimya, malzeme bilimi, elektrik ve kimya mühendisliği gibi alanlarda birçok yeni teknolojilerde kullanılmaktadır [3,4]. Nanoalaşımlar, kuantum-boyut etkisi ve yüksek yüzey-hacim oranı gibi iki temel etkiden dolayı yeni bir araştırma alanı oluşturmaktadır [2, 4-8]. Boyutları belirli bir değer altına düşen alaşımların kazandığı yeni özellikler onları sensörler, optik cihazlar, mikroelektronik ürünler, veri depolama ve kataliz gibi geniş teknolojik uygulamalar için uygun hale getirmektedir [4].

Atom yığınları, iki ya da daha fazla atom veya molekülün birleşmesiyle oluşmaktadırlar. Atom yığınları aynı tür atom veya molekülden oluşabildiği gibi iki veya daha fazla farklı türden de oluşabilirler [9-14]. Atom yığınlarını oluşturan atomlar nötr ya da iyonik olabilirler. Atom yığınlarının en göze çarpan özellikleri, yapılarının boyuta bağlı olarak değişiklikler göstermesidir. Bu değişikliklerin de tek düze olmayıp önemli farklılıklar içermesi atom yığınlarının çalışılmasında büyük öneme sahiptir. Bulk yapılardan farklı özellikler sergileyen atom yığınları, en az 20.000 atomdan oluşan Sodyum atom yığınlarında olduğu gibi ancak çok büyük boyutlarda iken kristal bulk yapı özelliği gösterebilir [15,16]. Fullerenler, metal atom yığınları, moleküler atom yığınları ve iyonik atom yığınları farklı atom yığın türlerine örnek olarak verilebilirler. Atom yığınlarının enerji seviyeleri de atom benzeri özellikte olup kuantizedir [17]. Atom yığınları kendisini oluşturan atomların türlerinin yanısıra onların bağ yapma şekline bağlı olarak da sınıflandırılabilirler. Metal atom yığınları, metallerin aralarında metalik bağlar yaptığı iki ya da daha fazla metal atom grubu olarak tanımlanmaktadır. Metal atom yığınları 1960'ların başlarında F. A. Cotton tarafından ortaya konulmuştur. Metal atom yığınlarına olan ilgi, özellikle heterojen kataliz ve birçok uygulama

alanında yüzey üzerinde temel reaksiyonların çalışılmasında model bileşik olarak kullanılabilen yapısal çeşitliliklerinden kaynaklanmaktadır [18].

Nanoboyutlu atom yığınlarının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi de, serbest atom ve moleküllerden bulk sistemlere geçişe olanak sağladığı için özel ilgiye sahiptir. Nanoboyutlu atom yığınları, 10 ile 10^6 arasında değişebilen atom ya da moleküllerin nano metre boyutlarında bir araya gelmesiyle oluşurlar [17]. Nanoboyutlu metal atom yığınları kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılarak oluşturulabilmektedir (Şekil 1.1). Bulk metallerin daha alt parçalara bölünmesi fiziksel yöntem olarak kullanılırken, molekül ya da iyonik olan öncü metal atomlarından başlanarak parçacıkların büyütülmesi kimyasal yöntem olarak kullanılır. Kimyasal yöntem ile atom yığınları daha kolay kontrol edilebildiğinden dolayı küçük ve düzgün nanoparçacıkları oluşturabilmek için kimyasal yöntemi kullanmak daha kullanışlıdır [3].



Şekil 1.1 Metal nanoparçacıkların oluşturulma yöntemleri.

Kataliz, yüzeye tutunma ve faz geçişleri gibi özgün çalışmaların temeli nano boyutlu atom yığınlarına dayanmaktadır. 1990'ların başında, ilk deneyler nanometre boyutundaki metal

birimlerden oluşan elektronik elemanların geliştirilmesi üzerine gerçekleştirilmiştir. Sonraki deneyler, bu tür elektronik devrelerin oda sıcaklığında kuantum iletkenlik özellikleri sergileyen metal nano atom yığınlarına dayalı olarak geliştirilebileceğini göstermiştir [1].

Monometalik nano atom yığınlarıyla kıyaslandığında, iki tür metalin birleşimi olumlu sinerjik etkilere, yani birlikte faaliyet göstererek ayrı ayrı yaptıklarından daha fazla etkilere ve düşük maliyette üretime sebep olduğundan dolayı ikili metal nanoalaşımın son zamanlarda çok fazla ilgi toplamaktadır [19]. İkili metal nanoalaşımın özellikleri onların atomik düzeni ve elektronik yapısına bağlıdır. İkili metal nanoalaşımın katalizör, elektronik ve optik araştırmalar için çok umut verici malzemelerdir ve aynı zamanda manyetik ve medikal uygulamalar gibi birçok çalışma tarafından da ilgi çekmektedir [18].

İkili metal nanoalaşımın başlıca kullanım alanı onların katalizör olarak kullanılmasıdır. Son on yıl içerisinde, ikili metal ve hatta çoklu metal katalizörler, eklenen metallerin sebep olduğu olumlu etkiler, seçicilik ve kararlılık değişimlerinden dolayı, endüstriyel işlemlerde tek çeşit metallere oluşan katalizörlerle yer değiştirmiştir [18]. İkili metal nanoalaşımın yüksek yüzey hacim oranına sahiptir ve tek metali nanoparçacıklarla karşılaştırıldığında artan katalitik aktivite gösterirler. Katalitik aktivite ve katalizör yapısı arasındaki ilişkiyi araştırabilmek için ikili metal katalizörlerin önemli olduğu düşünülmektedir [20]. Bazı ikili metal katalizörler petro-kimya endüstrisinde elektrokimyasal yakıt hücresi olarak yaygın olarak kullanılırken bazıları ise otomobillerde katalitik dönüştürücü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ikili metal nanoalaşımın elektrokataliz alanında da uzun bir geçmişe sahiptirler [21]. 1970'lerin ilk başlarında bazı ikili metal nano parçacık katalizörler ticari fosforik asit yakıt hücrelerinde ilk örnek model olarak çalışılmışlardır. 1974 yılında patentlenmiş bir çalışmada termal bozunma ve hidrojen indirgemesi ardından karbon siyahı üzerinde koloidal öncülerini adsorbe eden ikili metal nanoparçacık elektrokatalizörler hazırlanmıştır [22].

Metal nanoparçacıklar ilginç optik özelliklere sahiptirler. Metal nanoparçacıkların sulu dispersiyonunu hazırlama metodu ilk olarak 1857 yılında Micheal Faraday tarafından ele alınmıştır. Faraday altın kolloidler üzerine bir çalışma yaparak altının koloidal çözeltisinin optik özelliklerini incelemiştir ve altın nanoparçacıkların şeklinin soğurulan ışığın dalga boyunu belirlediğini elde etmiştir. Faraday kurutulmuş koloidal çözeltilerden hazırlanan ince filmlerin optik özelliklerini incelerken de mekanik sıkıştırma ile ince filmlerin tersinir renk değişimlerini (basınçlandırma ile kırmızı-mor renkten yeşile) gözlemlemiştir [23].

İkili metal nanoalaşımın kullanım alanlarındaki özelliklerinden bir diğeri de onların göstermiş olduğu manyetik özelliklerdir. Son zamanlarda, katı bir sisteme gömülerek oluşturulan granüllü (taneli) malzemeler çok fazla ilgi görmeye başlamıştır. Bunun sebebi de demir gibi manyetik 3d metallerin manyetik olmayan metaller ve yalıtkanlar içerisine gömülmesiyle dev magnetorezistans (GMR) özelliği sergilemesidir [24, 25]. GMR maddeler manyetik sensörler, biyosensörler ve hard disk sürücüler gibi uygulamalar için önem teşkil etmektedir ve manyetik 3d metalleri ile manyetik olmayan 4d ve 5d metalleri arasında oluşturulan ikili metal nanoalaşımın çalışılmasına yol açmıştır [21, 26].

Hastalıkların tanısı, tedavisi ve ilaç uygulamalarında nano teknolojiden yararlanan nanotıp alanında ikili metal nanoalaşımın kullanımına yaygın olarak rastlanmaktadır. Gen alışverişleri, gaz ve metal iyonlarının ölçümleri ve hastalıkların DNA/protein göstergesi gibi biyomedikal uygulamalar ikili metal nanoalaşımın kullanım alanlarına örnek olarak verilebilir [27].

Geçiş metalleri sertlikleri, yüksek yoğunlukları, iyi ısı iletkenlikleri ve yüksek erime-kaynama sıcaklıklarıyla tanınırlar. Özellikle sertlikleri nedeniyle alaşım halinde yapı malzemesi olarak kullanılırlar [28].Geçiş metallerinden oluşan atom yığınlarının boyuta bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve elektronik gibi özelliklerinde birçok önemli ve yararlı değişimler söz konusu olması, onlara teknolojik açıdan kullanım alanları oluşturmuştur.

Katalitik açıdan aktif olan 10.grup metalleri (Ni, Pd, Pt) ile az aktif (ya da inaktif) olan 11.grup metalleri (Cu, Ag, Au) arasında oluşturulan nanoalaşımın yüzey yapısını ve katalizör reaktifliğini değiştirebilen özelliklerinden dolayı birçok çalışmaya konu olmuştur [21]. 10.grup-11.grup geçiş metallerinden oluşan nanoalaşımın katalitik özelliklerinin yanı sıra önemli optik, elektronik ve manyetik özellikler de sergilemektedirler [17].

Altın elementi bilimsel araştırmaların en eski konularından biri olmasına rağmen, şimdilerde nanoteknoloji çalışmalarında nano boyutlarda yeniden doğuşunu yaşamaktadır [6]. Altın elementi sarı renkli ve parlak görünümüyle kararma yapmayan soy metaller arasında olup manyetik özellik göstermemektedir. Nanoboyutlarda ele alındığında ise bu özelliklerde önemli değişimler gözlemlenmiştir. 10 nm boyutlarında altın nanoparçacıkları yeşil ışığı absorbe ederek kırmızı renge sahip olurlarken, 2 nm civarında ise manyetik özellikler kazanarak

katalitik özellikler sergilemektedirler. Daha da küçük boyutlarda yalıtkan özellik kazanması yapılan çalışmalarda gözlemlenen sonuçlardandır [8]. Altın nanoparçacıkları kararlı yapısıyla, malzeme biliminde çok farklı sayıda metalle alaşım oluşturabilmektedir. Ayrıca alaşımı oluşturan metallerin ayrı ayrı sahip oldukları davranışlar ve alaşım halinde boyuta bağlı değişen elektronik, manyetik ve optik özelliklerle birlikte kataliz ve biyoloji gibi uygulama alanlarının olması altın nanoparçacıklarına olan ilginin artmasına sebep olmuştur [6].

Paladyum elementi de altın elementi gibi d blok geçiş metallere aittir. Aynı zamanda Pd elementi Au elementi gibi soymetal grubunda yer almaktadır. Soy metallerden oluşan nanoparçacıklar, kuantum ve bulk özellikleri arasında geçiş oldukları için ilgi çekmektedirler. Buna ek olarak, farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olması yarıiletken, kataliz, fotonik kristaller ve manyetik malzemeler gibi birçok alanda potansiyel olarak kullanılmasına yol açmaktadır [20]. Soy metal nanoparçacıkların ilginç özelliklerine optik özellikleri de eklenebilir. Çünkü bu nanoparçacıklar uygun camlı sistemler içine saklandığında, doğrusal olmayan özellik gösterirken, ultra hızlı optiksel iletişim ve sensörlerde kullanılan sınırlayıcı optik özelliklere de sahip olurlar [18].

Au elementinin atom numarası 79 olup 11.grup 5d, Pd elementinin atom numarası 46 olup 10. grup 4d geçiş metalidir. Au ve Pd atomlarına ait atomik yarıçapları, bağlanma enerjileri, yüzey enerjileri ve erime sıcaklıkları Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1 Au ve Pd atomlarının atomik yarıçapları, bağlanma enerjileri, yüzey enerjileri ve erime sıcaklıkları.

	$r_{\text{atom}} (\text{Å})$	$E_{\text{bağlanma}} (\text{eV/Atom})$	$E_{\text{yüzey}} (\text{meV/Å}^2)$	$T_{\text{erime}} (\text{K})$
Pd	1.38	3.89	131	1828
Au	1.37	3.81	97	1337

İki ya da çok metalli parçacıkların aktif olarak kullanıldığı en önemli alanlardan biri heterojen katalizörlerdir. İkili metal katalizörlerde yığın büyüklüğünün ve elektronik etkilerin oynadığı rolü daha ayrıntılı incelemek, ikili metal katalizörlerin mikroskobik yapısı ve aktiflikleri arasındaki ilişkinin sistematüğini çalışmayı daha da kolaylaştırır [29].

İkili metal nanoparçacıkların, metallerin kendisiyle teker teker karşılaştırıldığında genellikle farklı fizikokimyasal özellikler gösterdiği kanıtlanmıştır. İkili metal nanoparçacıklar katalizör kalitesinin artırılmasında yüzey plazmon bandının değiştirilmesinde ve manyetik özelliklerin düzenlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Alaşım tarafından oluşturulan yüzey ve yapı üzerindeki değişimlerle ortaya çıkan tüm bu özel sebeplerden dolayı, ikili metal nanoparçacıkların kompozisyon dağılım kontrolü, parçacık özelliklerin geliştirilmesi için çok önemlidir [30].

Son zamanlarda, heterojen katalizde altının kullanılmasına olan ilgi, altının düşük sıcaklıklarda CO oksidasyonunda şaşırtıcı derecede yüksek aktiflik göstermesinin deneysel olarak kanıtlanmasına bağlı olarak artmıştır. Bu bakımdan bu metalin katalitik davranışında destek malzemeler yani yüzeyler önemli bir rol oynamaktadır [31].

Asetilenin etilene seçici hidrojenlenmesi, etilenden asetilen kalıntılarını uzaklaştırmak için sanayide oldukça fazla kullanılan çok önemli bir saflaştırma işlemidir. Yüzey üzerinde desteklenerek oluşturulan paladyum katalizörleri, yüksek dönüşümlerde zayıf seçiciliğe sahip olmalarından dolayı, bu saflaştırma işlemi için kullanılan önemli ticari katalizörlerdir. Paladyum metaline ikinci bir metal ilave edilmesiyle birlikte asetilenin seçici hidrojenlenmesinde dikkat çeken bir artış gözlemlenmiştir [18].

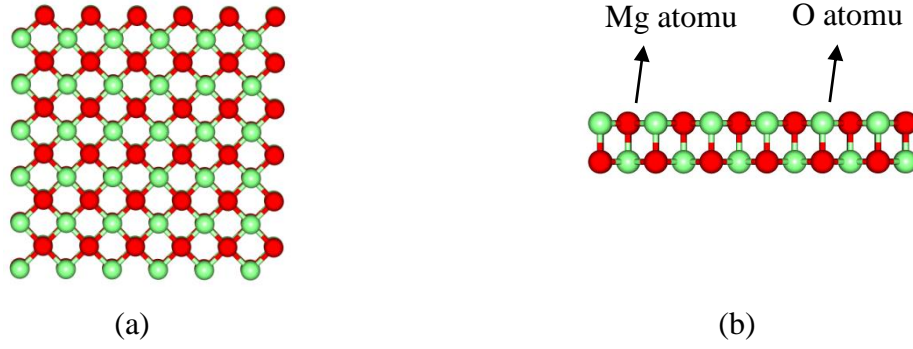
Buna ek olarak, son çalışmalar yüzey üzerindeki Au-Pd alaşımlı katalizörlerin, kloroflorokarbonun (CFC) hidroklorürsüzleşmesi ve hidrojenle kükürt giderme gibi farklı türdeki reaksiyonlarda yüksek aktiflik gösterdiğini söylemektedir. Bu tür reaksiyonlarda ikinci metal olarak paladyum atomunun seçilmesi onun iyi bilinen aktiflik özelliğinin bir sonucudur [31].

Au ve Pd atomlarından oluşan ikili metal Au-Pd nanoalaşımları streylene [32] ve 3-heksin-1-ol [33] gibi hidrojenasyon tepkimelerinde yüksek katalitik performans göstermektedir. AuPd alaşımları fenol [34], N₂O [35] ve p-nitroanilin [36] ayrışması gibi bozunma reaksiyonlarında da kullanılmaktadırlar. Ayrıca, Au-Pd nanoalaşımları etanol [37], çeşitli aromatik alkoller [38], toluen [39], propanol [40] ve propandiolün [41] oksidasyonu gibi oksidasyon reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yüzey üzerindeki metal nanoparçacıklar katalitik performansını büyük ölçüde etkileyen nanoparçacık yapısına sahip olduğundan dolayı desteklenmemiş nanoparçacıklara oranla heterojen katalizi artırabilir. Yüzeyler genel olarak metal oksitlerdir. Magnezyum oksit (MgO), Kalsiyum oksit (CaO), Stronsiyum oksit (SrO) ve Baryum oksit (BaO) tercih edilen oksit yüzeylerdendir [36]. Mg, Ca, Sr, Ba 2A grubu toprak alkali metallere aittir. Toprak alkali metallere erime ve kaynama noktaları yüksek olup grupta aşağıya inildikçe genel olarak elementlerin erime noktaları, kaynama noktaları ve sertlikleri azalır. Bu dört element içinde grubun en üst elementi olan Mg elementinden oluşan MgO yüzeyi, istenilen yüksek erime sıcaklığına, stabil bir yapıya ve iyi mekanik özelliklere sahip olduğundan dolayı en çok tercih edilen yüzeydir. 2A grubu toprak alkali metallere yanısıra metal, ametal ve geçiş metalleri kullanılarak oluşturulan Fe_2O_3 , TiO_2 , Co_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 gibi destek yüzeyler de birçok çalışmalara konu olmuştur [31,42].

Au-Pd ikili metal alaşımlar birçok çalışmada farklı yüzeyler üzerinde çalışılmıştır ve ilgi gören metal oksit yüzeylerin çoğu iyi bir elektriksel yalıtkan olduğu için tercih edilmektedir [43-45]. MgO and Al_2O_3 yüzeyleri seramik endüstrisinde büyük bir önem teşkil ederler ve her iki yüzey indirgenme ve katkılama ile iletken yapılamaz geniş bant aralıklarına sahiptir [46]. MgO kristallerinden iyi ve kaliteli yüzey oluşturabilmek daha kolaydır [47]. Özellikle bu kristaller en çok kendi (100) yüzeyinin oluşturulmasıyla kullanılırlar ve elektron mikroskopik gözlemler için mükemmel bir zemin davranışı sergiler [48, 49]. Bu sebepler Au-Pd nanoparçacıklarının düz, kusursuz MgO(001) yüzeyinde desteklenerek hesaplamalı yöntemlerle incelenmesine yol açmıştır [49]. Bu incelemelerde MgO(001) yüzeyi, bir Mg ve bir O atomunun dama tahtası gibi ard arda dizilmesiyle oluşan kare bir taban olarak modellenirler. MgO(001) yüzeyinde oksijen atomları arasındaki mesafe 2.974 \AA olup metal atomlar oksijen atomlarıyla bağ yaparlar [50].

Bu çalışmamızda modellediğimiz MgO(001) yüzeyi, incelediğimiz atom yığınlarının boyutuna göre değişiklik göstermiş olup bir katmanında 6×6 , 8×8 , 10×10 , 12×12 ve 14×14 MgO molekülü bulunan iki katmanlı kare şeklinde oluşturulmuştur. Toplam 144 atomdan oluşan 6×6 MgO(001) yüzeyinin iki farklı görünüşü Şekil 1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 1.2 MgO(001) yüzeyinin (a) üstten ve (b) yandan görünüşü.

MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenerek yapısal özellikleri incelenen nanoparçacıklar birçok teorik çalışmalara konu olmuştur [50-58]. Bu teorik çalışmalarda ele alınan metaller çeşitlilik göstermektedir. Sadece Au [59] ve sadece Pd [60] atomlarından oluşan atom yığınlarının yanı sıra Au-Pd ikili metal nanoalaşım [47, 49] da teorik olarak incelenmişlerdir.

Davide ve arkadaşları, atom sayıları 100 ile 300 arasında değişen Ag-Cu ve Ag-Ni ikili metal nanoalaşımını MgO(001) yüzeyi üzerinde destekleyerek, geometrik yapı ve dizilimlerini incelemişlerdir. Ele alınan aralıklarda tüm kompozisyonlarda Ag atomlarının yüzeyde bulunma eğilimi gösterdiği çekirdek-kabuk yapı oluşumunu gözlemlemişlerdir. Ag atom sayısı bakımından fazla olan kompozisyonları karşılaştırarak Ag-Cu nanoalaşımına ait kompozisyonlarda arayüzeyde Cu atomlarına rastlanılırken, Ag-Ni kompozisyonlarında arayüzeyin tamamen Ag atomlarından oluştuğu elde edilmiştir. Ag-Cu ve Ag-Ni kompozisyonlarında Ag atom sayısı arttıkça farklı yapısal dizilimler arasında geçişler söz konusu olmuştur [51].

Manuella ve arkadaşları, Au-Cu nanoalaşımını MgO(001) yüzeyi üzerinde destekleyerek iki farklı method Ampirik Potansiyel ve Yoğunluk Fonksiyon Teorisi (EP ve DFT) kullanarak araştırma yapmışlardır. Basin Hopping algoritması ile en kararlı enerjili yapılar elde edildikten sonra DFT hesaplamaları yapılmıştır. Toplam atom sayısı 30, 40 ve 50 olan kompozisyonlar atom sayısı bakımından üç farklı oranda ele alınmışlardır. N=40 ve N=50 olan kompozisyonlarda icosahedral yapılar fcc yapılara göre daha kararlı olarak elde edilirken N=30 olan kompozisyonlarda kararlı fcc yapılara ek olarak papatya yapı (daisy structure) olarak adlandırılan düşük enerjili yeni bir yapısal motif eklenmiştir [52].

Yongcheng ve Nanxian, MgO(001) yüzeyi üzerinde Ag, Al, Au, Pd ve Rh metallerini içeren bir seri çalışma yapmışlardır. Bu elementlerin her biri için $3A^\circ$ ile $90A^\circ$ arasında değişen genişlikteki atom yığınlarının yapısal değişimini çalışmışlardır. Ag, Al ve Au atom yığınlarının oksit yüzeyle kare temaslı kesilmiş oktahedran ve Pd ve Rh atom yığınlarının sekizgen temaslı kesilmiş oktahedran yapılar olduklarını gözlemlemişlerdir [61].

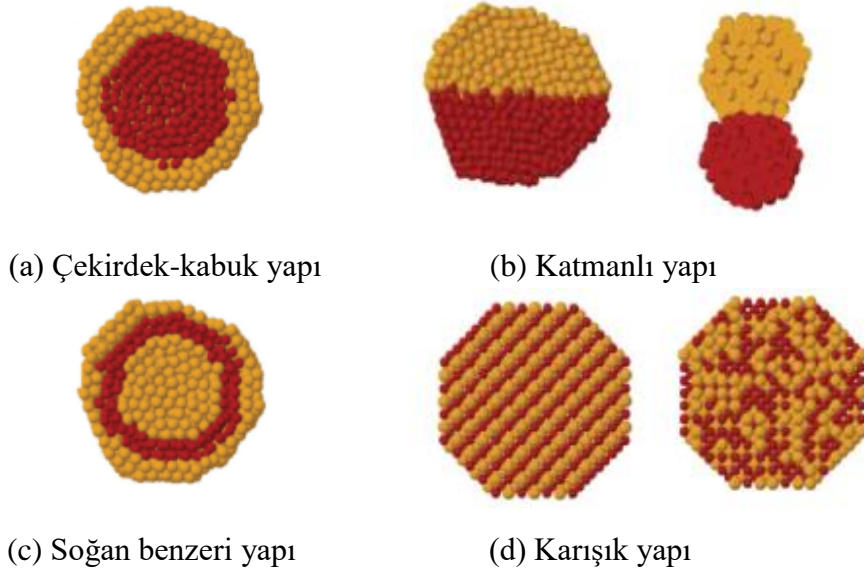
Riccardo ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada toplam atom sayısı $N=30, 40, 50, 60, 70, 90, 100, 150, 200, 300$ ve 500 olan Au metallerinden oluşan nanoparçacıkları MgO(001) yüzeyinde destekleyerek onların en düşük enerjili yapılarını elde etmişlerdir. Aynı çalışmada daha büyük sayılı nanoparçacıkların da global minimum yapıları incelenmiştir. Optimizasyon işlemi sonucunda küçük sayılı Au nanoparçacıklarda yakın enerjili birçok yapıdan meydana geldiğini ve yığın büyüklüğü arttıkça ise nanoparçacıklarda fcc(001), fcc(111) ve on yüzlü olmak üzere üç yapının etkili olduğunu elde etmişlerdir [53].

Pd atomlarından oluşan nanoparçacıkları MgO(001) yüzeyinde destekleyerek onların en düşük enerjili yapılarının incelendiği bir çalışma ise Jacek ve arkadaşları tarafından ele alınmıştır. 200 ve daha az toplam atom sayılı Pd nanoalaşımına ek olarak daha büyük atom sayılı nanoalaşımını incelemiştir. Küçük sayılarda fcc(001) olan yapılar $N=200$ civarında fcc(111) ile yer değiştirmiştir [54].

MgO(001) yüzeyi üzerinde Au-Pd ikili metal nanoalaşımının yapılarını ve kimyasal düzenlerini, Ramli ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada ele almışlardır. Çalışmalarında birçok Au-Pd kompozisyonları ele alınmış olsa da $N=30$ ve $N=40$ olan atom yığınları üzerinde detaylı bir inceleme yapmışlardır. Kompozisyonları Pd atom sayısı bakımından fazla olan, aynı sayıda Au ve Pd atomlarından oluşan ve Au atomları bakımından fazla olan üç farklı oranda ele almışlardır. DFT hesaplamaları yapılan MgO(001) yüzeyi üzerindeki Au-Pd nanoalaşımını çekirdek-kabuk yapısına sahip olmuşlardır. Oksit yüzeyden kaynaklı yapısal geçişler meydana gelmiştir [49].

2 ile 7 arasında olan küçük sayılardaki ikili metal Au-Pd atom yığınlarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki yapıları, Konstantina ve Riccardo tarafından yapılan bir başka DFT çalışmasında incelenmiştir. Bu çalışmada bazı kompozisyonların kendilerine yakın enerjilerindeki izomerlerinde çok farklı yapısal motifler elde edilmiştir [47].

İkili metal nanoalaşımında iki farklı elementin yerleşme dizilişleri farklılıklar gösterir. Genel olarak ikili metal nanoalaşımın kimyasal diziliş ve geometrik yapı bakımından sınıflandırılırlar. Yerleşme dizilişlerine göre ikili metal nanoalaşımın için çekirdek-kabuk yapı, katmanlı yapı, karışık yapı ve soğan benzeri yapı olmak üzere dört farklı yapısal durum söz konusudur (Şekil 1.3) [17,21]. Çekirdek- kabuk yapısında(1.3.a) bir A metali çekirdeği oluştururken diğer bir metal B dış kabuk olarak çekirdeği çevreler. İki elementin ara yüzeyinde ufak bir karışma söz konusu olabilir. Katmanlı yapıda(1.3.b) A ve B metalleri karışmazlar ve oluşan katmanlar arasında bir faz ayrımı meydana gelir. Bu yapı türünde katmanlar arasında hem küçük hem de büyük bir arayüzey paylaşımı söz konusu olabilir. Küçük arayüzey paylaşımı söz konusu olduğunda A metali ile B metali arasındaki bağ sayısı azalma gösterir.



Şekil 1.3 İkili metal nanoalaşımın yerleşme dizilişleri.

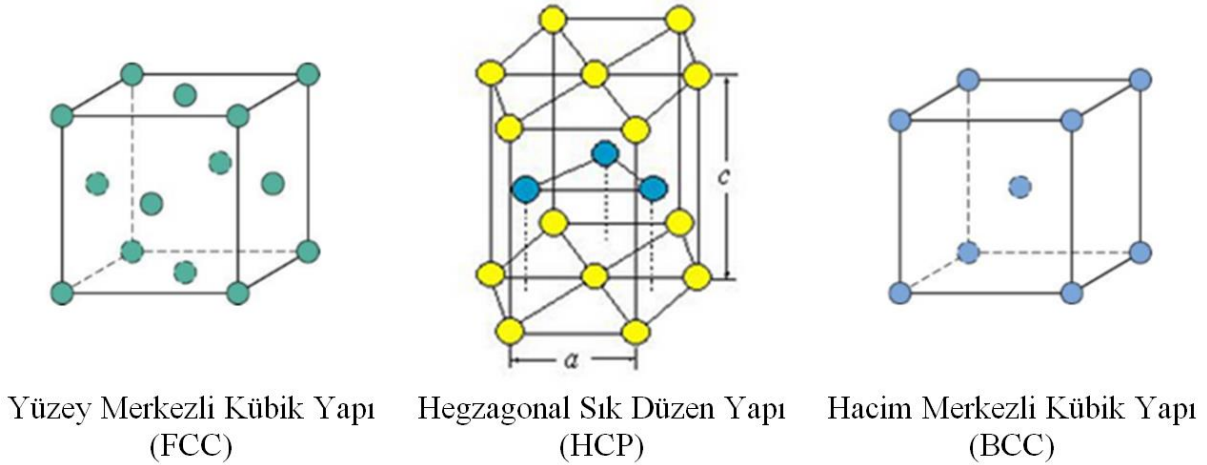
Soğan benzeri yapıda(1.3.c) bir A metali çekirdeği oluşturur. Bir B metali çekirdeği çevreler ve bu metal dış kabuk oluşturacak şekilde A metali tarafından tekrar kaplanmaktadır ve atom yığınları A-B-A şeklinde görünüme sahip olurlar. Bir başka yapı türü olan karışık yapıda(1.3.d) her iki A ve B metali düzenli olarak sıralanabilirken rastgele olarak dizilim de gösterebilirler.

Atom yığınlarındaki atomistik düzenlenmelerin sebepleri çok çeşitli olup genellikle alaşımı oluşturan iki metal arasındaki elementer farklılıktan kaynaklanmaktadır [17]. A-A, B-B ve A-B metalleri arasındaki bağ uzunlukları, A ve B bulk elementlerinin yüzey enerjileri, atomik yarıçapları, yük transferi, yüzey üzerindeki yığınlar da yüzeye bağlanma enerjisi ve bazı elektronik ya da manyetik etkiler nanoalaşımındaki dizilimlerin oluşmasında büyük bir rol

oynamaktadır. Eğer A-B metalleri arasındaki etkileşme enerjileri, aynı metaller olan A-A ve B-B metalleri arasındaki etkileşme enerjilerinden daha büyük ise alaşım karışma eğilimi gösterir. Tam tersi durumda yani A-A ve B-B metalleri arasındaki etkileşme enerjileri, A-B metalleri arasındaki etkileşme enerjilerinden daha büyük ise ayrışma gerçekleşir. A-A bağlarının, B-B bağlarından daha büyük enerjili olması durumunda A metali çekirdek, B metali kabuk olacak şekilde çekirdek-kabuk yapısını oluştururlar. Düşük yüzey enerjili element, alaşımın yüzeyinde yerleşme eğilimi gösterir. Bir element ile kendisinden daha fazla elektronegatif olan başka bir element arasında elektron geçişi meydana gelirse karışık yapı oluşur. Yüzey üzerindeki atom yığınlarında, yüzeye bağlanma enerjisi en fazla olan element ara yüzey atomu olarak tercih edilir [21].

Au ve Pd atomlarından oluşan alaşımlarda istenilen koşullara göre çekirdek-kabuk ve düzensiz (rastgele) karışım durumları gözlenmektedir [9, 62].

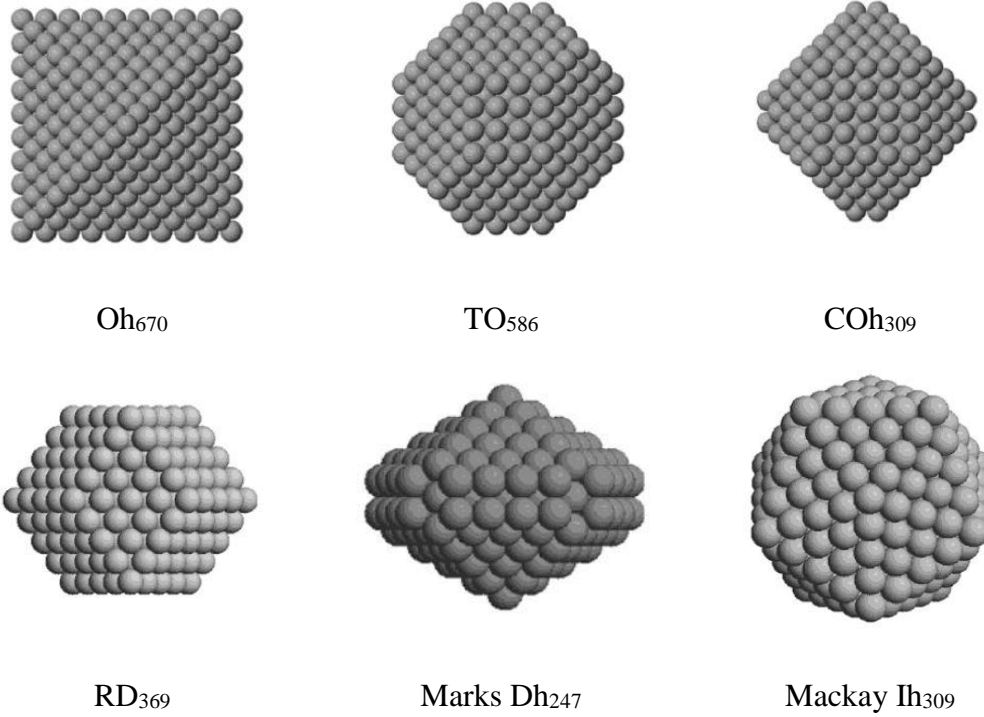
İkili metal nanoalaşımların kimyasal dizilişlerinin yanısıra geometrik yapıları da çeşitlilik göstermektedir. Nanoalaşımlarda, FCC, HCP, BCC gibi kristal yapılar (Şekil 1.4) görülmekle birlikte, Ih, Dh ve Oh gibi yapılar(Şekil 1.5) da oluşmaktadır. Geometrik yapılarıdaki çeşitlilik de atom yığınlarının farklı uygulamalar için uygun hale getirilebileceğini göstermektedir.



Şekil 1.4 FCC, HCP ve BCC kristal yapılar.

Nanoalaşımların özelliklerini anlamada birinci ve temel basamak onların yapılarını belirlemektir. Küçük parçacıklı yapıların enerji ve erime sıcaklığı gibi özellikleri sadece deneysel verilerden anlaşılabilir. Bu yüzden hesaplamalı metodlar önemli bilgiler sağlarlar. Bu hesaplamalı metodlar son yıllardaki bilgisayarların işlem yapabilme kapasitelerinin

gelişmesiyle birlikte deney ile teori arasında yer alan bilgisayarlı simülasyon yöntemi çalışma alanının oluşmasını sağlamıştır.



Şekil 1.5 Çeşitli atom yığınlarına ait geometrik yapılar.

Atom yığınlarının atom sayıları değiştirilebilir olduğundan dolayı atom yığınlarının incelenmesinde parçacık sayısı önemlidir. Artan parçacık sayısıyla birlikte atom yığınları birden fazla kararlı yapıya sahip olabilirler. Önemli olan bu yapılar içerisinde diğerlerinden daha kararlı olan yapıyı elde edebilmektir. Yığındaki atomların oluşturduğu en düşük enerjili durum o atom topluluğu için en kararlı yapı olarak bilinir. Optimizasyon, mutlak sıfır sıcaklığında en kararlı yapıların elde edilmesi işlemidir. Atom yığınlarının en kararlı yapıları çeşitli optimizasyon yöntemleri kullanılarak elde edilebilir.

Erime, düzenli yapıya sahip bir maddenin ısı alarak katı halden sıvı hale geçiş yapmasıdır. Bu fiziksel olayın meydana geldiği sıcaklığa erime sıcaklığı denir. Farklı boyut ve kompozisyonlardaki nanoalaşımın erime davranışları son zamanlarda merak uyandıran konular haline gelmiştir. Teorik olarak nanoalaşımın erime davranışları klasik termodinamik metodlar kullanılarak erime sürecini ayrıntılı olarak analiz etmek için uygun olan bilgisayar simülasyonları tarafından incelenmektedir. Bulk yapıların belirli bir erime sıcaklığı vardır. Atom yığınları bulk yapılardan farklı özellik göstererek belirli bir erime aralığına sahip

olmaktadırlar. Atom yığınlarının farklı sıcaklıklarına karşılık gelen enerjilerin sıcaklığın fonksiyonu olarak ele alınması ile kalorik bir eğri elde edilmektedir. Bu eğri, faz geçişini gözlemleyebilmek açısından çok faydalı olmaktadır. Katı ve sıvı faz geçişlerinde yapısal değişimler gibi önemli karakteristik özellikler sergilemeleri, atom yığınlarının uygun istatistik koşullarda dinamik özelliklerinin detaylı olarak incelenmesine büyük ölçüde katkıda bulunmuştur.

Atom yığınlarının incelendiği metodların hepsi atomlar arası etkileşme potansiyeline bağlıdır. Bu yüzden atom yığınlarının incelenmesi sırasında sisteme uygun potansiyel enerji fonksiyonu seçilmesi önemlidir. Potansiyel enerji fonksiyonu atomlar arasındaki etkileşmeyi göstermektedir. Geçiş metal atom yığınları üzerine yapılan çalışmalarda atom yığınlarının farklı kompozisyonları için yapısal ve elektronik özelliklerinin farklılaşma ihtimalini hesaba katan yarı deneysel potansiyel enerji fonksiyonları kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, ilk olarak Au-Pd ikili metal nanoalaşım atom yığınlarının MgO(001) yüzeyi üzerinde Basin-Hopping optimizasyon yöntemi kullanılarak global minimum yapıları incelenmiştir. Atomlar arası etkileşmeleri anlamak için Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. Optimizasyonu yapılan kompozisyonlar için 200.000 adım sayısı kullanılarak 10 defa Monte Carlo (MC) çalışması uygulanmıştır. Global minimum yapılar kullanılarak nanoalaşımların erime dinamiği incelenmiştir. MgO(001) yüzeyi üzerindeki Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve $Au_{3n}Pd_n$ (3:1) oranına sahip nanoalaşımların erime davranışları Kanonik Moleküler Dinamik simülasyon yöntemiyle incelenmiştir. Erime işlemi için sıcaklık değişimi 300 K ile 1200 K arasında alınmıştır. Sıcaklık her nanosaniyede 1 K (1K/ns) artırılmıştır. Newton hareket denklemleri Verlet algoritmasıyla çözülmüştür. Sıcaklık Anderson termostatıyla kontrol edilmiştir. Her 1K'lik artışa karşılık gelen 4×10^4 adımda bir Au-Pd nanoalaşımları optimize edilmiştir.

BÖLÜM 2

NANOALAŞIMLARIN MODELLENMESİ

2.1 GİRİŞ

Simülasyon, bilgisayar teknolojisindeki gelişmelerin çok hızlı ilerlemesi sonucunda günümüzde nanoalaşımın teorik olarak incelenmesinde önemi gittikçe artan bir yöntem haline gelmiştir. Tam olarak çözümü yapılamayan bazı problemlere yaklaşımlarla yapılan analizler sonucunda çözüm bulabilmek mümkün olduğu için bu tip çözümlerin doğruluğunu kanıtlamak, çalışmaların doğruluğunu desteklemek açısından simülasyon önem kazanmıştır. Deney ve teorinin yeterli olmadığı bazı durumlarda teori ile deney arasında köprü görevi gören bilgisayar simülasyonlarından faydalanabildiği gibi teorik sonuçların yanı sıra gerçek deney sonuçları da simülasyon sonuçları ile test edilebilmektedir.

Simülasyon girdilerinin değiştirilebilir olması ve elde edilen sonuçların incelenerek değişkenlerin sergiledikleri davranışlar hakkında bilgi edinilebilmesi incelenen sistemlerin geliştirilmesine büyük ölçüde katkıda bulunmaktadır. Bunun yanı sıra, gerçek deneyin gerektirdiği basınç, sıcaklık ve yüksek hızlı parçacıkların kontrol zorluğunu ortadan kaldıran bilgisayar simülasyonları atomik kütleler, atomlar arası etkileşim, moleküler geometri gibi mikroskobik detaylardan durum denklemi ve yapısal düzen gibi makroskobik verilere doğru bir geçiş sağlar.

Çok parçacıklı sistemlerde parçacıkların merak edilen davranışlarını ayrıntılı olarak inceleyebilmek için birçok simülasyon yöntemi geliştirilmiştir. Monte Carlo [63, 64] ve Moleküler Dinamik [65, 66] simülasyon yöntemleri en çok kullanılan yöntemler arasındadır. Moleküler dinamik ve Monte Carlo simülasyonlarının yapılabilmesi için ilk olarak atomlar arası etkileşimleri tanımlayan potansiyel enerji fonksiyonu belirlenmelidir.

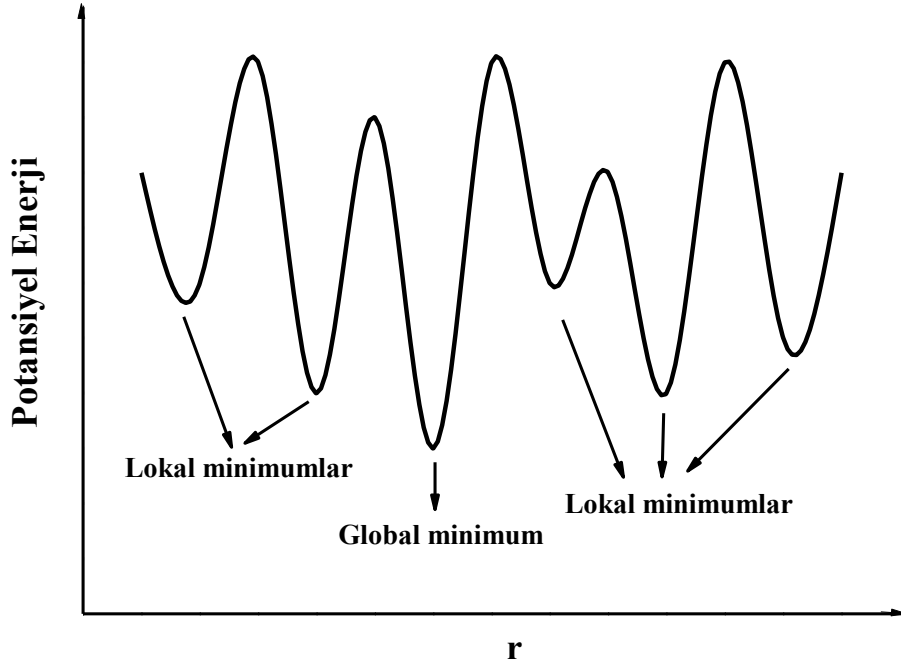
2.2 POTANSİYEL ENERJİ FONKSİYONU

Metal atom yığınlarının teorik olarak çalışılmasında en büyük engel bu sistemler için doğru ve kesin potansiyel enerji fonksiyonlarının belirlenememesidir. Geçiş metal atom yığınları üzerine yapılan simülasyon çalışmalarının çoğu, potansiyel parametrelerinin büyük bir kısmı bulk özelliğine uygun hale getirilen yarı deneysel (ampirik) model potansiyel temeli üzerine kurulmuştur. Deneysel verilerin potansiyel fonksiyona uygun hale getirilmesiyle oluşturulan yarı deneysel potansiyel enerji fonksiyonları atom yığınlarının farklı kompozisyonları için yapısal ve elektronik özelliklerinin farklılaşma ihtimalini de hesaba katmaktadır. Ayrıca araştırmacıların tercihinine göre potansiyel enerji fonksiyonunun fit parametreleriyle oynanarak daha doğru sonuçlar vermesi sağlanabilir.

Sadece iki cisim etkileşmeleri temel alınarak geliştirilen atomik modeller kristal yapının çeşitli fiziksel özelliklerini ve denge kriterini açıklamak için yeterli olmamaktadır. Atom yığınlarını oluşturan metallerin yüzey özellikleri gibi özelliklerinin de iyi tanımlanabilmesi için metallerde kullanılacak olan potansiyel enerji fonksiyonları çok cisim etkileşmeleri de hesaba katacak şekilde modellenmelidir. Seçilen potansiyel enerjinin sisteme uygun olması simülasyon sonuçlarının deneysel sonuçlar ile uyumluluk göstermesini sağlar. Bu çalışmada Au ve Pd geçiş metal atomları arasındaki etkileşmelerin incelenmesi için Gupta [67,68] çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır.

Optimizasyon sırasında yığını oluşturan atomlar arası etkileşmenin bir sonucu olarak meydana gelen geometriye sahip atom yığınının toplam enerjisi, o atom yığını için potansiyel enerji yüzeyini oluşturur. Potansiyel enerji yüzeyi, bütün olası atomik düzenlenişler üzerinden belirlenir.

Potansiyel enerji yüzeyi, en düşük enerjili nokta olan global minimum, lokal minimumlar, ve minimumlar arasındaki geçiş yapısına karşılık gelen eyer noktalarından oluşmaktadır (Şekil 2.1). Bir atom yığını için potansiyel enerji yüzeyinde birçok maksimum ve minimumlar görülür. Potansiyel enerji yüzeyindeki minimumlar sistemin dengede olduğu yerlerdir. Tek bir atom yığını için farklı minimumlar farklı yapısal izomerlere karşılık gelir.



Şekil 2.1 Potansiyel enerji yüzeyinin iki boyutlu şematik gösterimi.

2.2.1 Gupta Çok Cisim Potansiyel Enerji Fonksiyonu

Yüzey üzerindeki metal atom yığınlarının enerjileri, sıkı bağlı ikinci moment yaklaşım potansiyel modeline (SMATB) dayanan metal-metal etkileşme enerjileri [69-72] ve metal-oksit yüzey etkileşme enerjilerinin [51,55] birleşimi ile elde edilir.

N atomlu bir atom yığınının MgO(001) yüzey üzerindeki bağlanma enerjisi (E), atomik katkılardan meydana gelen E_i enerjilerinin toplamı olarak ifade edilir.

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (2.1)$$

E_i katkı enerjisi, metal-metal etkileşmesinden kaynaklanan E_i^{mm} ve metal-oksit etkileşmesinden kaynaklanan E_i^{mo} enerjilerinin toplamı olarak elde edilir.

$$E_i = E_i^{mm} + E_i^{mo} \quad (2.2)$$

E_i^{mm} metallar arası etkileşme enerjisi, Gupta ifadesinden türetilen itici çift bileşen ve çekici çok cisim bileşen terimlerinin toplamıdır.

$$E_i^{mm} = E_i^r + E_i^b \quad (2.3)$$

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

$$E_i^b = \left(\sum_{j \neq i}^N \xi^2(a, b) \exp \left[-2q(a, b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a, b)}{r_0(a, b)} \right) \right] \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

Gupta potansiyelinde a ve b , i ve j atomlarının türlerini, r_{ij} , i ve j atomlar arası uzaklığı ve r_0 en yakın komşu mesafesini ifade eden parametrelerdir. A , ξ , p ve q parametreleri ise kohesif (bağlanma) enerji, örgü parametreleri ve referans bulk yapı için bağımsız elastik sabitlerin deneysel değerlerine fit edilerek belirlenmektedir.

Bu çalışmada ele alınan Au-Pd ikili metal atom yığımlarına ait potansiyel enerji parametreleri Çizelge 2.1 ile verilmektedir [49].

Çizelge 2.1 Au-Pd ikili metal nanoalaşımlara ait metal-metal potansiyel parametreleri.

	A (eV)	ξ (eV)	p	q	r_0 (Å)
Au-Au	0.2096	1.8153	10.139	4.033	2.88
Pd-Pd	0.1714	1.7018	11.000	3.790	2.77
Au-Pd	0.2764	2.0820	10.569	3.913	2.81

E_i^{mo} metal-oksit etkileşme enerjisine ait fonksiyonel yapı aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibidir.

$$E_i^{mo}(x_i, y_i, z_i, Z_i) = a_1(x_i, y_i, Z_i) \left\{ \begin{array}{l} \exp(-2a_2(x_i, y_i, Z_i)[z_i - a_3(x_i, y_i, Z_i)]) \\ -2 \exp(-a_2(x_i, y_i, Z_i)[z_i - a_3(x_i, y_i, Z_i)]) \end{array} \right\} \quad (2.5)$$

$$a_j(x_i, y_i, Z_i) = b_{j1}(x_i, y_i) + b_{j2}(x_i, y_i) \exp\left(\frac{Z_i}{b_{j3}(x_i, y_i)}\right) \quad (2.6)$$

$$b_j(x_i, y_i) = \left(\begin{array}{l} c_{jk1} + c_{jk2} \{ \cos(\chi x_i) + \cos(\chi y_i) \} \\ + c_{jk3} \{ \cos(\chi(x_i + y_i)) + \cos(\chi(x_i - y_i)) \} \end{array} \right) \quad (2.7)$$

Metal-oksit etkileşme enerjisine ait eşitlikte yer alan Z_i , i. atomun en yakın komşu metal atom sayısını ifade eder. Yüzeydeki oksijenler arasındaki mesafe a ile ifade edilirken $\chi = 2\pi/a$ olarak tanımlanmaktadır. E_i^{mo} metal – oksit etkileşme enerjisi 27 tane c_{jkl} parametresi içerir.

2.3 NANOALAŞIMLARIN OPTİMİZASYONU

Atom yığınları çeşitli sayıda, aynı ya da farklı cins atom veya moleküllerin bir araya gelerek oluşturdukları kararlı yapılardır. Atom yığınlarının geometrilerini çok iyi tanımlayabilmek için en kararlı yapıların elde edilmesi gerekmektedir. Optimizasyon, mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) en kararlı yapının elde edilmesi işlemidir. En kararlı yapının elde edilebilmesi için potansiyel enerji yüzeyinde bulunan minimum enerjili durumlardan en düşük enerjili yapıyı yani global minimum yapıyı bulmak gerekir. Bu sebeple potansiyel enerji yüzeyi optimizasyon işlemi boyunca taranır. Potansiyel enerjinin gradyan vektörünü sıfır yapan noktalar minimum enerjili durumlara karşılık gelir.

Literatürde atom yığınlarının en kararlı yapıları Basin Hopping [73], Steepest Descent [74], Thermal Quenching [75], Eigenvector Following [76] ve Genetik Algoritma [77] gibi optimizasyon yöntemleri kullanılarak elde edilmektedir. Bu çalışmada, atom yığınlarının geometri optimizasyonu için Basin Hopping algoritması kullanılmıştır.

2.3.1 Monte Carlo Simülasyon Yöntemi

Monte Carlo yöntemi, istatistiksel simülasyon çalışmalarında bir ya da daha çok olasılık dağılımından rasgele sayılar seçme tekniğidir. Sistemi tanımlayan konfigürasyonlar rasgele sayı üretici kullanılarak üretildiği için hesaplamaların sonuçları, büyük ölçüde kullanılan rasgele sayı üreticinin kalitesine bağlıdır. Monte Carlo yönteminde rasgele sayı üreten

algoritma, Boltzmann dağılımına uygun olacak şekilde ayarlanmaktadır. Monte Carlo, sıcaklığın bir giriş parametresi olarak kullanıldığı ve bilgisayarın belirli bir sıcaklıktaki ısı deposu gibi davranış sergilediği bir simülasyon yöntemidir.

Monte Carlo simülasyon yönteminde ilk olarak, rasgele seçilen koordinatlardaki atomik sistem için enerji hesabı yapılır. Enerji hesabı sonrasında sistem için tekrardan rasgele yeni bir hareket gerçekleştirilir. Elde edilen yeni konfigürasyona ait sistemin enerjisi hesaplanarak yeni konfigürasyonun kabul edilip edilmeyeceğine karar verilir. Yeni konfigürasyonun enerjisi eski konfigürasyonun enerjisinden daha düşük ise $\Delta E < 0$ olur ve yeni konfigürasyon daima kabul edilir. Fakat yeni konfigürasyonun enerjisi eski enerjiden yüksek ise yani $\Delta E > 0$ olduğunda kabul edilebilirlik Boltzmann faktörüne bağlı olan bir olasılıkla belirlenir. Bilgisayarın [0-1] aralığında rasgele seçtiği sayı Metropolis olasılığından küçük ise konfigürasyon kabul edilir, aksi durumda konfigürasyon reddedilir. Yeni konfigürasyon reddedilirse kabul edilebilir bir konfigürasyon buluncaya dek adımlar tekrar edilir [78].

2.3.2 Basin-Hopping Algoritması

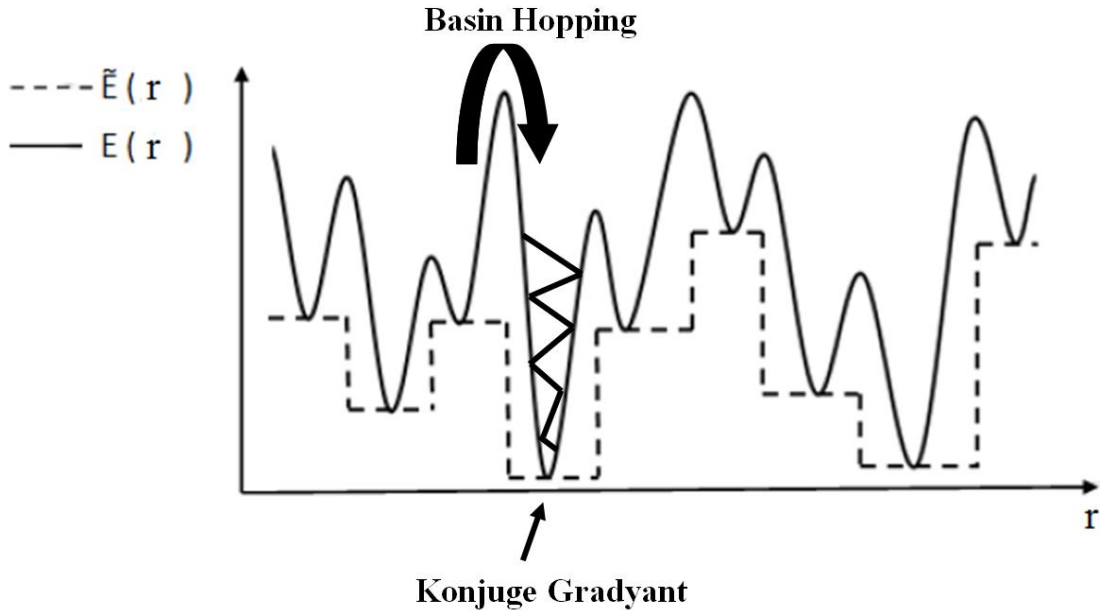
Basin(Havuz), potansiyel enerji yüzeyinde bir minimum etrafında biçimlenen alanın bir bölümü olarak tanımlanır. Basin-Hopping (BH), kompleks enerji yüzeyini havuzlardan oluşan bir bütün haline getirir ve onları rastgele Monte Carlo hareketleri ve Metropolis kriterini kullanan kabul/red ile elde edilen sıçramalarla araştırır. Metropolis algoritma yüksek boyutta engebeli bir yüzeyde en düşük enerjili noktayı bulmayı sağlayan global optimizasyon için bir araç olarak kullanılmaktadır. Enerji yüzeyi Monte Carlo hareketleri ile incelendiğinden dolayı ve çekici havuzlar arasında sıçramaya benzeyen BH algoritmasındaki gradyan metodunu kullanarak çekici havuzların yakınında ani gevşeme gerçekleştirdiğinden dolayı algoritma 'Basin Hopping' olarak adlandırılmıştır [79].

BH, atom yığınları gibi çeşitli gerçek sistemlere uygulanmaktadır. Özellikle ikili metal atom yığınlarında daha kolay bir şekilde global minimum yapıyı belirleyebilmek için Basin Hopping Monte Carlo (BHMC) algoritması kullanılmaktadır. BHMC algoritmasına göre, kullanılan koordinasyonu koruma seçimi ya da yeni bir koordinasyon kabul seçimi Metropolis algoritmasına dayanmaktadır. Standart MC algoritmasından farkı, Metropolis kabul kuralı uygulanmadan lokal minimumlara göre enerjinin minimize edilebilmesidir. Ayrıca klasik istatistik mekanikteki standart Monte Carlo yönteminde rasgele seçilen tek bir parçacığın yeri

değiştirilirken, BH Monte Carlo hareketi, yığındaki tüm parçacıkların eş zamanlı yerdeğiştirmesini içerir [80].

Monte Carlo plus minimizasyonu olarak da bilinen BH algoritması avantajlı bir şekilde potansiyel enerji yüzeyini dönüştüren bir yöntemdir. Potansiyel enerji yüzeyinin basamak fonksiyonu şeklinde tekrardan tanımlanması ile salınım hareketleri ortadan kalktığı için diğer bir minimuma daha kısa sürede geçiş sağlanır [81]. Dönüşümün sonucu oluşan basamaklar ve enerji geçişlerinin iki boyutlu şematik gösterimi Şekil 2.2 ile gösterilmiştir.

Wales ve Doye kabul kriteri öncesinde minimizasyon kullanımının $\tilde{E}(r) = \min\{E(r)\}$ ile tanımlanan bir dönüştürülmüş potansiyel enerji yüzeyine eşit olduğunu ifade etmişlerdir. Dönüştürülmüş enerji ifadesinde kullanılan r koordinat vektörünü, \min ise r koordinatından başlayarak yapılan enerji minimizasyonunu temsil eder [80].



Şekil 2.2 Enerji geçişlerinin iki boyutlu şematik diyagramı. Düz çizgiler orjinal enerjiyi ifade eder, kesikli çizgiler dönüştürülmüş enerjiyi ifade eder.

Başlangıçta sistem lokal minimumların bir tanesi içerisinde olup global minimuma ulaşmak için sistem birçok lokal minimum havuzları arasında yer değiştirmek ve lokal minimumları ayıran engelleri aşmak zorundadır [82]. Havuzdan havuza geçmek için gereken enerji kimi yerde çok küçük iken kimi yerlerde ise oldukça büyük olabilir. Dönüştürülmüş enerji sisteminde BH algoritması ile ulaşılan havuz içerisinde konjuge gradyant yöntemi ile

havuzların içerisindeki minimumların bulunması sağlanır. Basin Hopping algoritmasında Monte Carlo hesaplamalarında sistemin ne tür bir hareket yapacağını belirlemek gerekmektedir. Hesaplamalarda kullanılan hareket yöntemleri aşağıda tanımlanmıştır [17]:

Top (Ball): Küresel bir atom yığnında tek bir atomun rastgele yerdeğiştirmesi yöntemidir.

Kabuk (Shell): Sabit kalınlıkta bir kabuğa sahip atom yığnının sadece yüzeyindeki atomların yerdeğiştirilmesi yöntemidir.

Çalkalama (Shake): Atom yığnındaki her bir atomun rastgele yerdeğiştirmesinin birçok kez gerçekleştiği yöntemdir.

Yer değiştirme (Exchange): Atom yığnında farklı türdeki iki atomun karşılıklı olarak yerlerinin değiştirildiği yöntemdir.

Brownian Dinamiği (Brownian Dynamics): Çalkalama hareketine benzer olup 5 fs gibi kısa bir sürede Langevin dinamiğinin uygulandığı yöntemdir.

Bu çalışmada global minimum yapı çalkalama hareketi yöntemi kullanılarak araştırılmıştır.

2.4 YAPISAL ANALİZ

Hem optimizasyonu yapılan hem de erime davranışları incelenen kompozisyonların kristal yapı ve sayılarının belirlenmesinde ve koordinasyon analizlerinin ele alınmasında Ovito programı kullanılmıştır. Ovito (Open Visualization Tool) programı Alexander Stukowski tarafından geliştirilmiş atomik simülasyon verileri için bir bilimsel görselleştirme ve analiz yazılımıdır [83]. Bu program, analiz etmek, anlamak ve simülasyon sonuçlarını göstermek için kullanışlı bir program olduğundan dolayı hesaplamalı simülasyon çalışmalarında çok fazla kullanılan bir program haline gelmiştir.

2.4.1 Ortak Komşu Analizi (CNA)

Ortak komşu analizi, bir parçacık sistemi için düzenlenmiş olup yapısal ortamı karakterize etmek için tasarlanan atom çiftlerine ait parmak izini (fingerprint) hesaplayan bir algoritmadır.

Genellikle kristal sistemlerdeki atomları sınıflandırmak için etkili bir filtreleme metodu olarak kullanılmaktadır [84].

Ovito programı içerisinde ortak komşu analizi, sabit kesim (cutoff) değerli CNA, değiştirilebilir kesim değerli CNA ve kesim değeri olmayan CNA olmak üzere üç farklı mod kullanılarak yapılabilmektedir. Bu çalışmada sabit kesim değerli CNA ile incelemeler yapılmıştır.

Sabit kesim değerli CNA analizinde, bir atom çiftinin bağ yapıp yapmadığını belirlemek için bir kesim mesafesi kriteri kullanılır. İki atomun birlikte belirli bir kesim mesafesi içerisinde olması o atomların komşu olduğu ya da bağ yaptığı anlamına gelir. Kesim mesafesi eldeki kristal yapıya göre seçilmektedir.

FCC ve HCP yapılar için kesim yarıçapı birinci ve ikinci kabuk arasında orta noktaya göre belirlenmelidir.

$$r_{kesim}^{fcc} = \frac{1}{2}(\sqrt{1/2} + 1)a_{fcc} = 0.854a_{fcc} \quad (2.8)$$

BCC yapılar için kesim yarıçapı ikinci ve üçüncü komşu kabuk arasında yerleştirilmelidir.

$$r_{kesim}^{bcc} = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{2})a_{bcc} = 1.207a_{bcc} \quad (2.9)$$

(2.8) ve (2.9) eşitliklerindeki a_{fcc} ve a_{bcc} terimleri kristal yapıların örgü sabitleridir [85].

OVITO programı saf elementler tarafından oluşturulan kristal yapıların kesim mesafelerini liste halinde sunmaktadır. Analiz içerisindeki dönüştürücü her parçacığı yapısal ortamına göre sınıflandırır ve sonuçları yapı türü olarak adlandırılan yeni bir parçacık özelliği içerisinde depolar. Depolama işlemi belirlenmiş olan yapısal türlere ait parçacıkları seçme ve filtrelemeyi kolaylaştırır. Ortak Komşu Analizinde yapısal türler, 0 = Diğer bilinmeyen koordinasyon yapısı, 1 = FCC, 2 = HCP, 3 = BCC, 4 = ICO olacak şekilde tam sayı değerler olarak kodlanmıştır [86].

2.4.2 Koordinasyon Analizi

Katıların en kararlı yapılarını anlayabilmek için en sık istiflenmiş yapılarını bilmemiz gerekmektedir. Sık istiflenmiş yapılarda atomlar arası boşluk en az ve komşu atom sayısı maksimum olur. Atomların ne kadar sıkı dizildiklerini koordinasyon sayısı ile anlamak mümkündür. Koordinasyon sayısı, belirli bir kesim yarıçapı içerisinde olan her parçacığa temas eden atomların sayısını veya en yakın konumda bulunan komşu atomların sayısını belirler.

Ovito programı, koordinasyon sayısı analizleri için radyal dağılım fonksiyonunu temel alarak atom yığını içerisindeki atomların hangi yoğunlukta dizildiklerini elde etmeyi sağlar [87]. Atomların ne kadar sıkı paketlenmiş olduğunu ve hangi yoğunlukta dizildiklerini gösteren koordinasyon sayısı, metalik katılarda 12 veya 8 olabilen sayıdır. En sıkı diziliş FCC ve HCP yapılarda mevcut olup, FCC ve HCP yapılarda koordinasyon sayısı 12, BCC yapılarda 8'dir.

2.5 DİNAMİK ANALİZ

Termal füzyon olarak da bilinen erime, düzenli yapıya sahip bir maddenin ısı alarak katı halden sıvı hale geçiş yapmasıdır. Doğada çok sık rastlanan katıların erimesi fiziğin yanısıra birçok bilim dalı için önemli bir yere sahiptir.

Nanoalaşımlara olan ilginin artmasıyla birlikte nanoalaşımların erime dinamiği özellikleri ilgi çekmeye başlamıştır ve bunun sonucunda yüksek yüzey hacim oranına sahip nanoalaşımların termodinamik özellikleri bakımından bulk yapılara kıyasla nasıl değişiklik göstereceği merak edilen bir konu olmuştur.

Atom yığınlarının faz geçiş durumları konfigürasyon dönüşümlerinin bir sonucu olarak kabul edilebilir. Bu nedenle faz geçiş mekanizması, tüm konfigürasyonların yanı sıra katı, sıvı ve katı-sıvı bölgelerinde moleküler dinamik faz uzayı yörüngeleri boyunca onların süreçleri incelenerek belirlenebilir [88].

Kalorik eğri, faz simülasyonlarından bilgi edinebilmek için kullanışlı bir yol olup erime geçişlerini gözlemleyebilmek için kullanılan temel termodinamik kriterlerden biridir. Kalorik eğri atom yığınlarının enerjilerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ele alır. Tamamen katı veya sıvı fazlarda kalorik eğri sıcaklığa göre daha yavaş bir değişim göstermektedir. Bu iki faz için

eğri genel olarak pürüzsüz bir süreklilikte olur. Faz geçişi sırasında nanoalaşımlar bulk alaşımlara göre daha karmaşık davranışlar sergilediklerinden dolayı faz geçişleri genellikle belirgin bir erime noktasından ziyade bir sıcaklık bölgesinde oluşur. Bu katı-sıvı geçiş bölgesi kalorik eğri üzerinde keskin bir değişime sebep olmaktadır. Bunun üzerine eğride belirgin bir bükülme meydana gelir [89].

2.5.1 Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi

Çok parçacıklı sistemlerin fiziksel özelliklerini klasik fizik yasalarından yola çıkarak belirli bir zaman aralığında analiz etmek amaçlı kullanılan bir yöntemdir. Genelde katı malzemelerin termodinamik ya da mekanik özelliklerini anlamak için uygulanır. Her parçacık birer katı küreymiş gibi düşünülür ve sırasıyla her atom üzerindeki potansiyel hesaplanır. Buradan söz konusu parçacığın üzerindeki net kuvvet bulunur ve Newton'un ikinci yasası kullanılarak parçacığın yörüngesi belirli bir zaman için hesaplanır. Parçacıklar katı küre gibi düşünülüğünden kuantum mekaniksel etkiler yok farz edilir. Bu durumdan kaynaklanan hatalar da potansiyel fonksiyonlarındaki düzeltme terimleriyle giderilmeye çalışılır [90].

Moleküler Dinamik simülasyon yönteminin amacı parçacıkların zamana bağlı değişimlerini inceleyerek sistemin faz uzayındaki yörüngesini elde etmektir. Moleküler dinamik simülasyon metodu diğer metodlara göre çok atomlu katı, sıvı ve moleküllerden oluşan sistemlerin mekaniksel, termodinamiksel ve yapısal özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde incelenmesine olanak sağladığından dolayı günümüzde özellikle nanoteknolojik çalışmalarda önem kazanmıştır.

N atomdan oluşan çok parçacıklı sistemde her bir parçacık için Newton hareket denklemi (2.10) eşitliğinde olduğu gibi yazılabilir.

$$m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = F_i(t) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.10)$$

(2.10) eşitliğindeki F_i terimi t zamanındaki i atomuna etki eden kuvveti ifade ederken m_i ve r_i terimleri sırasıyla i atomunun kütesini ve konumunu ifade etmektedir. Hareketin zamanla değişimi incelendiğinden dolayı hareket denkleminde ivme konumun zamana göre ikinci

türevi olarak ele alınmıştır ve hareket denklemini integre edebilmek için ilk olarak denklem yeniden (2.11) eşitliğindeki gibi düzenlenmelidir.

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} \quad (2.11)$$

Sistemin dinamik davranışı bu eşitliğin her bir atom için çözülmesi ile elde edilir. (2.11) eşitliği zamana göre integre edildiğinde (2.12) eşitliği elde edilir.

$$\frac{dr_i}{dt} = \left(\frac{F_i}{m_i} \right) t + c_1 \quad (2.12)$$

$t=0$ anında ilk terim sıfır olduğundan dolayı başlangıç hızı v_i değeri c_1 sabitine eşit olur ve t anındaki hız eşitliği (2.13) ile ifade edilir.

$$\frac{dr_i}{dt} = a_i t + v_i \quad (2.13)$$

(2.13) eşitliği zamana göre ikinci kez integre edilirse eşitlik (2.14) elde edilir.

$$r_i = a_i \frac{t^2}{2} + v_i t + c_2 \quad (2.14)$$

c_2 sabitinin atomun mevcut konumunu ifade ettiği eşitlik (2.14) başlangıç hız ve ivme değerlerini kullanarak atomun yer değiştirmesini elde etmeyi sağlar.

Hareket denklemleri standart sonlu fark algoritmaları kullanılarak çözülebilmektedir. Sonlu fark metodları Taylor seri açılımına dayanan metodlardır. t anındaki r değerinden $t + \Delta t$ anındaki r değeri tahmin edilmektedir.

Moleküler dinamikte yaygın olarak kullanılan en basit sonlu fark metodu Verlet algoritmasıdır [91]. Verlet algoritması hafıza açısından oldukça hesaplıdır ve uzun zamanlarda enerji korunumu açısından çok başarılı bir algoritmadır.

Algoritma iki Taylor açılımının birleştirilmesiyle oluşmuştur. İlk olarak t anından $t + \Delta t$ anına olan konum için Taylor serisi yazılır.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \frac{dr(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 r(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O\Delta t^4 \quad (2.15)$$

Daha sonra t anından geriye doğru ($t - \Delta t$) anı için Taylor serisi yazılır.

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \frac{dr(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3 r(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O\Delta t^4 \quad (2.16)$$

(2.15) ve (2.16) ifadeleri toplanırsa tek dereceli terimler elimine olur.

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{d^2 r(t)}{dt^2} \Delta t^2 + O\Delta t^4 \quad (2.17)$$

(2.17) ifadesi, konum için Verlet algoritmasıdır ve algoritma için temel ifadedir. Bu ifade hız terimi içermemektedir. Ancak kinetik enerji hesaplamaları için hızların hesaplanması gerekmektedir. Hızlar eşitlik (2.18) kullanılarak hesaplanabilir.

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.18)$$

2.5.2 Kanonik Moleküler Dinamik Simülasyonu

Moleküler Dinamik simülasyon çalışmalarında simüle edilecek sistemi doğru bir şekilde tanımlayabilmek için istatistiksel toplulukların belirlenmesi gerekmektedir. Uygun istatistiksel topluluğun seçimi sistem çeşidine ve topluluğun bulunduğu koşullara bağlıdır. Mikrokanonik, Kanonik, Büyük Kanonik ve İzotermal-İzobarik topluluklar moleküler simülasyonda kullanılan istatistiksel topluluklardır. İstatistiksel topluluklar, parçacık sayısı (N), hacim (V), basınç (P), sıcaklık (T) ve enerji (E) gibi sabitlenmiş termodinamik değişkenler ile tanımlanmakta olup genel olarak molekül sayısı değişmeyen kapalı sistemler ve molekül sayısı değişebilen açık sistemler ile ifade edilirler.

Kanonik topluluk parçacık sayısı (N), hacim (V) ve sıcaklık(T) parametrelerinin sabit olduğu istatistiksel topluluktur. Kanonik toplulukta değişken parametre enerjidir dolayısıyla enerji değişimi gözlemlenmektedir. Sabit sıcaklıkta iken toplam enerji korunmayan bir büyüklük olduğu için, toplam enerjideki dalgalanmaları içeren bir planlama yapılmalıdır.

Kanonik toplulukta ortalama kinetik enerji (2.19) eşitliği ile tanımlanmaktadır [92]. Eşitlikteki $3N$, N parçacıklı bir sistemin serbestlik derecesini, k_B Boltzman sabitini ve T ise sistemin sıcaklığını ifade etmektedir.

$$\langle E_k \rangle = 3N \left(\frac{1}{2} k_B T \right) \quad (2.19)$$

Ortalama kinetik enerjiye bağlı olarak sistemin sıcaklığı (2.20) eşitliği ile hesaplanır.

$$T = \frac{2\langle E_k \rangle}{3Nk_B} \quad (2.20)$$

N parçacıklı bir sistemin $3N$ serbestlik derecesinin 3'ü öteleme hareketini, 3'ü dönme hareketini ve geriye kalan $3N-6$ 'sı ise titreşim hareketini tanımlar [93]. Katı-sıvı faz geçişleri incelenen simülasyon çalışmalarında titreşim hareketi dikkate alındığından dolayı sistemin sıcaklığı (2.21) eşitliği ile hesaplanır.

$$T(K) = \frac{2\langle E_k \rangle}{(3N - 6)k_B} \quad (2.21)$$

Ayrıca bu toplulukta sistemin sıcaklığını sabit tutabilmek için sistemle enerji alış verişi içinde olan bir ısı banyosu birleşimi söz konusudur. Sıcaklık sabitlemek için en yaygın ve kullanışlı termostatlar Anderson [94] ve Nosé-Hoover [95] termostatlarıdır. Bu çalışmada kullanılan Anderson termostadı ile ısı banyosu birlikteliği rastgele seçilen parçacıklar üzerinde etki gösteren stokastik çarpışmalar ile temsil edilmektedir. Yani Anderson termostadı, istenilen sıcaklıktaki hayali bir ısı banyosu ile moleküllerin rastgele çarpıştığı sıcaklığı stokastik eleman ile birleştirmiştir [91].

2.5.3 Yerdeğiştirmenin Karesinin Kare Ortalaması (RMSD)

Atom yığınlardaki atomların sistemin sıcaklığının artmasıyla birlikte yer değiştirmeleri de katı-sıvı faz geçişleri için bir ipucu sağlar. Çalışmada, ChemCraft programı kullanılarak yerdeğiştirmenin karesinin kare ortalaması (RMSD) hesaplamaları yapılmıştır. (2.22) eşitliği ile verilen RMSD ifadesi ile katı yapıdaki atomların erime süreci boyunca yaptıkları hareket hesaplanmaktadır [96]. Bu hesaplamalar ile birlikte ikili metal atom yığınlarda hangi atomun daha hareketli olduğu da elde edilebilmektedir.

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_i^N (x_i - x_i^c)^2 + (y_i - y_i^c)^2 + (z_i - z_i^c)^2}{N}} \quad (2.22)$$

(2.22) eşitliğindeki x_i , y_i ve z_i terimleri GM yapıdaki koordinatları, x_i^c , y_i^c ve z_i^c terimleri ise Kanonik moleküler dinamik simülasyon hesaplamaları ile elde edilen her hangi bir sıcaklığa ait yapının koordinatlarını ifade etmektedir ve N toplam atom sayısıdır.

BÖLÜM 3

Au-Pd NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

3.1 GİRİŞ

Nanoboyutlu alaşımlar tek çeşit metalden oluşan nano atom yığınlarına oranla çok daha farklı özellikler göstermektedir. Nanoalaşımların özelliklerini anlamak için öncelikle onların yapılarını belirlemek gerekmektedir. Bu bölümde Au ve Pd atomlarından oluşan ikili metal nanoalaşımların yapısal özellikleri incelenmiştir. Yığınlardaki atomların oluşturduğu en düşük enerjili durum o atom topluluğu için en kararlı yapı olarak bilinir. Yüzey üzerinde gerçekleştirilen geometri optimizasyonları deneysel verilere daha gerçekçi bir yaklaşım yapmaktadır.

Bu bölümde, MgO(001) yüzeyi üzerindeki Au ve Pd nano atom yığınları ile Au-Pd ikili metal nanoalaşımların global minimum yapıları Basin-Hopping algoritması kullanılarak incelenmiştir. Basin- Hopping algoritmasında kararlı durumlar çalkalama hareketi (move shake) yöntemi ile araştırılmıştır. Çalkalama hareketinde araştırmalar MgO yüzeyi üzerinde yerleştirilen bir kübik kutu içerisinde rastgele başlangıç konumları ile başlar. Ayrıca atomlar yeni bir konfigürasyon elde edilebilmesi için mevcut konumları üzerinde yarıçapı 0-1.4Å olacak şekilde küre içerisinde yerdeğiştirirler. Atomlar arası etkileşimlerde Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. Optimizasyonu yapılan kompozisyonlar için 3000 K başlangıç sıcaklığında 200.000 basamak sayısı kullanılarak ve başlangıç atom koordinatları rastgele seçilerek 10 defa Monte Carlo (MC) simülasyon hesabı yapılmıştır. Daha uygun bir potansiyel enerji yüzeyi elde edebilmek için bulk Au ve bulk Pd atomlarının erime sıcaklıklarından daha yüksek olan 3000 K sıcaklığı seçilmiştir.

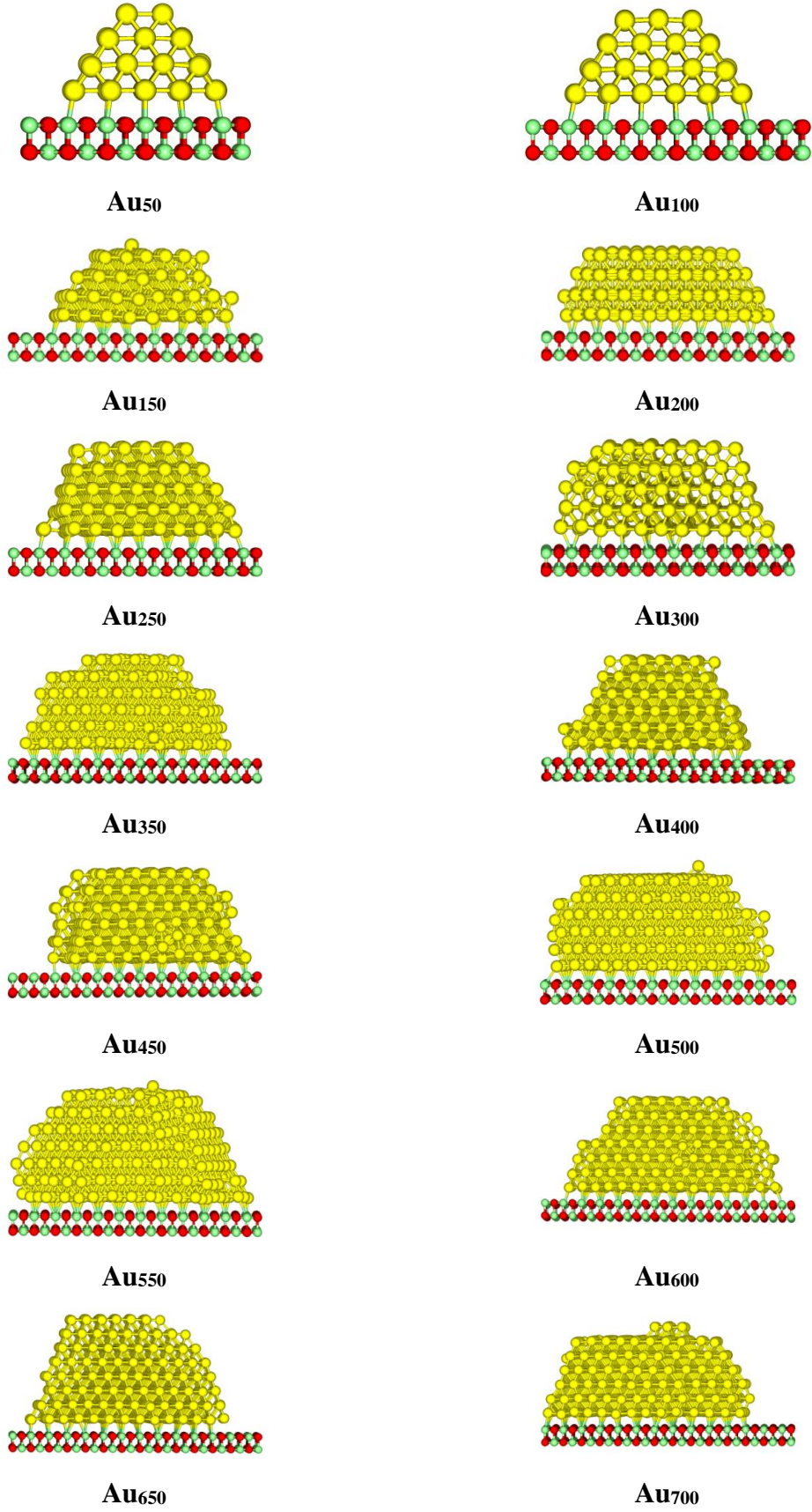
İkili metal atom yığınları için en kararlı yapı oluşumunda yığını oluşturan toplam atom sayısının yanı sıra hangi atomdan kaç tane bulunduğu ve bu atomların diziliş biçimleri de

önem teşkil etmektedir. Bu çalışmada MgO(001) yüzeyi üzerinde toplam atom sayısı 20 ile 700 arasında değişen Au ve Pd atomlarından oluşan nanoalaşım, atom sayısı bakımından 1:1 (%50-%50), 1:3 (%25-%75) ve 3:1 (%75-%25) oranlarına sahip olacak şekilde ele alınarak yapısal özellikleri incelenmiştir. Au_nPd_n , yani aynı sayıda Au ve Pd atomlarına sahip kompozisyonlar 1:1 oranına sahiptir. Pd atom sayısı Au atom sayısının üç katı olduğu Au_nPd_{3n} kompozisyonları 1:3 oranına sahipken, Au atom sayısı Pd atom sayısının üç katı olduğu $Au_{3n}Pd_n$ kompozisyonları 3:1 oranına sahiptir.

3.2 Au VE Pd NANO ATOM YIĞINLARININ MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Atom yığınları boyuta ve yığın türüne bağlı olarak değişiklik gösterdiğinden dolayı toplam atom sayısında değişiklik yapılan Au-Pd ikili metal nanoalaşım yapılarından önce nanoalaşım oluşturulan saf Au ve saf Pd metal atom yığınlarının GM yapı davranışları incelenmiştir.

Saf Au atomlarından oluşturulan nano yapılar toplam atom sayısı 50 ile 700 arasında ele alınarak genel yapı davranışları incelenmiştir. Toplam atom sayısı 50'den başlayarak ve elliler olarak 700'e kadar artırarak saf Au atomlarından oluşan atom yığınlarının global minimum yapılarının yapısal değişimleri incelenmiş olup Şekil 3.1 ile verilmiştir. GM yapıların sahip olduğu özellikler ise Çizelge 3.1 ile verilmiştir. Çizelge 3.1'deki Au_{50} ve Au_{100} atom yığınları 4 katmanlı olup ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve FCC kristal yapı sayısı Au_{100} atom yığını için daha fazladır. Au_{150} atom yığını 5 katmanlı olup ara yüzeydeki atom sayısı artmıştır. Au_{50} ve Au_{100} atom yığınlarında HCP yapı bulunmazken, Au_{150} atom yığında artış gösteren FCC yapı ile birlikte HCP yapılar da meydana gelmiştir. Au_{200} atom yığında katman sayısı tekrardan 4 olmuştur. Ara yüzeydeki atom sayısı artarken HCP yapıda azalma olup atom yığını sadece FCC yapıdan oluşmuştur. Au_{250} atom yığında katman sayısı tekrardan 5 olmuştur. Ara yüzeyde atom sayısı artmıştır ve önemli sayıda HCP yapı tekrardan meydana gelerek FCC yapı ile aynı sayıya ulaşmıştır. Au_{300} atom yığında katman sayısı sabit kalıp ara yüzeydeki atom sayısı, FCC ve HCP yapı sayısı artış göstermiştir. Au_{350} kompozisyonunda 6 olan katman sayısı ile birlikte ara yüzeydeki atom sayısı ve FCC, HCP yapılar artış göstermiştir. Au_{400} atom yığında katman sayısı 6 olarak sabit kalıp ara yüzeydeki atom sayısı ile FCC yapı artarken, HCP yapı azalmıştır.



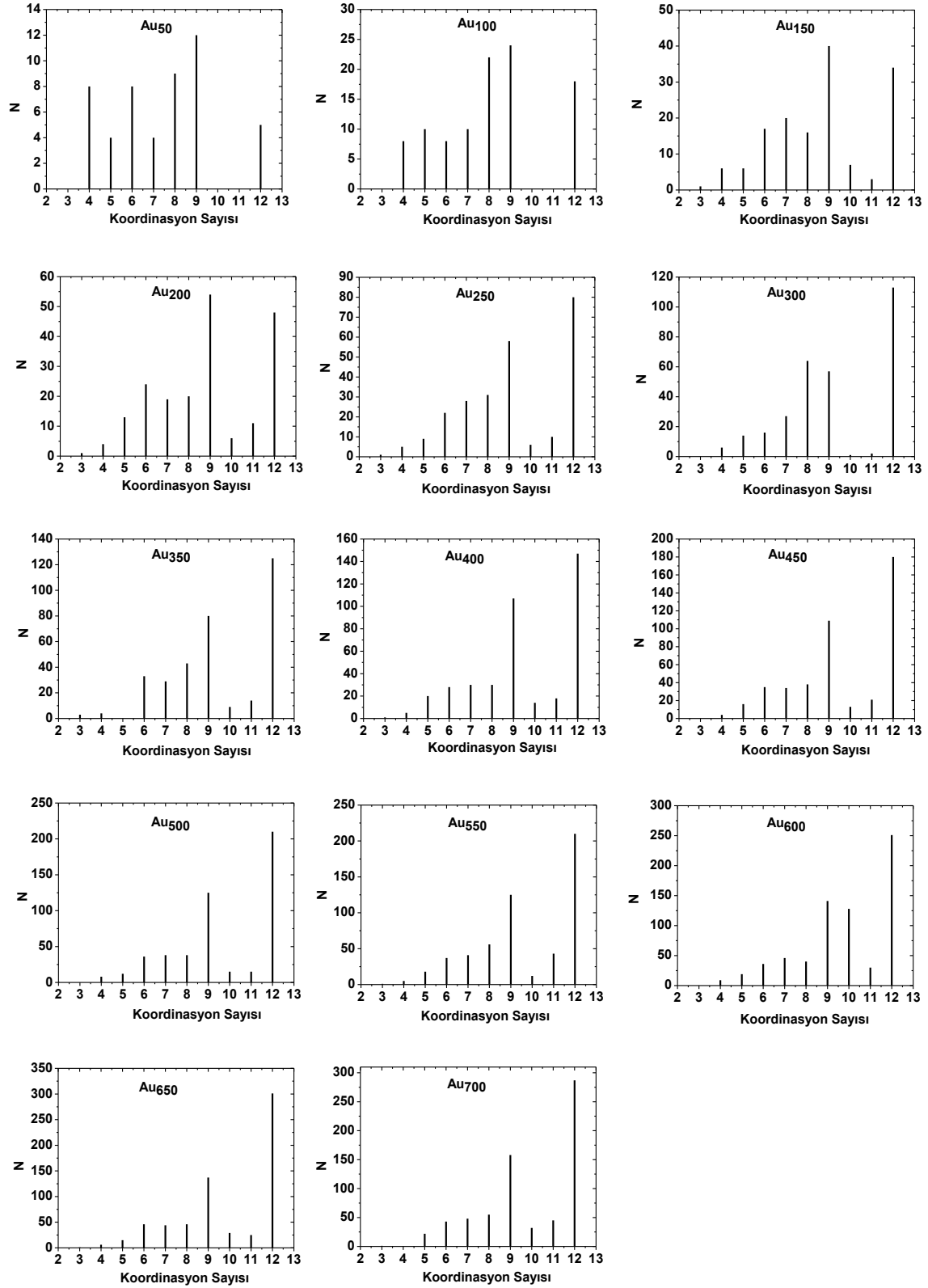
Şekil 3.1 Toplam atom sayısı $N=50-700$ arasında değişen saf Au atomlarından oluşan atom yığınlarının global minimum yapıları.

Au₄₅₀ atom yığnında katman sayısı 6 olarak kalıp Au₅₀ atom yığnında sonrasında sürekli artış gösteren ara yüzeydeki atom sayısı azalma göstermiştir. Bu atom yığnı için FCC ve HCP yapı sayısı artış göstermiştir. Au₅₀₀ atom yığnındaki katman sayısı 7 olmuştur ve FCC yapı büyük oranda artarken, HCP yapı önemli sayıda azalmıştır. Au₅₅₀ atom yığnında katman sayısı artarak 8 olmuştur. Ayrıca ara yüzeydeki atom sayısı da artmıştır. HCP yapı sayısı büyük oranda artış, FCC yapı sayısı da azalış göstermiştir. Katman sayısı ve HCP yapı bakımından azalma görülen Au₆₀₀ atom yığnında ara yüzeydeki atom sayısı ve FCC yapı bakımından artış göstermiştir. Au₆₅₀ atom yığnında için katman sayısı 8 olurken Au₇₀₀ atom yığnı için 7 olmuştur. Au₆₅₀ atom yığnı ara yüzeyinde azalan atom sayısı Au₇₀₀ kompozisyonu için artış göstermiştir. Kristal yapı bakımından ise Au₆₅₀ atom yığnında artan FCC ve azalan HCP yapılar, Au₇₀₀ atom yığnında tam tersi davranış göstermiştir.

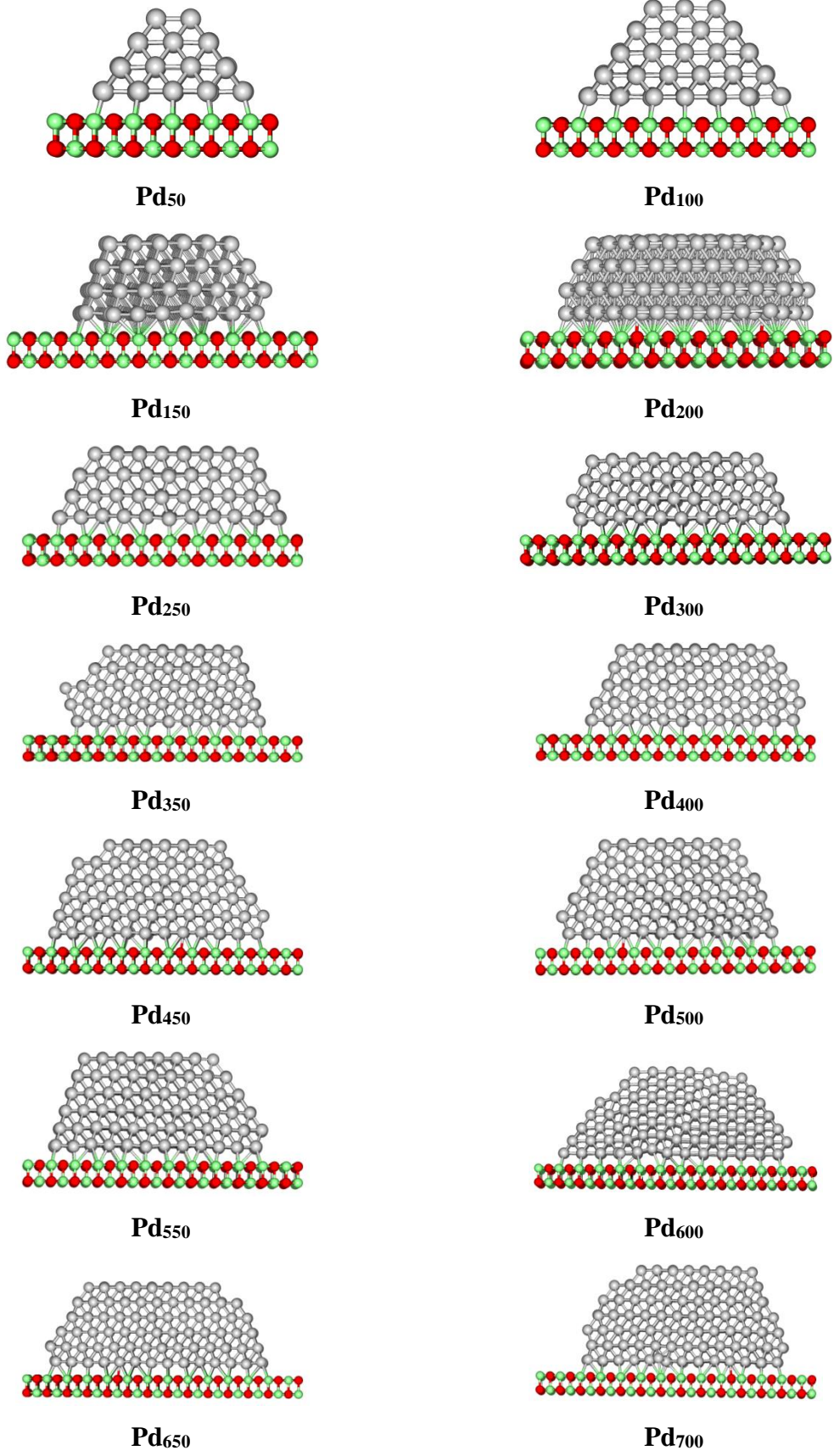
Çizelge 3.1 Toplam atom sayısı N=50-700 arasında değişen saf Au atomlarından oluşan atom yığnlarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Atom Yığnı	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Au Atom Sayısı	Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
			FCC	HCP
Au ₅₀	4	21	5	0
Au ₁₀₀	4	38	18	0
Au ₁₅₀	5	47	27	6
Au ₂₀₀	4	64	48	0
Au ₂₅₀	5	69	40	40
Au ₃₀₀	5	77	47	45
Au ₃₅₀	6	87	76	49
Au ₄₀₀	6	97	106	41
Au ₄₅₀	6	96	128	54
Au ₅₀₀	7	107	208	2
Au ₅₅₀	8	116	32	173
Au ₆₀₀	7	125	167	83
Au ₆₅₀	8	119	254	47
Au ₇₀₀	7	148	121	164

Şekil 3.2 ile verilen Au_N (N=50-700) atom yığnlarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarının koordinasyon analizi grafikleri verilmiştir. Koordinasyon analizi grafikleri ile Au atom yığnlarının her birine ait global minimum yapıda atomların ne sıklıkta dizildikleri yani komşu atomlarının sayısı elde edilmiştir.



Şekil 3.2 Au_N (N=50-700) atom yığınlarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarının koordinasyon analizi grafikleri.

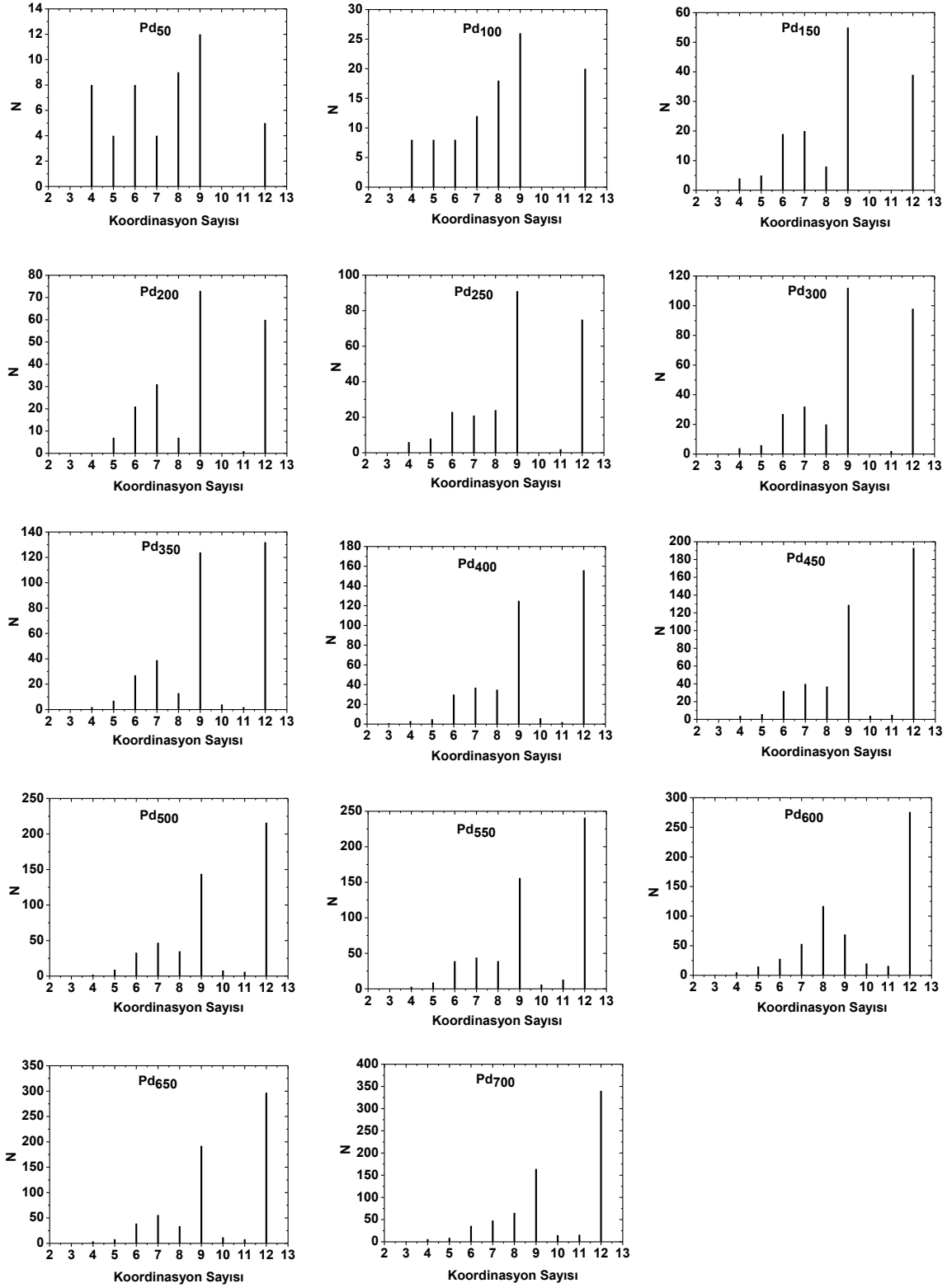


Şekil 3.3 Toplam atom sayısı $N=50-700$ arasında değişen saf Pd atomlarından oluşan atom yığınlarının global minimum yapıları.

Çizelge 3.2 Toplam atom sayısı N=50-700 arasında değişen saf Pd atomlarından oluşan atom yığınlarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Kompozisyon	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Pd Atom Sayısı	Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
			FCC	HCP
Pd₅₀	4	21	5	0
Pd₁₀₀	5	34	20	0
Pd₁₅₀	4	50	39	0
Pd₂₀₀	4	59	60	0
Pd₂₅₀	4	82	0	75
Pd₃₀₀	4	91	56	42
Pd₃₅₀	5	89	132	0
Pd₄₀₀	5	103	40	116
Pd₄₅₀	6	104	166	27
Pd₅₀₀	6	115	142	74
Pd₅₅₀	6	125	241	0
Pd₆₀₀	7	118	169	107
Pd₆₅₀	6	145	184	113
Pd₇₀₀	7	135	118	222

Sadece Au atomlarından oluşan nanoalaşımlarla birlikte sadece Pd atomlarından oluşan nanoalaşımların da yapısal özellikleri incelenmiştir. Şekil 3.3'deki Pd₅₀ atom yığını 4 katmanlıdır ve yapı sadece 5 tane FCC yapıdan oluşmaktadır. Pd₁₀₀ atom yığını 5 katmanlı olup, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve FCC yapı sayısı artmıştır. Pd₁₅₀ atom yığnında tekrardan katman sayısı 4 olmuştur ve ara yüzeydeki atom sayısı ve FCC yapı sayısı artmıştır. Pd₂₀₀ atom yığnında katman sayısı sabit kalıp, ara yüzeydeki atom sayısı ve FCC yapı sayısı yine artış göstermiştir. Sadece HCP yapıdan oluşan 4 katmanlı Pd₂₅₀ atom yığnının ara yüzeyindeki atom sayısı da artış göstermiştir. Pd₃₀₀ atom yığnında yapı 4 katmanlı olarak devam etmiştir ve yapıda tekrardan FCC yapılar meydana gelmiş ve HCP yapı sayısı azalmıştır. Pd₃₅₀ atom yığnında ara yüzeydeki atom sayısı azalma göstermiştir. Atom yığını sadece FCC yapılardan meydana gelmiştir. 5 katmanlı olan Pd₄₀₀ atom yığnında ara yüzeydeki atom sayısı tekrardan artmıştır. Bu atom yığnında FCC yapı sayısı azalırken, HCP yapı artış göstermiştir. Pd₄₅₀ atom yığnında ise azalan FCC yapı artış gösterirken, artan HCP yapı azalma göstermiştir. Pd₄₅₀, Pd₅₀₀ ve Pd₅₅₀ atom yığnları aynı katman sayısına sahiptir.



Şekil 3.4 Pd_N (N=50-700) atom yığılarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarının koordinasyon analizi grafikleri.

Ara yüzeydeki atomlar bu üç atom yığını için artarak devam etmiştir ve Pd₅₅₀ atom yığını sadece FCC yapıdan oluşmuştur. Pd₆₅₀ atom yığnında ara yüzeydeki atom sayısı, FCC ve HCP yapı sayısı Pd₆₀₀ atom yığnına göre artış göstermiştir. FCC yapısındaki artış Pd₇₀₀ atom yığnında da devam ederken ara yüzeydeki atom sayısı ve HCP yapı sayısı azalma göstermiştir.

Bulk yapıları FCC kristal yapıda olan Au ve Pd atomlarından oluşan tek tür atomlu yığnlardan Au₅₀, Au₁₀₀, Au₁₅₀ atom yığnları ile Pd₅₀, Pd₁₀₀, Pd₁₅₀, Pd₂₀₀, Pd₃₅₀ ve Pd₅₅₀ atom yığnları sadece FCC kristal yapıdan oluşmuştur. Pd₂₅₀ sadece HCP yapıdan oluşurken, Au atom yığnlarında sadece HCP yapıdan oluşan bir atom yığını yoktur. Au₆₅₀ ve Pd₅₅₀ atom yığnları FCC yapı bakımından, Au₅₅₀ ve Pd₇₀₀ atom yığnları ise HCP yapı bakımından diğer atom yığnlarından daha yüksek değerlere sahiptir.

FCC bulk yapılarda maksimum 12 değerine ulaşabilen koordinasyon sayıları bakımından incelenen atom yığnlarından, Au₅₀, Au₁₀₀, Au₁₅₀ ve Au₂₀₀ atom yığnlarında 9 koordinasyon sayısına sahip atom sayıları, Au₂₅₀ – Au₇₀₀ arasındaki diğer atom yığnlarında ise 12 koordinasyon sayısına sahip atom sayıları çoğunluğu oluşturmuştur. Pd atom yığnlarında ise atomlar çoğunlukla, Pd₅₀-Pd₃₀₀ arasında 9 koordinasyon sayısına ve Pd₃₅₀-Pd₇₀₀ arasında 12 koordinasyon sayısına sahip olmuştur.

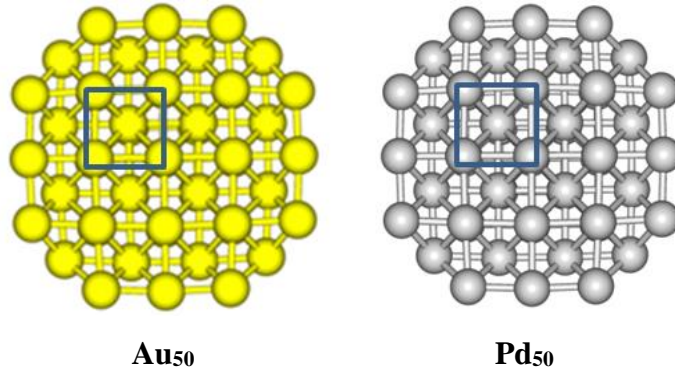
Atom yığnları yüzey üzerinde epitaksiyel yerleşim gösterirler. Epitaksi oluşumu sırasında, atom yığnının kristal yapısı yüzeyin kristal yapısınca belirlenir. Au ve Pd atom yığnlarının MgO(001) yüzeyine uygun olarak (001) epitaksi ile yerleşmesi beklenilmiştir fakat nano boyuttaki atom yığnlarının epitaksiyel yerleşimlerinde farklılıklar meydana gelmiştir. Au ve Pd atom yığnlarının MgO(001) yüzeyine epitaksiyel yerleşimleri Çizelge 3.3 ile verilmiştir.

Au₅₀, Au₁₀₀ atom yığnları ile Pd₅₀ ve Pd₁₀₀ atom yığnlarının ara yüzeylerindeki atomlar, MgO(001) yüzeyine uygun olarak (001) epitaksi şeklinde yerleşmiştir. Au₅₀ ve Pd₅₀ atom yığnlarının ara yüzeylerindeki atomların MgO(001) yüzeyine epitaksiyel yerleşimi Şekil 3.5 ile verilmiştir. N=150-550 arasındaki hem Au hem de Pd atom yığnları MgO(001) yüzeyi üzerinde (111) epitaksi şeklinde yerleşmiş atomlardan oluşan ara yüzeylere sahiptir. Şekil 3.6 ile Au₁₅₀ ve Pd₁₅₀ atom yığnlarının ara yüzeylerindeki atomların MgO(001) yüzeyine epitaksiyel yerleşimi verilmiştir. Au₆₀₀ ve Pd₆₀₀ atom yığnlarının ara yüzeyleri epitaksi bakımından farklılık göstermiştir. Au₆₀₀ atom yığını, oksit yüzey üzerinde (111) epitaksi ile, Pd₆₀₀ atom yığını ise hem (001) hem de (111) epitaksileri ile büyümektedir. Pd₆₀₀ atom yığını ikiye ayrılmış bir ara yüzeye sahiptir. Ara yüzeyi (001) epitaksi ile yerleşim gösteren iki kısma

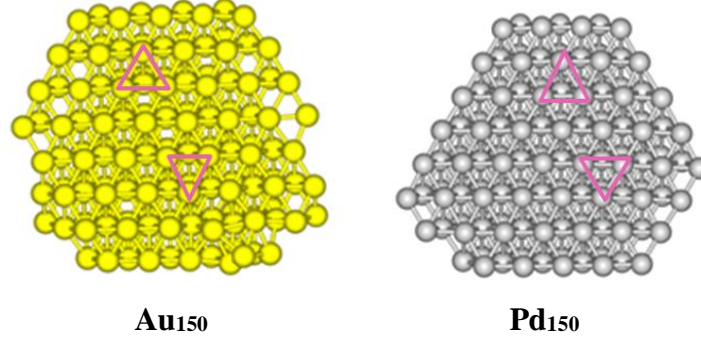
ayırır atomlar (111) epitaksi oluşmasına sebep olmuştur (Şekil 3.7). N=650 ve N=700 olan atom yığılarının ise (111) epitaksiye sahip ara yüzeyleri vardır.

Çizelge 3.3 Au_N ve Pd_N (N=50-700) atom yığılarının MgO(001) yüzeyine epitaksiyel yerleşimi.

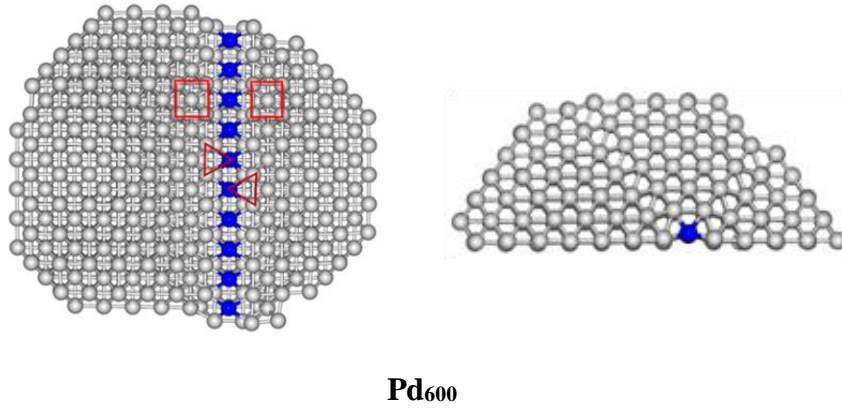
Au₅₀	(001)	Pd₅₀	(001)
Au₁₀₀	(001)	Pd₁₀₀	(001)
Au₁₅₀	(111)	Pd₁₅₀	(111)
Au₂₀₀	(111)	Pd₂₀₀	(111)
Au₂₅₀	(111)	Pd₂₅₀	(111)
Au₃₀₀	(111)	Pd₃₀₀	(111)
Au₃₅₀	(111)	Pd₃₅₀	(111)
Au₄₀₀	(111)	Pd₄₀₀	(111)
Au₄₅₀	(111)	Pd₄₅₀	(111)
Au₅₀₀	(111)	Pd₅₀₀	(111)
Au₅₅₀	(111)	Pd₅₅₀	(111)
Au₆₀₀	(111)	Pd₆₀₀	(001) ve (111)
Au₆₅₀	(111)	Pd₆₅₀	(111)
Au₇₀₀	(111)	Pd₇₀₀	(111)



Şekil 3.5 Au₅₀ ve Pd₅₀ atom yığılarının ara yüzeylerindeki atomların MgO(001) yüzeyine epitaksiyel yerleşimi.



Şekil 3.6 Au₁₅₀ ve Pd₁₅₀ atom yığınlarının ara yüzelerindeki atomların MgO(001) yüzeyine epitaksiyel yerleşimi.



Şekil 3.7 Pd₆₀₀ atom yığınının ara yüzelerindeki atomların MgO(001) yüzeyine epitaksiyel yerleşimi.

MgO(001) yüzeyindeki oksijen atomları arasındaki mesafe 2.974 Å'dur. Bulk yapıda Au-Au mesafesi 2.88 Å ve Pd-Pd mesafesi 2.77 Å'dur. Metal atomlar yüzey üzerinde oksijen atomları ile bağ yaparlar. Lattice parametreleri Au ve Pd atomlarının oksit yüzey ile olan uyumunu belirler.

$$\text{Au atomları için uyumsuzluk yüzde hesabı: } \frac{2.97 \text{ \AA} - 2.88 \text{ \AA}}{2.97 \text{ \AA}} \times 100 = \%3 \quad (3.1)$$

$$\text{Pd atomları için uyumsuzluk yüzde hesabı: } \frac{2.97 \text{ \AA} - 2.77 \text{ \AA}}{2.97 \text{ \AA}} \times 100 = \%6.8 \quad (3.2)$$

Au atomunun oksit yüzeyle uyumsuzluk yüzdesi eşitlik (3.1) ile % 3 ve Pd atomunun ise oksit yüzeyle uyumsuzluk yüzdesi eşitlik (3.2) ile % 6,8 olarak elde edilmiştir. Au ve Pd atomlarına ait uyumsuzluk yüzdeleri, Au atomunun MgO(001) yüzeyi ile daha uyumlu olduğunu gösterir.

3.3 Au_nPd_n 1:1 (%50-%50) NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenerek ele alınan toplam atom sayısı N=20-700 arasında değişen 1:1 (%50-%50) oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımalarının optimizasyonu sonucu global minimum yapıları elde edilmiştir. Au₁₀Pd₁₀ kompozisyonu ile Au₁₀₀Pd₁₀₀ kompozisyonu arasındaki bütün kompozisyonlara ait global minimum yapılar tek tek ele alınarak incelenmiştir. Au₁₀₀Pd₁₀₀ kompozisyonu sonrasında ise toplam atom sayısındaki artış 50 olacak şekilde ele alınmıştır. Atom yığınlarını oluşturan atomların sayısı, türü ve bu atomların atom yığını içerisindeki konumları kararlı yapıların oluşumunu etkilemektedir. Optimizasyon işlemi sonrası elde edilen 1:1 oranına sahip tüm kompozisyonların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı, ara yüzeydeki atomların türü ve sayısı ile birlikte kompozisyondaki kristal yapılar (FCC, HCP) ve sayıları Çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4 Toplam atom sayısı N=20-700 arasında değişen 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımalarının MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Kompozisyon	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
			Au	Pd	FCC	HCP
Au ₁₀ Pd ₁₀	3	12	4	8	0	0
Au ₁₁ Pd ₁₁	2	13	5	8	0	0
Au ₁₂ Pd ₁₂	2	15	5	10	0	0
Au ₁₃ Pd ₁₃	3	13	5	8	1	0
Au ₁₄ Pd ₁₄	3	15	6	9	1	0
Au ₁₅ Pd ₁₅	2	18	5	13	0	0
Au ₁₆ Pd ₁₆	3	16	6	10	1	1
Au ₁₇ Pd ₁₇	2	19	5	14	0	0
Au ₁₈ Pd ₁₈	3	18	6	12	2	0
Au ₁₉ Pd ₁₉	2	22	6	16	0	0
Au ₂₀ Pd ₂₀	2	24	8	16	0	0
Au ₂₁ Pd ₂₁	3	20	6	14	1	2

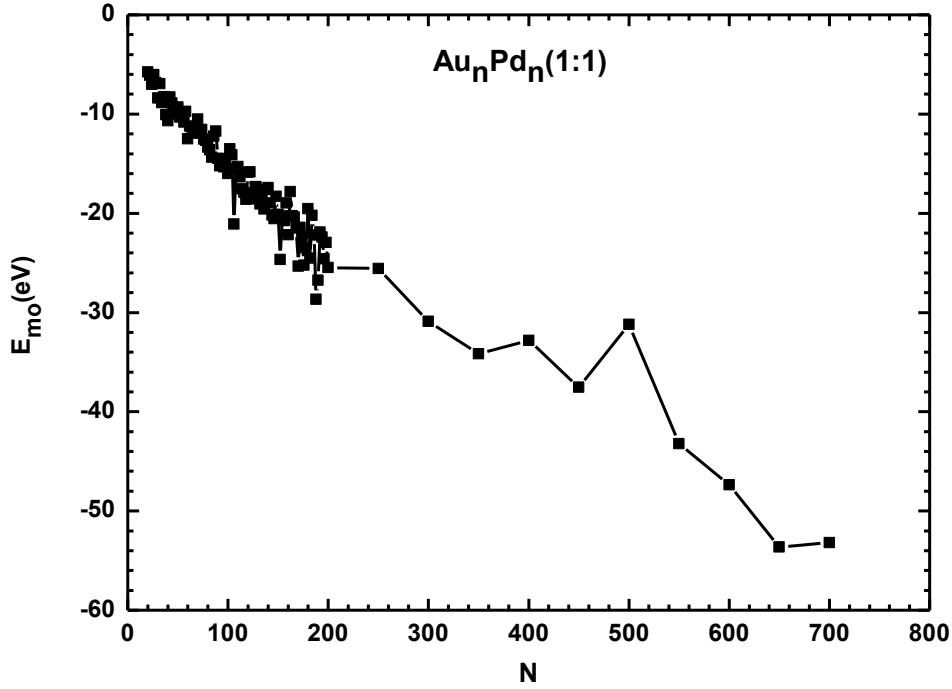
Çizelge 3.4 (devam ediyor)

Kompozisyon	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
			Au	Pd	FCC	HCP
Au ₂₂ Pd ₂₂	3	21	8	13	2	2
Au ₂₃ Pd ₂₃	3	23	7	16	2	2
Au ₂₄ Pd ₂₄	3	23	8	15	4	0
Au ₂₅ Pd ₂₅	4	21	7	14	5	0
Au ₂₆ Pd ₂₆	4	23	8	15	5	0
Au ₂₇ Pd ₂₇	3	24	9	15	3	3
Au ₂₈ Pd ₂₈	3	26	9	17	3	3
Au ₂₉ Pd ₂₉	4	23	8	15	5	3
Au ₃₀ Pd ₃₀	3	28	8	20	6	0
Au ₃₁ Pd ₃₁	4	27	10	17	5	3
Au ₃₂ Pd ₃₂	4	26	9	17	8	0
Au ₃₃ Pd ₃₃	3	29	10	19	4	4
Au ₃₄ Pd ₃₄	3	29	9	20	6	3
Au ₃₅ Pd ₃₅	4	26	10	16	3	10
Au ₃₆ Pd ₃₆	4	28	9	19	7	5
Au ₃₇ Pd ₃₇	4	27	9	18	8	5
Au ₃₈ Pd ₃₈	4	28	10	18	13	0
Au ₃₉ Pd ₃₉	4	31	11	20	8	5
Au ₄₀ Pd ₄₀	4	31	11	20	12	0
Au ₄₁ Pd ₄₁	4	32	12	20	13	0
Au ₄₂ Pd ₄₂	4	34	13	21	13	0
Au ₄₃ Pd ₄₃	4	29	9	20	13	5
Au ₄₄ Pd ₄₄	4	30	12	18	11	7
Au ₄₅ Pd ₄₅	4	34	12	22	11	5
Au ₄₆ Pd ₄₆	4	35	11	24	13	4
Au ₄₇ Pd ₄₇	4	35	11	24	11	7
Au ₄₈ Pd ₄₈	4	37	13	24	13	5
Au ₄₉ Pd ₄₉	5	35	11	24	18	0
Au ₅₀ Pd ₅₀	4	38	14	24	18	0
Au ₅₁ Pd ₅₁	4	32	9	23	17	12
Au ₅₂ Pd ₅₂	4	36	11	25	11	12
Au ₅₃ Pd ₅₃	3	44	15	29	0	0
Au ₅₄ Pd ₅₄	4	39	16	23	18	4
Au ₅₅ Pd ₅₅	4	38	13	25	18	6
Au ₅₆ Pd ₅₆	4	39	12	27	18	7
Au ₅₇ Pd ₅₇	4	45	14	31	11	12
Au ₅₈ Pd ₅₈	4	44	15	29	16	7

Çizelge 3.4 (devam ediyor)

Kompozisyon	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
			Au	Pd	FCC	HCP
Au ₅₉ Pd ₅₉	4	44	15	29	23	0
Au ₆₀ Pd ₆₀	5	37	12	25	29	0
Au ₆₁ Pd ₆₁	5	38	13	25	29	0
Au ₆₂ Pd ₆₂	5	42	11	31	27	0
Au ₆₃ Pd ₆₃	5	43	16	27	27	0
Au ₆₄ Pd ₆₄	4	45	17	28	14	15
Au ₆₅ Pd ₆₅	4	42	14	28	32	0
Au ₆₆ Pd ₆₆	4	46	17	29	29	0
Au ₆₇ Pd ₆₇	5	41	10	31	33	0
Au ₆₈ Pd ₆₈	4	49	17	32	21	9
Au ₆₉ Pd ₆₉	5	44	14	30	27	7
Au ₇₀ Pd ₇₀	5	42	12	30	26	12
Au ₇₁ Pd ₇₁	5	46	14	32	26	9
Au ₇₂ Pd ₇₂	5	47	13	34	34	0
Au ₇₃ Pd ₇₃	5	50	19	31	32	0
Au ₇₄ Pd ₇₄	5	49	21	28	26	12
Au ₇₅ Pd ₇₅	5	47	15	32	38	0
Au ₇₆ Pd ₇₆	5	50	18	32	26	6
Au ₇₇ Pd ₇₇	4	52	19	33	23	17
Au ₇₈ Pd ₇₈	4	51	16	35	31	9
Au ₇₉ Pd ₇₉	5	46	17	29	37	7
Au ₈₀ Pd ₈₀	4	57	20	37	23	17
Au ₈₁ Pd ₈₁	5	44	14	30	37	11
Au ₈₂ Pd ₈₂	5	39	15	24	36	11
Au ₈₃ Pd ₈₃	5	49	15	34	38	9
Au ₈₄ Pd ₈₄	5	50	14	36	47	0
Au ₈₅ Pd ₈₅	5	52	21	31	30	6
Au ₈₆ Pd ₈₆	5	54	20	34	38	10
Au ₈₇ Pd ₈₇	5	51	15	36	50	0
Au ₈₈ Pd ₈₈	5	58	28	30	32	11
Au ₈₉ Pd ₈₉	5	55	17	38	49	0
Au ₉₀ Pd ₉₀	5	52	21	31	38	17
Au ₉₁ Pd ₉₁	5	59	19	40	48	0
Au ₉₂ Pd ₉₂	5	50	16	34	45	14
Au ₉₃ Pd ₉₃	6	55	22	33	52	0
Au ₉₄ Pd ₉₄	5	61	22	39	29	21
Au ₉₅ Pd ₉₅	5	60	24	36	42	8
Au ₉₆ Pd ₉₆	5	50	23	27	20	36
Au ₉₇ Pd ₉₇	5	55	17	38	49	11
Au ₉₈ Pd ₉₈	5	58	19	39	57	0
Au ₉₉ Pd ₉₉	5	59	21	38	38	23
Au ₁₀₀ Pd ₁₀₀	6	49	18	31	57	0
Au ₁₂₅ Pd ₁₂₅	6	68	21	47	74	12
Au ₁₅₀ Pd ₁₅₀	6	76	21	55	76	33
Au ₁₇₅ Pd ₁₇₅	6	89	35	54	111	21
Au ₂₀₀ Pd ₂₀₀	7	90	34	56	80	86
Au ₂₂₅ Pd ₂₂₅	7	98	34	64	157	34
Au ₂₅₀ Pd ₂₅₀	9	83	30	53	154	80
Au ₂₇₅ Pd ₂₇₅	7	111	40	71	183	63
Au ₃₀₀ Pd ₃₀₀	7	119	38	81	235	45
Au ₃₂₅ Pd ₃₂₅	7	139	50	89	295	0
Au ₃₅₀ Pd ₃₅₀	8	135	41	94	262	74

Çizelge 3.4’de yığın büyüklüğü küçük olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımından özellikle 2 katmanlı olanlarında FCC ve HCP düzgün kristal yapılar yoktur. $N=20-700$ arasındaki nanoalaşımın çoğunluğu 3, 4 ve 5 katmanlı yapılara sahiptir. 1:1 oranındaki nanoalaşımın $MgO(001)$ yüzeyi ile bağ yapan ara yüzeylerindeki atomların çoğunluğu ise Pd atomlarından oluşmuştur.

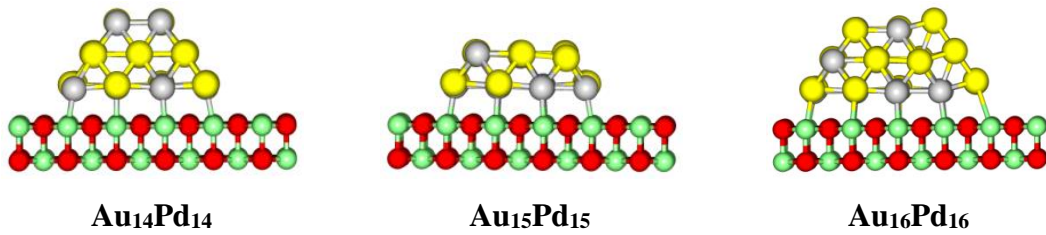


Şekil 3.8 Toplam atom sayısı $N=20-700$ arasında değişen 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımının yüzeye bağlanma enerji değerlerinin (E_{mo}) atom sayısına göre değişim grafiği.

Oksit yüzey üzerinde elde edilen global minimum (GM) enerji değerleri nanoalaşımın $MgO(001)$ yüzeyine bağlanma enerjileri ile nanoalaşımı oluşturan atomların kendi aralarındaki etkileşme enerjilerinin toplamıdır. Global minimum yapıların birbirinden farklı özelliklere sahip olmasında yüzeye bağlanma enerji değerleri ve atomlar arası etkileşme enerji değerlerinin katkısı büyüktür. Bu sebepten dolayı bu iki enerji değerinin atom sayısına göre değişim grafikleri incelenerek 1:1 oranındaki nanoalaşım yapısal olarak ele alınmıştır. Ele aldığımız toplam atom sayısı $N=20-700$ arasında olan 1:1 oranındaki tüm nanoalaşımlara ait yüzeye bağlanma enerjisi değişim grafiği Şekil 3.8 ile verilmiştir.

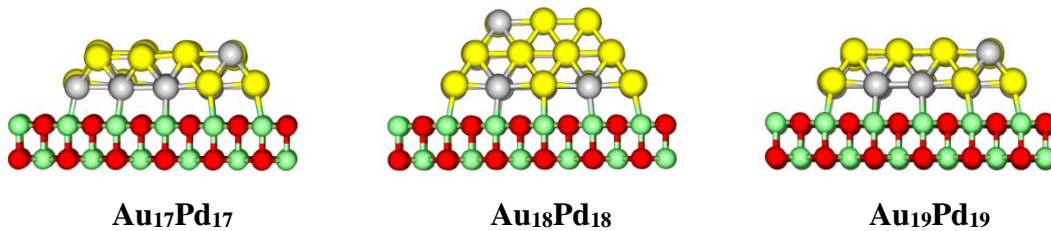
Şekil 3.8 grafiğinde ele alınan bazı nanoalaşımlarda ($N=30, 36, 42, 60, 106, 152, 182, 188$ ve 500) yüzeye bağlanma enerji değerlerine (E_{mo}) bağlı olarak, komşu kompozisyonlarıyla GM yapıları arasında katmansal yapı bakımından farklılıklar elde edilmiştir.

$N=28$, $N=30$ ve $N=32$ olan kompozisyonlar için katman sayı değişimi söz konusu olmuştur. Bu kompozisyonlara ait GM yapılarının görünümü Şekil 3.9 ile gösterilmektedir. $Au_{14}Pd_{14}$ kompozisyonu 3 katmanlı bir GM yapıya sahiptir. Toplam atom sayısı 28 olan bu kompozisyonda bir FCC kristal yapı bulunmaktadır. $Au_{15}Pd_{15}$ kompozisyonu için katman sayısı 2 olarak değişirken $Au_{16}Pd_{16}$ kompozisyonunda yapı tekrardan 3 katmanlı olmuştur. $Au_{15}Pd_{15}$ kompozisyonunda düzgün hiçbir kristal yapıya rastlanmazken, $Au_{16}Pd_{16}$ kompozisyonunda bir FCC ve bir HCP yapı bulunmaktadır. $Au_{14}Pd_{14}$ kompozisyonuna göre $Au_{15}Pd_{15}$ kompozisyonunda yüzeye bağ yapan atom sayısı artış gösterirken, bu sayı $Au_{16}Pd_{16}$ kompozisyonunda, $Au_{15}Pd_{15}$ kompozisyonuna göre azalma göstermiştir.



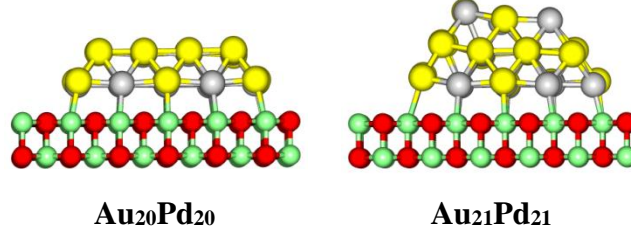
Şekil 3.9 Toplam atom sayısı $N=28$, $N=30$ ve $N=32$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları.

Katman sayı değişiminin gözlemlendiği diğer kompozisyonlardan $N=34$, $N=36$ ve $N=38$ olan kompozisyonlara ait GM yapılar Şekil 3.10 ile verilmiştir. Şekil 3.10 ile verilen 2 katmanlı $Au_{17}Pd_{17}$ kompozisyonu GM yapısında kristal yapılar (FCC, HCP) oluşmamıştır. $Au_{18}Pd_{18}$ kompozisyonunda katman sayısı artmıştır ve 3 katmanlı GM yapıda 2 tane FCC kristal yapı mevcuttur. GM yapı katman sayısı $Au_{19}Pd_{19}$ kompozisyonu için de 2 katmanlı olmuştur ve GM yapıda hiçbir düzgün kristal yapı bulunmamıştır. $Au_{18}Pd_{18}$ ve $Au_{19}Pd_{19}$ kompozisyonları ara yüzeylerinde aynı sayıda Au atomuna sahiptir. $Au_{19}Pd_{19}$ kompozisyonunun oksit yüzeye bağ yapan atom sayısının daha fazla olmasına sebep olan ara yüzeyindeki Pd atomlarının sayıca fazla olmasıdır.



Şekil 3.10 Toplam atom sayısı $N=34$, $N=36$ ve $N=38$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları.

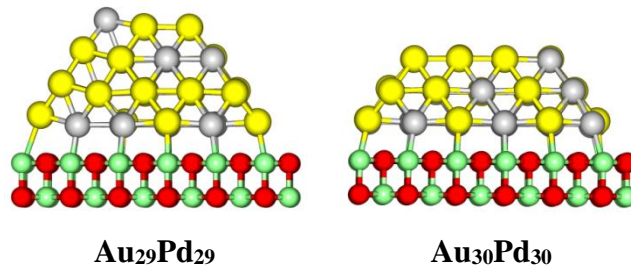
N=40-42 ve N=58-60 kompozisyon çiftleri için de GM yapılarda katman sayısı değişimi olmuştur. N=40-42 kompozisyon çiftine ait global minimum yapılar Şekil 3.11 ve N=58-60 kompozisyon çiftine ait global minimum yapılar Şekil 3.12 ile gösterilmiştir.



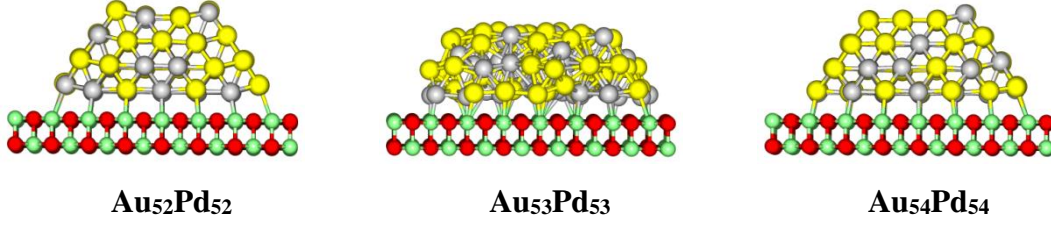
Şekil 3.11 Toplam atom sayısı N=40 ve N=42 olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları.

Şekil 3.11 incelendiğinde 2 katmanlı GM yapıya sahip olduğu görülen Au₂₀Pd₂₀ kompozisyonu katman sayısı sebebiyle düzgün bir kristal yapıya sahip değildir. Atom sayısı ve katman sayısında artış, oksit yüzeyle bağ yapan atom sayısında azalma olan Au₂₁Pd₂₁ kompozisyonunda 1 tane FCC ve 2 tane HCP kristal yapı oluşmuştur.

Şekil 3.12 ile verilen kompozisyonlardan N=58 olan Au₂₉Pd₂₉ global minimum yapısı 4 katmanlı ve Au₃₀Pd₃₀ global minimum yapısı 3 katmanlıdır. Au₂₉Pd₂₉ kompozisyonu 5 tane FCC ve 3 tane HCP yapıdan oluşmaktadır. Ara yüzeyde oksit yüzeyle bağ yapan atom sayısı daha fazla olan Au₃₀Pd₃₀ kompozisyonu ise sadece FCC yapıdan oluşmaktadır.



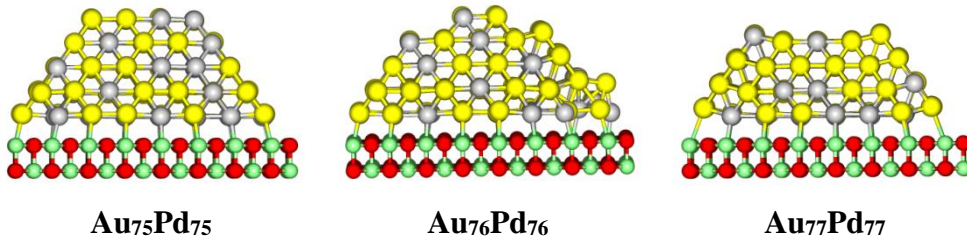
Şekil 3.12 Toplam atom sayısı N= 58 ve N= 60 olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları.



Şekil 3.13 Toplam atom sayısı $N=104$, $N=106$ ve $N=108$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımın global minimum yapıları.

Toplam atom sayısı $N=104$ olan $\text{Au}_{52}\text{Pd}_{52}$ kompozisyonu 4 katmanlı bir GM yapıya sahipken $N=106$ olan $\text{Au}_{53}\text{Pd}_{53}$ kompozisyonu amorf bir yapıya sahiptir. $N=108$ olan $\text{Au}_{54}\text{Pd}_{54}$ kompozisyonun da ise katman sayısı tekrardan 4 olmuştur. Bu nanoalaşımlara ait katmansal değişim Şekil 3.10'da verilmiştir. $\text{Au}_{52}\text{Pd}_{52}$ kompozisyonunun ara yüzeyinde 11 tane Au ve 25 tane Pd atomu vardır. Toplam atom sayısı 104 olan kompozisyonda 11 tane FCC ve 12 tane HCP yapı vardır. $\text{Au}_{53}\text{Pd}_{53}$ kompozisyonu yapısında ara yüzeyde 15 tane Au ve 29 tane Pd atomu vardır. Ayrıca, oksit yüzeyle bağ yapan atom sayısı artmıştır. Düzgün hiçbir kristal yapıya sahip olmayan $\text{Au}_{53}\text{Pd}_{53}$ nanoalaşımının en kararlı yapısı amorf özelliği göstermiştir. 16 tane Au ve 23 tane Pd atomundan oluşan ara yüzeye sahip $\text{Au}_{54}\text{Pd}_{54}$ kompozisyonu oksit yüzeyle bağ yapan atom sayısı bakımından $\text{Au}_{53}\text{Pd}_{53}$ kompozisyonuna göre azalma göstermiştir. 18 tane FCC ve 4 tane HCP yapıları ile tekrardan kristal yapı oluşmuştur.

$N=150$, $N=152$ ve $N=154$ olan kompozisyonlara ait GM yapılar ise Şekil 3.14 ile verilmiştir.

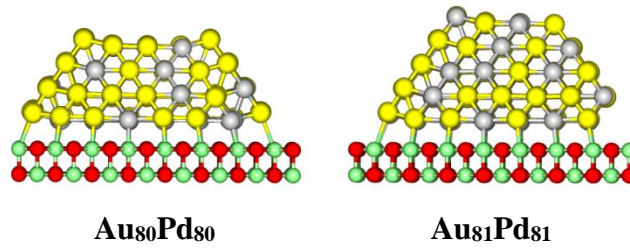


Şekil 3.14 Toplam atom sayısı $N=150$, $N=152$ ve $N=154$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımın global minimum yapıları.

Şekil 3.14 ile verilen yapılar arasından toplam atom sayısı $N=150$ ve $N=152$ olan $\text{Au}_{75}\text{Pd}_{75}$ ve $\text{Au}_{76}\text{Pd}_{76}$ kompozisyonları, aralarındaki enerji değişimi belirgin olmasına rağmen aynı katman sayısına sahiptir. Global minimum yapılar 5 katmanlı iken $\text{Au}_{77}\text{Pd}_{77}$ için GM yapı 4 katmanlı olmuştur. Sadece FCC yapıdan oluşan $\text{Au}_{75}\text{Pd}_{75}$ kompozisyonunun ara yüzeyinde 15 tane Au ve 32 tane Pd atomu vardır. $N=152$ olan $\text{Au}_{76}\text{Pd}_{76}$ kompozisyonunda ara yüzeyde 18 tane Au

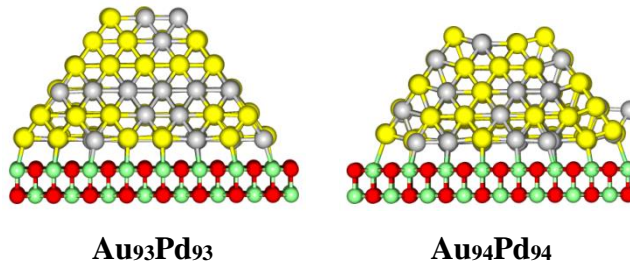
ve 32 tane Pd atomu vardır. Oksit yüzeyle bağ yapan atom sayısı artmıştır. Kristal yapı bakımından FCC yapıya ek olarak HCP yapı da oluşmuştur. 26 tane FCC ve 6 tane HCP kristal yapıya sahiptir. 23 tane FCC ve 17 tane HCP yapıya sahip $Au_{77}Pd_{77}$ kompozisyonuna ait ara yüzeyde elde edilen 19 tane Au ve 33 tane Pd atomu ile oksit yüzeyle bağ yapan atom sayısında artış devam etmiştir.

$N=160-162$ ve $N=186-188$ kompozisyon çiftlerinde de katman sayısı değişimi gözlenmiştir. $N=160-162$ kompozisyonlarına ait GM yapılar Şekil 3.15 ve $N=186-188$ kompozisyonlarına ait GM yapılar ise Şekil 3.16 ile gösterilmiştir.



Şekil 3.15 Toplam atom sayısı $N=160$ ve $N=162$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları.

Şekil 3.15'deki $N=160$ olan $Au_{80}Pd_{80}$ kompozisyonu 4 katmanlı ve $N=162$ olan $Au_{81}Pd_{81}$ kompozisyonu 5 katmanlı bir GM yapıya sahiptir. $Au_{80}Pd_{80}$ kompozisyonu ara yüzeyinde 20 tane Au ve 37 tane Pd atomu vardır. Ara yüzeyinde 14 tane Au ve 30 tane Pd atomu olan $Au_{81}Pd_{81}$ kompozisyonu için oksit yüzeyle bağ yapan atom sayısı azalma gösterirken, 37 tane FCC ve 11 tane HCP yapıdan oluşan toplam kristal yapı sayısında artış olmuştur.

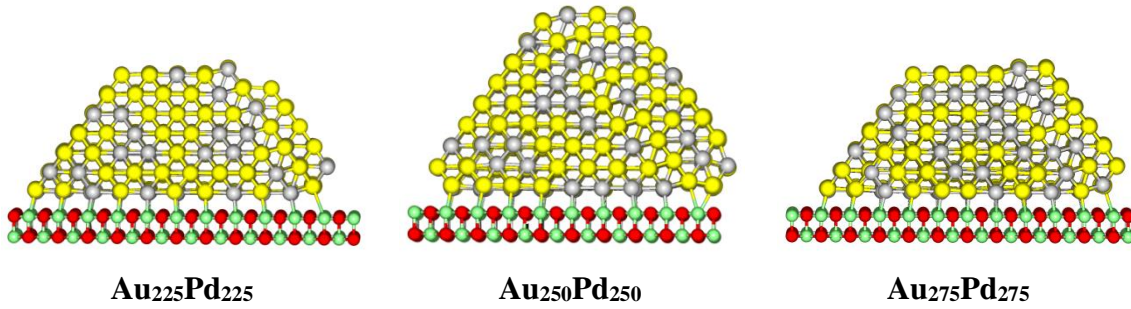


Şekil 3.16 Toplam atom sayısı $N=186$ ve $N=188$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları.

Şekil 3.16 ile $N=186$ olan $Au_{93}Pd_{93}$ kompozisyonu 6 katmanlı bir GM yapıya sahipken $N=188$ olan $Au_{94}Pd_{94}$ kompozisyonu 5 katmanlı bir GM yapıya sahiptir. Sadece FCC yapıların olduğu $N=186$ olan kompozisyonuna kıyasla $N=188$ olan kompozisyonda HCP yapılar da meydana

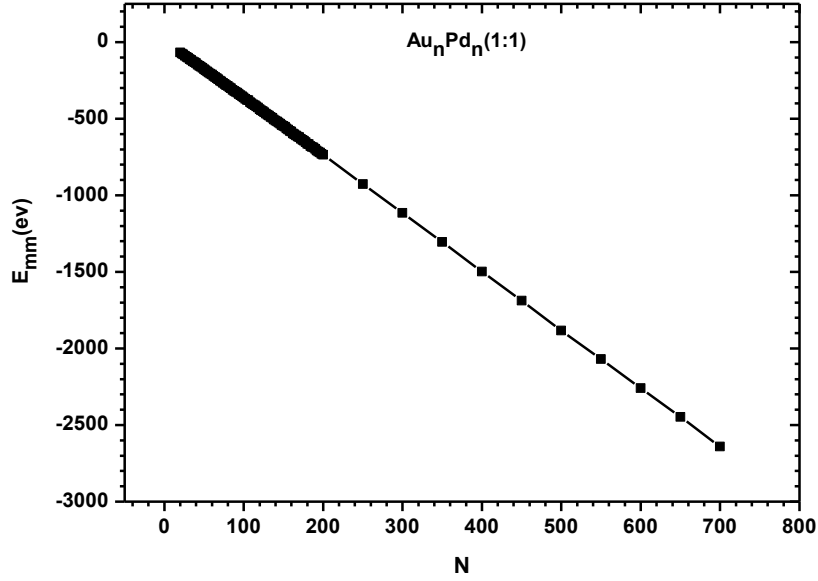
gelmiştir ve FCC yapı sayısında azalma olmuştur. $Au_{94}Pd_{94}$ kompozisyonu ara yüzeyinde yüzeye bağ yapan atom sayısı artmıştır.

Toplam atom sayılarının ellişer olarak artırılmasıyla $N=250$ ile $N=700$ arasında ele alınan 1:1 oranına sahip $N=500$ olan $Au_{250}Pd_{250}$ kompozisyonu ile $N=450$ olan $Au_{225}Pd_{225}$ ve $N=550$ olan $Au_{275}Pd_{275}$ kompozisyonları arasındaki dikkat çeken yüzeye bağlanma enerji farkı belirgin bir katman sayı değişimine sebep olmuştur. $Au_{225}Pd_{225}$, $Au_{250}Pd_{250}$ ve $Au_{275}Pd_{275}$ kompozisyonlarına ait GM yapılar Şekil 3.17 ile verilmiştir.



Şekil 3.17 Toplam atom sayısı $N=450$, $N=500$ ve $N=550$ olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımların global minimum yapıları.

$Au_{225}Pd_{225}$ kompozisyonu 7 katmanlı bir GM yapıya sahipken $Au_{250}Pd_{250}$ kompozisyonu 9 katmanlı bir GM yapıya sahip olmuştur. 9 katmanlı GM yapıda önemli sayıda HCP yapı artışı dikkat çekmektedir. $Au_{275}Pd_{275}$ kompozisyonu için katman sayısı tekrardan 7 olmuştur ve FCC yapı artışı gözlenirken, HCP yapıda azalma olmuştur. $N=550$ ve sonrasındaki kompozisyonlar arasındaki enerji farkı genel olarak birbirine yakın değerlerde olduğundan dolayı eğimde göze çarpan bir değişim meydana gelmemiştir.



Şekil 3.18 Toplam atom sayısı $N=20-700$ arasında değişen 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımın atomlar arası etkileşme enerji değerlerinin (E_{mm}) atom sayısına göre değişim grafiği.

Yüzeğe bağlanma enerji değişimiyle birlikte atomlar arası etkileşme enerjisi değişimi de toplam atom sayısı $N=20-700$ arasında değişen Au_nPd_n (1:1) oranına sahip kompozisyonlar için grafik çizilerek ele alınmıştır. Şekil 3.18 ile verilen grafik incelendiğinde, atomlar arası etkileşim enerji değerlerinin (E_{mm}) artan atom sayısı ile beraber lineer olarak arttığı net bir şekilde görülmektedir.

3.4 Au_nPd_{3n} 1:3 (%25-%75) NANOALAŞIMLARIN $MgO(001)$ YÜZEYİ ÜZERİNDE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Au_nPd_n 1:1 oranındaki nanoalaşımlara ek olarak 1:3 oranındaki Au_nPd_{3n} nanoalaşımının da yapısal özellikleri incelenmiştir. Au ve Pd atomlarından oluşan $N=16$ olan Au_4Pd_{12} kompozisyonu ile $N=700$ olan $Au_{175}Pd_{525}$ kompozisyonu arasındaki atom sayısı bakımından 1:3(%25-%75) oranına sahip tüm kompozisyonların optimizasyon işlemi sonrasında global minimum yapıları elde edilmiştir. $N=200$ kompozisyonu sonrasında 1:1 oranında olduğu gibi atom sayıları $N=250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650$ ve 700 olacak şekilde oluşturulan 1:3 oranına sahip kompozisyonlar için yapısal incelemeler yapılmıştır. Optimizasyon işlemi sonrası elde edilen 1:3 oranına sahip tüm kompozisyonların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı, arayüzeydeki atomların türü ve sayısı ile birlikte kompozisyondaki kristal yapılar (FCC, HCP) ve bu yapıların sayıları Çizelge 3.5 ile verilmektedir.

Çizelge 3.5 Toplam atom sayısı N=16-700 arasında değişen 1:3 oranına sahip Au_nPd_{3n} nanoalaşımının MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

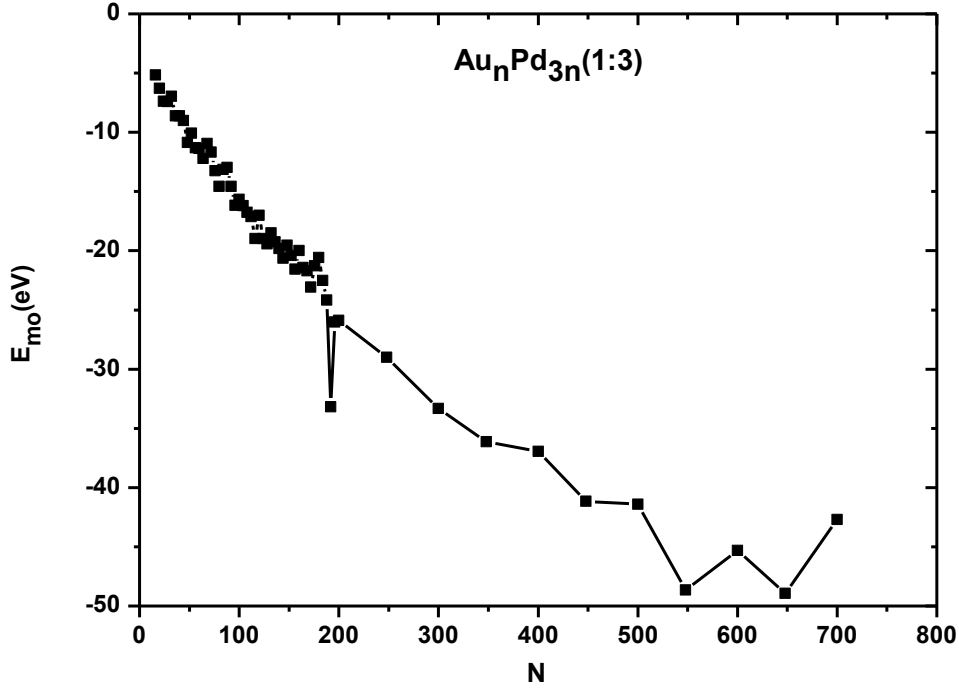
Kompozisyon	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
			Au	Pd	FCC	HCP
Au ₄ Pd ₁₂	2	10	1	9	0	0
Au ₅ Pd ₁₅	2	12	0	12	0	0
Au ₆ Pd ₁₈	2	15	1	14	0	0
Au ₇ Pd ₂₁	3	15	1	14	1	0
Au ₈ Pd ₂₄	3	14	1	13	2	0
Au ₉ Pd ₂₇	3	18	2	16	2	0
Au ₁₀ Pd ₃₀	3	17	0	17	4	0
Au ₁₁ Pd ₃₃	3	21	5	16	2	2
Au ₁₂ Pd ₃₆	3	23	3	20	4	0
Au ₁₃ Pd ₃₉	3	23	3	20	3	3
Au ₁₄ Pd ₄₂	3	26	6	20	4	2
Au ₁₅ Pd ₄₅	4	24	3	21	7	0
Au ₁₆ Pd ₄₈	4	26	3	23	8	0
Au ₁₇ Pd ₅₁	4	26	4	22	3	8
Au ₁₈ Pd ₅₄	4	26	3	23	8	5
Au ₁₉ Pd ₅₇	4	28	3	25	13	0
Au ₂₀ Pd ₆₀	4	31	3	28	13	0
Au ₂₁ Pd ₆₃	4	29	2	27	11	5
Au ₂₂ Pd ₆₆	4	32	6	26	4	14
Au ₂₃ Pd ₆₉	4	33	4	29	11	7
Au ₂₄ Pd ₇₂	4	37	6	31	13	5
Au ₂₅ Pd ₇₅	4	33	4	29	21	0
Au ₂₆ Pd ₇₈	4	34	3	31	22	0
Au ₂₇ Pd ₈₁	4	35	3	32	25	0
Au ₂₈ Pd ₈₄	4	39	6	33	18	7
Au ₂₉ Pd ₈₇	4	41	7	34	25	0
Au ₃₀ Pd ₉₀	5	39	4	35	20	9
Au ₃₁ Pd ₉₃	5	41	6	35	28	0
Au ₃₂ Pd ₉₆	4	44	6	38	25	4
Au ₃₃ Pd ₉₉	5	39	4	35	34	0
Au ₃₄ Pd ₁₀₂	5	41	4	37	34	0
Au ₃₅ Pd ₁₀₅	5	44	3	41	27	8
Au ₃₆ Pd ₁₀₈	5	47	7	40	28	9
Au ₃₇ Pd ₁₁₁	5	46	5	41	26	12
Au ₃₈ Pd ₁₁₄	5	43	3	40	43	0
Au ₃₉ Pd ₁₁₇	5	45	3	42	44	0

Çizelge 3.5 (devam ediyor)

Kompozisyon	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
			Au	Pd	FCC	HCP
Au₄₀Pd₁₂₀	5	44	4	40	37	10
Au₄₁Pd₁₂₃	5	45	3	42	49	0
Au₄₂Pd₁₂₆	5	48	3	45	49	0
Au₄₃Pd₁₂₉	5	52	5	47	38	12
Au₄₄Pd₁₃₂	5	48	3	45	45	10
Au₄₅Pd₁₃₅	5	45	3	42	45	13
Au₄₆Pd₁₃₈	5	49	2	47	46	13
Au₄₇Pd₁₄₁	5	51	4	47	57	0
Au₄₈Pd₁₄₄	6	60	11	49	31	10
Au₄₉Pd₁₄₇	5	55	3	52	59	0
Au₅₀Pd₁₅₀	5	58	6	52	50	12
Au₆₂Pd₁₈₆	6	64	6	58	72	11
Au₇₅Pd₂₂₅	6	74	9	65	97	13
Au₈₇Pd₂₆₁	6	83	7	76	95	42
Au₁₀₀Pd₃₀₀	7	81	6	75	126	47
Au₁₁₂Pd₃₃₆	7	91	9	82	158	39
Au₁₂₅Pd₃₇₅	8	87	3	84	232	0
Au₁₃₇Pd₄₁₁	8	106	7	99	225	32
Au₁₅₀Pd₄₅₀	6	140	27	113	181	81
Au₁₆₂Pd₄₈₆	6	141	10	131	68	230
Au₁₇₅Pd₅₂₅	7	138	36	102	165	177

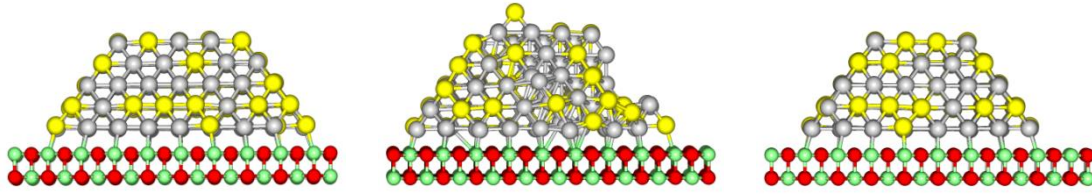
Pd atom sayılarının Au atom sayılarından fazla olduğu nanoalaşımlarda oksit yüzeye bağ yapan ara yüzeydeki atomların çoğunluğunu 1:1 oranında olduğu gibi Pd atomları oluşturmuştur. 2 katmanlı nanoalaşımlarda FCC ve HCP kristal yapılara sahip olmama durumu 1:3 oranına sahip nanoalaşımlarda da gözlenmiştir. 1:3 oranındaki kompozisyonlar en çok 4 ve 5 katmanlı olma eğilimi göstermiştir.

Elde edilen global minimum enerji değerlerine katkısı olan yüzeye bağlanma enerji değerleri ve atomlar arası etkileşme enerji değerlerinin toplam atom sayısına göre grafikleri 1:1 oranında olduğu gibi 1:3 oranındaki kompozisyonlar için de elde edilmiştir. Toplam atom sayısı N=16-700 arasında değişen 1:3 oranındaki Au_nPd_{3n} kompozisyonlarına ait yüzeye bağlanma enerji değişimi Şekil 3.19 ile verilmektedir.



Şekil 3.19 Toplam atom sayısı $N=16-700$ arasında değişen 1:3 oranına sahip Au_nPd_{3n} nanoalaşımın yüzeye bağlanma enerji değerlerinin (E_{mo}) atom sayısına göre değişim grafiği.

Şekil 3.19 incelendiğinde ilk olarak toplam atom sayısı $N=192$ olan $Au_{48}Pd_{144}$ kompozisyonu dikkat çekmektedir. $Au_{48}Pd_{144}$ kompozisyonu için yüzeye bağlanma enerji değeri önemli bir artış göstermiştir. Grafikte genel olarak yakın değerli enerjiler söz konusu iken bu kompozisyon ile kendisinden bir önceki $N=188$ olan $Au_{47}Pd_{141}$ kompozisyonu ve kendisinden bir sonraki $N=196$ olan $Au_{49}Pd_{147}$ kompozisyonu ile arasında önemli bir enerji farkı olduğu net bir şekilde görülmektedir. Bu enerji farkı da önemli bir yapı değişimine sebep olmaktadır. Bu yapıların görünümü Şekil 3.20'deki gibidir. Şekil 3.20'deki toplam atom sayısı 188 olan $Au_{47}Pd_{141}$ kompozisyonuna ait sadece FCC yapılardan oluşan global minimum yapı 5 katmanlıdır. $N=192$ olan $Au_{48}Pd_{144}$ için global minimum yapı 6 katmanlı olmuştur. $Au_{48}Pd_{144}$ kompozisyonu diğer iki kompozisyona göre ara yüzeyinde oksit yüzeyle bağ yapan atom sayısı en fazla olan kompozisyonudur. Toplam atom sayısı 196 olduğunda global minimum yapı, tekrardan 5 katmanlı olmuştur ve bir önceki kompozisyonda oluşan HCP yapılar tekrardan yok olmuştur.

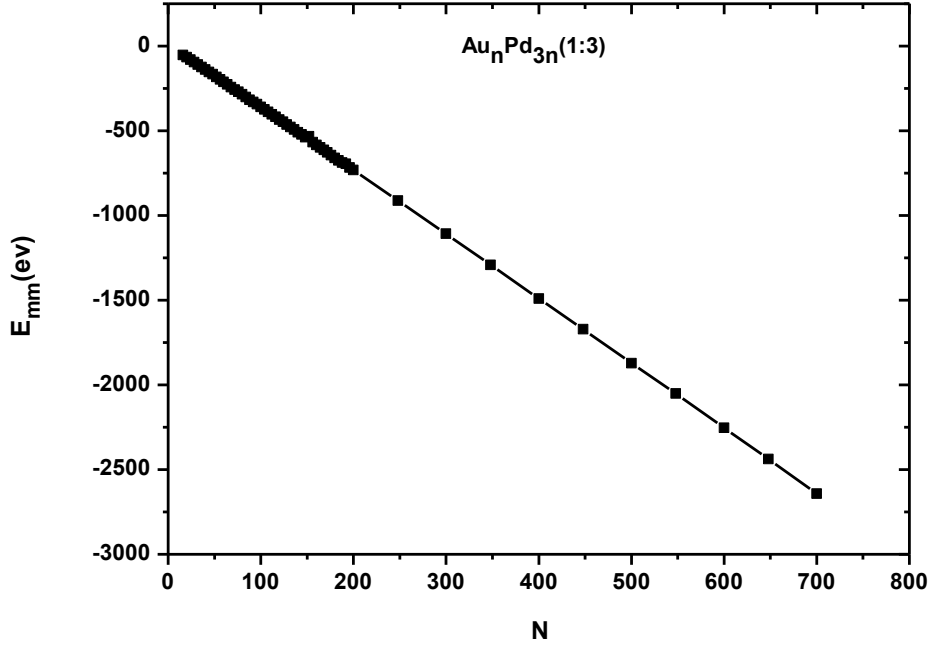


Au₇Pd₁₄₁

Au₄₈Pd₁₄₄

Au₄₉Pd₁₄₇

Şekil 3.20 Toplam atom sayısı $N=188$, $N=192$ ve $N=196$ olan 1:3 oranına sahip Au_nPd_{3n} nanoalaşımın global minimum yapıları.



Şekil 3.21 Toplam atom sayısı $N=16-700$ arasında değişen 1:3 oranına sahip Au_nPd_{3n} nanoalaşımın atomlar arası etkileşme enerji değerlerinin (E_{mm}) toplam atom sayısına göre değişim grafiği.

1:3 oranına sahip kompozisyonların atomlar arası etkileşme enerjilerinin (E_{mm}) toplam atom sayısına göre değişimini veren Şekil 3.21 grafiği incelendiğinde, atomlar arası etkileşim enerjilerindeki değişimin artan atom sayısı ile beraber lineer olarak arttığı net olarak görülmektedir.

3.5 Au_{3n}Pd_n 3:1(%75-%25) NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

1:1 ve 1:3 oranlarının yapısal özellikleri incelendikten sonra toplam atom sayısı 16 ile 700 arasında değişen atom sayısı bakımından 3:1 (%75-%25) oranına sahip Au-Pd atomlarından oluşan nanoalaşımın yapısal özelliklerini incelemek için ilk olarak yine optimizasyon işlemi

yapılmıştır. Optimizasyon işlemi sonrası elde edilen 3:1 oranına sahip tüm kompozisyonların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı, ara yüzeydeki atomların türü ve sayısı ile birlikte kompozisyondaki kristal yapılar (FCC, HCP) ve bu yapıların sayıları Çizelge 3.6 ile verilmektedir.

Çizelge 3.6 incelendiğinde, Au atom sayıları daha fazla olan nanoalaşımlarda 4 ve 5 katman sayılı yapılar çoğunluktadır. 1:1 ve 1:3 oranlarındaki yapılarda olduğu gibi 2 katmanlı nanoalaşımlarda FCC ve HCP yapılar oluşmamıştır. Ara yüzeylerde Au atomları Pd atomlarından sayıca fazladır.

Çizelge 3.6 Toplam atom sayısı N=16-700 arasında değişen 3:1 oranına sahip $Au_{3n}Pd_n$ nanoalaşımların MgO(001) yüzeyi üzerindeki global minimum yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

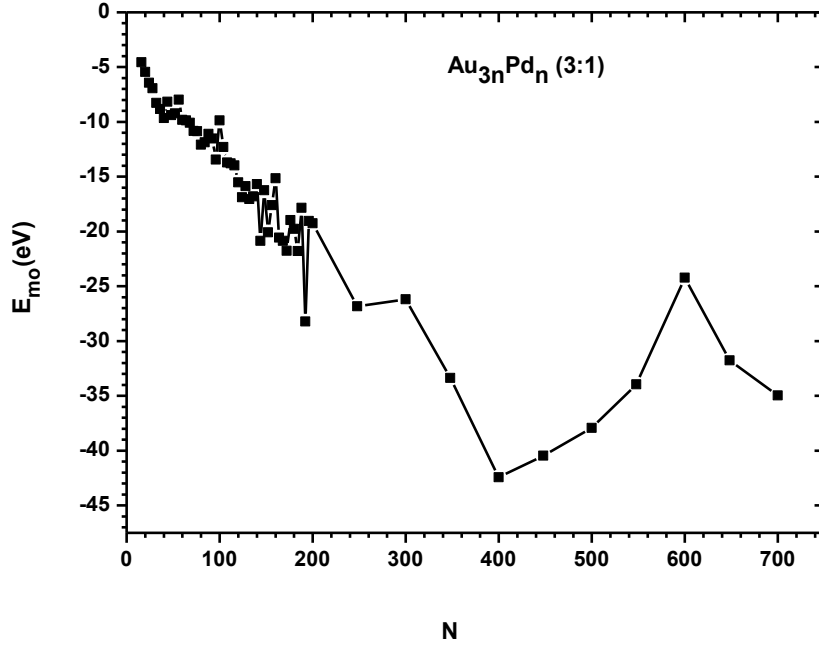
Kompozisyon	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
			Au	Pd	FCC	HCP
$Au_{12}Pd_4$	2	10	6	4	0	0
$Au_{15}Pd_5$	2	12	7	5	0	0
$Au_{18}Pd_6$	2	15	9	6	0	0
$Au_{21}Pd_7$	2	16	9	7	0	0
$Au_{24}Pd_8$	2	20	12	8	0	0
$Au_{27}Pd_9$	2	21	12	9	0	0
$Au_{30}Pd_{10}$	2	24	14	10	0	0
$Au_{33}Pd_{11}$	3	22	14	8	1	2
$Au_{36}Pd_{12}$	3	23	13	10	4	0
$Au_{39}Pd_{13}$	3	23	13	10	5	0
$Au_{42}Pd_{14}$	4	22	15	7	3	5
$Au_{45}Pd_{15}$	4	27	17	10	4	2
$Au_{48}Pd_{16}$	4	26	17	9	8	0
$Au_{51}Pd_{17}$	4	26	16	10	9	0
$Au_{54}Pd_{18}$	4	29	17	12	8	3
$Au_{57}Pd_{19}$	4	30	19	11	8	4
$Au_{60}Pd_{20}$	4	33	19	14	8	5
$Au_{63}Pd_{21}$	4	33	21	12	13	0
$Au_{66}Pd_{22}$	4	32	20	12	12	5
$Au_{69}Pd_{23}$	4	36	23	13	4	14
$Au_{72}Pd_{24}$	4	38	23	15	11	6
$Au_{75}Pd_{25}$	5	31	24	7	11	12
$Au_{78}Pd_{26}$	4	36	22	14	11	12
$Au_{81}Pd_{27}$	4	39	25	14	16	6
$Au_{84}Pd_{28}$	4	40	26	14	18	7

Çizelge 3.6 (devam ediyor)

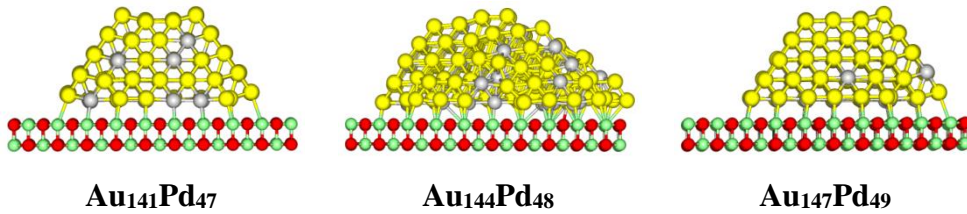
Kompozisyon	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
			Au	Pd	FCC	HCP
Au ₈₇ Pd ₂₉	4	42	29	13	18	7
Au ₉₀ Pd ₃₀	4	44	29	15	25	0
Au ₉₃ Pd ₃₁	5	44	23	21	26	0
Au ₉₆ Pd ₃₂	4	45	27	18	21	7
Au ₉₉ Pd ₃₃	4	45	26	19	30	0
Au ₁₀₂ Pd ₃₄	4	47	26	21	23	9
Au ₁₀₅ Pd ₃₅	5	47	27	20	14	21
Au ₁₀₈ Pd ₃₆	5	50	35	15	21	9
Au ₁₁₁ Pd ₃₇	5	48	30	18	29	9
Au ₁₁₄ Pd ₃₈	5	48	32	16	16	11
Au ₁₁₇ Pd ₃₉	4	54	33	21	23	17
Au ₁₂₀ Pd ₄₀	5	47	36	11	36	7
Au ₁₂₃ Pd ₄₁	4	53	34	19	26	16
Au ₁₂₆ Pd ₄₂	5	51	33	18	32	12
Au ₁₂₉ Pd ₄₃	5	49	31	18	28	12
Au ₁₃₂ Pd ₄₄	5	57	36	21	36	12
Au ₁₃₅ Pd ₄₅	5	56	35	21	50	0
Au ₁₃₈ Pd ₄₆	4	63	41	22	8	23
Au ₁₄₁ Pd ₄₇	5	56	35	21	32	24
Au ₁₄₄ Pd ₄₈	5	62	43	19	15	13
Au ₁₄₇ Pd ₄₉	5	57	37	20	47	13
Au ₁₅₀ Pd ₅₀	5	60	38	21	47	13
Au ₁₈₆ Pd ₆₂	6	69	47	22	67	3
Au ₂₂₅ Pd ₇₅	5	82	59	23	74	25
Au ₂₆₁ Pd ₈₇	8	79	50	29	81	38
Au ₃₀₀ Pd ₁₀₀	8	98	60	38	129	13
Au ₃₃₆ Pd ₁₁₂	8	98	64	34	144	23
Au ₃₇₅ Pd ₁₂₅	8	96	63	33	177	27
Au ₄₁₁ Pd ₁₃₇	8	104	59	45	161	95
Au ₄₅₀ Pd ₁₅₀	8	99	66	33	261	25
Au ₄₈₆ Pd ₁₆₂	6	142	104	38	156	139
Au ₅₂₅ Pd ₁₇₅	9	116	81	35	283	75

Enerji analizi olarak 1:1 ve 1:3 oranlarındaki gibi 3:1 oranı için de yüzeye bağlanma enerjileri ve atomlar arası etkileşme enerjilerinin değişen atom sayısına göre grafikleri elde edilmiştir. Şekil 3.22 toplam atom sayısı N=16-700 arasında değişen 3:1 oranına sahip Au_{3n}Pd_n kompozisyonların yüzeye bağlanma enerji değerlerinin(E_{mo}) atom sayısına göre değişim grafiğini vermektedir. N=192 atom sayı değeri 1:3 oranındaki yüzeye bağlanma enerji

grafiginde olduğu gibi 3:1 oranı için oluşturulan Şekil 3.22'deki grafikte de önemli bir değişim göstererek dikkat çekmektedir. Ayrıca N=400 olan kompozisyondan sonra azalma eğilimi gösteren yüzeye bağlanma enerji değerleri N=600 olan kompozisyon sonrasında tekrardan artma eğilimi göstermiştir.



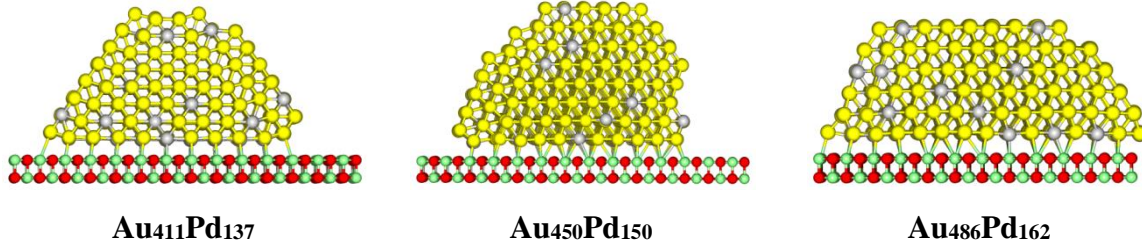
Şekil 3.22 Toplam atom sayısı N=16-700 arasında değişen 3:1 oranına sahip Au_{3n}Pd_n nanoalaşımının yüzeye bağlanma enerji değerlerinin (E_{mo}) atom sayısına göre değişim grafiği.



Şekil 3.23 Toplam atom sayısı N=188, N=192 ve N=196 olan 3:1 oranına sahip Au_{3n}Pd_n nanoalaşımının global minimum yapıları.

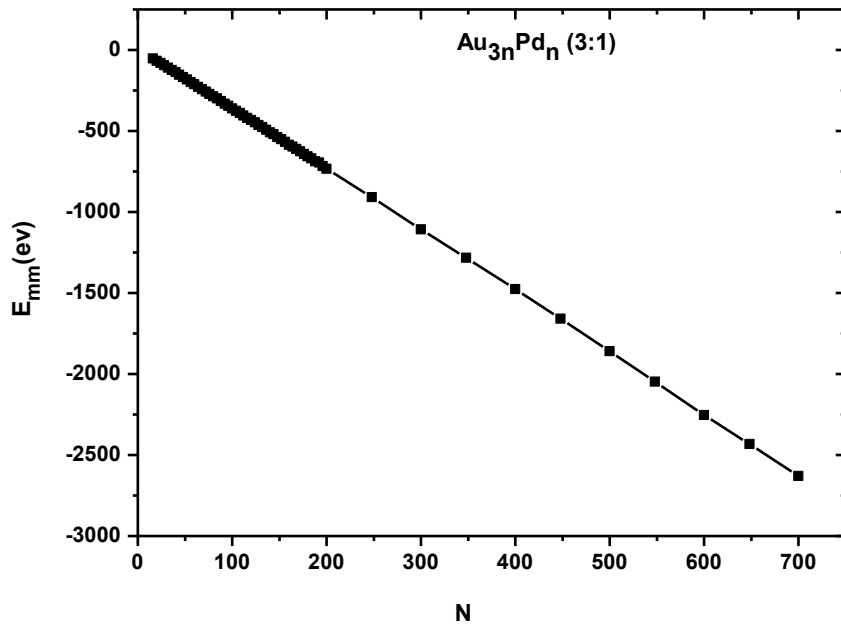
N=188-192-196 kompozisyonlarına ait yapılar Şekil 3.23 ile gösterilmiştir. Şekil 3.25'deki toplam atom sayısı 188 olan Au₁₄₁Pd₄₇ kompozisyonunun GM yapısında ara yüzeyde 35 tane Au ve 21 tane Pd atomu vardır. Kompozisyon 32 tane FCC ve 24 tane HCP yapıya sahiptir. Toplam atom sayısı 192 olan Au₁₄₄Pd₄₈ kompozisyonunun ara yüzeyinde 43 tane Au ve 19 tane Pd atomu vardır. Ara yüzeydeki atom sayısı artmış olsa da hem FCC, hem de HCP kristal yapı sayısında azalma olmuştur. 196 toplam atom sayılı Au₁₄₇Pd₄₉ kompozisyonunun GM yapısında

ara yüzeyde 37 tane Au ve 20 tane Pd atomu olmakla birlikte toplam atom sayısı azalmıştır. 47 tane FCC ve 13 tane HCP yapıya sahip olan kompozisyonda, FCC kristal yapı sayısında artış meydana gelmiştir.



Şekil 3.24 Toplam atom sayısı N=548, N=600 ve N=648 olan 3:1 oranına sahip Au_{3n}Pd_n nanoalaşımın global minimum yapıları.

Au₄₅₀Pd₁₅₀ kompozisyonu ile Au₄₁₁Pd₁₃₇ ve Au₄₈₆Pd₁₆₂ kompozisyonlarına ait GM yapılar Şekil 3.24 ile verilmektedir. N= 600 olan Au₄₅₀Pd₁₅₀ kompozisyonu ile FCC yapı artış, HCP yapı azalış göstermiştir. N= 648 olan Au₄₈₆Pd₁₆₂ kompozisyonunda FCC yapı azalış ve HCP yapı artış göstermiştir. Ayrıca katman sayısı da azalma göstermiştir. Üç kompozisyon arasındaki yüzeye bağlanma enerjilerindeki değişimin sebebi, Au₄₁₁Pd₁₃₇ kompozisyonuna kıyasla Au₄₅₀Pd₁₅₀ kompozisyonun ara yüzeyindeki oksit yüzey ile bağ yapan atom sayısının azalması ve Au₄₈₆Pd₁₆₂ kompozisyonunda oksit yüzey ile bağ yapan atom sayısının tekrardan artmasıdır.

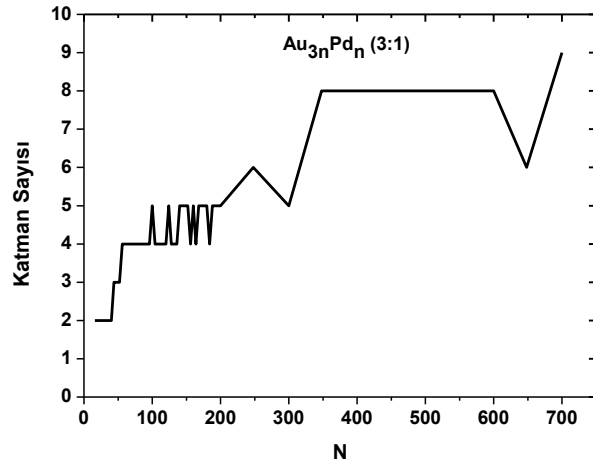
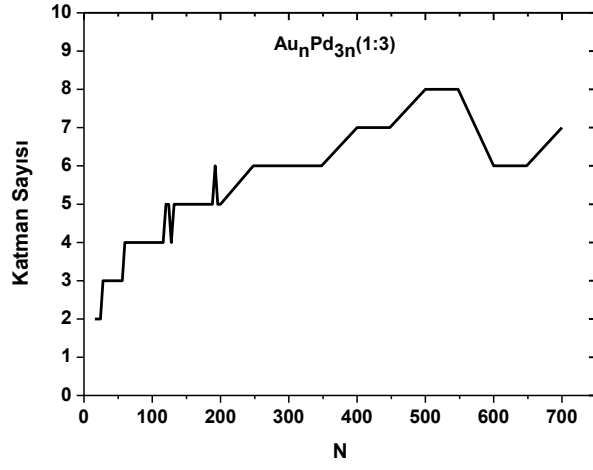
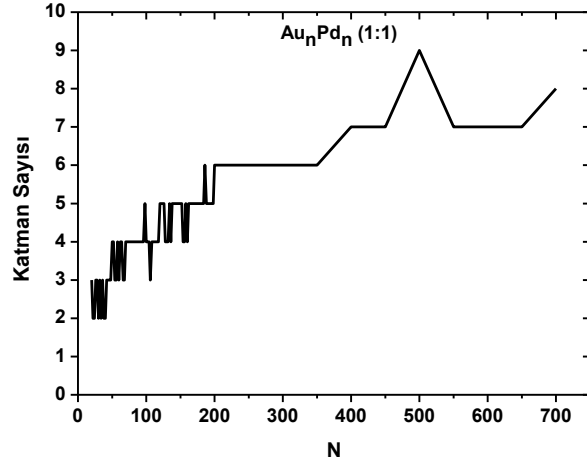


Şekil 3.25 Toplam atom sayısı N=16-700 arasında değişen 3:1 oranına sahip Au_{3n}Pd_n nanoalaşımın atomlar arası etkileşme enerji değerlerinin (E_{mm}) atom sayısına göre değişim grafiği.

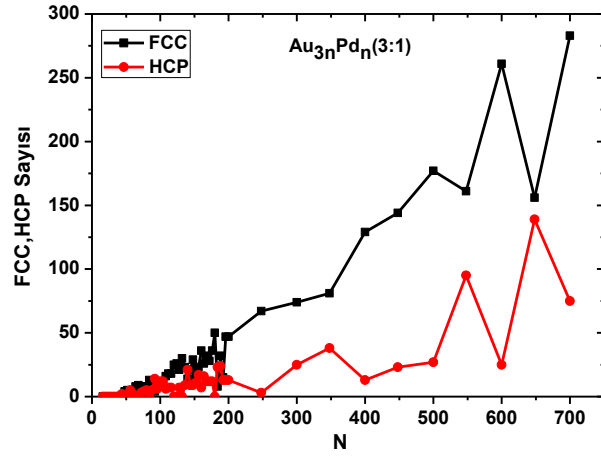
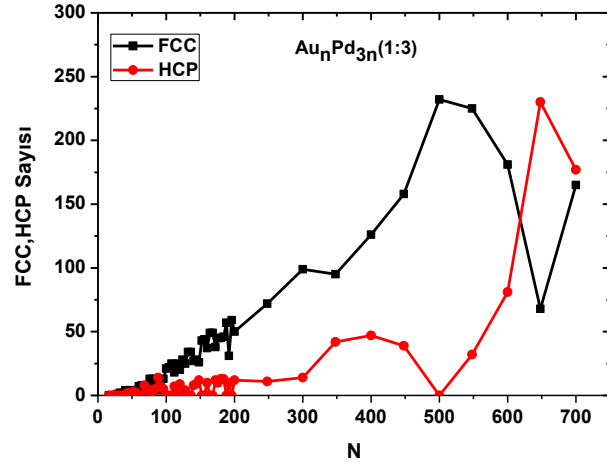
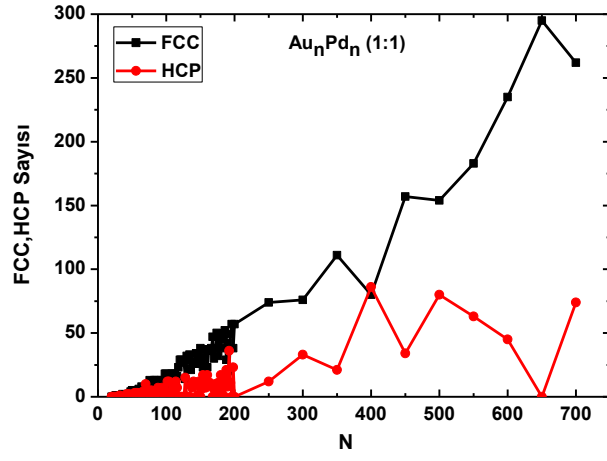
Atomlar arası etkileşme enerjileri değişimi (E_{mm}), 3:1 oranı için Şekil 3.25 ile verilen grafikteki gibidir. 1:1 ve 1:3 oranı ile uyumlu olan bu grafikte, artan atom sayısı ile birlikte atomlar arası etkileşme enerji değişimi de lineer olarak artış göstermiştir.

Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve $Au_{3n}Pd_n$ (3:1) oranlarına sahip nanoalaşımın katman sayı değişimini veren Şekil 3.26 incelendiğinde $N=200$ 'e kadar 1:1 oranındaki kompozisyonların katman sayılarında daha fazla değişim olduğu görülmektedir. 1:3 oranında en belirgin katman sayı değişimi $N=600$ için gerçekleşmiştir. 3:1 oranı için $N=350-600$ arasında katman sayılar değişim göstermeyerek sabit kalmıştır. Sonrasında ise $N=650$ olunca azalan katman sayısı sonrasında belirgin bir artış göstermiştir.

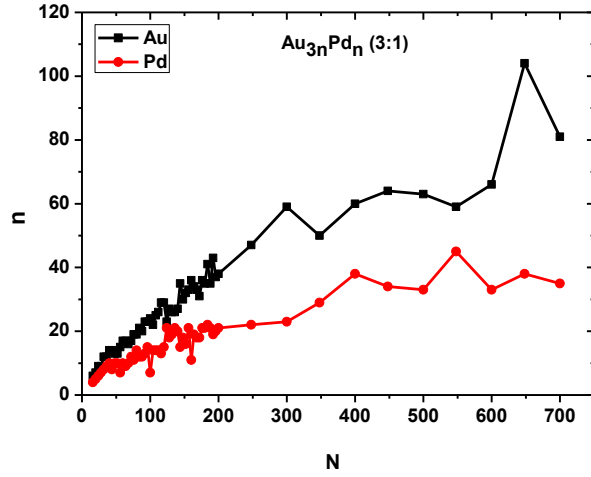
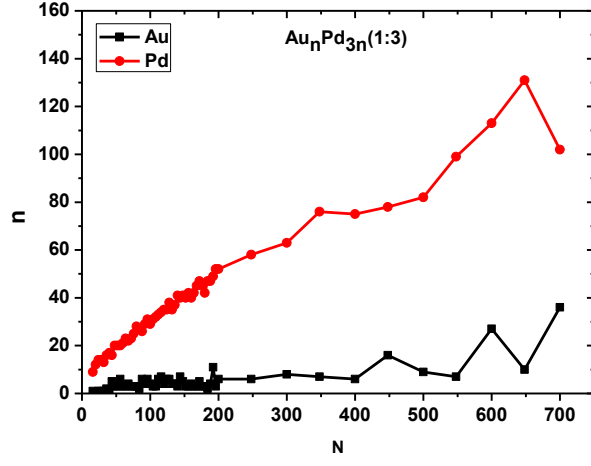
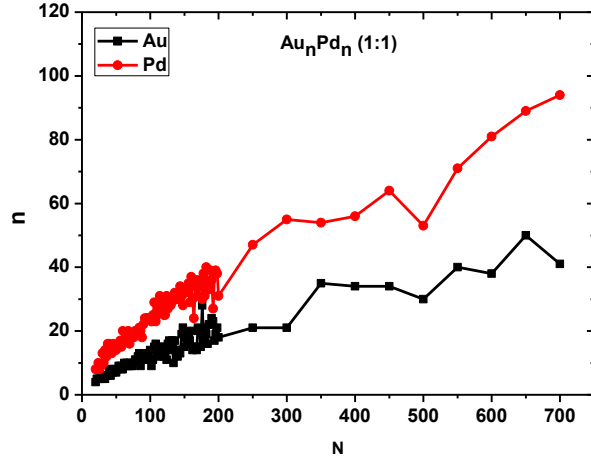
Şekil 3.27, 1:1, 1:3 ve 3:1 oranları için FCC ve HCP kristal yapı değişimini veren grafiklerden oluşmaktadır. Bu grafiklerden, üç farklı oran için genel olarak FCC yapıların HCP yapılardan daha fazla olduğu elde edilmiştir. 1:1 oranında sadece $N=400$ kompozisyonu birbirine yakın değerlerde FCC ve HCP yapılar sahip olmuştur. Bunun dışında FCC yapılar daha fazladır. 1:3 oranında sadece FCC yapılardan oluşan birden fazla kompozisyon arasında $N=500$ olan kompozisyon için FCC ve HCP yapılar arasında en belirgin fark oluşmuştur. Bu kompozisyon sonrasında FCC yapılar azalma, HCP yapılar artış göstermiştir. Bunun sonucu olarak $N=600$ sonrasında HCP yapıların daha fazla olduğu kompozisyonlar oluşmuştur. Genel olarak FCC yapıların HCP yapılardan fazla olduğu 3:1 oranındaki kompozisyonlardan $N=600$ ve $N=700$ kompozisyonlarında belirgin kristal yapı farkı olmasına rağmen, $N=650$ için kristal yapılar birbirine yakın değerlere sahiptir.



Şekil 3.26 Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve Au_{3n}Pd_n (3:1) oranlarına sahip nanoalaşımların katman sayı değişimi.



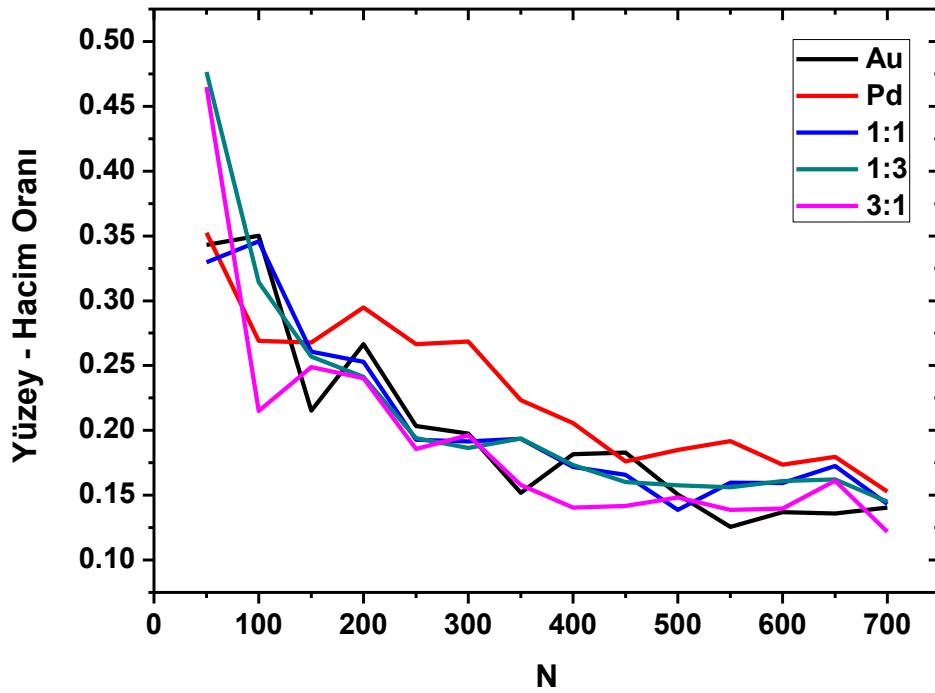
Şekil 3.27 Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve Au_{3n}Pd_n (3:1) oranlarına sahip nanoalaşımın kristal yapı sayı değişimi.



Şekil 3.28 Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve Au_{3n}Pd_n (3:1) oranlarına sahip nanoalaşımın ara yüzündeki Au ve Pd atom sayılarının değişimi.

Çalışmamızda ele alınan üç farklı orana sahip kompozisyonların ara yüzeylerinde yerleşme eğilimi gösteren atomların sayısı ve türleri hakkında bilgi veren grafikler Şekil 3.28 ile verilmektedir. 1:1 ve 1:3 oranlarına sahip kompozisyonların ara yüzeylerindeki atomları çoğunlukla Pd atomları oluştururken, 3:1 oranındaki kompozisyonlarda ise Au atomları ara yüzeylere daha fazla yerleşme eğilimi göstermiştir. Ara yüzeylerde atomlar arası mesafeler genel olarak ara yüzeylerin ortalarından kenarlarına doğru gidildikçe azalma eğilimi göstermiştir.

Atom yığınlarını bulk yapılardan ayıran en belirgin özelliklerden biri atom yığınlarının yüksek yüzey-hacim oranına sahip olmalarıdır. Şekil 3.29 grafiği, N=50-700 arasındaki sadece Au ve sadece Pd atomlarından oluşan nano atom yığınları ile Au-Pd ikili metal nanoalaşımının yüzey-hacim oranlarının atom sayısına göre değişimini göstermektedir. Şekilden de net bir şekilde görüldüğü üzere atom sayısı arttıkça atom yığınlarının yüzey-hacim oranı azalmaktadır.



Şekil 3.29 Nanolaşımın yüzey-hacim oranlarının atom sayısına göre değişimi.

BÖLÜM 4

Au-Pd NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

4.1 GİRİŞ

Düzenli yapıya sahip bir maddenin ısı alması sonucu katı halden sıvı hale geçiş olayı, atom yığınlarında bulk yapılara oranla değişik özellikler sergilemektedir. Bu değişimi atom yığınlarının nano boyutlarda ele alınması ise daha da ilgi çekici hale getirmiştir. Nanoalaşımın katı ve sıvı faz geçişlerinde önemli karakteristik özellikler sergilemeleri bu yapıların dinamik özelliklerinin detaylı olarak incelenmesine sebep olmuştur.

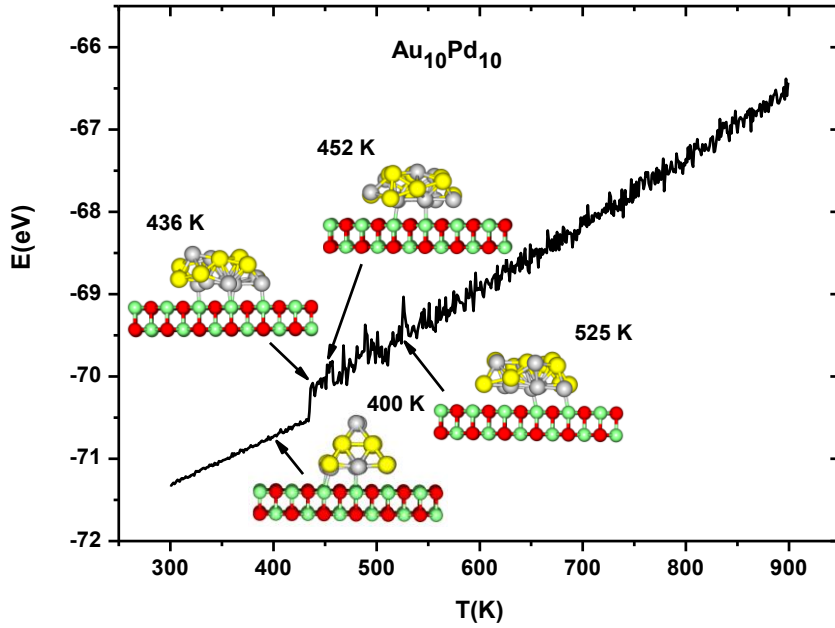
Nanoalaşımın erime davranışları yani katı-sıvı faz geçişleri kalorik eğri grafikleri kullanılarak incelenmektedir. Atom yığınlarının enerjilerini sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ele alan kalorik eğri grafikleri atom yığınlarının erime sıcaklığı hakkında bilgi verir. Nanoalaşımın katı-sıvı geçiş bölgesi belirli bir erime aralığına sahip olup bu aralık kalorik eğri üzerinde keskin bir değişime sebep olmaktadır.

Bu bölümde, optimizasyon işlemi sonucu elde edilen en kararlı yapılar kullanılarak nanoalaşımın erime dinamiği incelenmiştir. MgO(001) yüzeyi üzerindeki Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve $Au_{3n}Pd_n$ (3:1) oranına sahip nanoalaşımın tüm kompozisyonlarına ait erime davranışları Kanonik Moleküler Dinamik simülasyon yöntemiyle incelenmiştir. 7 fs (7×10^{-15} s) zaman adımı olarak seçilmiştir. Erime işlemi için sıcaklık değişimi 300K ile 1200K arasında alınmıştır. Sıcaklık her nanosaniyede 1K (1K/ns) artırılmıştır. Sıcaklık Anderson termostatıyla kontrol edilmiştir. Her 1K'lik artışa karşılık gelen 4×10^4 adımda bir Au-Pd nanoalaşımını optimize edilmiştir.

4.2 Au_nPd_n 1:1 (%50-%50) NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Toplam atom sayısı N=20 ile N=700 arasında değişen 1:1 oranına sahip Au ve Pd atomlarından oluşan Au_nPd_n nanoalaşımının tüm kompozisyonlarına ait global minimum yapılar elde edildikten sonra her bir kompozisyonun erime davranışları incelenmiştir. Erime davranışları incelenirken her bir kompozisyon için 300 K ile 1200 K arasında değişen sıcaklığa göre enerji grafikleri yani kalorik eğri grafikleri elde edilmiştir.

1:1 oranına sahip nanoalaşımın kalorik eğri grafiklerinden Au₁₀Pd₁₀ nanoalaşımına ait erime davranışları grafiği Şekil 4.1 ile gösterilmektedir.



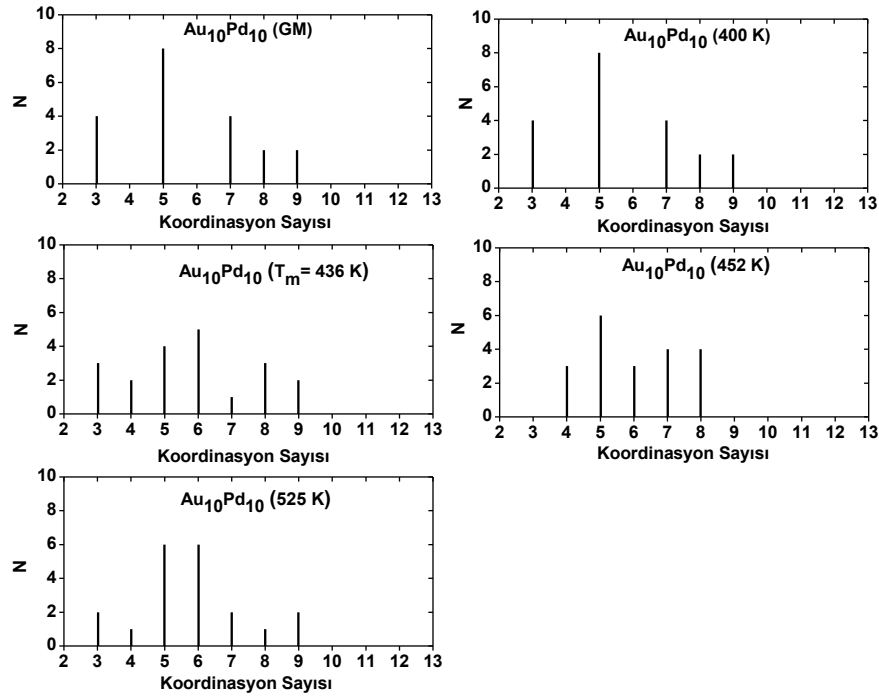
Şekil 4.1 Toplam atom sayısı N=20 olan 1:1 oranına sahip Au₁₀Pd₁₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Şekil 4.1 ile gösterilen kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı, ara yüzeydeki atomların türü ve sayısı ile birlikte kompozisyondaki kristal yapılar (FCC, HCP) ve bu yapıların sayıları Çizelge 4.1 ile verilmiştir. 1:1 oranındaki nanoalaşımın erime davranışlarını tespit etmek için kalorik eğri grafiğinin yanı sıra koordinasyon analizi de yapılmıştır. Koordinasyon analizi grafikleri nanoalaşımın GM yapısı ile birlikte kalorik egride ele alınan erime öncesi sıcaklıklar, erime

sıcaklığı ve erime sonrası sıcaklıklar için gerçekleştirilmiştir. Bu sayede alaşımdaki atomların artan sıcaklık ile birlikte hangi yoğunlukta yerleşme eğilimi gösterdiği elde edilmiştir.

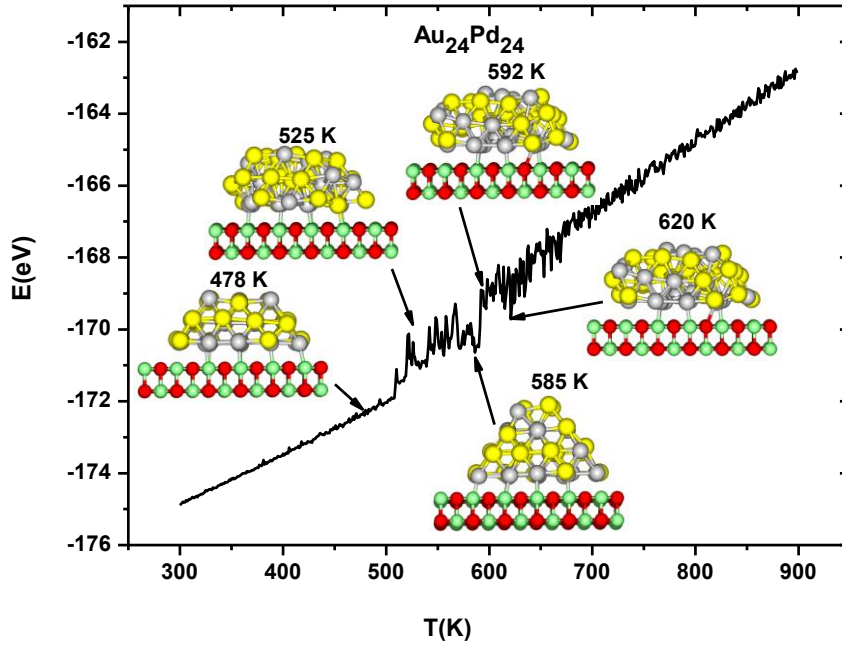
Çizelge 4.1 Au₁₀Pd₁₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₁₀ Pd ₁₀	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
				400 K	3	12	4
436 K	2	12	4	8	0	0	
452 K	2	13	6	7	0	0	
525 K	2	11	4	7	0	0	



Şekil 4.2 N=20 olan Au₁₀Pd₁₀ (1:1) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

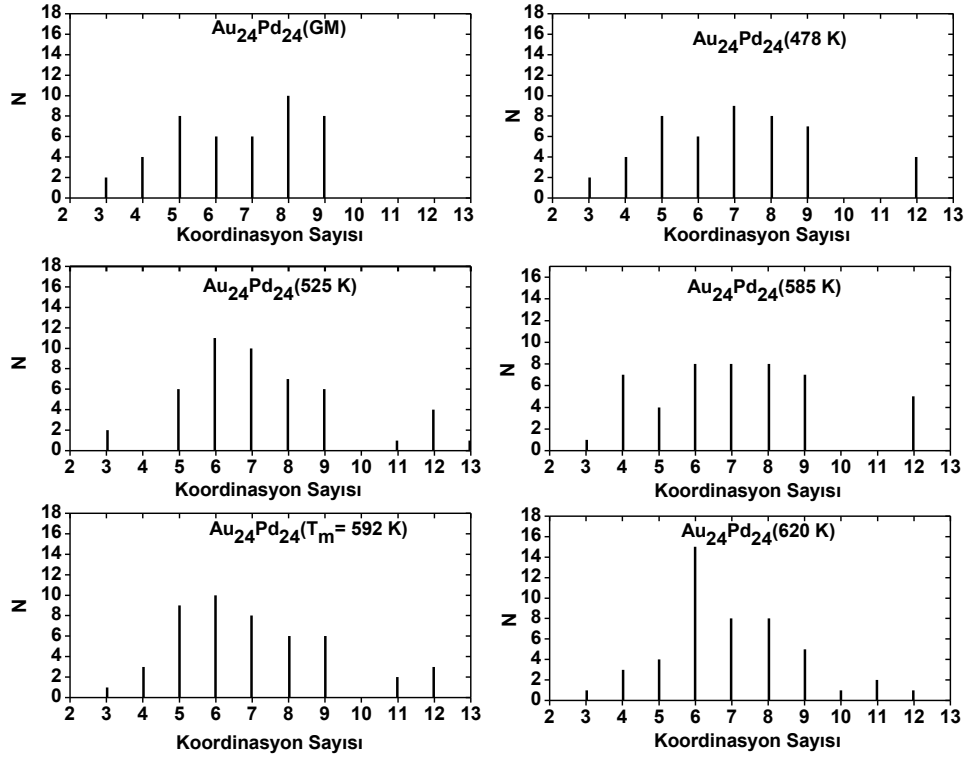
Şekil 4.2 grafiği, Au₁₀Pd₁₀ nanoalaşımı için koordinasyon analizi grafiklerinden oluşmaktadır. Au₁₀Pd₁₀ nanoalaşımı GM yapı ve 400 K sıcaklığında aynı olduğu için koordinasyon analizi sonuçları da aynı olmuştur ve koordinasyon sayısı 5 olan atom sayısı en fazladır. 436 K erime sıcaklığında koordinasyon sayısı 5 olan atom sayısı azalırken koordinasyon sayısı 6 olan atom sayısı önemli bir artış göstermiştir. Erime sıcaklığı sonrasındaki sıcaklıklardan 452 K sıcaklığı koordinasyon sayısı 5 olan atom sayısı bakımından, 525 K sıcaklığı ise birbirine yakın değerlerde olan koordinasyon sayısı 5 ve 6 olan atom sayısı bakımından dikkat çekmektedir.



Şekil 4.3 Toplam atom sayısı N=48 olan 1:1 oranına sahip Au₂₄Pd₂₄ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Au₂₄Pd₂₄ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği Şekil 4.3 ve koordinasyon analizi grafikleri ise Şekil 4.4 ile verilmektedir. Au₂₄Pd₂₄ kompozisyonuna ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı, arayüzeydeki atomların türü ve sayısı ile birlikte kompozisyondaki kristal yapılar (FCC, HCP) ve bu yapıların sayıları Çizelge 4.2 ile verilmektedir. Şekil 4.3 ile verilen grafikte 478 K sıcaklığında sadece FCC yapıdan oluşan yapı 3 katmanlıdır ve GM yapı ile aynıdır. 525 K sıcaklığına ulaşıldığında eğimde belirgin bir dalgalanma meydana gelmiştir ve katman sayısı 3 olarak devam etse de yapı tamamen HCP yapılardan oluşmuştur. Katman sayısı 4 olan 585 K sıcaklığında tekrar düzenli yapıya geçiş olmuştur. 585 K sıcaklığı bu kompozisyonun erime öncesi izomerleştiği sıcaklıktır. Bu kompozisyonun erime sıcaklığı 592 K olarak elde edilmiştir. Erime sıcaklığında

yapı tekrar 3 katmanlı olmuştur ve düzenli yapı kalmamıştır. En üst katmanda 5 tane Au ve 4 tane Pd atomu vardır. Ara katmanda 13 tane Au ve 5 tane Pd atomu vardır. Ara yüzeyde ise 6 tane Au ve 15 tane Pd atomu vardır. Erime sıcaklığı sonrasında 620K sıcaklığı için 3 katmanlı yapıda düzensizlik devam etmiştir.



Şekil 4.4 N=48 olan $Au_{24}Pd_{24}$ (1:1) nanoalaşımının GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

$Au_{24}Pd_{24}$ nanoalaşımı için elde edilen Şekil 4.4'deki koordinasyon analizi grafikleri incelendiğinde GM yapı için 8 koordinasyon sayılı atomlar ile 5 ve 9 koordinasyon sayılı atomların sayısı daha fazladır. 478 K sıcaklığı grafiğinde koordinasyon sayısı 7 olan atomlar en fazla sayıdadır. Bu koordinasyon sayısına ek olarak 5, 8 ve 9 koordinasyon sayılarına sahip atomlar çoğunluktadır. 525 K sıcaklığında 6 koordinasyon sayısına sahip olan atomlar sayıca daha fazla olurken koordinasyon sayısı 7 olan atomlar da 6 koordinasyon sayısına sahip atomlarla yakın değerde olmuştur. Erime sıcaklığına yakın olan 585 K sıcaklığında 4, 6, 7, 8 ve 9 koordinasyon sayıları değer olarak birbirine çok yakın olarak elde edilmiştir. 592 K erime sıcaklığında sayıca fazla olan 6 koordinasyon sayılı atomlar erime sonrasında artışına devam etmiştir.

Çizelge 4.2 Au₂₄Pd₂₄ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

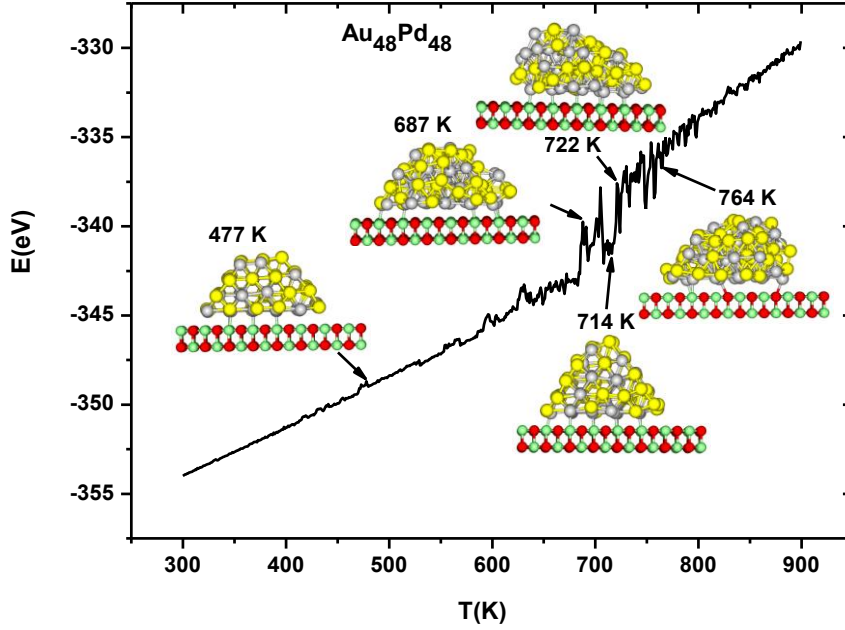
Au ₂₄ Pd ₂₄	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	478 K	3	23	8	15	4	0
	525 K	3	20	8	12	0	2
	585 K	4	20	6	14	4	0
	592 K	3	21	6	15	0	0
	620K	3	18	6	12	0	0

Şekil 4.5 ile erime davranışları incelenen Au₄₈Pd₄₈ nanoalaşımı 477 K sıcaklığında 4 katmanlıdır ve 16 FCC ve 6 tane HCP kristal yapıdan oluşmaktadır. Bunun yanı sıra ara yüzeyinde oksit yüzeyle bağ yapan atom sayısı diğer sıcaklıklara göre daha fazladır. 687 K sıcaklığında kristal yapılarda önemli bir azalma olmuştur ve yapıda düzensizlik başlamıştır. 714 K sıcaklığında ise düzensiz yapıdan düzenli yapıya geçiş olmuştur. 714 K sıcaklığında 5 olan katman sayısı, erime sıcaklığı olan 722 K sıcaklığında ve 764 K sıcaklığında düzensizlikten dolayı belirsizleşmiştir. Erime sıcaklığı ve sonrasında beklenildiği üzere düzensizlik artmıştır ve hiçbir düzgün kristal yapıya rastlanmamıştır.

Çizelge 4.3 Au₄₈Pd₄₈ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₄₈ Pd ₄₈	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	477 K	4	38	13	25	10	6
	687 K	-	33	10	23	1	1
	714 K	5	33	12	21	6	6
	722 K	-	35	11	24	0	0
	764K	-	35	15	20	0	0

Şekil 4.5 ile verilen Au₄₈Pd₄₈ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı, ara yüzeydeki atomların türü ve sayısıyla birlikte kompozisyondaki kristal yapılar (FCC, HCP) ve bu yapıların sayıları Çizelge 4.3 ile verilmektedir.

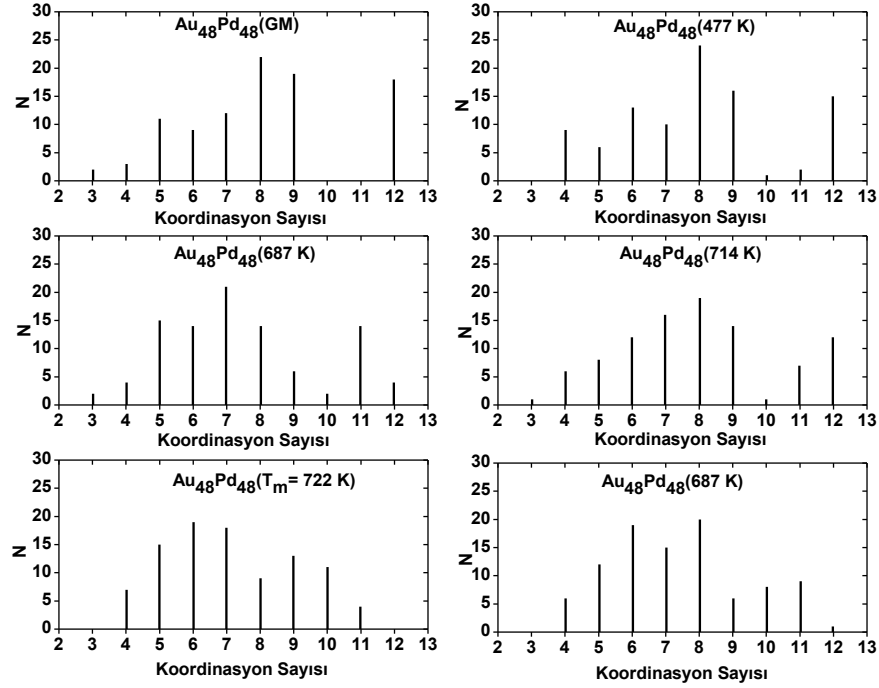


Şekil 4.5 Toplam atom sayısı N=96 olan 1:1 oranına sahip Au₄₈Pd₄₈ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Şekil 4.6 ile verilen N=96 olan Au₄₈Pd₄₈ GM yapısında atomların çoğu 8 koordinasyon sayısına sahiptir. 477 K sıcaklığında da 8 koordinasyon sayısı ile diğer koordinasyon sayıları arasında fark vardır. 687 K sıcaklığında var olan belirgin düzensizlik ile birlikte 7 koordinasyon sayısına sahip atomlar çoğalmıştır. Erime sıcaklığına yakın olan 714 K sıcaklığında tekrardan meydana gelen kristal yapılar sonucu koordinasyon sayısı 8 olan atomlar da tekrardan sayıca artış göstermiştir. 722 K erime sıcaklığında ve 764 K sıcaklığında ise koordinasyon sayısı 6 olan atomlar sayıca artış göstermiştir.

Erime davranışları incelenen N=138 olan Au₆₉Pd₆₉ kompozisyonuna ait kalorik eğri grafiği Şekil 4.7 ile verilmektedir. Kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklarda bu kompozisyonun katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı, arayüzeydeki atomların türü ve sayısıyla birlikte kompozisyondaki kristal yapılar (FCC, HCP) ve bu yapıların sayıları Çizelge 4.4 ile verilmektedir. Çizelge 4.4 incelendiğinde 454 K sıcaklığında 5 katmanlı olan yapı 679 K

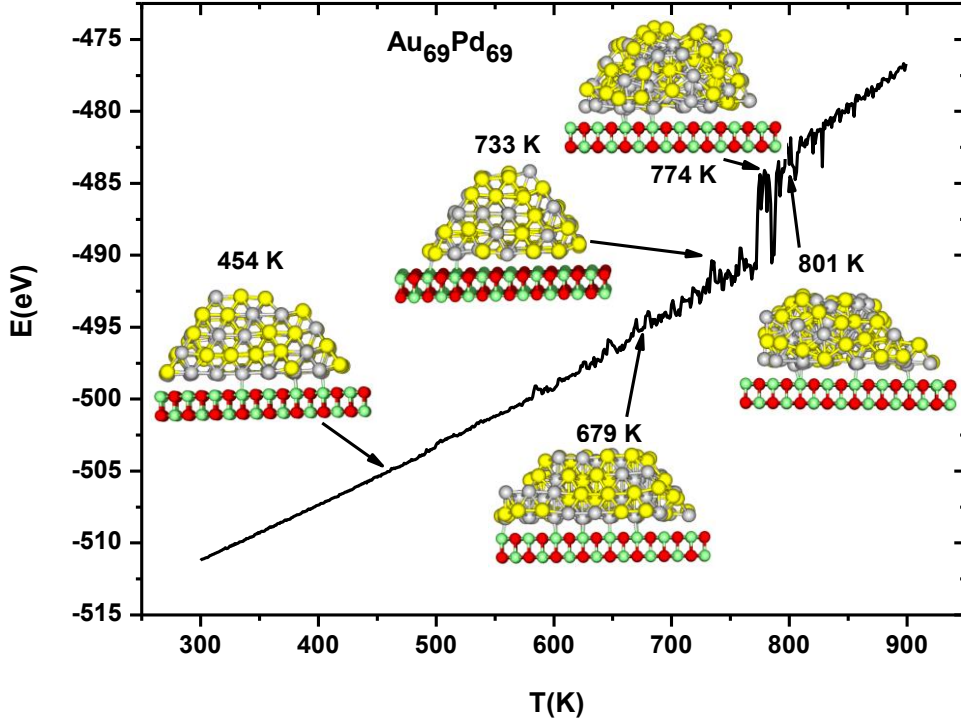
sıcaklığında 4 katmanlı olmuştur. 454 K sıcaklığına göre FCC yapı azalırken HCP yapı artış göstermiştir. Yapıda düzensizliğin artmasıyla birlikte ara yüzeydeki atom sayısı da artış göstermiştir. 733 K sıcaklığında HCP yapının azalması ve FCC yapının artmasıyla birlikte yapı tekrardan düzenli olmuştur. Düzenli yapı 774 K erime sıcaklığında tüm kristal yapılarını kaybetmiştir. Erime sonrasında düzensizlik daha da artmıştır.



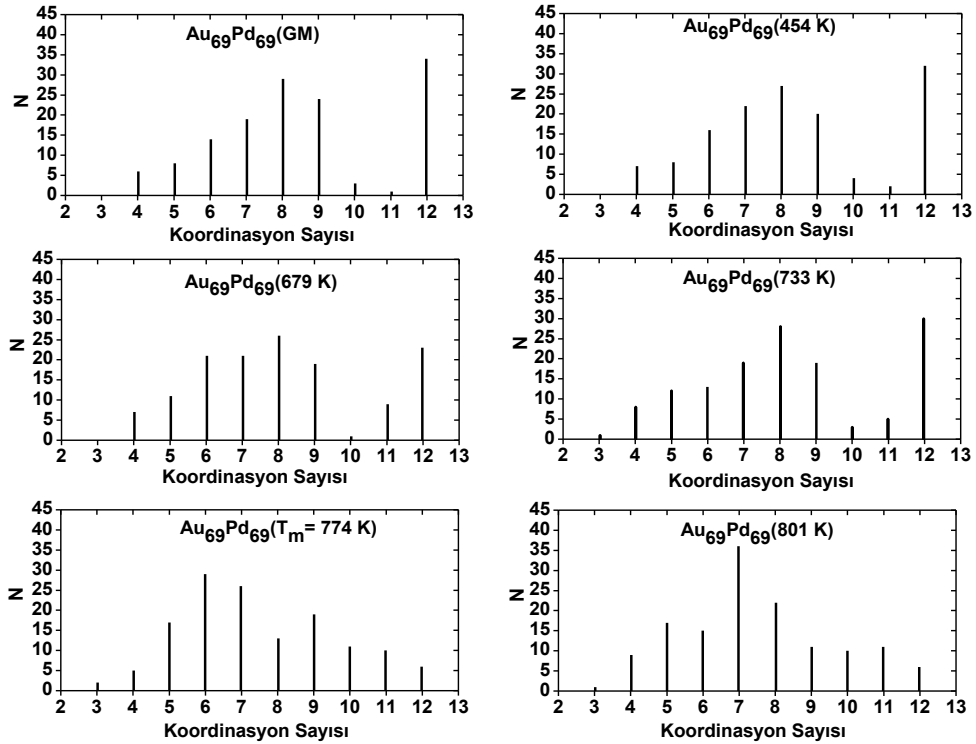
Şekil 4.6 N=96 olan Au₄₈Pd₄₈ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Çizelge 4.4 Au₆₉Pd₆₉ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₆₉ Pd ₆₉	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	454 K	5	44	14	30	26	7
	679 K	4	49	19	30	14	12
	733K	5	43	17	26	23	7
	774 K	-	-	-	-	0	0
	801K	-	-	-	-	0	0

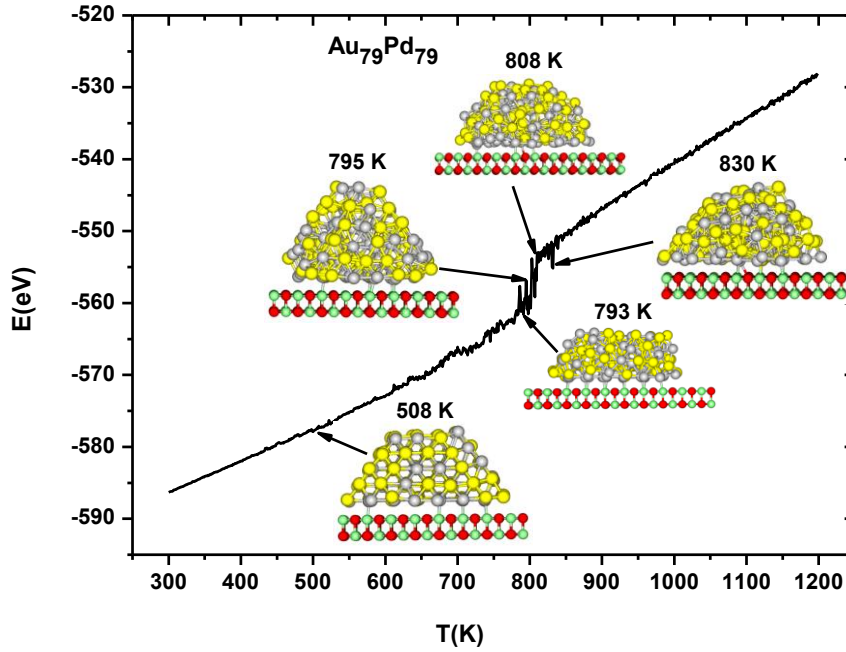


Şekil 4.7 Toplam atom sayısı $N=138$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{69}Pd_{69}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.



Şekil 4.8 $N=138$ olan $Au_{69}Pd_{69}$ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Şekil 4.8 ile verilen grafiklerde $Au_{69}Pd_{69}$ nanoalaşımı GM yapısında koordinasyon sayısı 12 ve 8 olan atomlar sayıca fazladır. 454 K sıcaklığında yine koordinasyon sayısı 12 ve 8 olan atom sayısı diğerlerine göre fazla olsa GM yapısına göre daha düşük değerdedirler. 679 K sıcaklığında 12 koordinasyon sayılı atom sayısının azalması sonucu koordinasyon sayısı 8 olan atom sayısı daha fazla olmuştur. 733 K sıcaklığında tekrardan 12 koordinasyon sayılı atomların sayısı artmıştır. 774 K erime sıcaklığında koordinasyon sayısı 6 olan atom sayısı, 801 K sıcaklığında ise koordinasyon sayısı 7 olan atom sayısında önemli bir artış olmuştur.



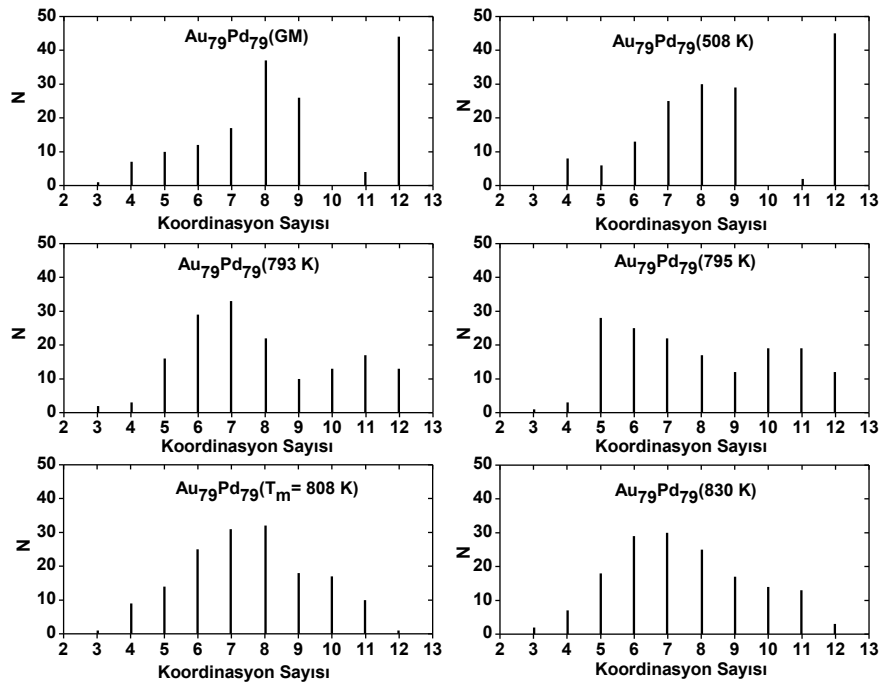
Şekil 4.9 Toplam atom sayısı $N=158$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{79}Pd_{79}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

1:1 oranına sahip nanoalaşımlardan $Au_{79}Pd_{79}$ kompozisyonuna ait kalorik eğri grafiği Şekil 4.9 ile ve $Au_{97}Pd_{97}$ kompozisyonuna ait kalorik eğri grafiği Şekil 4.10 ile gösterilmektedir. Kalorik eğri grafiklerinde ele alınan sıcaklıklarda $Au_{79}Pd_{79}$ ve $Au_{97}Pd_{97}$ kompozisyonları için katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı, arayüzeydeki atomların türü ve sayısı ile birlikte kompozisyondaki kristal yapılar (FCC, HCP) ve bu yapıların sayılarını sırayla Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.6 vermektedir. Şekil 4.9 grafiğindeki 508 K sıcaklığında 5 katmanlı $Au_{79}Pd_{79}$ nanoalaşım yapı, 793 K sıcaklığında düzensiz yapıya sahip olup kristal yapı sayısı azalma göstermiştir. 795 K sıcaklığında FCC ve HCP kristal yapılar daha da azalmıştır ve 2 tane de BCC yapı oluşmuştur. Kristal yapıdaki değişimlerin sonucu katmanlar belirginliğini kaybetse de yapı yüksekliğinde artış gözlenmiştir. $Au_{79}Pd_{79}$ kompozisyonu için erime sıcaklığı olan 808

K ve sonrasında ele alınan 830 K sıcaklıklarında FCC ve HCP düzgün kristal yapılar yok olmuştur ve artan düzensizliğin bir sonucu olarak katman sayıları belirlenemez hale gelmiştir.

Çizelge 4.5 Au₇₉Pd₇₉ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

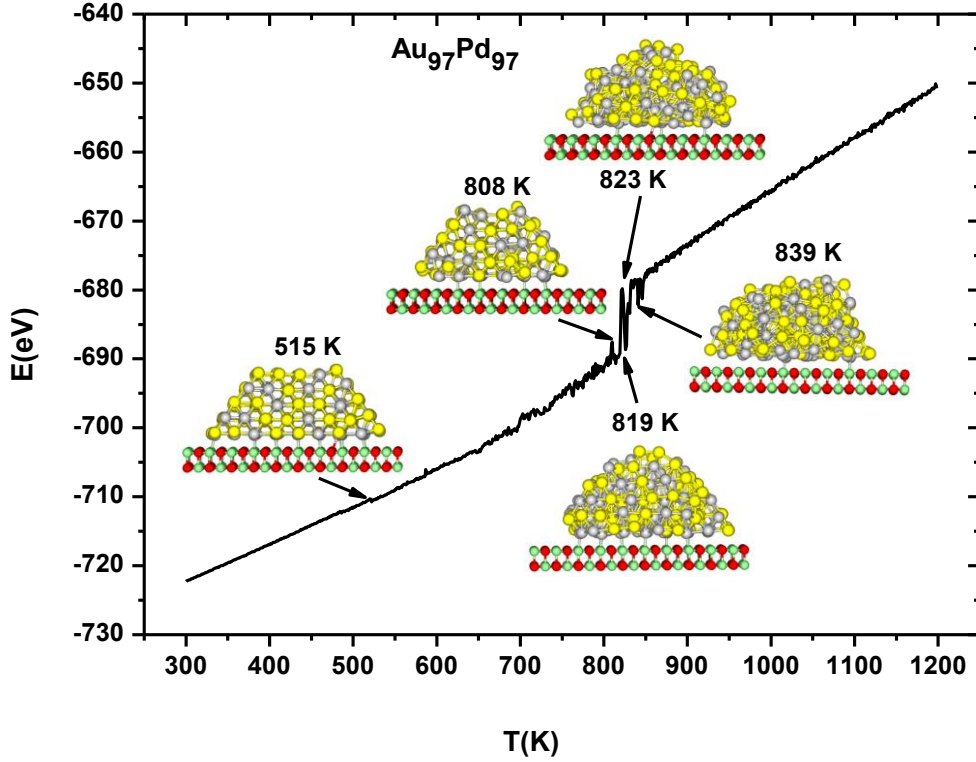
Au ₇₉ Pd ₇₉	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	508 K	5	45	16	29	36	10
	793 K	-	45	12	33	11	1
	795 K	-	41	14	27	8	2
	808 K	-	-	-	-	0	0
	830 K	-	-	-	-	0	0



Şekil 4.10 N=158 olan Au₇₉Pd₇₉ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Au₇₉Pd₇₉ kompozisyonu için elde edilen Şekil 4.10 grafiklerinden GM yapıda atomlar en çok 12 koordinasyon sayısına sahiptir. GM yapıda ayrıca 8 ve 9 koordinasyon sayılı atomlar da dikkat çekmektedir. 508 K sıcaklığında 12 koordinasyon sayısı ile diğer koordinasyon sayıları

arasındaki büyük fark devam ederken, GM yapıda 8 koordinasyon sayılı atomlar azalarak 7 ve 9 koordinasyon sayılı atomlarla yaklaşık değerde olmuştur. 793 K sıcaklığında 12 koordinasyon sayısı önemli bir azalma ve 6 koordinasyon sayısı önemli artış gösterirken, 7 koordinasyon sayılı atomlar çoğunlukta olmuştur. 795 K sıcaklığında 5 koordinasyon sayılı atomlar daha fazla olmuştur. 808 K erime sıcaklığında 8 koordinasyon sayısı ve bu sayıya yakın değerlerde olan 6 ve 7 koordinasyon sayılı atomlar, 830 K sıcaklığında da oluşmuştur.

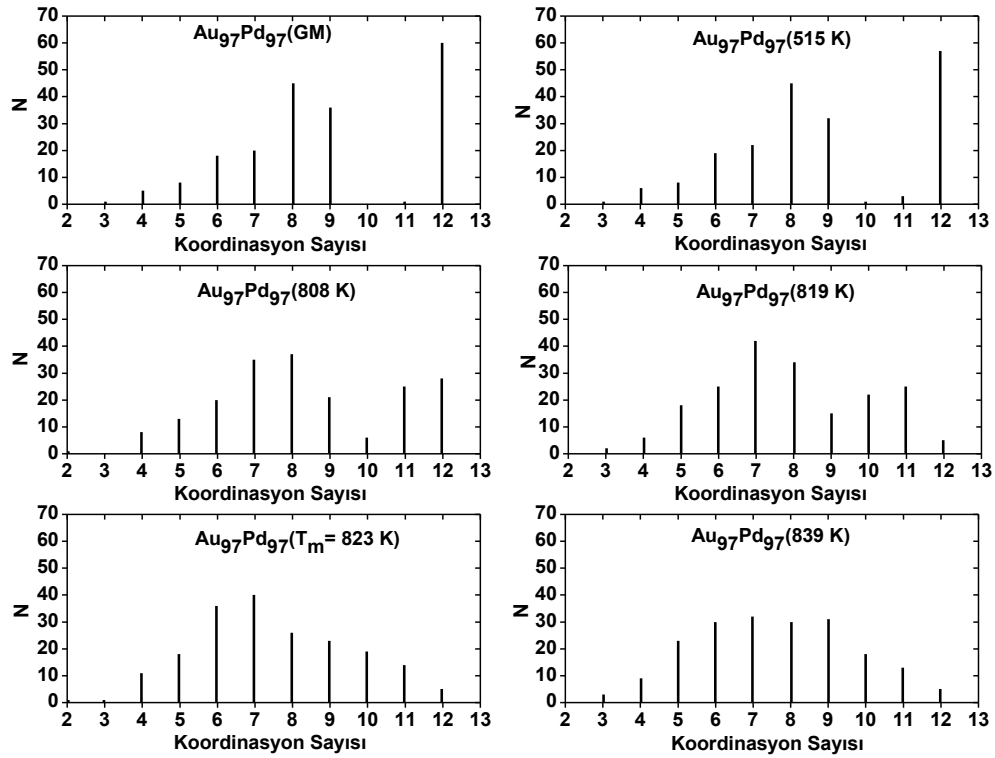


Şekil 4.11 Toplam atom sayısı $N=194$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{97}Pd_{97}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.

$Au_{97}Pd_{97}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği Şekil 4.11 ile verilmiştir. $Au_{97}Pd_{97}$ nanoalaşımı 515 K sıcaklığında daha düzgün bir yapıya sahip iken, 808 K sıcaklığında HCP yapının artması ve FCC yapının azalması ile birlikte daha düzensiz bir yapıya sahiptir. 819 K sıcaklığında $Au_{79}Pd_{79}$ nanoalaşımında gözlenen durum gibi, erime sıcaklığı öncesinde düzensiz yapıya geçiş gerçekleşmiştir. Ayrıca bu sıcaklıkta azalan kristal yapıların yanı sıra 3 tane BCC yapı da gözlenmiştir. 823 K sıcaklığı ve 839 K sıcaklıklarında kristal yapıların tamamen yok olmasıyla nanoalaşım amorf hale gelmiştir.

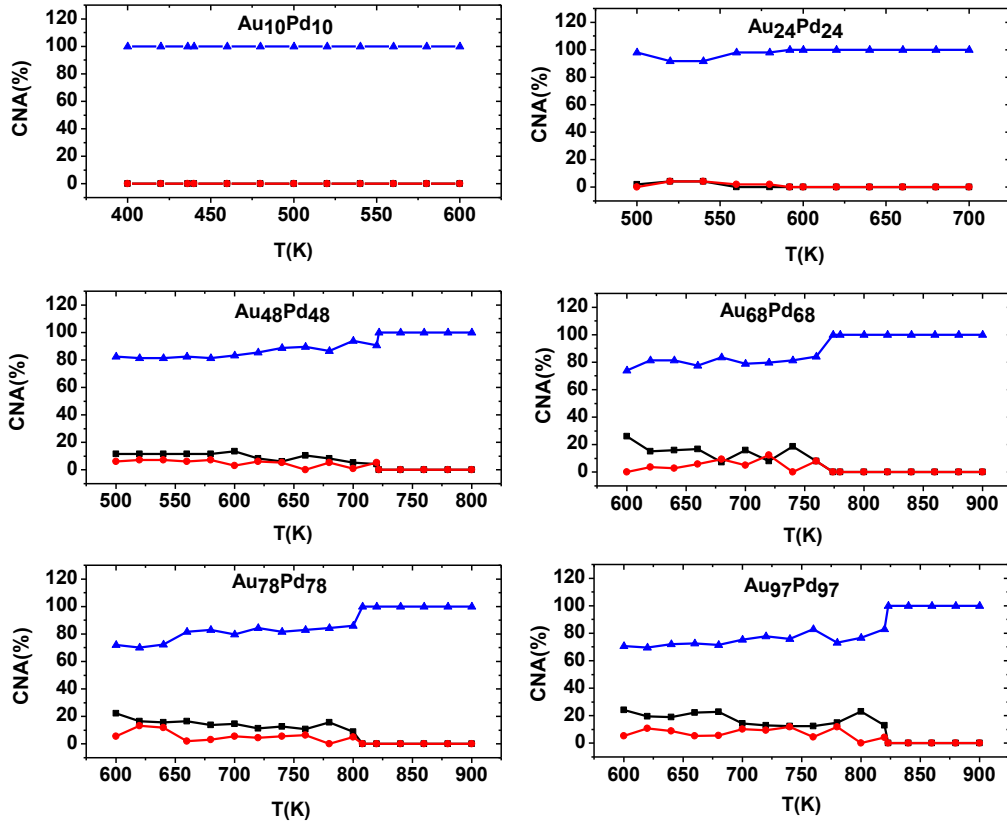
Çizelge 4.6 Au₉₇Pd₉₇ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₉₇ Pd ₉₇	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	515 K	5	56	18	38	49	11
	808 K	5	60	23	37	20	20
	819 K	-	55	20	35	5	6
	823 K	-	-	-	-	0	0
	839 K	-	-	-	-	0	0



Şekil 4.12 N=194 olan Au₉₇Pd₉₇ (1:1) nanoalaşımının GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

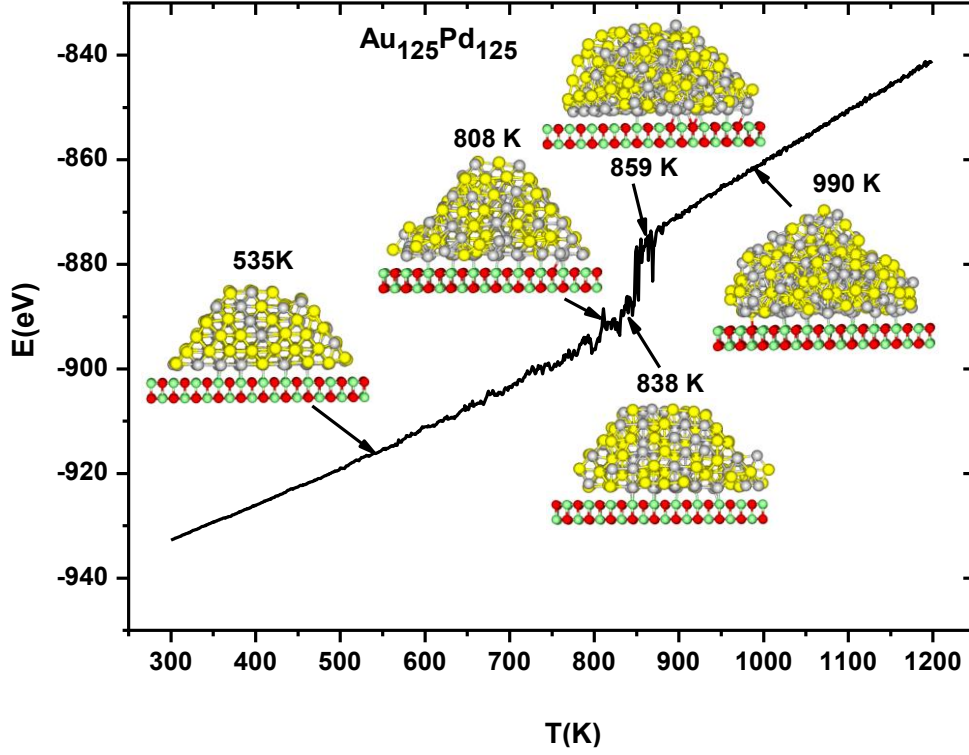
Şekil 4.12’de Au₉₇Pd₉₇ GM yapısı ve 515 K sıcaklıklarında 12 ve 8 koordinasyon sayılarına sahip atomlar, 808 K sıcaklığında 7 ve 8 koordinasyon sayılı atomlar, 819 K sıcaklığı ve erime sıcaklığında 6 ve 7 koordinasyon sayılı atomlar çoğunluktadır. Erime sonrası ele alınan 839 K sıcaklığında ise koordinasyon sayısı dağılımı, 7 koordinasyon civarında yakın değerli birçok sayıdan oluşmuştur.



Şekil 4.13 1:1 oranına sahip $Au_{10}Pd_{10}$, $Au_{24}Pd_{24}$, $Au_{48}Pd_{48}$, $Au_{69}Pd_{69}$, $Au_{79}Pd_{79}$ ve $Au_{97}Pd_{97}$ nanoalaşımalarının erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişimi. Siyah renk FCC yapı oranını, kırmızı renk HCP yapı oranını ve mavi renk ise bilinmeyen yapıların oranlarını ifade etmektedir.

Şekil 4.13 ile verilen CNA(%) –T(K) grafikleri incelendiğinde atom sayısı az olan 2 katmanlı dizilim gösteren nanoalaşımalar erime aralığı boyunca hiçbir düzgün kristal yapıya sahip olmaz iken atom sayısı arttıkça genel olarak FCC yapı oranları HCP yapı oranlarından daha fazla olmuştur. Her bir nanoalaşım için erime sıcaklıklarında FCC oranları ve HCP oranlarının birbiriyle aynı olduğu ve bu sıcaklıklarda yapı tamamen bozulduğu için oranların her ikisinin de değer olarak sıfır olduğu gözlenmiştir. Erime sıcaklığı sonrasında ise düzensizliğin daha da artması ile birlikte FCC ve HCP yüzdesi sıfır olarak devam etmiştir.

Atom sayıları 50 olarak artırılarak ele alınan N=250-700 arasında olan nanoalaşımaların her birine ait erime davranışları sıcaklığın fonksiyonu olan kalorik eğri grafikleri oluşturularak incelenmiştir.



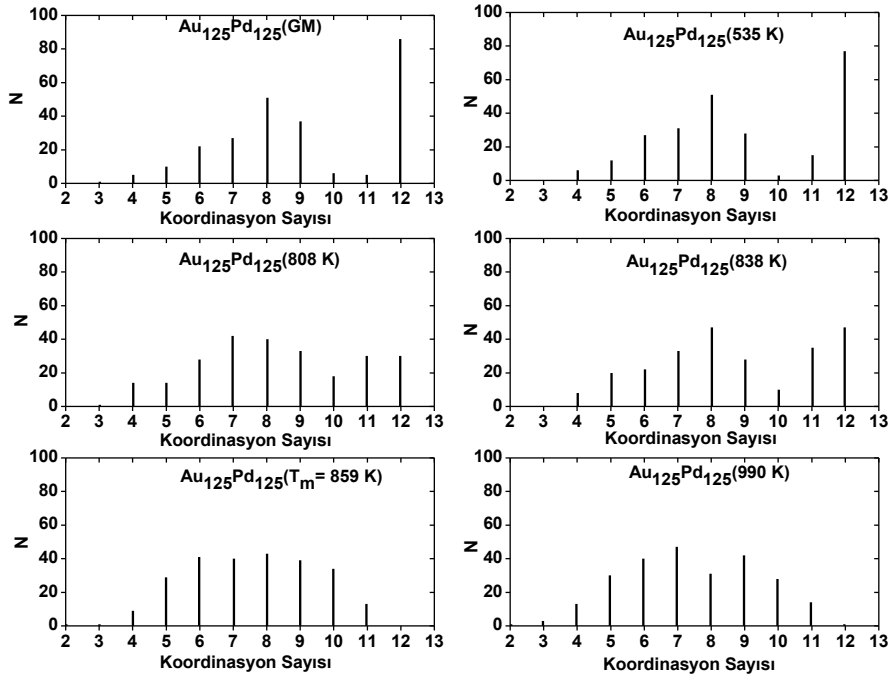
Şekil 4.14 Toplam atom sayısı $N=250$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{125}Pd_{125}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.7 $Au_{125}Pd_{125}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
$Au_{125}Pd_{125}$	535 K	6	62	19	43	73	10
	808 K	-	66	18	48	58	0
	838 K	-	58	20	38	67	13
	859 K	-	-	-	-	0	0
	990 K	-	-	-	-	0	0

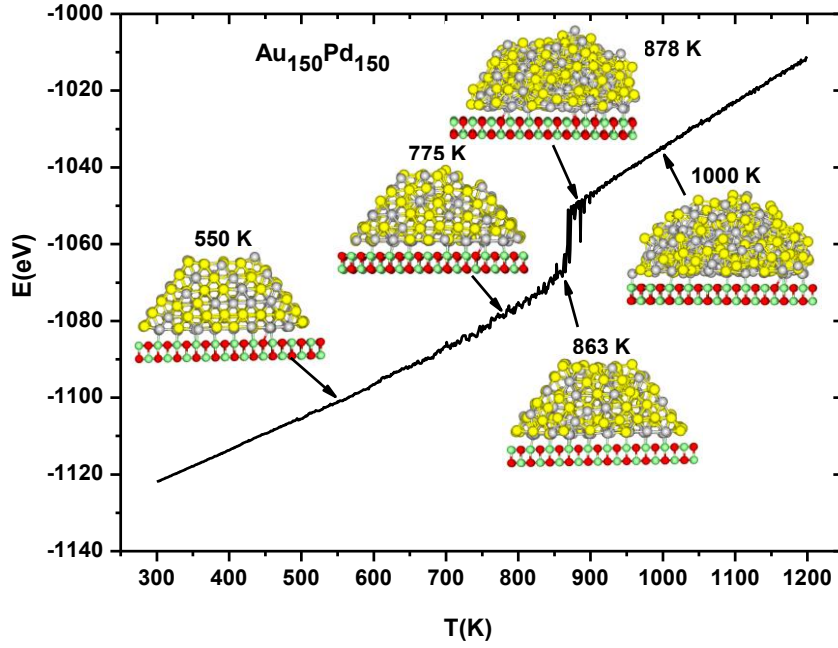
$Au_{125}Pd_{125}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları hakkında bilgi veren Çizelge 4.7 incelendiğinde 535 K sıcaklığında katman sayısı 6 olan yapı sıcaklık arttıkça katmansal olarak belirlenemez hale gelmiştir. 535 K sıcaklığında FCC ve HCP yapılara ek olarak bir tane de BCC yapı bulunmaktadır. 808 K sıcaklığında HCP yapılar tamamen yok olmuştur, yani yapı sadece FCC yapılardan oluşmuştur. Ara yüzeydeki oksit yüzeyle bağ yapan atom sayısı bakımından ise 535 K ve 838 K

sıcaklıklarına göre daha fazladır. Erime işleminin neden olduğu düzensizlik $Au_{125}Pd_{125}$ nanoalaşım için de erime sıcaklığı ve sonrasında net olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.15 $N=250$ olan $Au_{125}Pd_{125}$ (1:1) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

$Au_{125}Pd_{125}$ nanoalaşımı için elde edilen Şekil 4.15 ile verilen grafiklerden GM yapısında ve 535 K sıcaklığında koordinasyon sayısı 12 olan atomların yanı sıra 8 koordinasyon sayılı atomlar da sayıca fazladır. 808 K sıcaklığında 7 ve 8, 838 K sıcaklığında ise 8 ve 12 koordinasyon sayılarına sahip olan atomlar fazla olsalar bile, sıcaklığın artması 4 ile 12 arasındaki diğer koordinasyon sayılarının da oluşmasına sebep olmuştur. 859 K ve 990 K sıcaklıklarında 12 koordinasyon sayılı atomlar bulunmazken aralarında belirgin farklar olmayan birçok koordinasyon sayısı oluşmuştur.

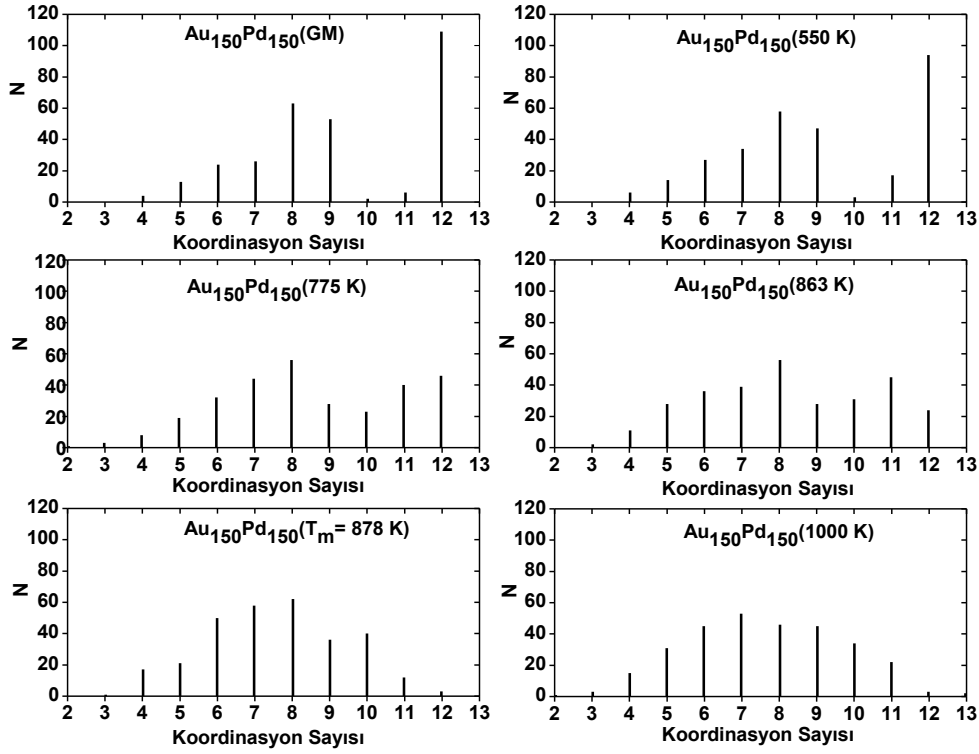


Şekil 4.16 Toplam atom sayısı $N=300$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{150}Pd_{150}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.8 $Au_{150}Pd_{150}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
				$Au_{150}Pd_{150}$	550 K	6	58
	775 K	6	76	18	58	58	13
	863 K	6	78	23	55	49	12
	878 K	-	-	-	-	0	0
	1000 K	-	-	-	-	0	0

Çizelge 4.8 ile verilen bilgilere göre $N=300$ olan $Au_{150}Pd_{150}$ kompozisyonu erime sıcaklığına kadar katman sayısı sabit kalmıştır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte ara yüzeyde oksit yüzeyle bağ yapan atom sayısı artış gösterirken FCC ve HCP yapılarda azalış meydana gelmiştir. $N=250$ ve sonrasında nanoalaşım için genel olarak erime öncesi sıcaklıklarda az sayıda da olsa BCC yapılar söz konusu olmuştur. $Au_{150}Pd_{150}$ kompozisyonunda ise 863 K sıcaklığında bir tane BCC yapı vardır.



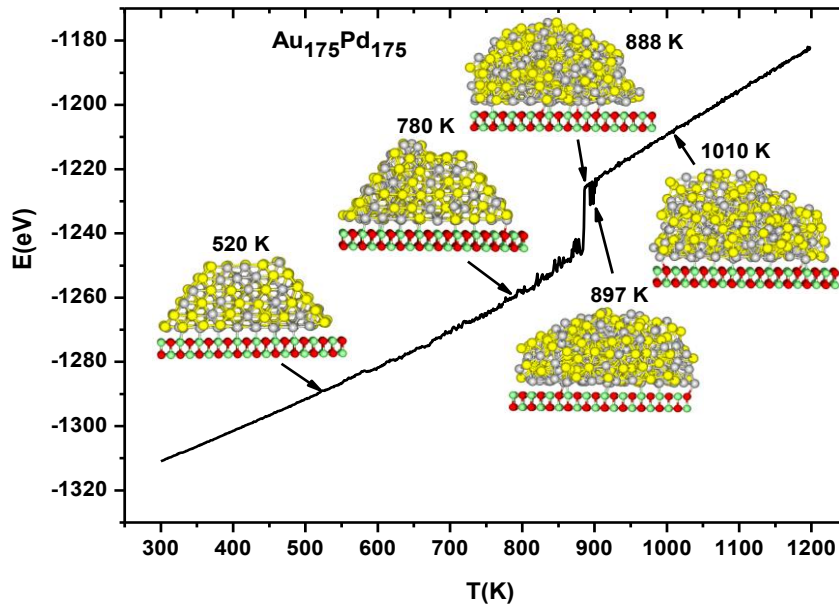
Şekil 4.17 $N=300$ olan $Au_{150}Pd_{150}$ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Şekil 4.17’deki grafiklerden $Au_{150}Pd_{150}$ nanoalaşımı için GM ve 550 K sıcaklığı koordinasyon sayı analizi benzerlik göstermiştir. 775 K ve 863 K sıcaklıklarında koordinasyon sayısı 8 olan atomlar daha fazladır. 878 K erime sıcaklığında 8 koordinasyon sayılı ile 6 ve 7 koordinasyon sayılı atomlar yakın değerdedir. 1000 K sıcaklığında koordinasyon dağılımı 7 sayılı civarında oluşmuştur.

Şekil 4.18 ve Çizelge 4.9 incelendiğinde $Au_{175}Pd_{175}$ nanoalaşımın 520 K sıcaklığında sahip olduğu FCC yapısı 780 K sıcaklığında azalma, HCP yapısı ise artış göstermiştir. Bu sıcaklıkta FCC ve HCP yapılar ile birlikte ayrıca bir tane de BCC yapısı meydana gelmiştir. 780 K sıcaklığı ara yüzeydeki atom sayısı bakımından 520 K sıcaklığına göre daha az, katman sayısı bakımından ise daha fazladır. 888 K erime sıcaklığı ve sonrasında ise oluşan amorf yapısı, katman sayısı ve katmanlardaki atomların sayısı ve türünün net olarak belirlenememesine sebep olmuştur.

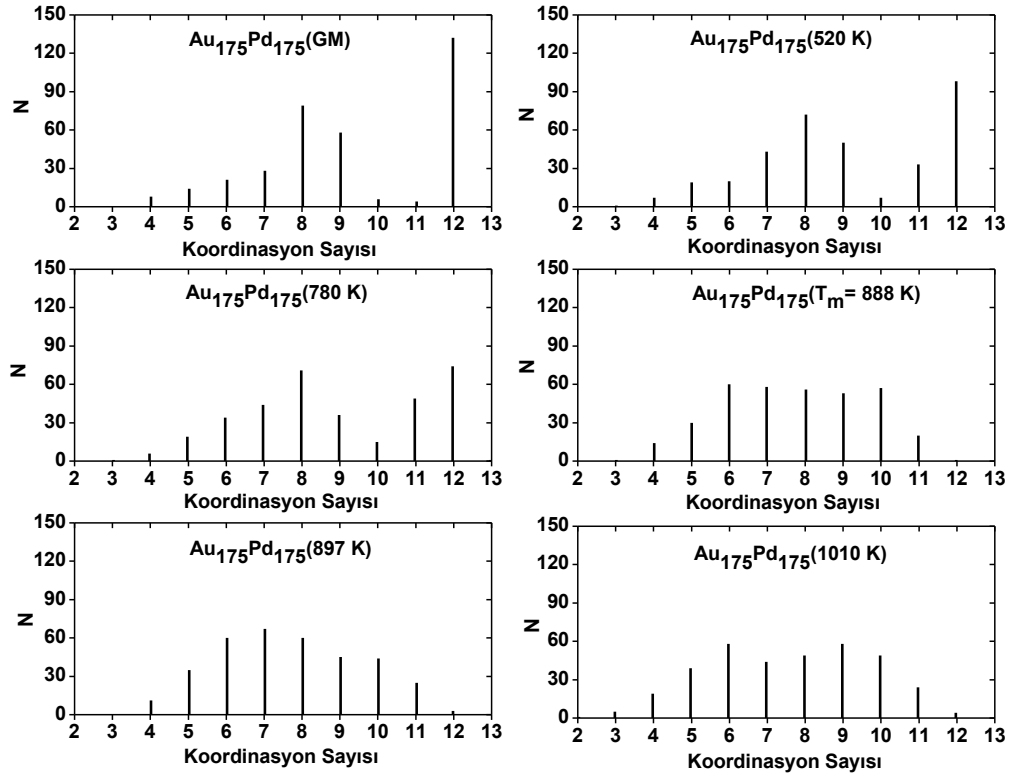
Çizelge 4.9 Au₁₇₅Pd₁₇₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₁₇₅ Pd ₁₇₅	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	520 K	6	89	35	54	106	21
	780 K	7	82	30	52	78	28
	888 K	-	-	-	-	0	0
	897 K	-	-	-	-	0	0
	1010 K	-	-	-	-	0	0



Şekil 4.18 Toplam atom sayısı N=350 olan 1:1 oranına sahip Au₁₇₅Pd₁₇₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

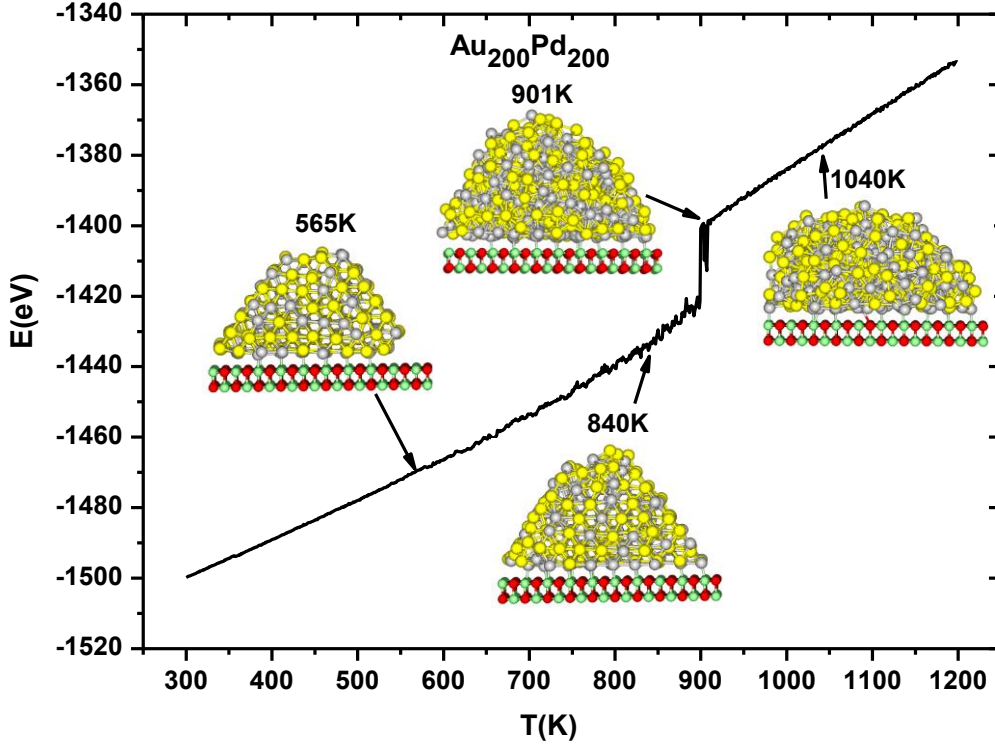
Au₁₇₅Pd₁₇₅ nanoalaşımına ait Şekil 4.19 ile verilen koordinasyon analizi grafikleri incelendiğinde GM, 520 K ve 780 K sıcaklıklarında 12 koordinasyon sayısı başta olmak üzere 8 koordinasyon sayılı atomlar da sayıca fazladır. Sıcaklık arttıkça 12 koordinasyon sayılı atomlar azalma göstermiştir. Erime sıcaklığında 6, 7, 8, 9 ve 10 koordinasyon sayıları hemen hemen aynı sayıda atomlarda bulunmuştur. 897 K sıcaklığında 7 koordinasyon sayılı atomlar artış göstermiştir. 1010 K sıcaklığında ise 6 ve 9 koordinasyon sayılarıyla birlikte yakın değerli birçok koordinasyon sayısı vardır.



Şekil 4.19 N=350 olan Au₁₇₅Pd₁₇₅ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Çizelge 4.10 Au₂₀₀Pd₂₀₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₂₀₀ Pd ₂₀₀	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	565 K	7	91	35	56	77	81
840 K	8	82	25	57	102	6	
901 K	-	-	-	-	-	0	0
1040 K	-	-	-	-	-	0	0

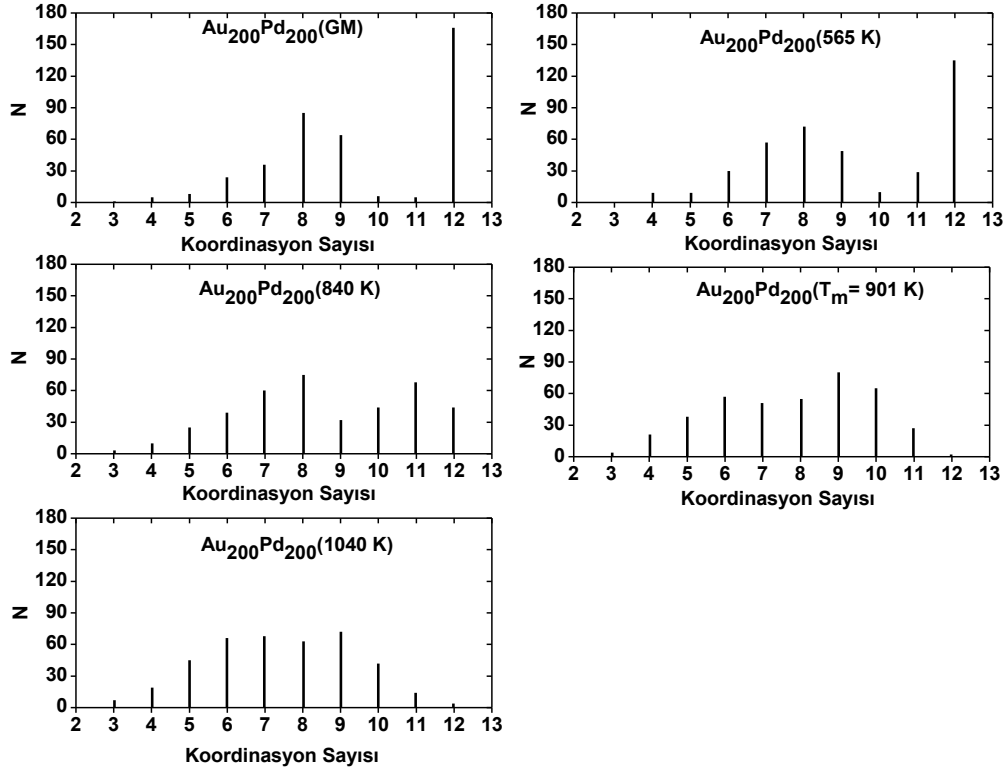


Şekil 4.20 Toplam atom sayısı $N=400$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{200}Pd_{200}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

$Au_{200}Pd_{200}$ nanoalaşımı için Şekil 4.20 ile verilen kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardan erime öncesinde sıcaklığın artması ile birlikte FCC yapının artması katman sayısı daha fazla olan daha düzenli bir yapının oluşmasına sebep olmuştur. 840 K sıcaklığında ayrıca bir tane de BCC yapı oluşmuştur. $Au_{200}Pd_{200}$ nanoalaşımı için erime sıcaklığı olan 901 K ve sonrasında beklenildiği üzere hiçbir düzgün kristal yapıya rastlanmamıştır.

Şekil 4.21'deki koordinasyon analizi grafikleri incelendiğinde $Au_{200}Pd_{200}$ nanoalaşımı için GM ve 565 K sıcaklığında 12 koordinasyon sayılı atomlar çoğunlukta olmuştur. 840 K sıcaklığında 8 koordinasyon sayılı atomlar çoğunluktaadır. Erime sıcaklığı ile atomlar en çok 9 koordinasyon sayılı olma eğilimi göstermiştir. 1040 K sıcaklığında 9 koordinasyon sayısına yakın değerde olan koordinasyon sayıları meydana gelmiştir.

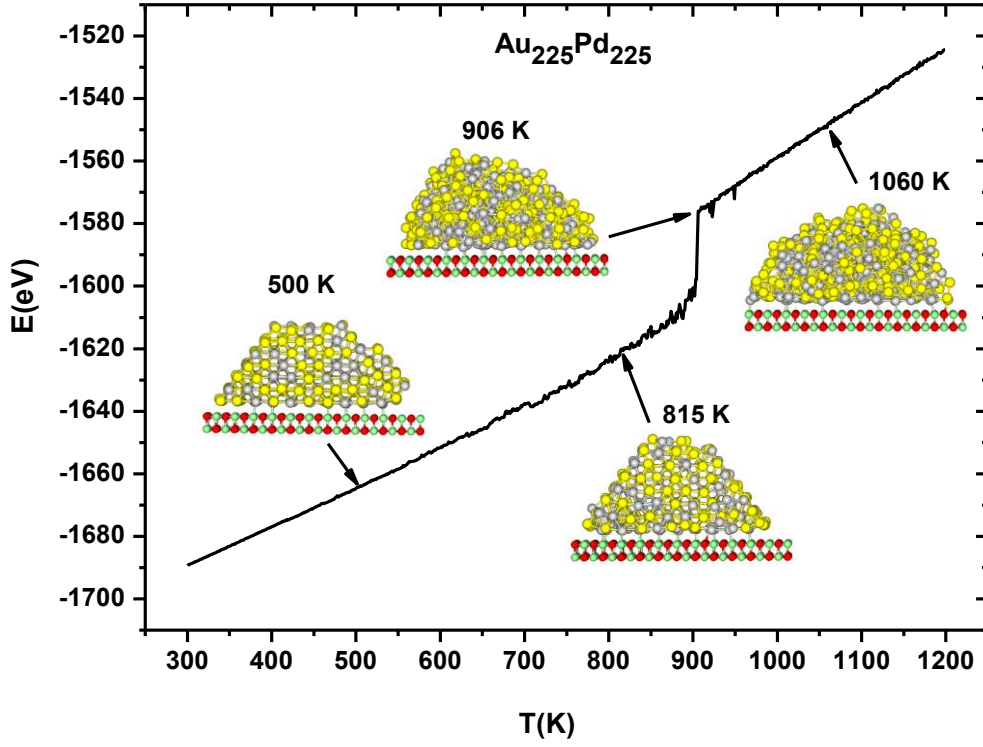
Çizelge 4.11 $Au_{225}Pd_{225}$ nanoalaşıma ait bilgiler içermektedir. 500 K sıcaklığında daha düzenli olan yapı, 815 K sıcaklığında katman sayısı ve ara yüzeydeki atom sayısı bakımından artış göstermiştir. Azalan kristal yapılar 906 K ve 1060 K sıcaklıklarında tamamen yok olmuştur.



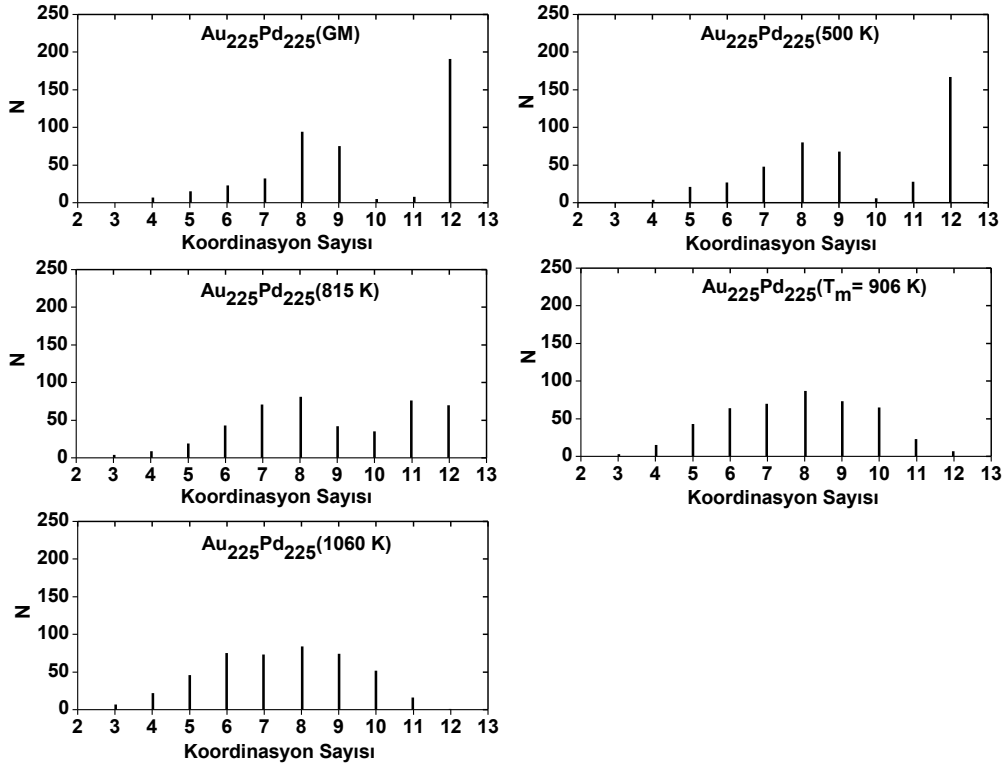
Şekil 4.21 N=400 olan Au₂₀₀Pd₂₀₀ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Çizelge 4.11 Au₂₂₅Pd₂₂₅ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₂₂₅ Pd ₂₂₅	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	500 K	7	99	35	64	155	35
	815 K	8	106	38	68	99	38
	906 K	-	-	-	-	0	0
	1060 K	-	-	-	-	0	0

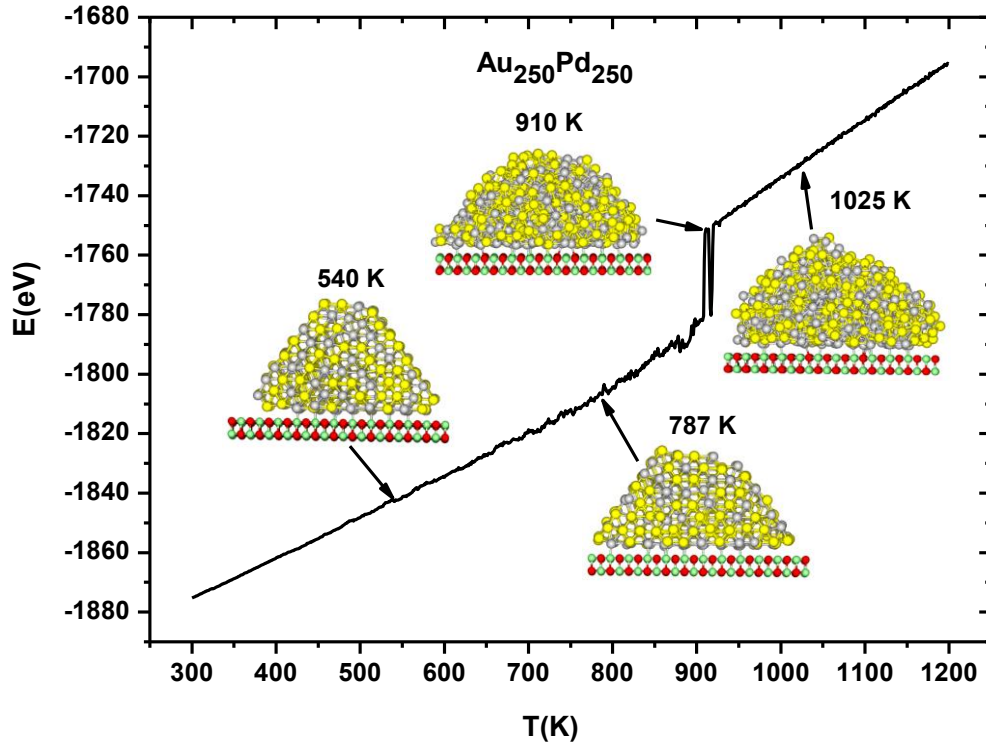


Şekil 4.22 Toplam atom sayısı $N=450$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{225}Pd_{225}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.



Şekil 4.23 $N=450$ olan $Au_{225}Pd_{225}$ (1:1) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

$Au_{225}Pd_{225}$ nanoalaşımına ait Şekil 4.23’de verilen koordinasyon analizi grafiklerinden GM yapısına ait olan grafik 12 ve 8 koordinasyon sayılı atomların çoğunlukta olduğu bir dağılıma sahiptir. 500 K sıcaklığı da dağılım bakımından GM yapı ile benzerlik göstermiştir. 815 K ve sonrasındaki sıcaklıklarda yaklaşık aynı sayılarda olan birden fazla koordinasyon sayılı atomlar oluşmuştur.

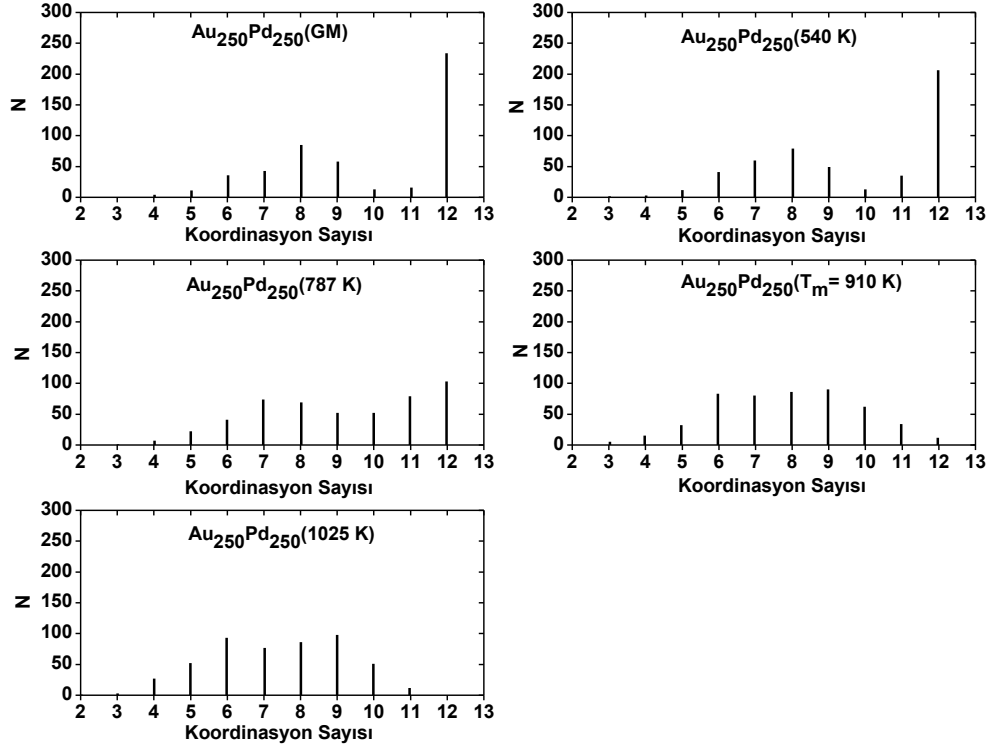


Şekil 4.24 Toplam atom sayısı $N=500$ olan (1:1) oranına sahip $Au_{250}Pd_{250}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.12 $Au_{250}Pd_{250}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

$Au_{250}Pd_{250}$	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	540 K	9	81	28	53	151	78
787 K	8	96	36	60	126	44	
910 K	-	-	-	-	-	0	0
1025 K	-	-	-	-	-	0	0

$Au_{225}Pd_{225}$ ve $Au_{275}Pd_{275}$ kompozisyonlarına göre GM yapısında önemli bir değişim gözlenen $Au_{250}Pd_{250}$ nanoalaşımının erime sürecinde ele alınan sıcaklıklara ait bilgiler Çizelge 4.12 ile verilmektedir. 540 K sıcaklığında 9 katmanlı olan $Au_{250}Pd_{250}$ nanoalaşımı, 787 K sıcaklığında 8 katmanlıdır. 787 K sıcaklığında hem FCC hem de HCP yapılarında azalma meydana gelirken bir tane de BCC yapı oluşmuştur. 787 K sıcaklığında azalan katman sayısı ve kristal yapının yanı sıra ara yüzeydeki atom sayısında artış meydana gelmiştir.

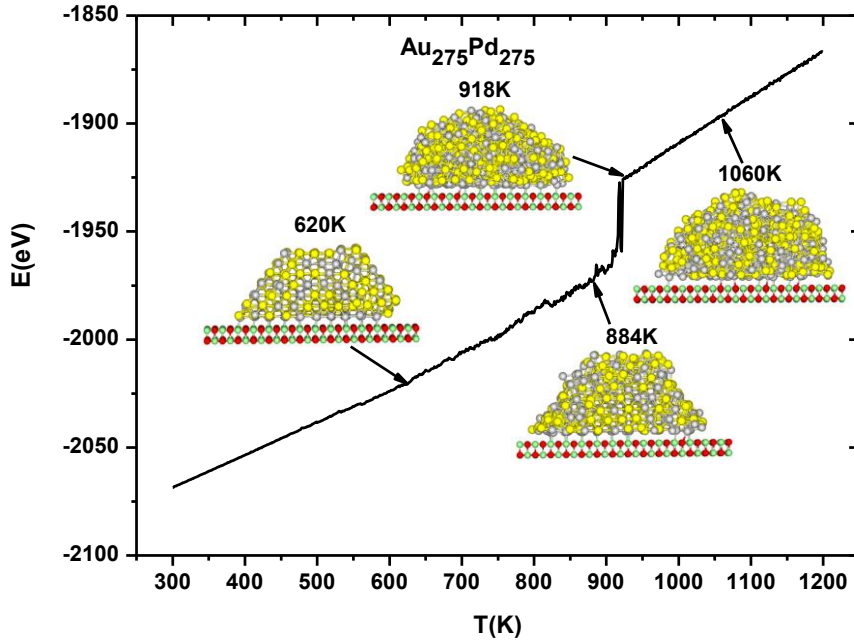


Şekil 4.25 $N=500$ olan $Au_{250}Pd_{250}$ (1:1) nanoalaşımının GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

$Au_{250}Pd_{250}$ nanoalaşımı Şekil 4.25 ile verilen koordinasyon analizi grafiklerine sahiptir. $Au_{250}Pd_{250}$ nanoalaşımı GM yapısı ve 540 K sıcaklıkları çoğunluk olarak koordinasyon sayısı 12 olan atomlardan oluşmaktadır. 787 K sıcaklığında GM ve 540 K sıcaklığına göre daha az olsa da 12 koordinasyon sayılı atomlar yine fazladır. 910 K erime sıcaklığı ve 1025 K sıcaklığında atom sayıları birbirine yakın olan birden fazla koordinasyon sayısı oluşmuştur.

Şekil 4.26 'da $Au_{275}Pd_{275}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardan 620 K sıcaklığında yapı 7 katmanlıdır. 884 K, 918 K ve 1060 K sıcaklıklarında yapısal düzensizlikten dolayı katman sayısı ve katmanlardaki atomların tür ve sayıları belirsizleşmiştir.

884 K sıcaklığında 620 K sıcaklığına göre azalma gösteren kristal yapılar erime sıcaklığı ve sonrasındaki sıcaklıklarda tamamen yok olmuştur.

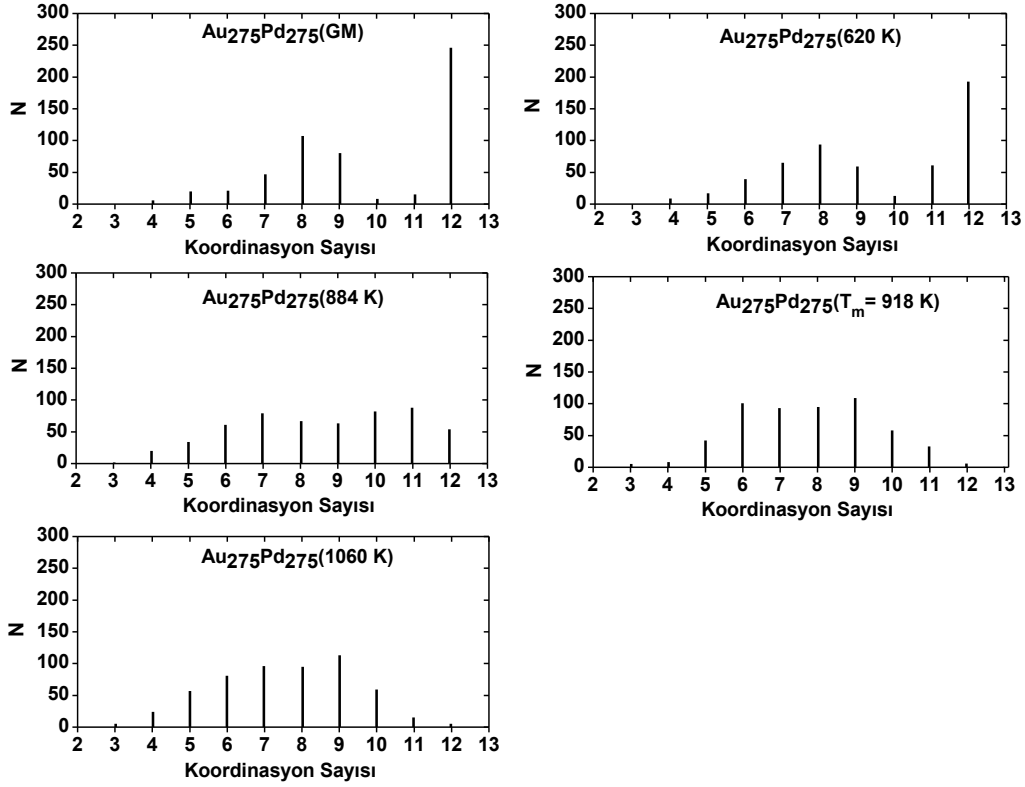


Şekil 4.26 Toplam atom sayısı $N=550$ olan (1:1) oranına sahip $Au_{275}Pd_{275}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

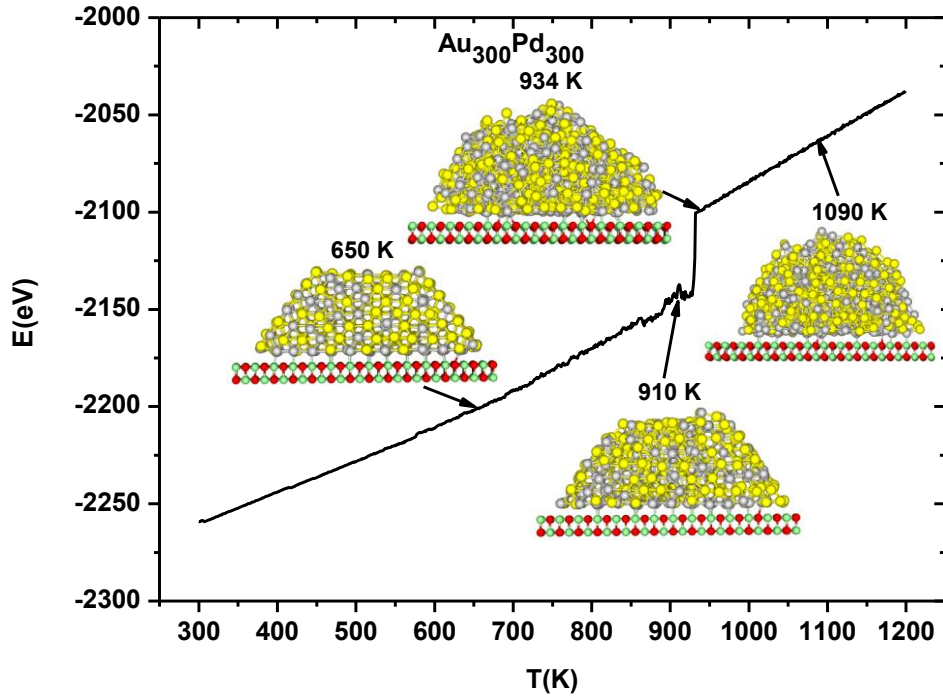
Çizelge 4.13 $Au_{275}Pd_{275}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

$Au_{275}Pd_{275}$	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
				620 K	7	110	37
884 K	-	-	-	-	104	13	
918 K	-	-	-	-	0	0	
1060 K	-	-	-	-	0	0	

Şekil 4.27'deki grafiklerden $Au_{275}Pd_{275}$ GM yapısının sahip olduğu 12 koordinasyon sayısı sıcaklık arttıkça azalarak yok olmuştur. 918 K erime sıcaklığı ve sonrasında ise birbirine yakın değerlerde koordinasyon sayıları meydana gelmiştir.



Şekil 4.27 N=550 olan Au₂₇₅Pd₂₇₅ (1:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

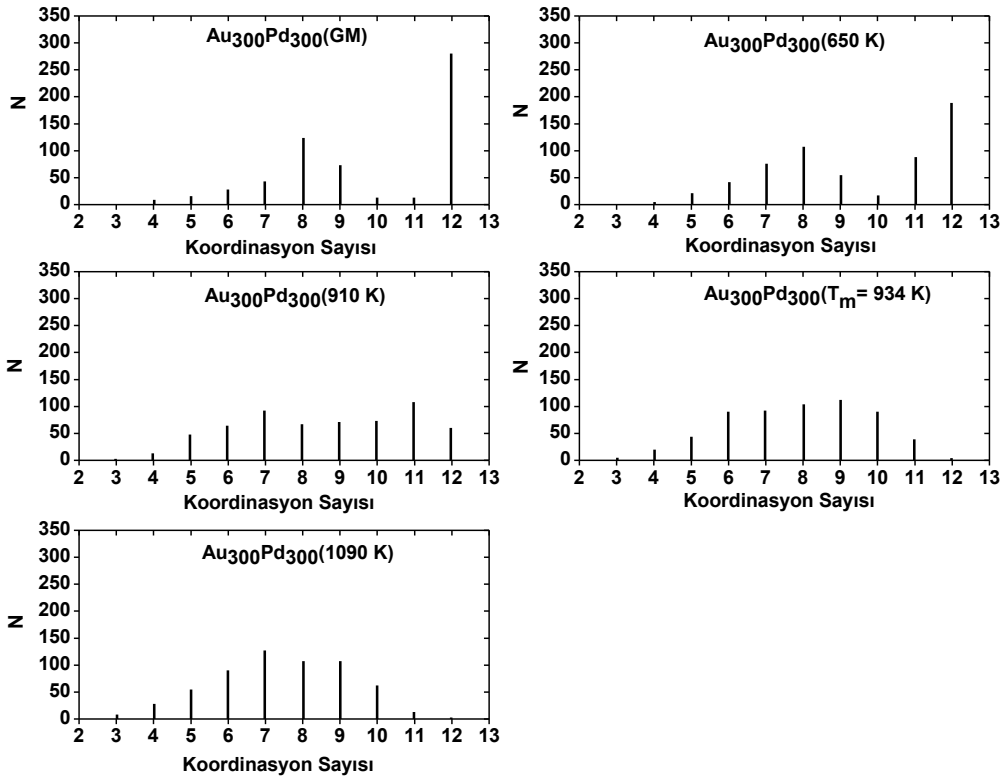


Şekil 4.28 Toplam atom sayısı N=600 olan (1:1) oranına sahip Au₃₀₀Pd₃₀₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.14 Au₃₀₀Pd₃₀₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

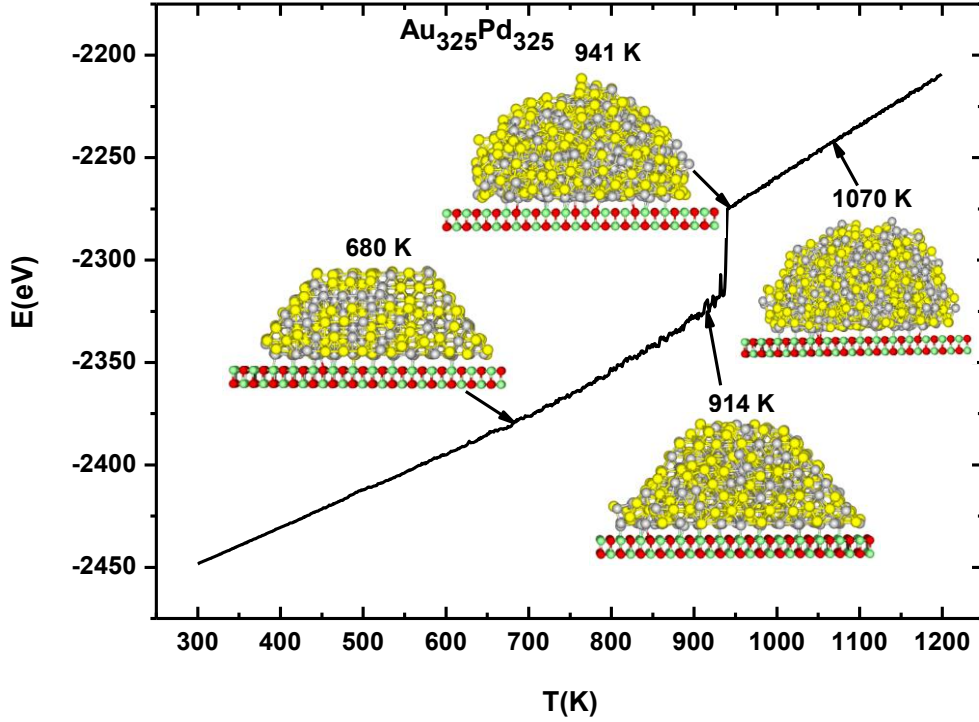
Au ₃₀₀ Pd ₃₀₀	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	650 K	7	116	32	84	223	45
	910 K	8	121	37	84	136	6
	934 K	-	-	-	-	0	0
	1090 K	-	-	-	-	0	0

Çizelge 4.14 ile gösterilen Au₃₀₀Pd₃₀₀ nanoalaşıma ait sıcaklıklardan 650 K sıcaklığında 7 olan katman sayısı 910 K sıcaklığında 8 olmuştur. 650 K sıcaklığına göre 910 K sıcaklığı artan ara yüzey atom sayısına ve azalan FCC ve HCP kristal yapılarına sahiptir. Ayrıca bu sıcaklıkta 3 tane BCC yapısı vardır.



Şekil 4.29 N=600 olan Au₃₀₀Pd₃₀₀ (1:1) nanoalaşımının GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

En kararlı yapısında çoğunlukla 12 koordinasyon sayısına sahip olan Au₃₀₀Pd₃₀₀ nanoalaşımı Şekil 4.29 ile verilen grafiklerde de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla birlikte 12 koordinasyon sayısından küçük olan birbirine yakın değerlerde koordinasyon sayılarına sahip olmuştur.

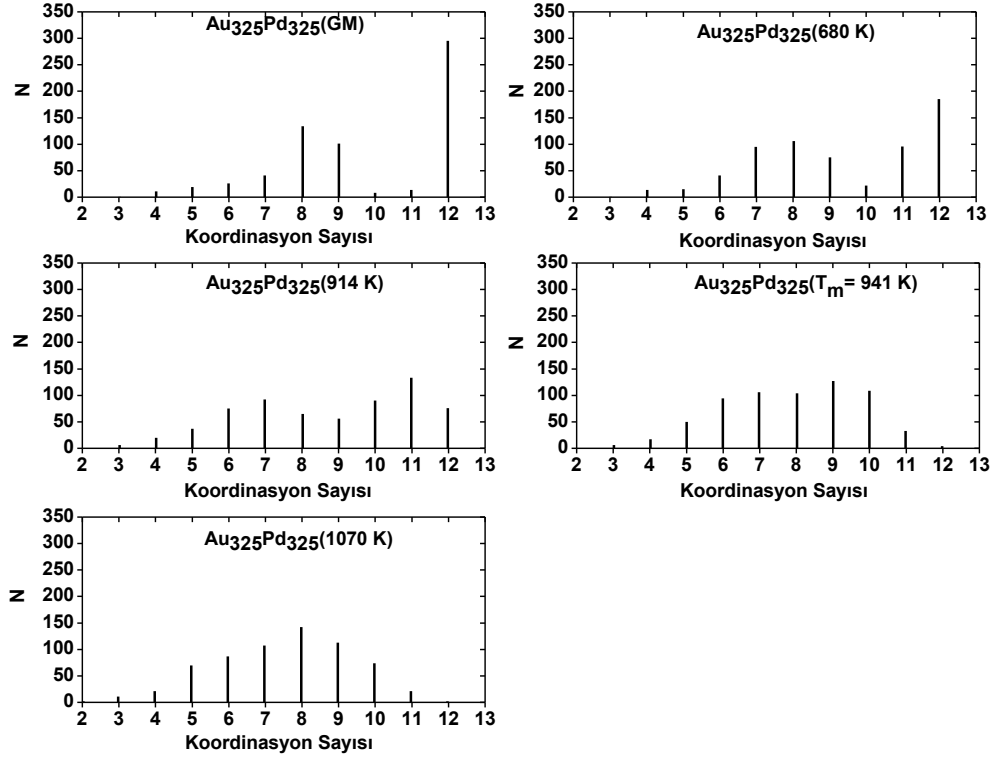


Şekil 4.30 Toplam atom sayısı N=650 olan 1:1 oranına sahip Au₃₂₅Pd₃₂₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.15 Au₃₂₅Pd₃₂₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₃₂₅ Pd ₃₂₅	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	680 K	7	126	44	87	256	18
	914 K	8	121	42	79	141	6
	941 K	-	-	-	-	0	0
	1070 K	-	-	-	-	0	0

Şekil 4.30 ve Çizelge 15 incelendiğinde, Au₃₂₅Pd₃₂₅ nanoalaşımı için sıcaklık arttıkça erime sıcaklığı ve sonrasında düzenli yapı yok olmuştur. Şekil 4.31'deki koordinasyon sayısı dağılımı grafiklerinden Au₃₂₅Pd₃₂₅ nanoalaşımı GM yapısında çoğunlukta olan 12 koordinasyon sayılı atomlar sıcaklık arttıkça azalmıştır.

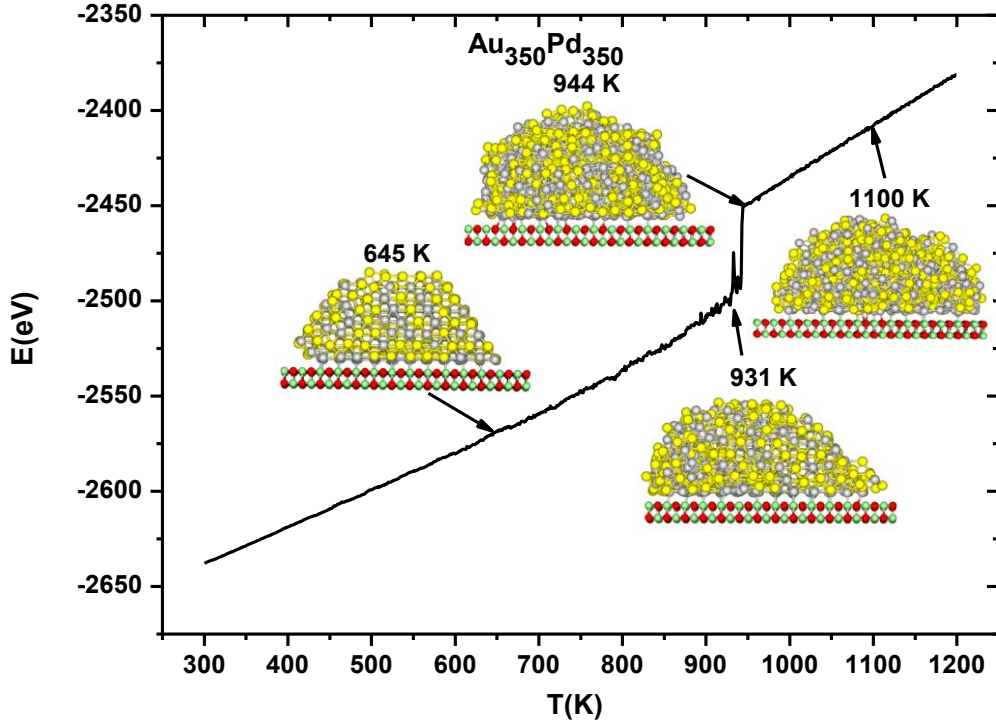


Şekil 4.31 N=650 olan Au₃₂₅Pd₃₂₅ (1:1) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

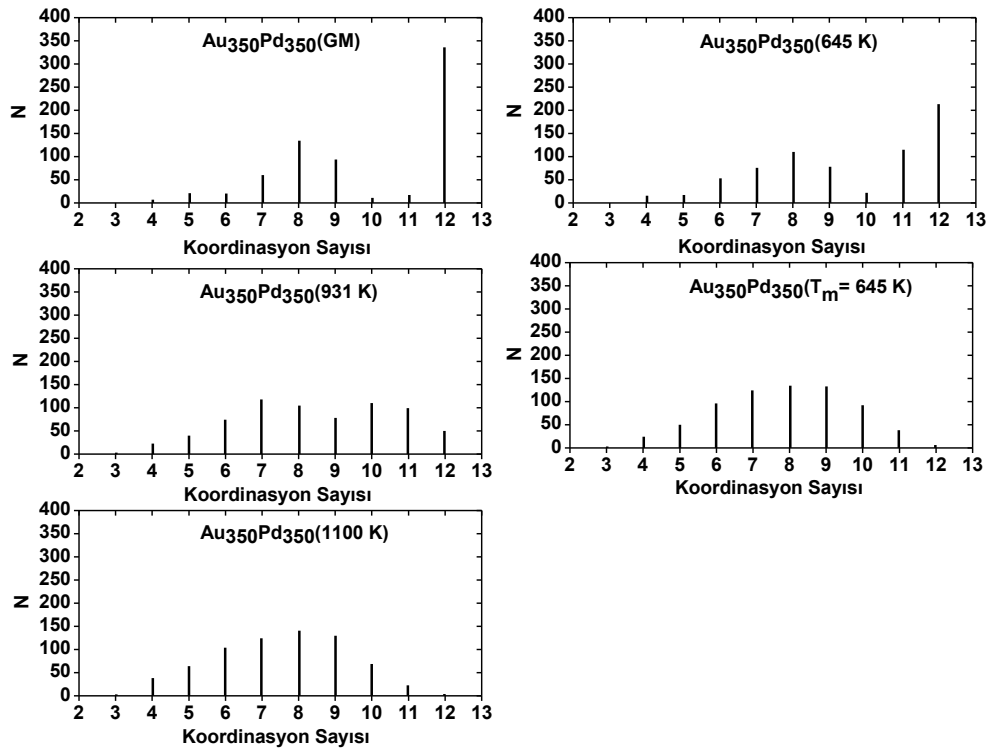
Çizelge 4.16 Au₃₅₀Pd₃₅₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₃₅₀ Pd ₃₅₀	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	645 K	8	141	45	96	251	61
	931 K	-	-	-	-	91	8
	944 K	-	-	-	-	0	0
	1100 K	-	-	-	-	0	0

Şekil 4.32’de verilen sıcaklıklara ait yapılar ve Çizelge 16’daki bilgiler 645 K sıcaklığı sonrasında Au₃₅₀Pd₃₅₀ nanoalaşımına ait yapılarıdaki düzensizliğin arttığını göstermektedir.

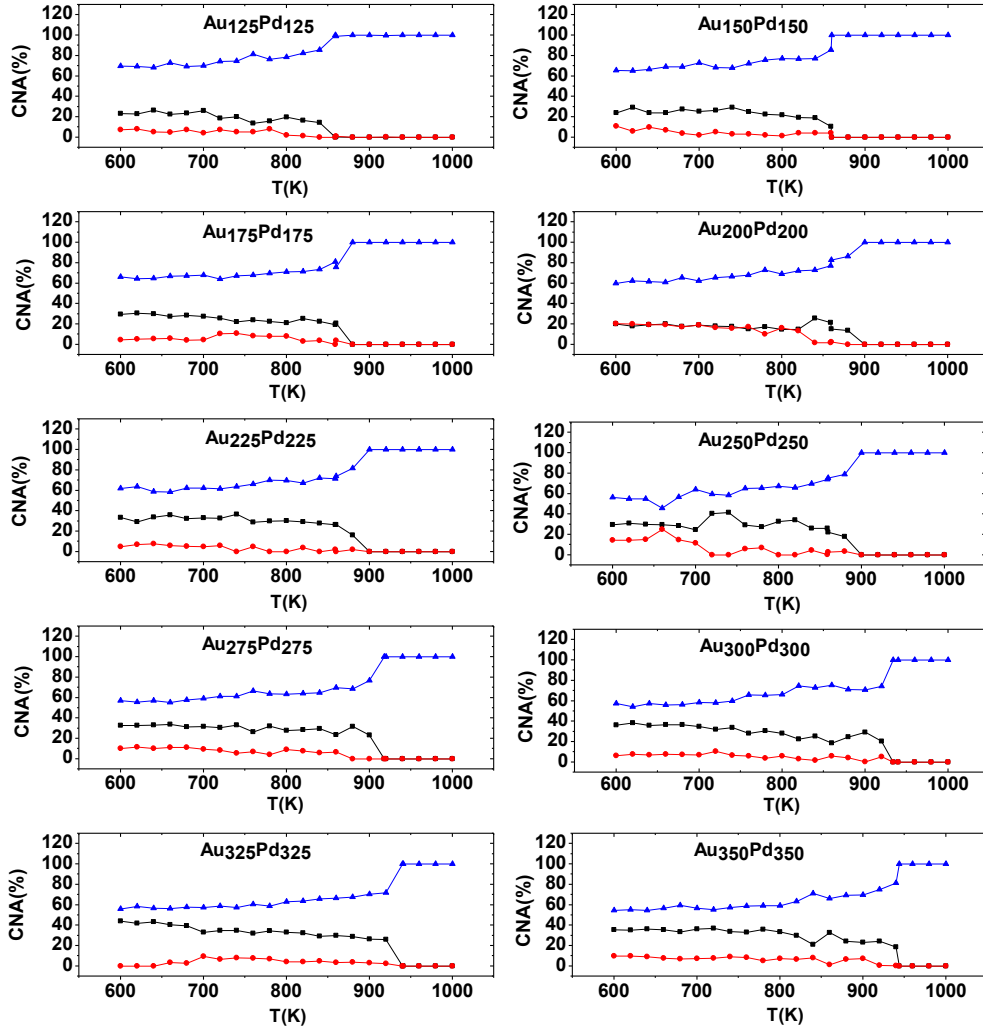


Şekil 4.32 Toplam atom sayısı $N=700$ olan 1:1 oranına sahip $Au_{350}Pd_{350}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.



Şekil 4.33 $N=700$ olan $Au_{350}Pd_{350}$ (1:1) nanoalaşımının GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

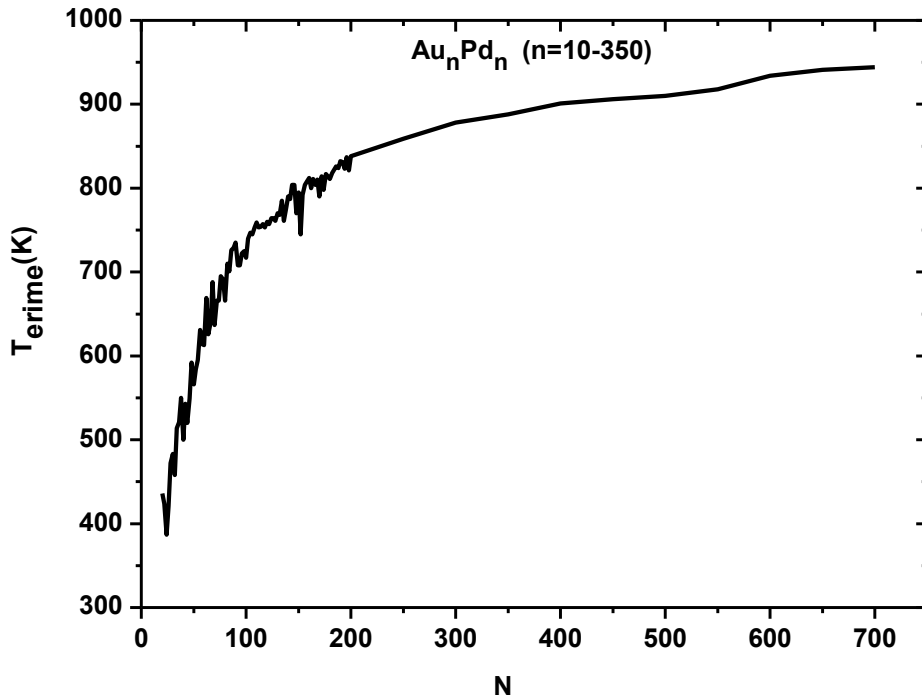
Şekil 4.33 ile verilen grafikte $Au_{350}Pd_{350}$ GM yapısında çoğu atomun sahip olduğu 12 koordinasyon sayısı, 1100 K sıcaklığında tamamen yok olmuştur. GM sonrasında sıcaklık arttıkça 12 koordinasyon sayısına sahip atomlar yerini birbirine yakın değerlerde olan daha küçük koordinasyon sayılı atomlara bırakmıştır.



Şekil 4.34 N=250-700 arasındaki 1:1 oranına sahip nanoalaşımın erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişimi. Siyah renk FCC yapı oranı sayısını, kırmızı renk HCP yapı oranı sayısını ve mavi renk ise bilinmeyen yapıların oran sayısını ifade etmektedir.

$Au_{125}Pd_{125}$ ile $Au_{350}Pd_{350}$ arasında olan nanoalaşımın 600 K ile 1000 K aralığındaki erime bölgeleri FCC ve HCP düzgün kristal yapıları bakımından Şekil 4.34 ile ele alınmıştır. Bu grafik incelendiğinde $Au_{200}Pd_{200}$ nanoalaşımını büyük bir sıcaklık aralığında yakın değerli FCC ve HCP yapı oranlarına sahip olurken, diğer nanoalaşımlarda FCC yapı oranı HCP yapı oranından genel olarak daha fazladır. Tüm nanoalaşımın ortak davranışı ise erime sıcaklığı ve sonrasındaki sıcaklıklarda hiçbir düzgün kristal yapıya sahip olmamalarıdır.

Kalorik eğri grafiğindeki eğimdeki belirgin değişim o kompozisyon için erime sıcaklığı hakkında bilgi verir. Her kompozisyon için ayrı ayrı çizilen kalorik eğri grafikleri sonucunda tüm kompozisyonların erime sıcaklıkları elde edilmiştir. Tüm kompozisyonlara ait kalorik eğri grafiklerinden erime sıcaklıkları elde edildikten sonra toplam atom sayısı 20 ile 700 arasındaki tüm kompozisyonların erime sıcaklıklarının atom sayısına göre değişim grafiği elde edilmiştir ve bu grafik Şekil 4.35 ile verilmektedir.



Şekil 4.35 Toplam atom sayısı 20 ile 700 arasında değişen 1:1 oranına sahip Au ve Pd atomlarından oluşan Au_nPd_n nanoalaşımının tüm kompozisyonlarına ait erime sıcaklıklarının atom sayısına göre değişim grafiği.

Bulk yapıdaki Au atomlarının erime sıcaklığı 1337 K ve bulk yapıdaki Pd atomlarının erime sıcaklığı ise 1828 K olarak bilinir. 1:1 oranında Au_nPd_n nanoalaşımlardaki atomların %50'si Au, diğer %50'si ise Pd atomlarından oluşur. Şekil 4.35 ile verilen erime sıcaklıklarının değişim grafiği incelendiğinde atom sayısı arttıkça erime sıcaklıkları da artarak bulk yapı erime sıcaklığına yaklaşma eğilimi göstermiştir. N=700 civarında 1:1 oranındaki nanoalaşımın erime sıcaklıkları yaklaşık 950 K civarında sabitlenme eğilimi göstermiştir.

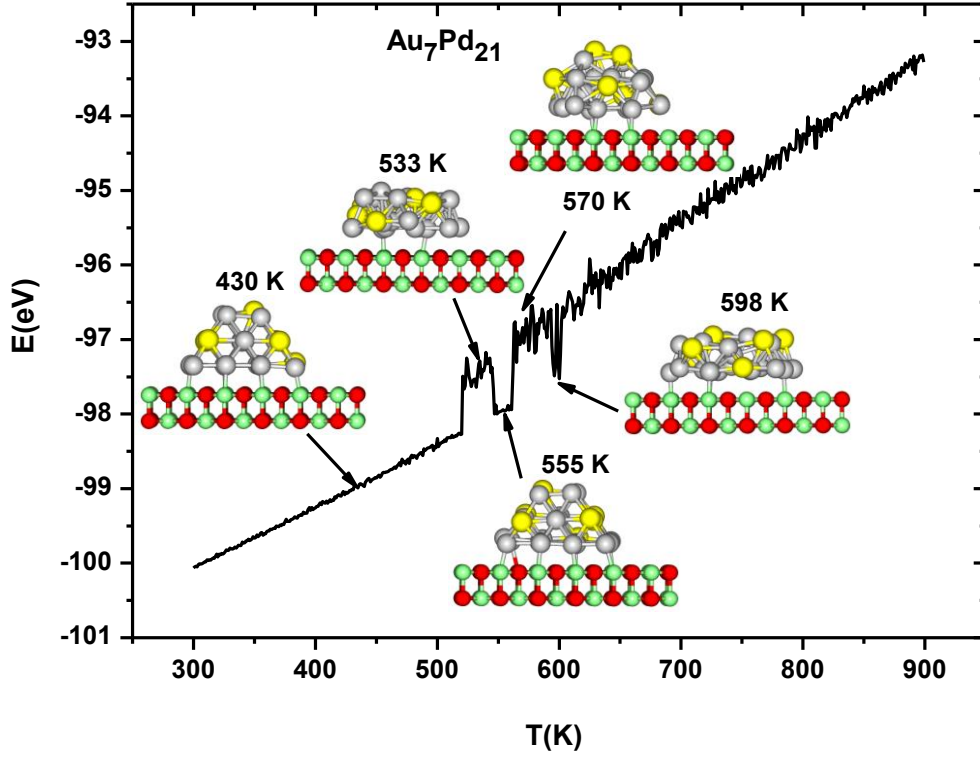
Çizelge 4.17 AuPd 1:1 ve bu orana yaklaşık bulk alaşımlarına ait deneysel sıcaklık değerleri.

	Au oranı	Pd oranı	Katılaşma sıcaklığı	Sıvılaşma sıcaklığı
	%100	% 0		1337 K
Rudolf ve arkadaşları	%55.8	% 44.2	1688 K	1709 K
Jean Maxime ve arkadaşları	%50	%50	1705 K	1733 K
Rudolf ve arkadaşları	%44.8	% 55.2	1728 K	1744 K
	% 0	%100		1828 K

Çizelge 4.17 ile 1:1 oranı ve bu orana yaklaşık oranlarda ele alınarak oluşturulan AuPd bulk alaşımlarına ait deneysel sıcaklık değerleri verilmiştir. Jean Maxime ve arkadaşları AuPd sistemleri için yaptıkları deneysel çalışmada 1:1 oranında inceledikleri alaşımların 1705 K’de katı ve 1733 K’de sıvı olduğunu elde etmişlerdir [97]. Rudolf ve arkadaşları ise AuPd alaşımını inceledikleri deneysel çalışmasında ise %50 Pd oranına yakın değerler olan % 44,2 ve %55,2 oranları için katı ve sıvı oldukları sıcaklıkları elde etmişlerdir. % 44,2 oranında Pd içeren AuPd alaşımını 1688 K sıcaklığında katı, 1709 K sıcaklığında ise sıvı olarak elde ederken, %55,2 oranındaki alaşımı ise 1728 K’de katı ve 1744 K’de sıvı olarak elde etmişlerdir [98].

4.3 Au_nPd_{3n} 1:3 (%25-%75) NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Optimizasyon sonucu elde edilen global minimum yapılar kullanılarak tüm kompozisyonların 300 K ile 1200 K arasında erime dinamiği 1:3 oranı için de incelenmiştir. Toplam atom sayısı 16 olan Au₄Pd₁₂ kompozisyonundan başlayarak toplam atom sayısı 700 olan Au₁₇₅Pd₅₂₅ kompozisyonu da dahil olmak üzere atom sayısı bakımından 1:3 oranına sahip olan tüm kompozisyonların erime işlemi sonrasında erime sıcaklıkları kalorik eğri grafikleri çizilerek elde edilmiştir.

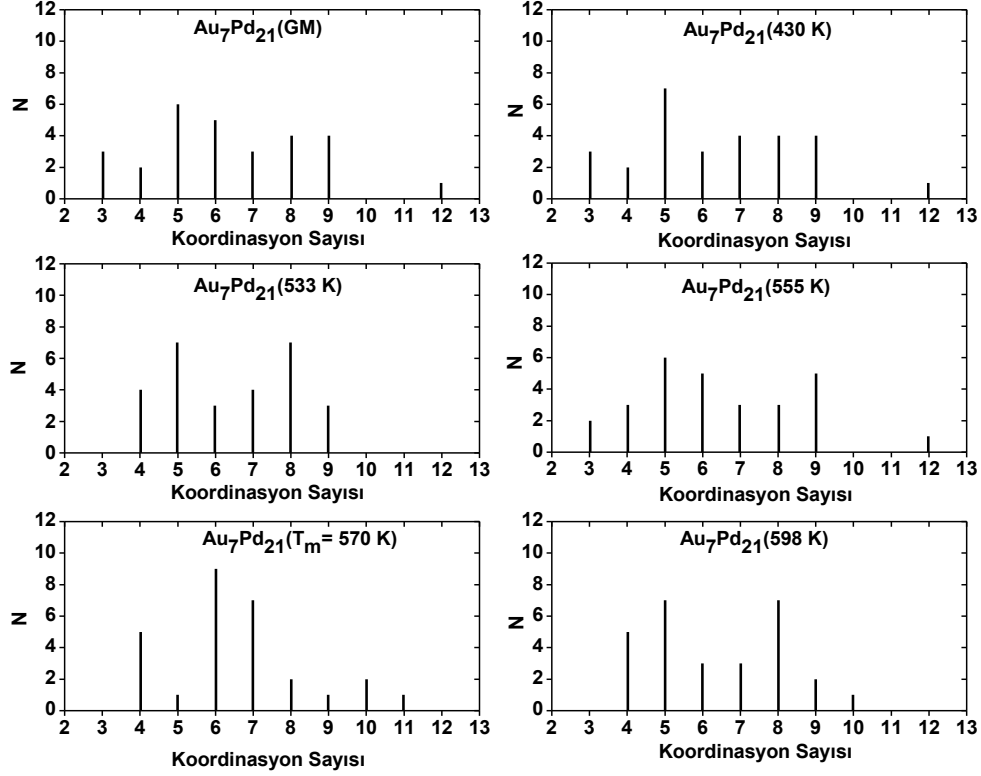


Şekil 4.36 Toplam atom sayısı $N=28$ olan 1:3 oranına sahip Au_7Pd_{21} nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.18 Au_7Pd_{21} nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
Au_7Pd_{21}	430 K	3	15	1	14	0	0
	533 K	2	16	2	14	0	0
	555 K	3	15	1	14	0	0
	570 K	3	13	3	10	0	0
	598 K	2	16	2	14	0	0

Au_7Pd_{21} nanoalaşımını 430 K sıcaklığında 3 katmanlı bir yapıya sahiptir. Şekil 4.36'daki kalorik eğri grafiğinde erime öncesi izomerleşme oluşmuştur. 533 K sıcaklığında 2 katmanlı olan yapı 555 K sıcaklığında tekrardan 3 katmanlı olmuştur. Au_7Pd_{21} nanoalaşımını için erime sıcaklığı 570 K olarak elde edilmiştir. Erime sonrası katman sayısı azalarak tekrardan 2 olmuştur. 1:3 oranında kompozisyonlarda Pd atom sayısı daha fazla olduğu için ara yüzeylerde Pd atomunun fazla olması beklenen bir sonuçtur. Düzgün kristal yapı oluşmaması ise bu kompozisyon için toplam atom sayısının 28 olmasının bir sonucudur.

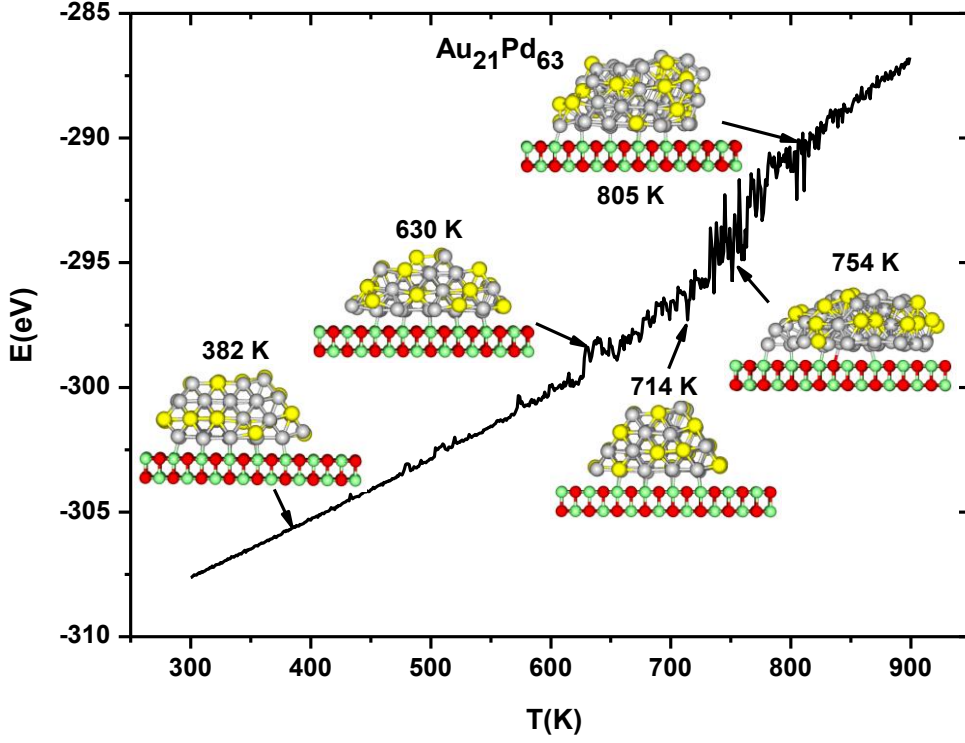


Şekil 4.37 N=28 olan Au₇Pd₂₁ (1:3) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Çizelge 4.19 Au₂₁Pd₆₃ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₂₁ Pd ₆₃	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
				382 K	4	29	2
630 K	4	35	4	31	5	3	
714 K	4	29	6	23	9	7	
754 K	-	-	-	-	0	0	
805 K	-	-	-	-	0	0	

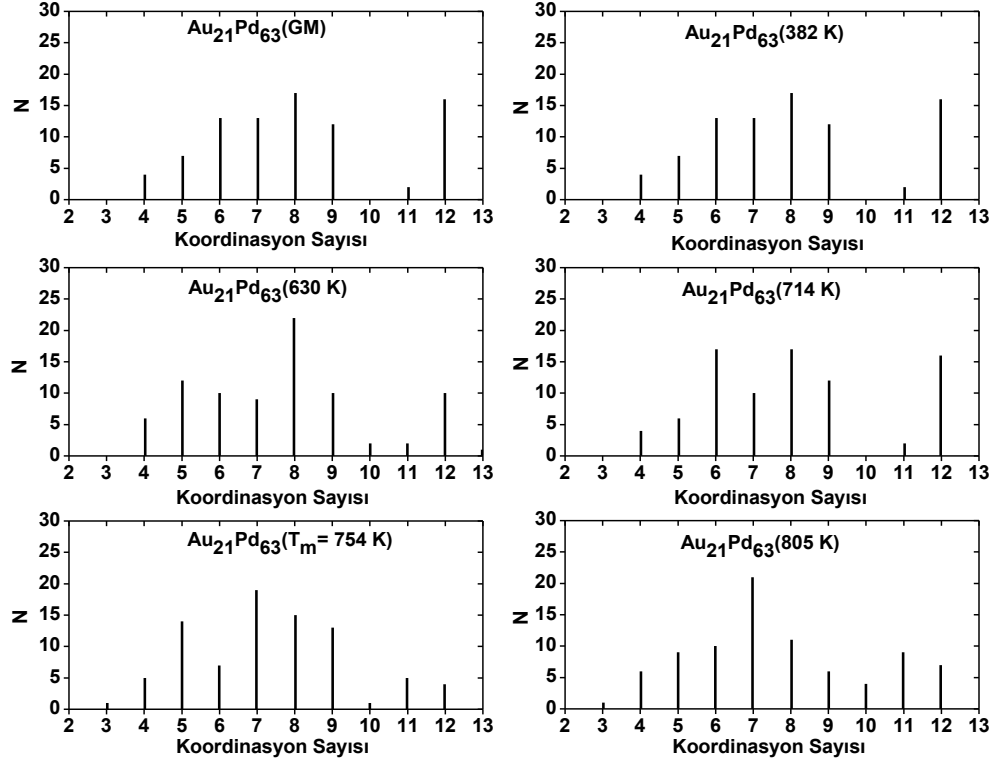
Şekil 4.37 ile koordinasyon analizi grafikleri gösterilen Au₇Pd₂₁ nanoalaşımı için erime sıcaklığı hariç diğer durumlarda 5 koordinasyon sayısına sahip atomlar daha fazladır. Erime sıcaklığı olan 570 K sıcaklığında atomların çoğu 6 koordinasyon sayısına sahip olmuştur.



Şekil 4.38 Toplam atom sayısı $N=84$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{21}Pd_{63}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

$Au_{21}Pd_{63}$ nanoalaşımına ait Şekil 4.38'deki kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapılarında $Au_{21}Pd_{63}$ nanoalaşımı 4 katmanlı yapısını erime sıcaklığına kadar korumuştur ve erime sıcaklığı ile birlikte yapıda düzensizlik artmıştır. Düzensizliğin artması da katman sayısı ve katmanlardaki atomların sayı ve türlerinin belirlenmesini zorlaştırmıştır. 630 K sıcaklığında azalan kristal yapılar 714 K sıcaklığında artış göstermiş olsa da erime sıcaklığı ile tüm yapılar yok olmuştur. Erime sıcaklığı sonrasındaki sıcaklıklarda da hiçbir düzgün kristal yapıya rastlanmamıştır.

$Au_{21}Pd_{63}$ nanoalaşımına ait koordinasyon analizi grafikleri Şekil 4.39 ile verilmektedir. $Au_{21}Pd_{63}$ nanoalaşımının en kararlı halinde ve 382 K sıcaklığında benzer koordinasyon analizine sahip olup birbirine yakın değerlerde olan 8 ve 12 koordinasyon sayılı atomlar çoğunluktadır. 630 K sıcaklığında 8 koordinasyon sayısı ile 12 koordinasyon sayısı arasındaki fark artmıştır. 714 K sıcaklığında tekrardan 8 koordinasyon sayısına sahip atom sayısı azalarak 6 ve 12 koordinasyon sayılı atomlara değer olarak yaklaşmıştır. Erime sıcaklığında artan 7 koordinasyon sayılı atomlar, erime sonrasında da artışa devam etmiştir.

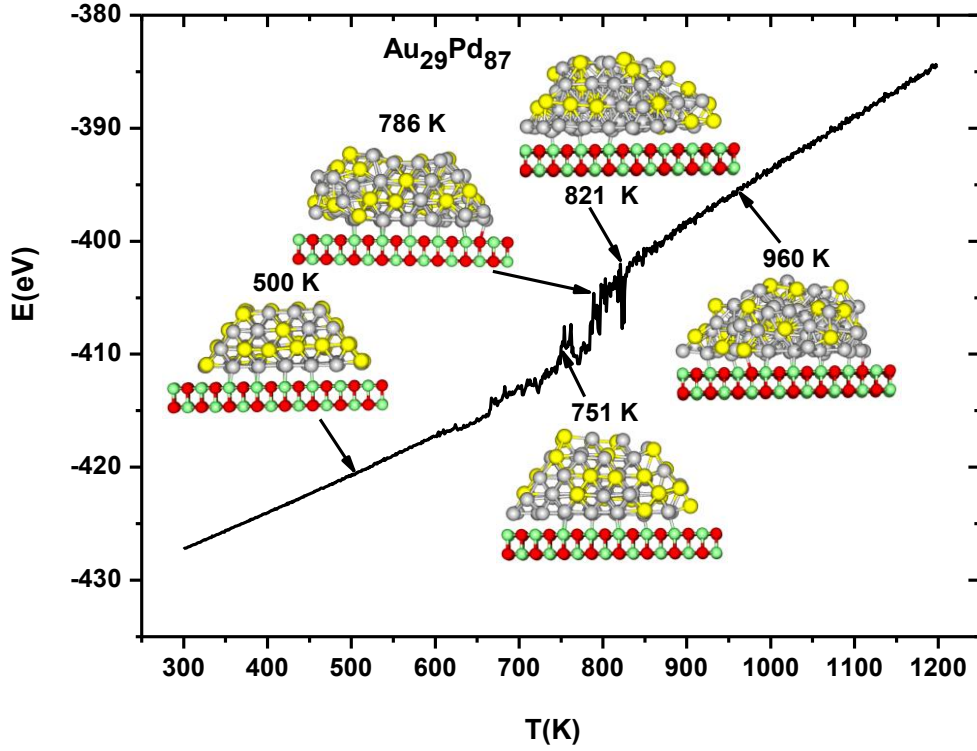


Şekil 4.39 N=84 olan Au₂₁Pd₆₃ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Çizelge 4.20 Au₂₉Pd₈₇ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

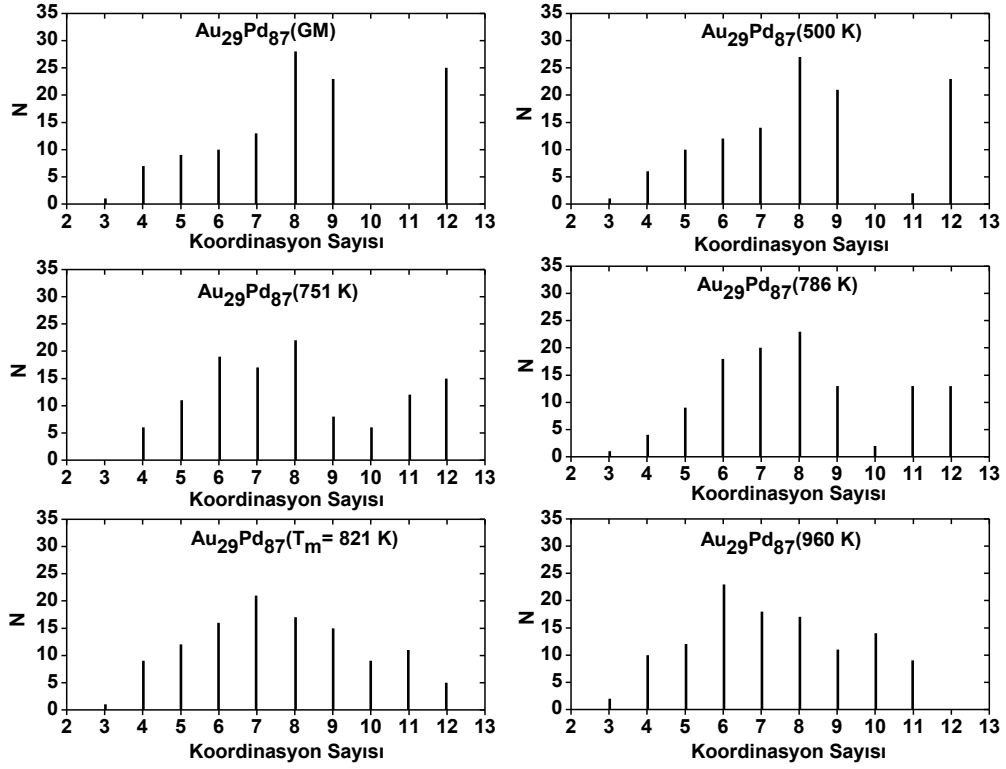
	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
Au ₂₉ Pd ₈₇	500 K	4	41	7	34	25	0
	751 K	5	33	2	31	20	3
	786 K	4	32	3	29	10	2
	821 K	-	-	-	-	0	0
	960 K	-	-	-	-	0	0

Çizelge 4.20, Au₂₉Pd₈₇ nanoalaşımı için kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapısal bilgileri içermektedir. 500 K sıcaklığında sadece FCC yapılardan oluşan Au₂₉Pd₈₇ nanoalaşımı 751 K sıcaklığında hem HCP yapı hem de katman sayısında artışa sahiptir. 786 K sıcaklığında ise katman sayısı azalan nanoalaşım için düzenli yapı sayısı da azalma göstermiştir. 821 K erime sıcaklığında ve 960 K sıcaklığında katmanların düzgün olarak belirlenebildiği yapıların bozulması ile birlikte düzgün kristal yapılar da yok olmuştur.

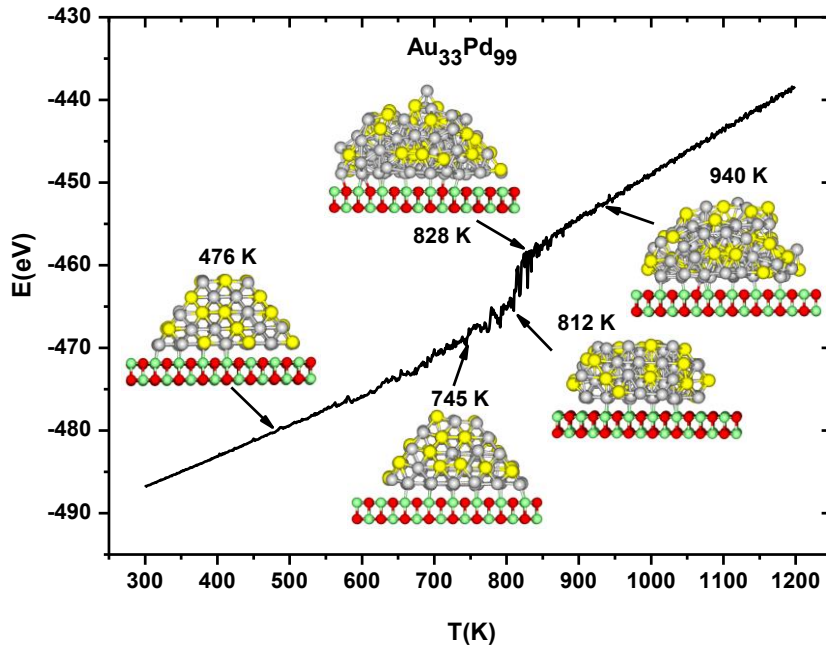


Şekil 4.40 Toplam atom sayısı $N=116$ olan 1:3 oranına sahip $\text{Au}_{29}\text{Pd}_{87}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Şekil 4.41 ile verilen grafiklerde $\text{Au}_{29}\text{Pd}_{87}$ nanoalaşımına ait GM yapı ve 500 K sıcaklığında 8, 12 ve 9 koordinasyon sayılarına sahip atomlar daha çoktur. 751 K ve 786 K sıcaklıklarında 6 ve 7 koordinasyon sayısına sahip atom sayıları fazla olsa da 8 koordinasyon sayılı atomlar daha fazladır. Erime sıcaklığında çok sayıda atom 7 koordinasyon sayısına sahip olmuştur. Erime sonrasındaki 960 K sıcaklığında 6 koordinasyon sayılı atomlar çoğunlukta olmuştur.



Şekil 4.41 $N=116$ olan $\text{Au}_{29}\text{Pd}_{87}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

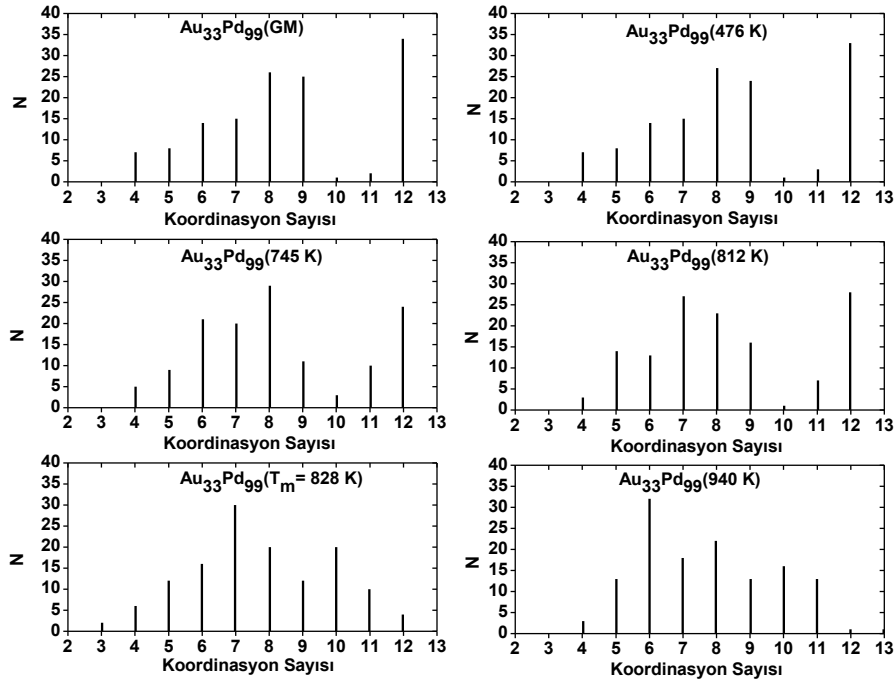


Şekil 4.42 Toplam atom sayısı $N=132$ olan 1:3 oranına sahip $\text{Au}_{33}\text{Pd}_{99}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.21 Au₃₃Pd₉₉ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₃₃ Pd ₉₉	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	476 K	5	39	4	35	34	0
	745 K	5	41	2	39	16	8
	812 K	4	38	4	34	14	8
	828 K	-	38	3	35	0	0
	940 K	-	-	-	-	0	0

Çizelge 4.21’de gösterildiği üzere Au₃₃Pd₉₉ nanoalaşımı 476 K sıcaklığında sadece FCC yapıdan oluşmuştur. 745 K sıcaklığında ara yüzeyindeki atom sayısı ve HCP yapı sayısı da artış göstermiştir. FCC yapıdaki azalma 812 K sıcaklığındaki 4 katmanlı yapı için de devam etmiştir. 828 K ve 940 K sıcaklıklarında yapı düzensizleşmiştir.

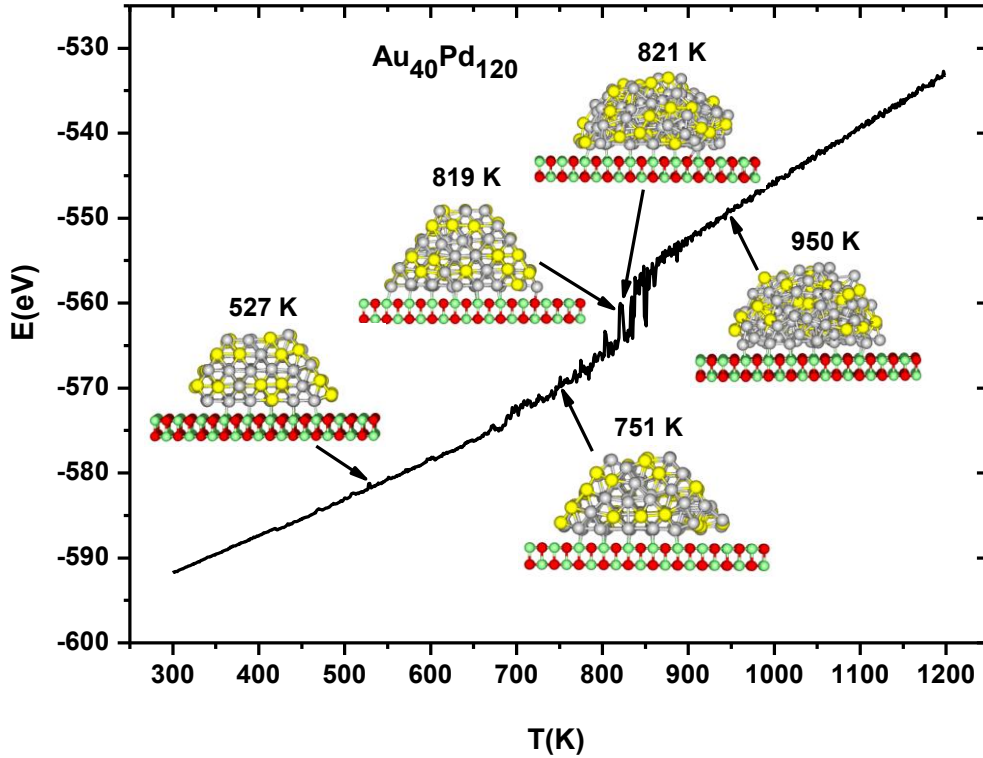


Şekil 4.43 N=132 olan Au₃₃Pd₉₉ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

N=132 olan Au₃₃Pd₉₉ nanoalaşımı Şekil 4.43 ile verilen grafiklerden görüldüğü üzere GM ve 476 K sıcaklıklarında koordinasyon sayısı 8, 9 ve 12 olan atom sayısı diğer sayılara göre daha

fazladır. 12 koordinasyon sayılı atomlar 476 K sıcaklığından sonra azalma göstermiştir. 745 K sıcaklığında 8, 812 K sıcaklığı ve erime sıcaklığı olan 828 K sıcaklığında 7 ve 940 K sıcaklığında 6 koordinasyon sayılı atomlar çoğunluktadır.

Şekil 4.44'deki kalorik eğri grafiği elde edilen $Au_{40}Pd_{120}$ nanoalaşımının sıcaklıkla değişimi Çizelge 4.22'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. 527 K ve 751 K sıcaklıklarında aynı katman sayısında olan yapılardan 751 K sıcaklığı ara yüzeydeki atomlar ve HCP yapı bakımından daha fazla sayıya sahiptir. 527 K sıcaklığına göre 751 K sıcaklığında azalma gösteren FCC yapı 819 K sıcaklığında artış göstererek kompozisyonun tamamını oluşturmuştur. FCC ve HCP kristal yapıların tamamen yok olduğu erime sıcaklığı olan 821 K ve 950 K sıcaklıklarında yapı düzensizleşmiştir.



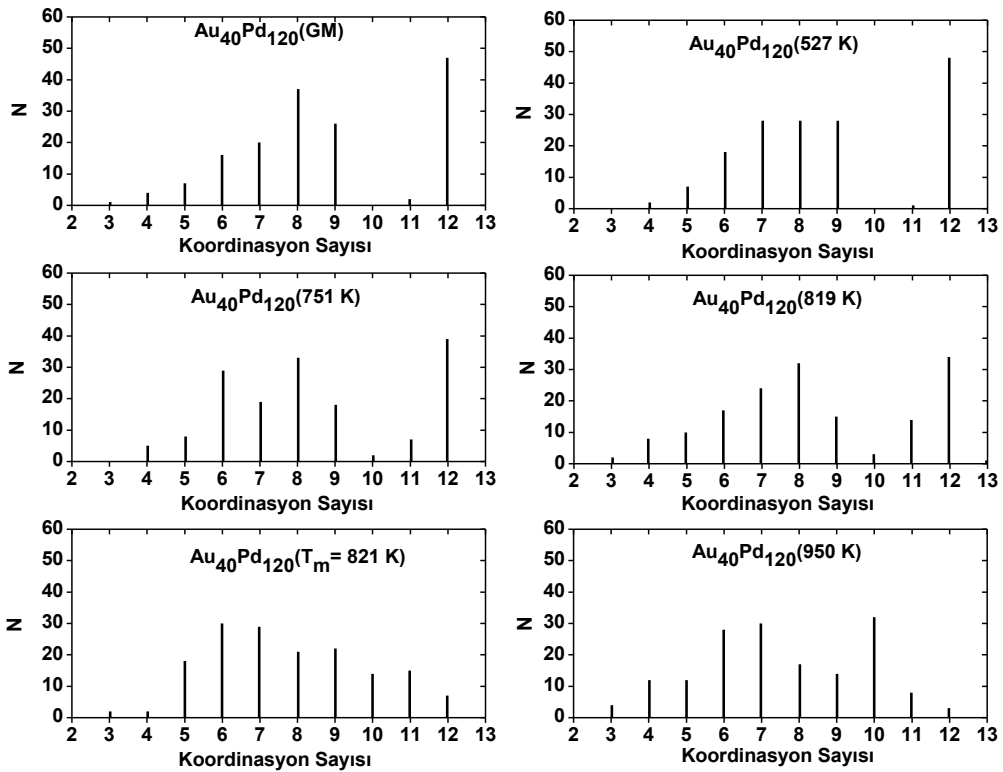
Şekil 4.44 Toplam atom sayısı $N=160$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{40}Pd_{120}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.

Şekil 4.45 ile verilen grafiklerde $Au_{40}Pd_{120}$ nanoalaşımını GM yapısında 12 ve 8 koordinasyon sayılı atom sayısı daha fazla iken 527 K sıcaklığında koordinasyon sayısı 8 olan atom sayısı azalma göstermiştir. 751 K ve 819 K sıcaklıkları da dahil olmak üzere 12 koordinasyon sayılı atomlar diğer koordinasyon sayılarından daha fazladır. 821 K erime sıcaklığında birbirine yakın

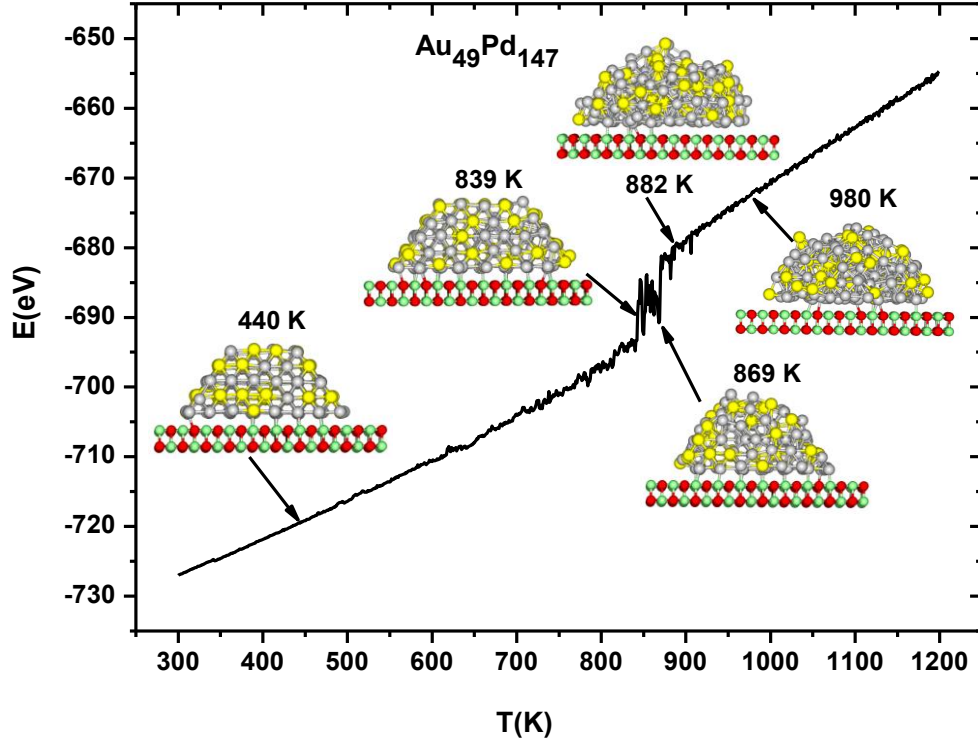
değerlerdeki koordinasyon sayısı 6 ve 7 olan atomlar en fazla sayıda iken, 950 K sıcaklığında koordinasyon sayısı 10 olan atom sayısı 6 ve 7 koordinasyon sayılarından daha fazladır.

Çizelge 4.22 Au₄₀Pd₁₂₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₄₀ Pd ₁₂₀	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	527 K	5	42	4	38	37	11
	751 K	5	48	6	42	11	24
	819 K	6	41	2	39	35	0
	821 K	-	-	-	-	0	0
	950 K	-	-	-	-	0	0



Şekil 4.45 N=160 olan Au₄₀Pd₁₂₀ (1:3) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

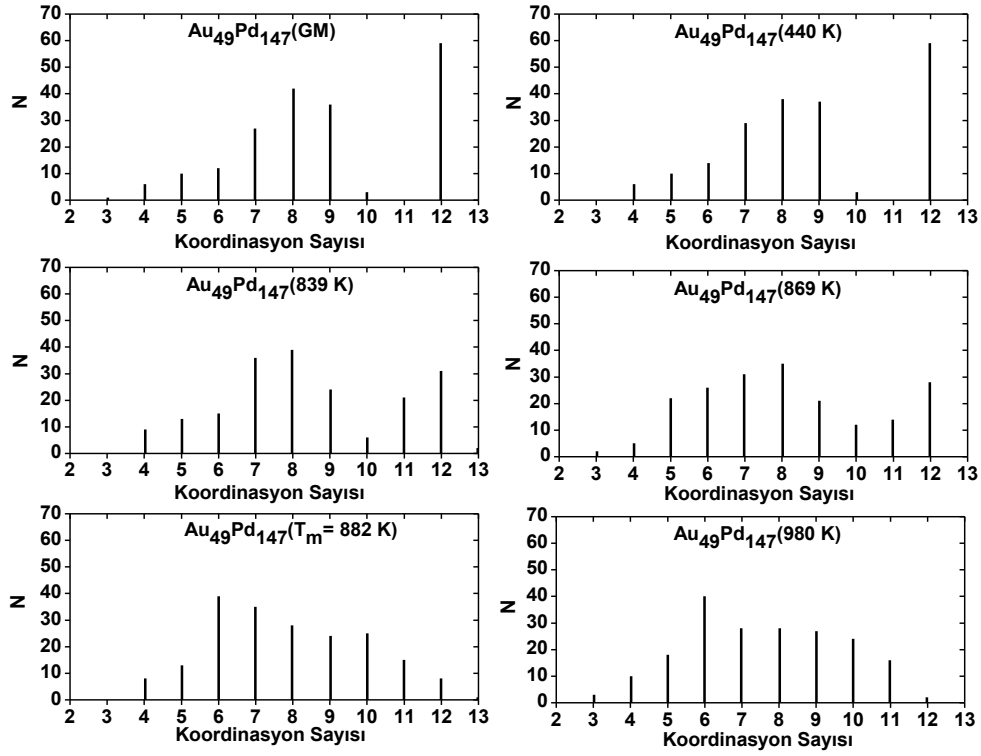


Şekil 4.46 Toplam atom sayısı $N=196$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{49}Pd_{147}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.23 $Au_{49}Pd_{147}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
				$Au_{49}Pd_{147}$	440 K	5	55
	839 K	5	59	8	51	37	5
	869 K	-	59	9	50	28	2
	882 K	-	-	-	-	0	0
	980 K	-	-	-	-	0	0

Çizelge 4.23’de bahsedilen 440 K sıcaklığında sadece FCC yapıdan oluşan $Au_{49}Pd_{147}$ nanoalaşımının düzenli bir yapıya sahip olduğu Şekil 4.47’de verilen kalorik eğri grafiğinden görülebilmektedir. 838 K sıcaklığında FCC yapıların azalması HCP yapıların meydana gelmesi ile birlikte yapıda az da olsa düzensizlik meydana gelmiştir. 869 K sıcaklığında hem FCC hem de HCP yapıda azalma meydana gelmiştir. Erime sıcaklığı ve sonrasında kristal yapılar tamamen yok olmuştur.

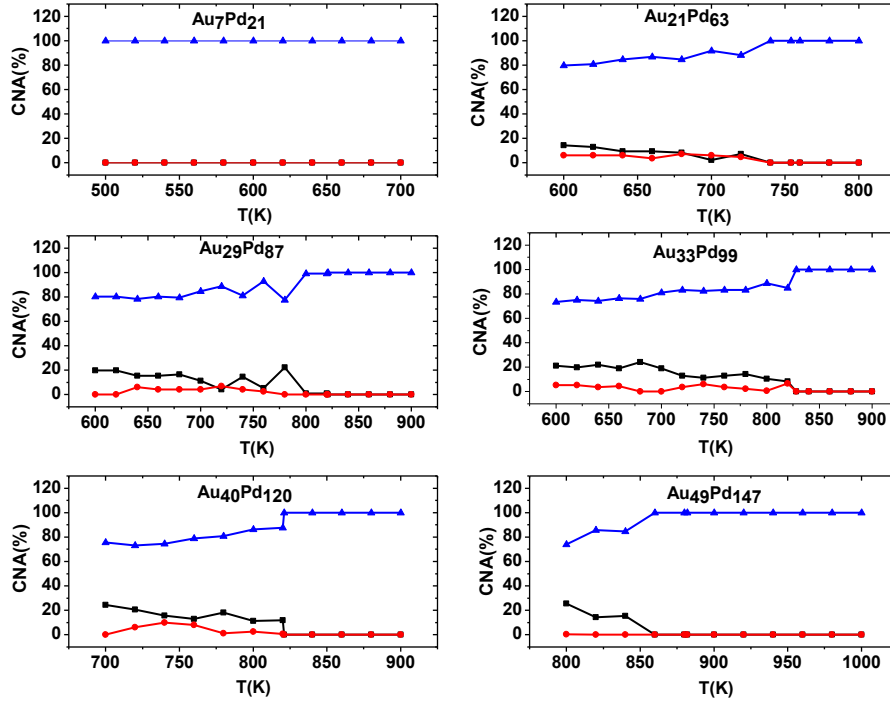


Şekil 4.47 N=196 olan Au₄₉Pd₁₄₇ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Şekil 4.47'deki grafiklerde Au₄₉Pd₁₄₇ nanoalaşımı için GM yapı ve 440 K sıcaklığında koordinasyon sayısı 12 olan atomlar, 839 K ve 869 K sıcaklıklarında 8 koordinasyon sayılı atomlar, erime sıcaklığı ve 980 K sıcaklıklarında 6 koordinasyon sayılı atomlar çoğunluktadır.

Çizelge 4.24 Au₆₂Pd₁₈₆ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₆₂ Pd ₁₈₆	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	510 K	6	63	5	58	72	12
764 K	6	63	5	58	54	0	
883 K	-	-	-	-	-	0	0
1020 K	-	-	-	-	-	0	0

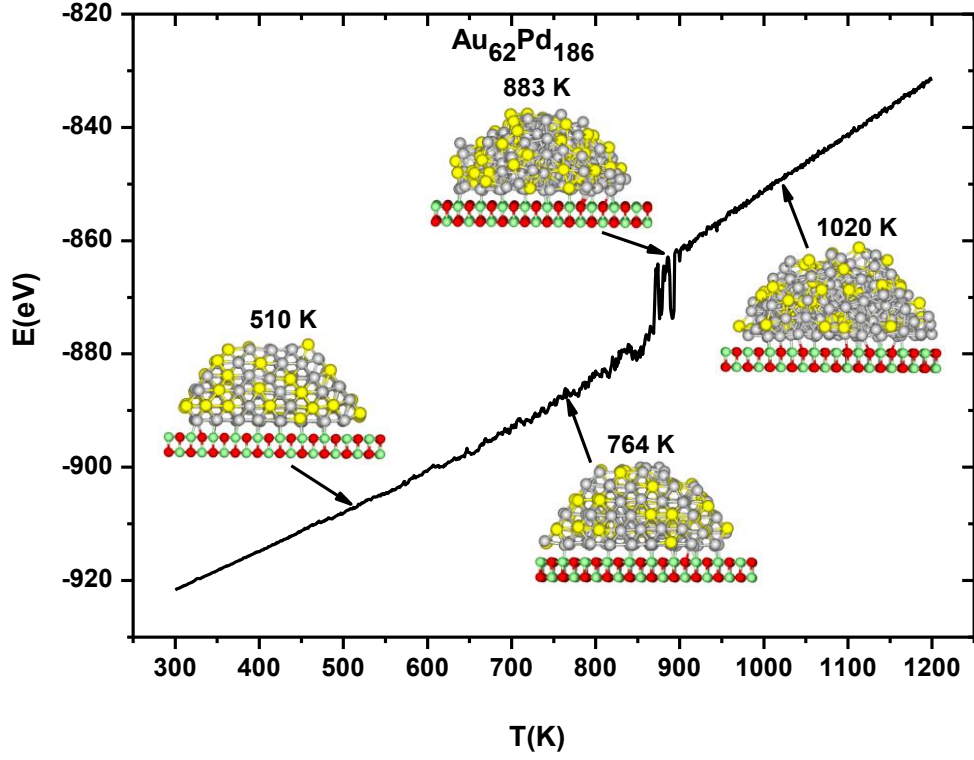


Şekil 4.48 Au₇Pd₂₁, Au₂₁Pd₆₃, Au₂₉Pd₈₇, Au₃₃Pd₉₉, Au₄₀Pd₁₂₀ ve Au₄₉Pd₁₄₇ 1:3 oranına sahip nanoalaşımın erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişimi. Siyah renk FCC yapı oranını, kırmızı renk HCP yapı oranını ve mavi renk ise bilinmeyen yapıların oranlarını ifade etmektedir.

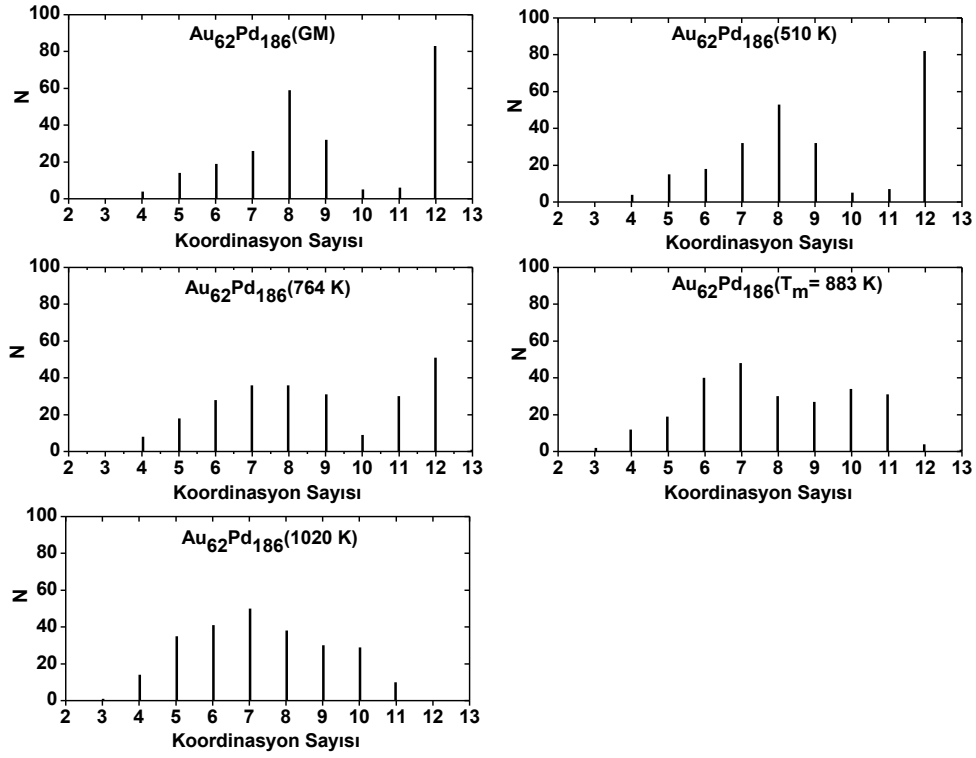
Au₇Pd₂₁, Au₂₁Pd₆₃, Au₂₉Pd₈₇, Au₃₃Pd₉₉, Au₄₀Pd₁₂₀ ve Au₄₉Pd₁₄₇ 1:3 oranına sahip nanoalaşımın erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişiminin ele alındığı Şekil 4.48’de tüm nanoalaşım erime sıcaklığına kadar kristal yapı bakımından farklılık göstermiş olsalar da erime sıcaklığı ve sonrasında her biri aynı davranışı göstermiştir.

Çizelge 4.24’deki hem katman sayısı hem de ara yüzeydeki atom sayısı bakımından aynı olan 510 K ve 764 K sıcaklıkları kristal yapı bakımından farklılık göstermiştir. 510 K sıcaklığında FCC yapıların yanı sıra HCP yapılardan da oluşan Au₆₂Pd₁₈₆ nanoalaşımı 764 K sıcaklığında sadece FCC yapılardan oluşmuştur. 883 K ve 1020 K sıcaklıklarında hiçbir düzgün kristal yapı oluşmamıştır.

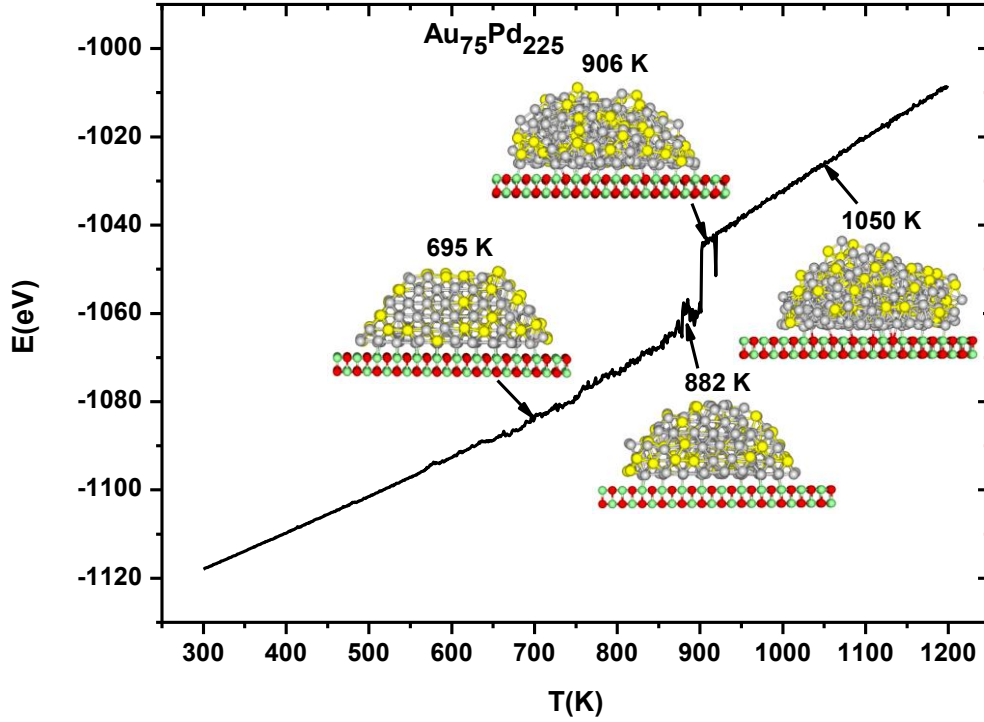
Şekil 4.50’de gösterilen grafiklerde Au₆₂Pd₁₈₆ nanoalaşımı için 12 koordinasyon sayılı atomlar sıcaklık arttıkça azalarak yok olmuştur. GM yapı ve 510 K sıcaklığında 12 koordinasyon sayısına ek olarak 8 koordinasyon sayılı atomlar da fazla sayıdadır. 833 K erime sıcaklığı ve 1020 K sıcaklıklarında çoğu atomun sahip olduğu koordinasyon sayısı 7 olmuştur.



Şekil 4.49 Toplam atom sayısı $N=248$ olan 1:3 oranına sahip $\text{Au}_{62}\text{Pd}_{186}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.



Şekil 4.50 $N=248$ olan $\text{Au}_{62}\text{Pd}_{186}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

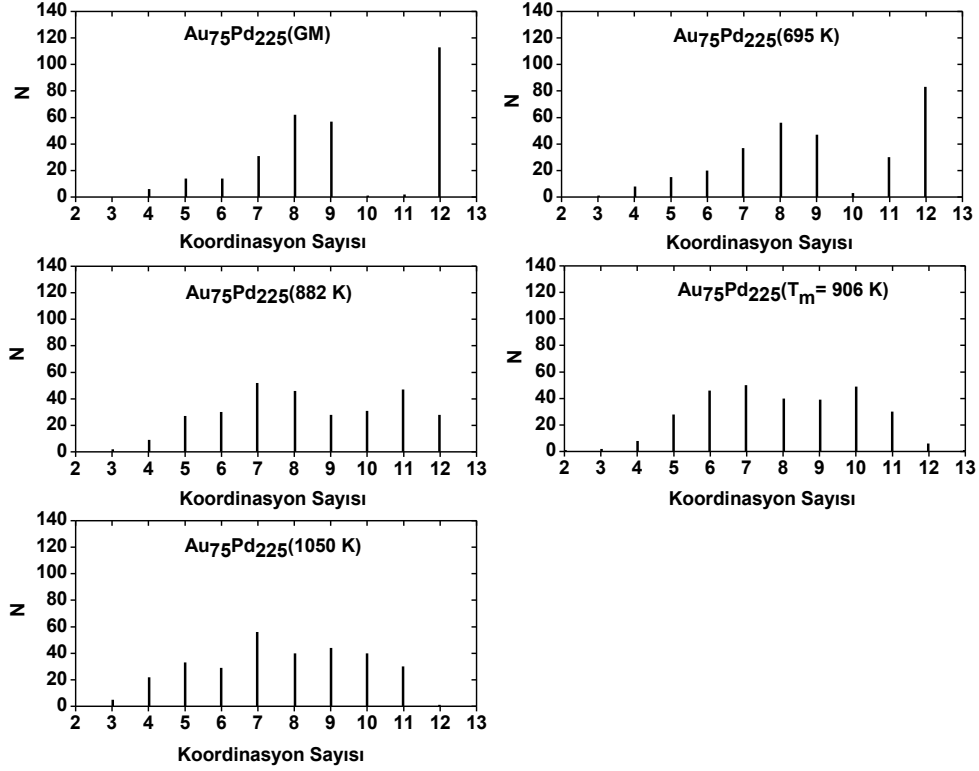


Şekil 4.51 Toplam atom sayısı $N=300$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{75}Pd_{225}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.25 $Au_{75}Pd_{225}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
$Au_{75}Pd_{225}$	695 K	6	72	4	68	85	12
	882 K	6	74	6	68	42	2
	906 K	-	-	-	-	0	0
	1050 K	-	-	-	-	0	0

Şekil 4.51'deki kalorik eğri grafiğine sahip $Au_{75}Pd_{225}$ nanoalaşımını aynı katman sayısındaki 695 K ve 882 K sıcaklıklarından 882 K sıcaklığında daha az sayıda sahip olduğu FCC ve HCP yapının etkisiyle yapısal olarak düzensizleşmeye başlamıştır. Bu düzensizlik erime sıcaklığı ve sonrasında kristal yapıların tamamen yok olmasıyla artmıştır.

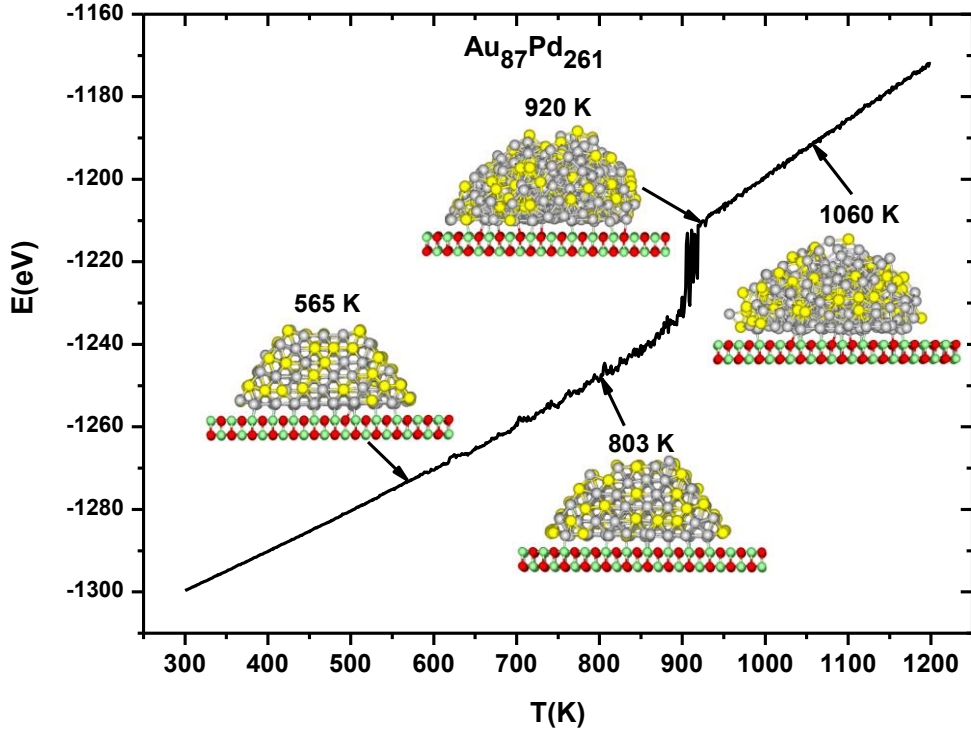


Şekil 4.52 $N=300$ olan $Au_{75}Pd_{225}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

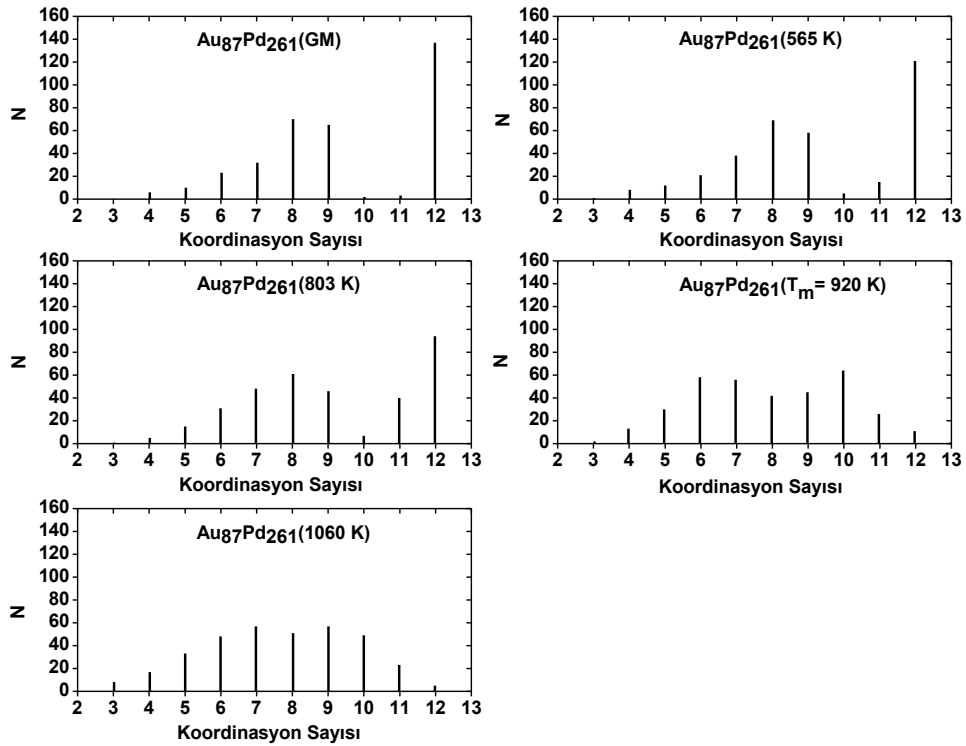
Koordinasyon analizi grafiklerinin gösterildiği Şekil 4.52’de $Au_{75}Pd_{225}$ nanoalaşımına ait GM yapı ve 695 K sıcaklıklarında 12 koordinasyon sayılı atomlar çoğunlukta olmakla birlikte 8 ve 9 koordinasyon sayılı atomlar da fazladır. 882 K, 906 K ve 1050 K sıcaklıklarında ise 7 koordinasyon sayısı civarında yakın değerli koordinasyon sayıları meydana gelmiştir. 12 koordinasyon sayısı da sıcaklıkla azalma göstermiştir.

Çizelge 4.26 $Au_{87}Pd_{261}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

$Au_{87}Pd_{261}$	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
				565 K	6	86	6
803 K	6	86	14	72	81	35	
920 K	-	-	-	-	-	0	0
1060 K	-	-	-	-	-	0	0



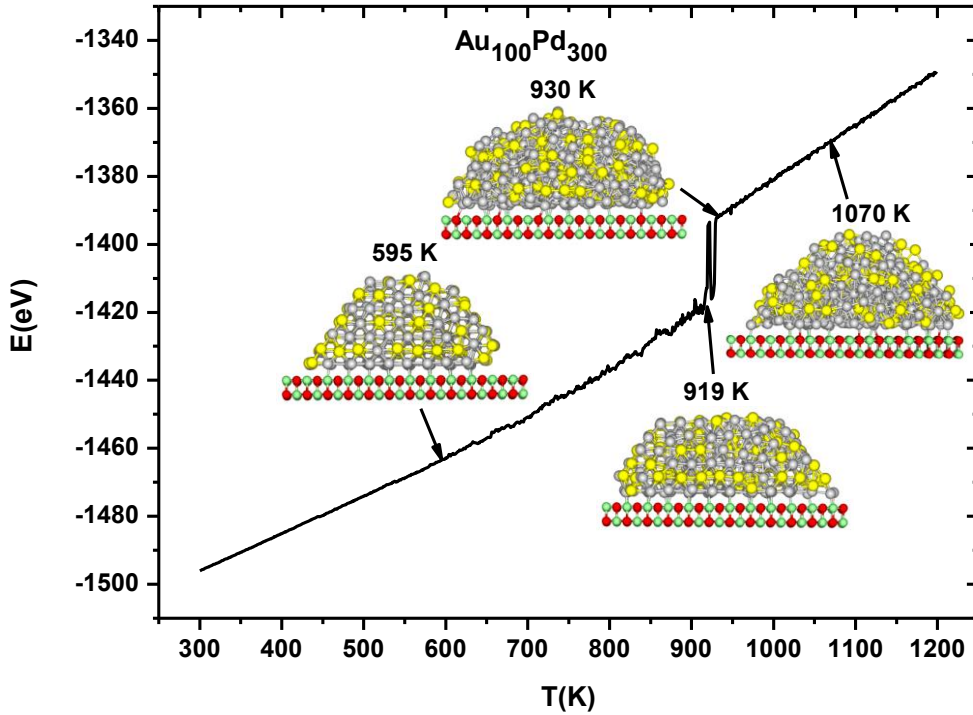
Şekil 4.53 Toplam atom sayısı $N=348$ olan 1:3 oranına sahip $\text{Au}_{87}\text{Pd}_{261}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.



Şekil 4.54 $N=348$ olan $\text{Au}_{87}\text{Pd}_{261}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Çizelge 4.26 incelendiğinde 565 K ve 803 K sıcaklıkları hem katman sayısı hem de ara yüzeydeki atom sayısı bakımından aynıdır. 803 K sıcaklığında azalan kristal yapılar erime sıcaklığı ile birlikte tamamen yok olmuştur.

Şekil 4.54 Au₈₇Pd₂₆₁ nanoalaşımına ait koordinasyon sayısı dağılımlarını vermektedir. Erime sıcaklığına kadar 12 ve 8 koordinasyon sayılarına sahip atomlar çoğunluktadır. Au₈₇Pd₂₆₁ nanoalaşımı için de 12 olan koordinasyon sayısı sıcaklık arttıkça azalarak yok olmuştur.

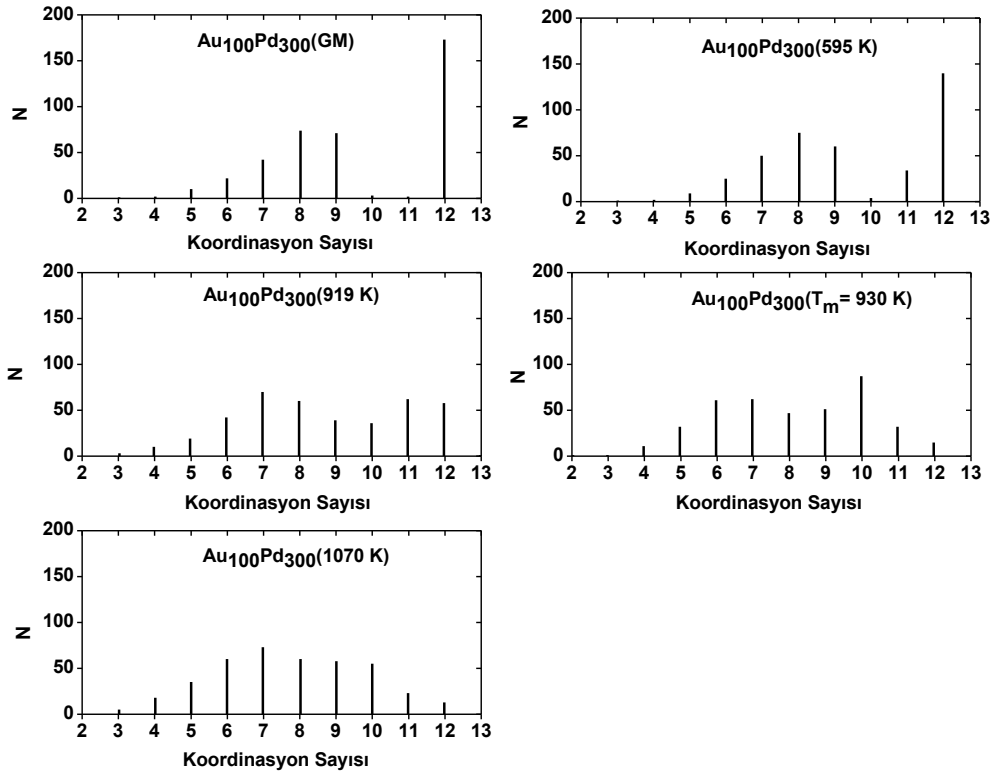


Şekil 4.55 Toplam atom sayısı N=400 olan 1:3 oranına sahip Au₁₀₀Pd₃₀₀ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Şekil 4.55 ile verilen grafikte erime davranışları incelenen Au₁₀₀Pd₃₀₀ nanoalaşımını 595 K sıcaklığında 7 katmanlı iken 919 K sıcaklığında 6 katmanlı olmuştur. Katman sayısı azalırken ara yüzeydeki atom sayısı da artan Pd atom sayısı ile birlikte artış göstermiştir. 919 K sıcaklığında FCC ve HCP yapılar azalırken 2 tane de BCC yapı meydana gelmiştir. Düzensizliğin arttığı 930 K ve 1070 K sıcaklıklarındaki yapılarda katmanlar ve katmanlardaki atomların tespiti zorlaşmıştır.

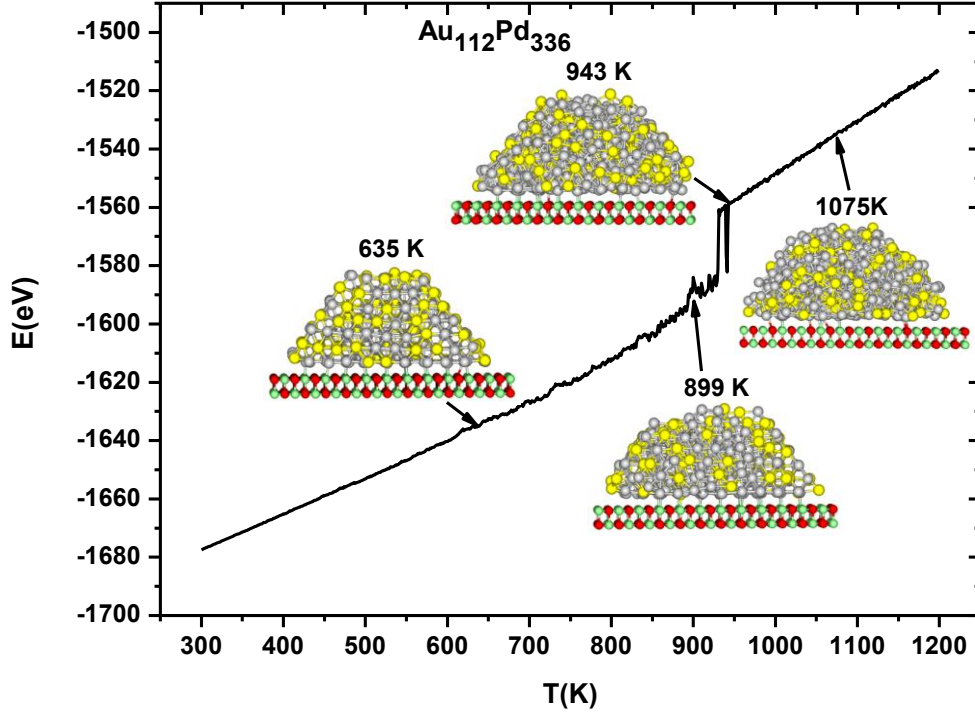
Çizelge 4.27 Au₁₀₀Pd₃₀₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₁₀₀ Pd ₃₀₀	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
				595 K	7	82	5
919 K	6	88	5	83	62	12	
930 K	-	-	-	-	0	0	
1070 K	-	-	-	-	0	0	



Şekil 4.56 N=400 olan Au₁₀₀Pd₃₀₀ (1:3) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Au₁₀₀Pd₃₀₀ nanoalaşımı için elde edilen Şekil 4.56 grafiklerinden GM yapıda sahip olunan 12 koordinasyon sayısı sıcaklık ile birlikte azalmıştır ve erime sıcaklığı sonrasında yakın değerli birden fazla koordinasyon sayısı oluşmuştur.

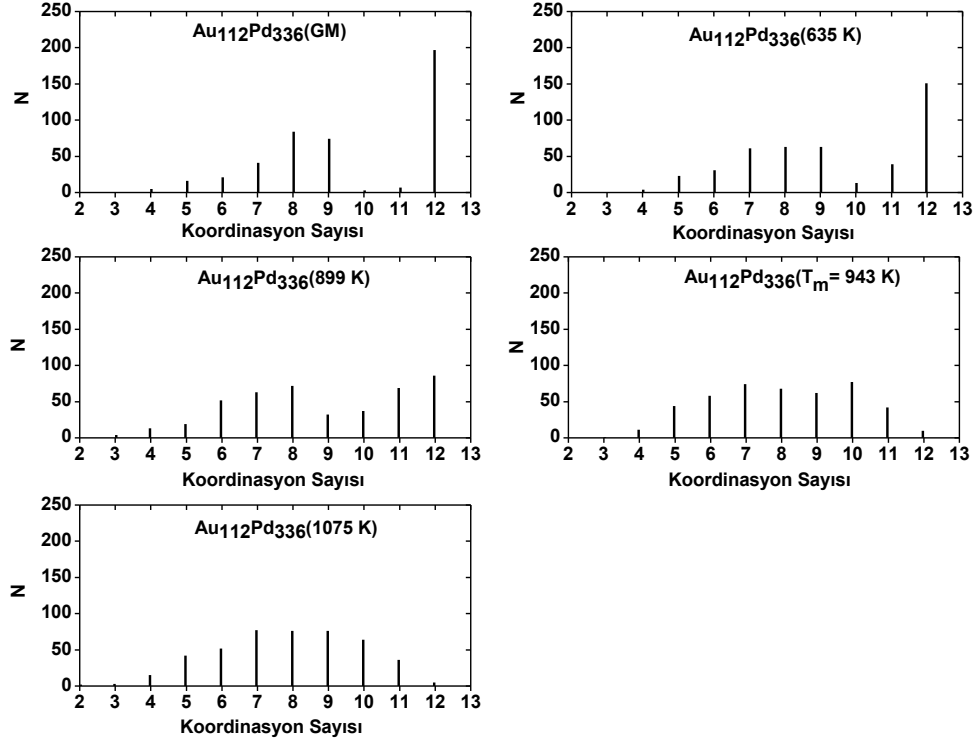


Şekil 4.57 Toplam atom sayısı $N=448$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{112}Pd_{336}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.28 $Au_{112}Pd_{336}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

$Au_{112}Pd_{336}$	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
				635 K	7	99	10
899 K	7	99	10	89	87	2	
943 K	-	-	-	-	-	0	0
1075 K	-	-	-	-	-	0	0

Aynı katman sayısına sahip 635 K ve 899 K sıcaklıklarındaki yapılar ara yüzeydeki atom sayısı ve bu atomların türleri bakımından da benzerlik gösterirken, sadece kristal yapı bakımından farklılık göstermiştir. Şekil 4.57'deki kalorik eğri grafiği üzerindeki yapılar incelendiğinde erime sıcaklığı olan 943 K sıcaklığı ve 1075 K sıcaklıkları için yapısal düzensizlik azalan kristal yapı ile birlikte artmaya devam etmiştir.

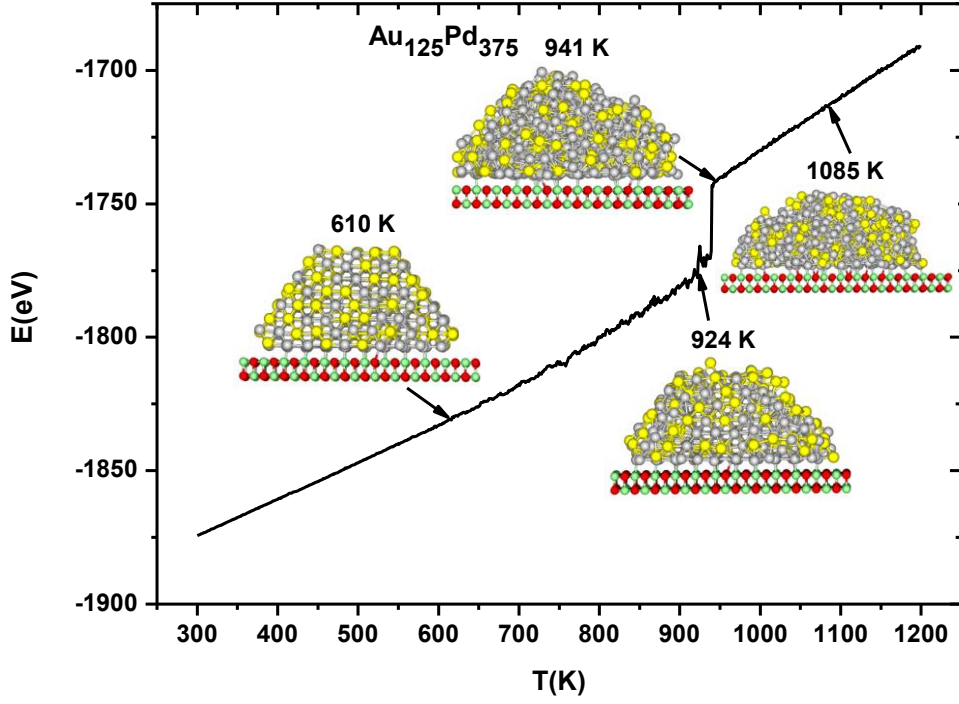


Şekil 4.58 $N=448$ olan $Au_{112}Pd_{336}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

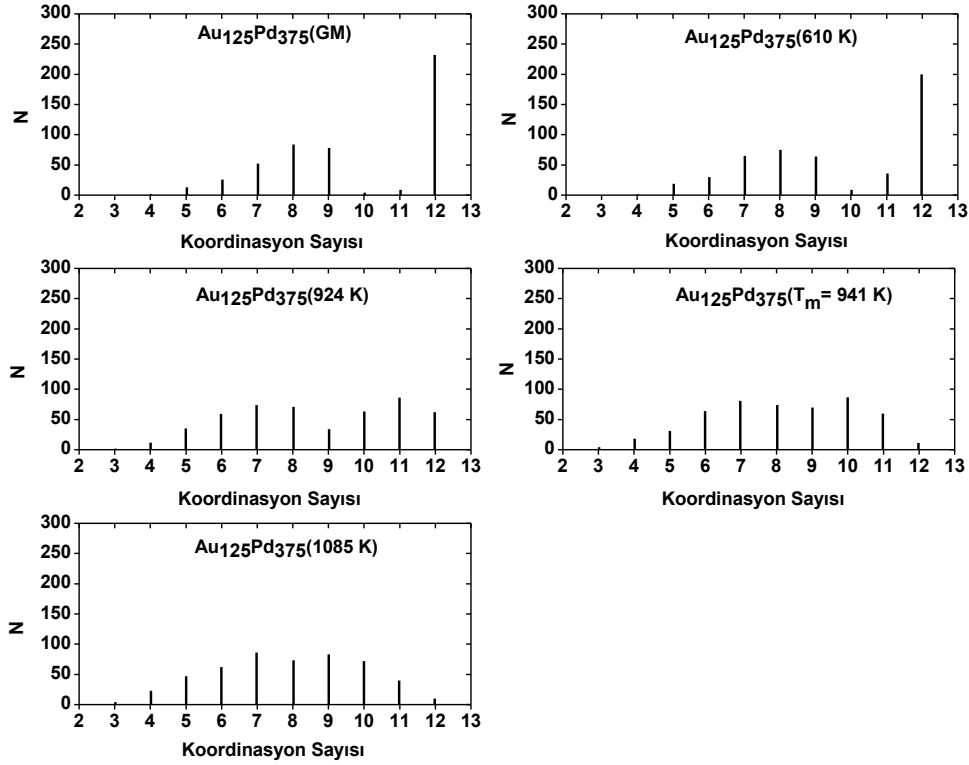
$Au_{112}Pd_{336}$ nanoalaşımına ait Şekil 4.58 koordinasyon analizi grafiklerinde erime sıcaklığına kadar atomlar çoğunluk olarak 12 koordinasyon sayısına sahiptir. GM yapıdaki 12 koordinasyon sayılı atom sayısı sıcaklık arttıkça azalmıştır. 943 K ve 1070 K sıcaklıklarına ait koordinasyon sayıları 4 ile 11 sayıları arasında dağılım göstermiştir.

Çizelge 4.29 $Au_{125}Pd_{375}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

$Au_{125}Pd_{375}$	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	610 K	8	88	4	84	226	0
924 K	-	-	-	-	100	3	
941 K	-	-	-	-	0	0	
1085 K	-	-	-	-	0	0	



Şekil 4.59 Toplam atom sayısı $N=500$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{125}Pd_{375}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.



Şekil 4.60 $N=500$ olan $Au_{125}Pd_{375}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

$Au_{125}Pd_{375}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıkların yapısal özellikleri Çizelge 4.29 ile verilmektedir. Sadece FCC yapıdan oluşan 610 K sıcaklığındaki yapı 8 katmanlıdır. 924 K sıcaklığında FCC yapılar azalmıştır, bununla birlikte 3 tane HCP ve 2 tane BCC yapı meydana gelmiştir. Erime sıcaklığı ve 1085 K sıcaklığı için azalan kristal yapılar artan düzensizliğe neden olmuştur.

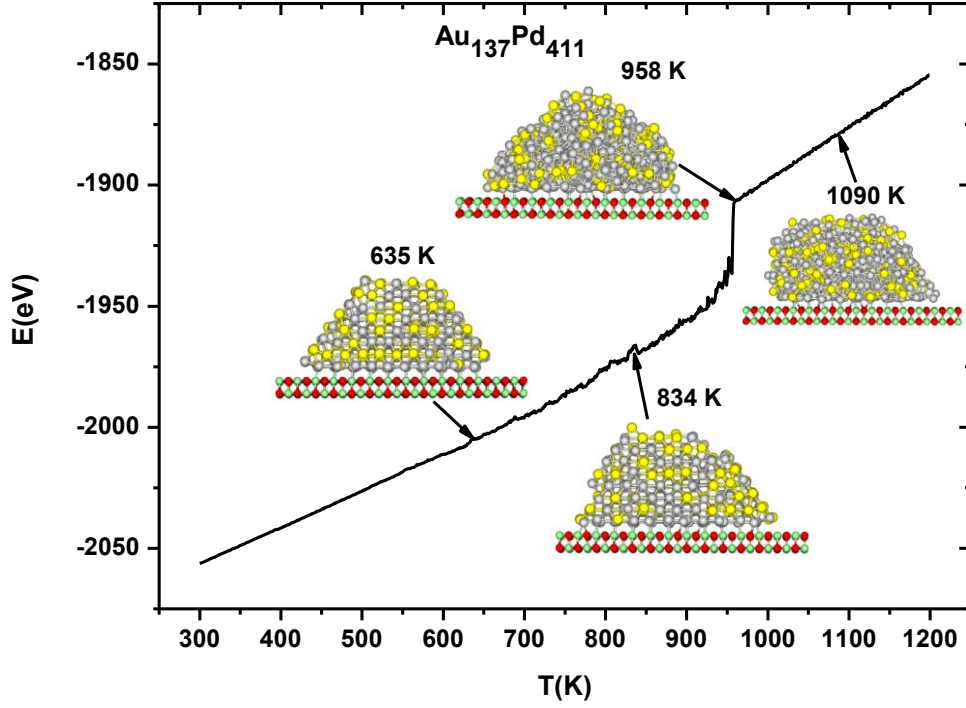
Şekil 4.60 incelendiğinde $Au_{125}Pd_{375}$ nanoalaşımına ait GM ve 610 K sıcaklığındaki yapılarda atomların çoğunluğu 12 koordinasyon sayısına sahiptir. Erime sıcaklığı ve sonrasında yaklaşık aynı değerlerde olan birçok koordinasyon sayısı meydana gelmiştir.

Çizelge 4.30 $Au_{137}Pd_{411}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

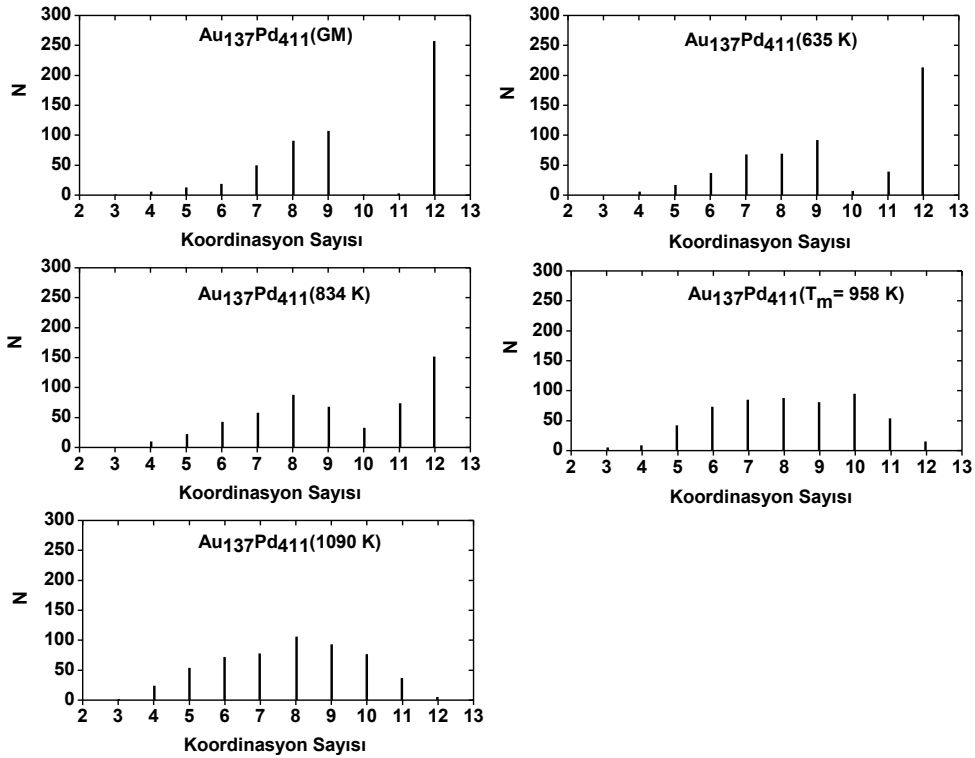
$Au_{137}Pd_{411}$	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	635 K	8	106	4	102	203	26
	834 K	9	109	8	101	183	15
	958 K	-	-	-	-	0	0
	1090 K	-	-	-	-	0	0

$Au_{137}Pd_{411}$ nanoalaşıma ait Şekil 4.61'deki kalorik eğri grafiği üzerinde belirtilen sıcaklıklardan 635 K sıcaklığı 8 katmanlı, 834 K sıcaklığı 9 katmanlı iken 958 K erime sıcaklığı ve 1090 K sıcaklıkları ise düzensiz yapıya sahip olduklarından dolayı belirgin bir katmansal yapıya sahip değildir.

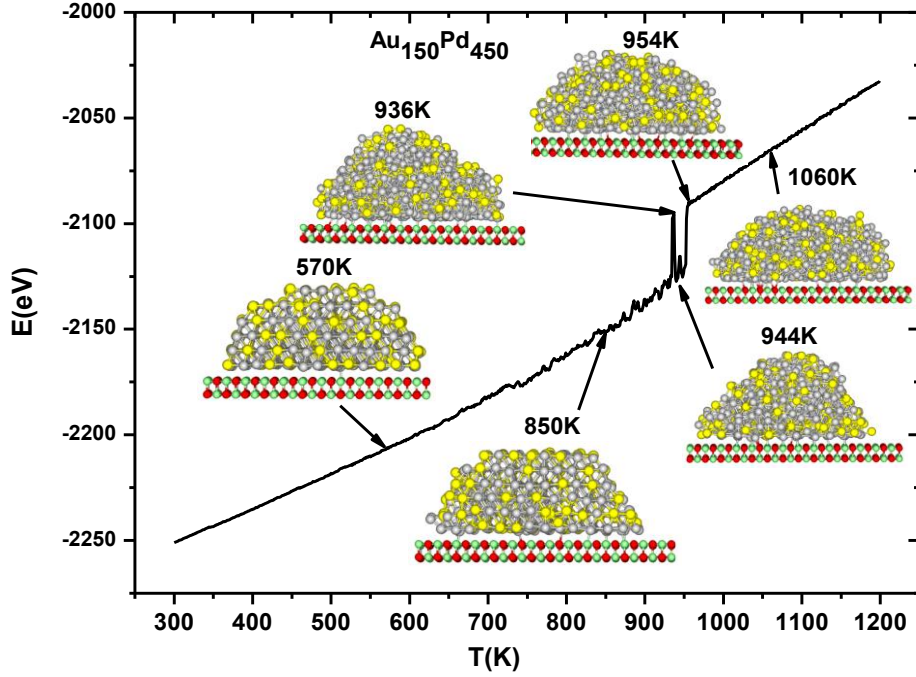
$Au_{137}Pd_{411}$ nanoalaşımı için Şekil 4.62'deki koordinasyon analizi grafiklerinden GM yapıda çoğu atomun sahip olduğu 12 koordinasyon sayısı sıcaklık artırıldıkça azalarak yok olmuştur. Ayrıca erime sıcaklığı ve sonrasında birbirine yakın değerlerde çeşitli koordinasyon sayılarına sahip olan atomlar meydana gelmiştir.



Şekil 4.61 Toplam atom sayısı $N=548$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{137}Pd_{411}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.



Şekil 4.62 $N=548$ olan $Au_{137}Pd_{411}$ (1:3) nanoalaşımının GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

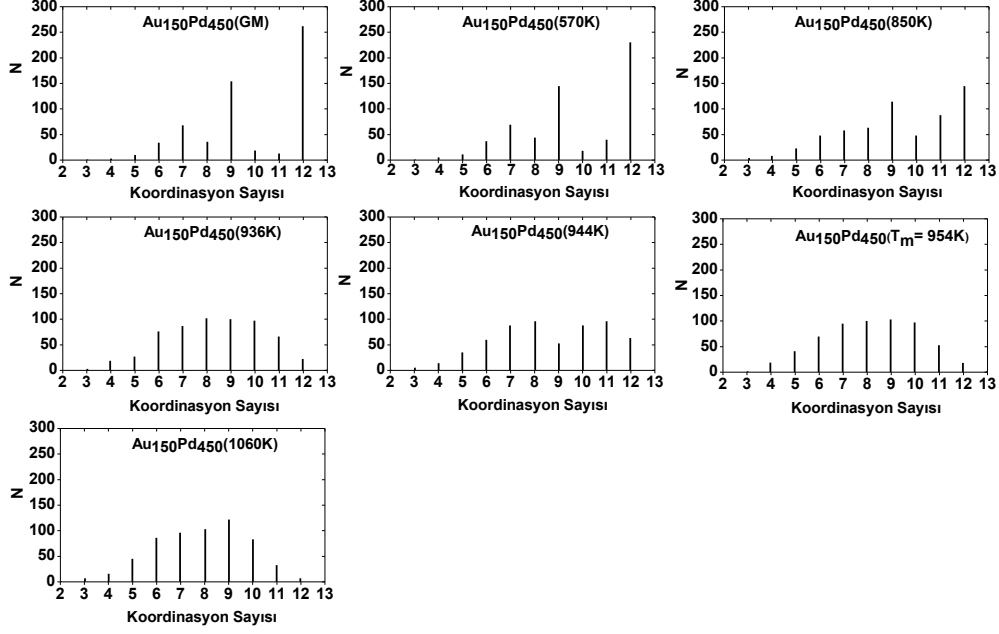


Şekil 4.63 Toplam atom sayısı $N=600$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{150}Pd_{450}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.31 $Au_{150}Pd_{450}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
$Au_{150}Pd_{450}$	570 K	6	142	28	114	175	80
	850 K	6	138	24	114	122	76
	936 K	-	-	-	-	0	0
	944 K	-	-	-	-	64	9
	954 K	-	-	-	-	0	0
	1060 K	-	-	-	-	0	0

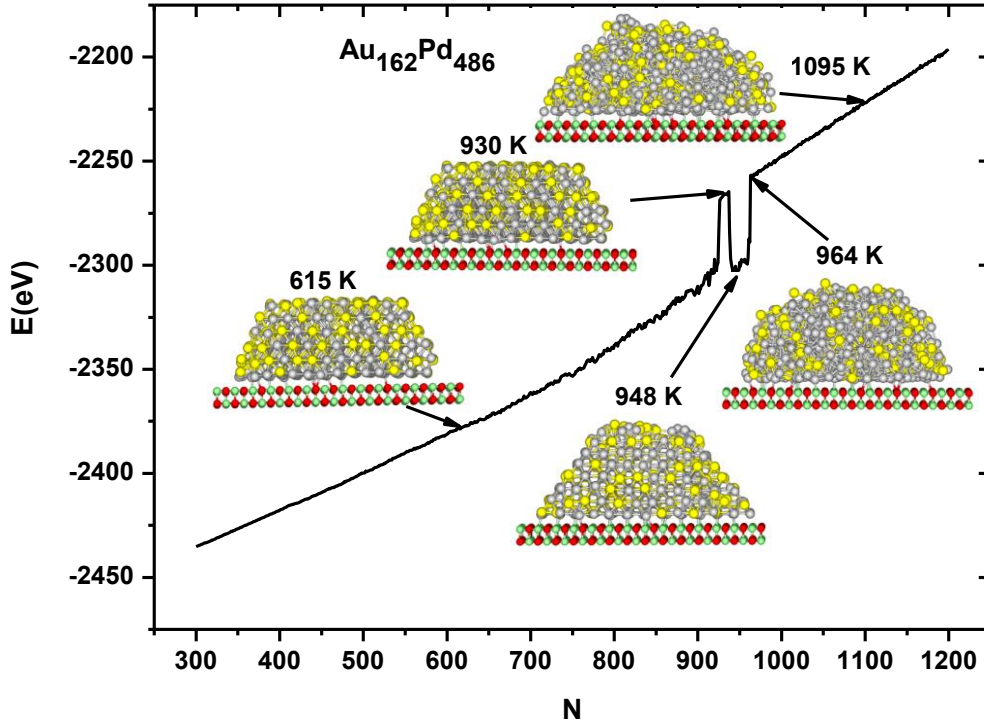
$Au_{150}Pd_{450}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği (Şekil 4.63), erime öncesi izomerleşme meydana gelen grafiklerdendir. Azalan FCC ve HCP yapılar 936 K sıcaklığında tamamen yok olmuştur. 944 K sıcaklığında ise tekrar düzenli yapıya geçiş olmuştur. FCC ve HCP yapılar ek olarak 4 tane de BCC yapı meydana gelmiştir. Erime sıcaklığı olan 954 K sıcaklığında tekrardan düzenli yapı kalmamıştır. Erime sıcaklığı sonrasında ele alınan sıcaklıklar için de düzensizlik devam etmiştir.



Şekil 4.64 $N=600$ olan $Au_{150}Pd_{450}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Şekil 4.64 $Au_{150}Pd_{450}$ nanoalaşıma ait koordinasyon analizi grafiklerini vermektedir. Bu grafiklerden GM yapısı ile 570 K ve 850 K sıcaklıklarında koordinasyon sayısı 12 ve 9 olan atom sayıları daha fazla olmuştur. Erime öncesi yapıların tamamen yok olduğu 936 K sıcaklığında birçok koordinasyon sayısı benzer sayıda oluşmuştur. 936 K sıcaklığına göre 944 K sıcaklığında 9 koordinasyon sayılı atomların sayısı azalmış olsa da erime sıcaklığı ve 1060 K sıcaklığında tekrardan artış olmuştur. Sıcaklık arttıkça azalan 12 koordinasyon sayısı 944 K sıcaklığında yapıların meydana gelmesi ile tekrardan artış göstermiştir. Sonrasında ise beklenildiği gibi azalmaya devam etmiştir.

$Au_{162}Pd_{486}$ nanoalaşıma ait Şekil 4.65'deki kalorik eğri grafiği erime öncesi izomerleşme gerçekleşen grafiklerdendir. 615 K sıcaklığında FCC ve HCP yapıların yanı sıra bir tane de BCC yapı vardır. Bu yapılar 930 K sıcaklığında tamamen yok olmuştur. 948 K sıcaklığında ise 2 tane BCC yapı ile birlikte çoğunluğunu FCC yapıların oluşturduğu düzenli yapıya geçiş yapmıştır. Erime sıcaklığı ve sonrasında ise tekrardan düzensizlik artmıştır.

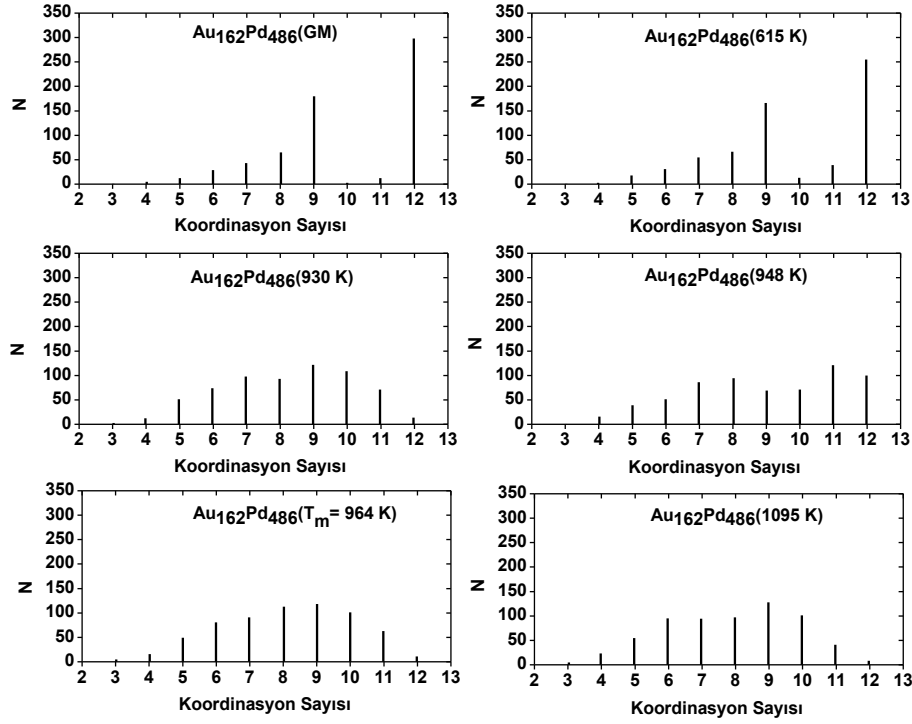


Şekil 4.65 Toplam atom sayısı $N=648$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{162}Pd_{486}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.32 $Au_{162}Pd_{486}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

$Au_{162}Pd_{486}$	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
				615 K	6	145	11
930 K	-	-	-	-	0	0	
948 K	8	148	13	115	170	0	
964 K	-	-	-	-	0	0	
1095 K	-	-	-	-	0	0	

Şekil 4.66 ile gösterilen koordinasyon analizi grafiklerinde gözlenen 12 koordinasyon sayılı atomların, 930 K sıcaklığında azalarak yok olması ve 948 K sıcaklığında ise tekrardan meydana gelmesi, erime öncesi izomerleşme meydana gelen kalorik eğri grafiğini desteklemiştir.

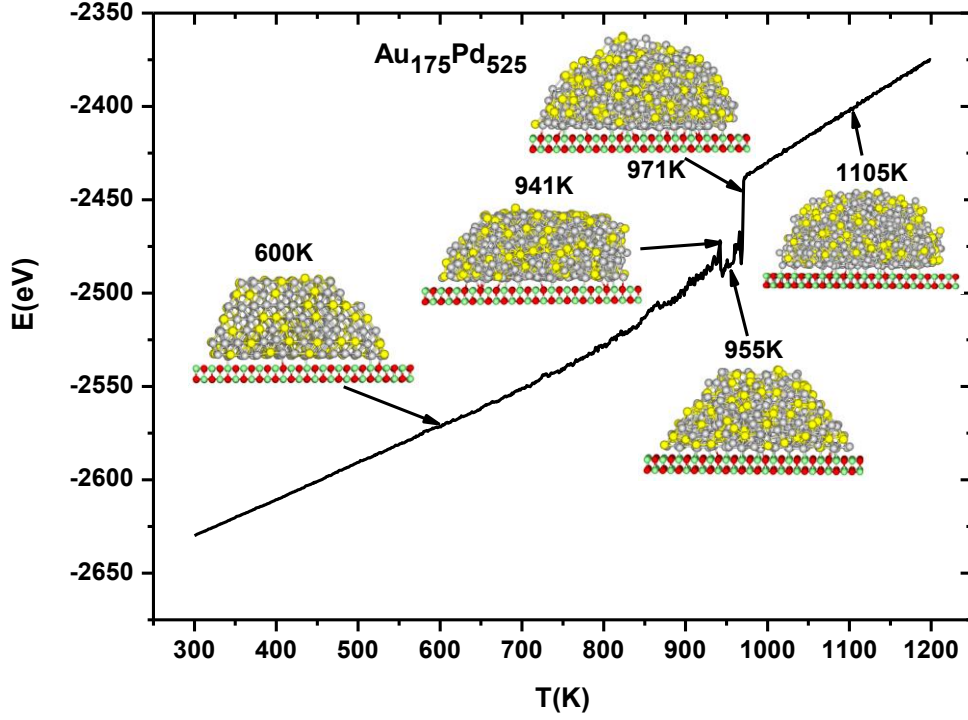


Şekil 4.66 N=648 olan Au₁₆₂Pd₄₈₆ (1:3) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

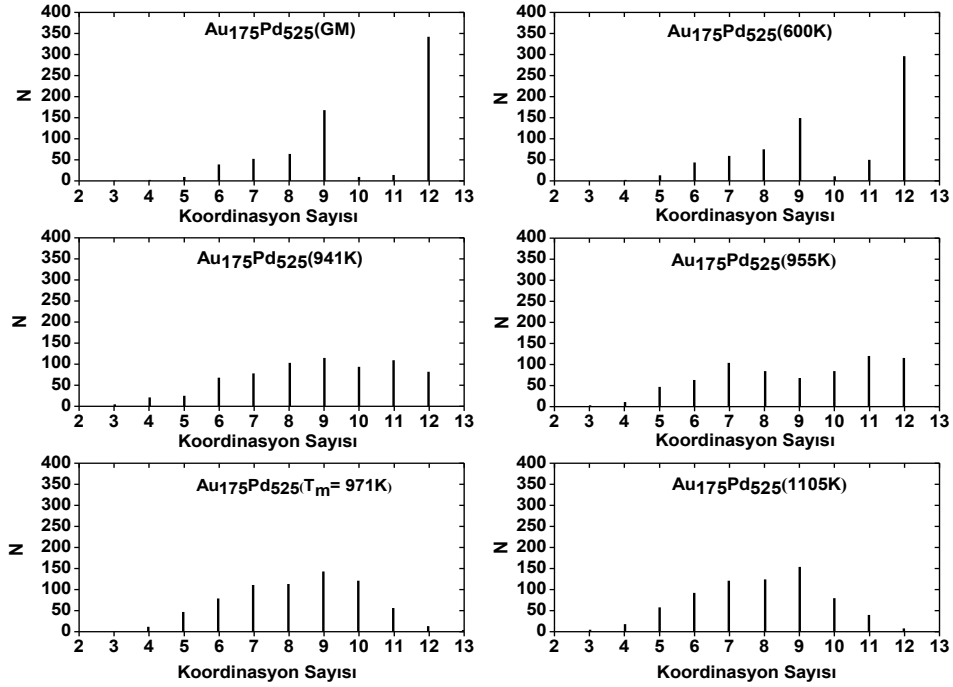
Çizelge 4.33 Au₁₇₅Pd₅₂₅ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₁₇₅ Pd ₅₂₅	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	600 K	7	139	36	103	161	165
	941 K	-	-	-	-	58	46
	955 K	-	-	-	-	149	1
	971 K	-	-	-	-	0	0
	1105K	-	-	-	-	0	0

Au₁₇₅Pd₅₂₅ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde (Şekil 4.67) ele alınan 600 K sıcaklığında 7 katmanlı olan yapıda FCC ve HCP yapıların yanı sıra 3 tane de BCC yapı vardır. 941 K sıcaklığında kristal yapılar (FCC, HCP, BCC) yapılar azalma göstermesiyle yapının katmansal düzeni bozulmuştur. 955 K sıcaklığında FCC yapılarda yeniden artış olmasına rağmen yapıdaki düzensizlik devam etmiştir. Erime sıcaklığı ve sonrasında yapı tamamen amorfleşmiştir.

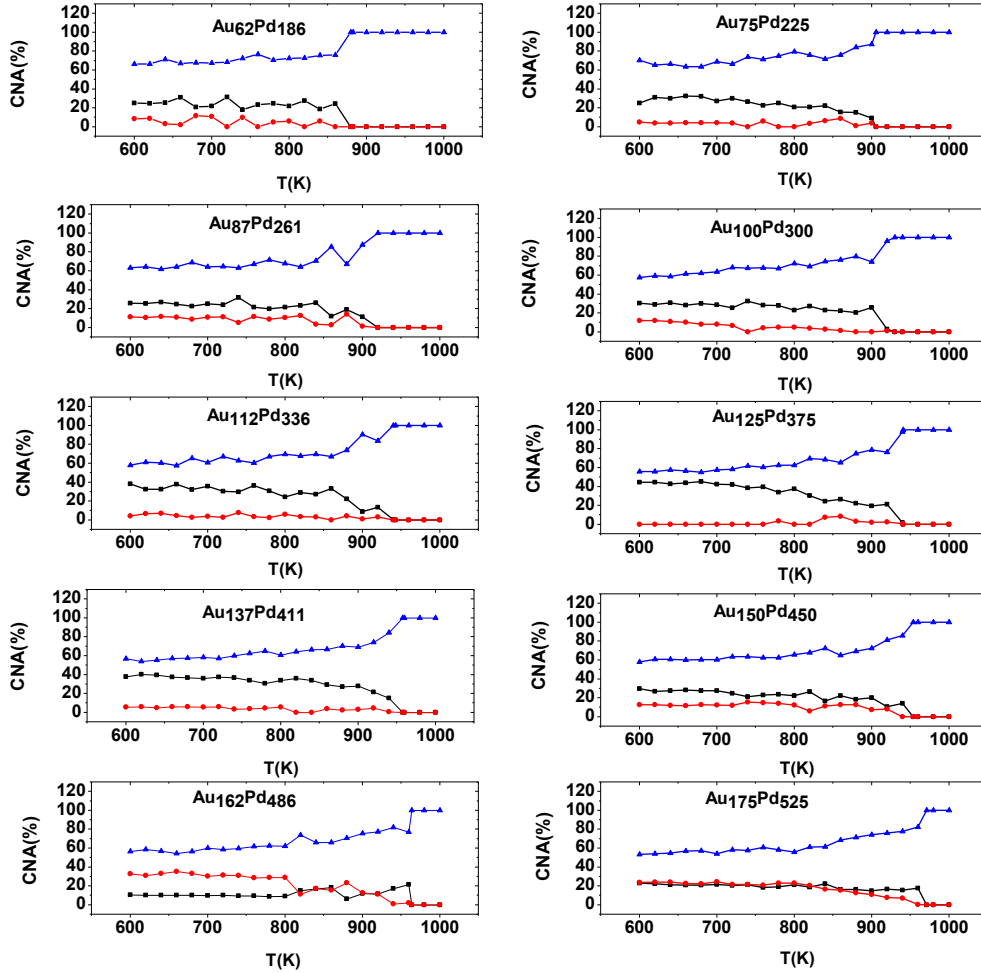


Şekil 4.67 Toplam atom sayısı $N=700$ olan 1:3 oranına sahip $Au_{175}Pd_{525}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.



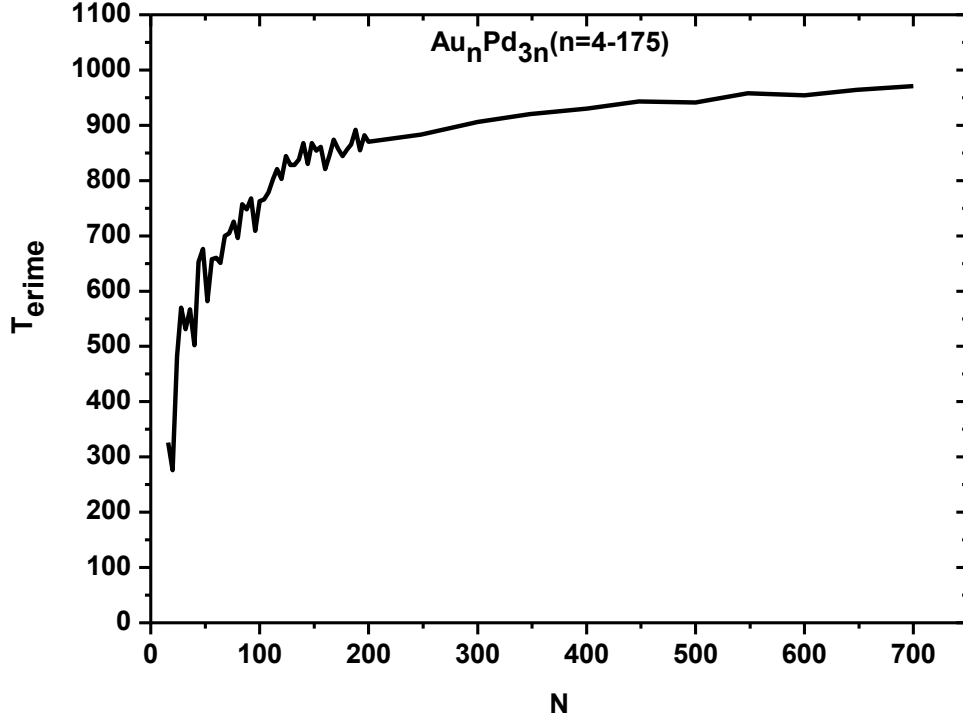
Şekil 4.68 $N=700$ olan $Au_{175}Pd_{525}$ (1:3) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

$Au_{175}Pd_{525}$ nanoalaşımına ait koordinasyon sayısı analizi grafiklerinde (Şekil 4.68) 600 K sıcaklıklarında 12 koordinasyon sayılı atomlar çoğunlukta iken sonraki sıcaklıklarda ise 12 koordinasyon sayılı atomların azalması sonucu birçok yakın değerli koordinasyon sayısı oluşmuştur.



Şekil 4.69 N=250-700 arasındaki 1:3 oranına sahip nanoalaşımın erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişimi. Siyah renk FCC yapı oranı sayısını, kırmızı renk HCP yapı oranı sayısını ve mavi renk ise bilinmeyen yapıların oran sayısını ifade etmektedir.

Şekil 4.69 ile verilen N=250-700 arasındaki 1:3 oranına sahip nanoalaşımın erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişimi grafiği incelendiğinde N=248 ile N=600 arasındaki kompozisyonlarda erime sıcaklıklarına kadar genel olarak FCC yapılar daha fazladır. N=600 olan kompozisyonun FCC ve HCP yapıları, birçok sıcaklıkta birbirine yakın değerlerde olurken, N=650 ve N=700 olan kompozisyonlarda ise erime bölgesindeki HCP yapılar FCC yapılardan daha fazla olmuştur. Erime sıcaklığı ve sorasındaki sıcaklıklarda ise tüm FCC ve HCP yapılar yok olmuştur.



Şekil 4.70 Toplam atom sayısı 16 ile 700 arasında değişen 1:3 oranına sahip Au ve Pd atomlarından oluşan Au_nPd_{3n} nanoalaşımının tüm kompozisyonlarına ait erime sıcaklıklarının toplam atom sayısına göre grafiği.

Kalorik eğri grafikleri yardımıyla elde edilen erime sıcaklıklarının artan atom sayısına göre değişimi Şekil 4.70’ deki gibidir. $N=16-700$ olan Pd atom sayısının Au atom sayısının üç katı olduğu Au_nPd_{3n} nanoalaşımının erime sıcaklıklarının gösterildiği grafik incelendiğinde, %75 oranında Pd atomundan oluşan nanoalaşımının artan atom sayısı ile birlikte erime sıcaklıkları da artış göstermiştir. $N= 700$ civarında ise erime sıcaklığı 971 K olarak elde edilmiştir.

1:3 oranı ve bu orana yaklaşık olan AuPd bulk alaşımlarına ait deneysel sıcaklık değerleri Şekil 4.34 ile verilmiştir. Hiroaki ve Thaddeus B., %25-%75 oranında oluşturarak inceledikleri AuPd alaşımı için erime sıcaklığını 1143 K olarak elde etmişlerdir [99]. Rudolf ve arkadaşları Pd oranının %73,5 olduğu AuPd alaşımını deneysel olarak inceledikleri çalışmada 1780 K’de katı olan alaşımı 1785 K’de sıvı olarak elde etmişlerdir [98]. Yoshie ve arkadaşları, ikili metal alaşımları ele aldığı deneysel çalışmada %80 Pd oranına sahip düzenli yapıdaki Au-Pd alaşımı için düzenli yapıdan düzensiz yapıya geçiş sıcaklığını 1053 K olarak elde etmişlerdir [100]. Yukushige ve arkadaşları da %80 civarında Pd oranındaki alaşımların düzen-düzensizlik sıcaklıklarını 1128 K ve 1173 K arasında elde etmişlerdir [101].

Çizelge 4.34 AuPd 1:3 ve bu orana yaklaşık bulk alaşımlarına ait deneysel sıcaklık değerleri

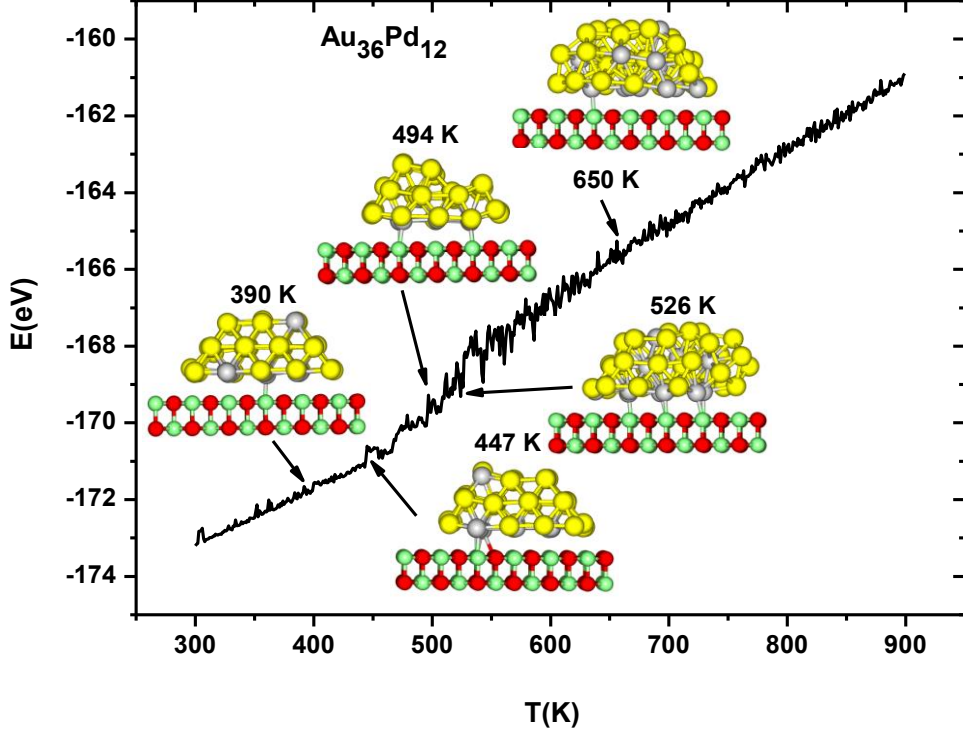
	Au oranı	Pd oranı	Katılma sıcaklığı	Sıvılaşma sıcaklığı
	%100	% 0		1337 K
Rudolf ve arkadaşları	%26.5	% 73.5	1780 K	1785 K
Hiroaki ve Thaddeus B.	%25	% 75	-	1143 K
Yukushige ve arkadaşları	~%20	~%80	1128	1173 K
Yoshie ve arkadaşları	%20	%80	-	1053 K
	% 0	%100		1828 K

4.4 Au_{3n}Pd_n 3:1 (%75-%25) NANOALAŞIMLARIN MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

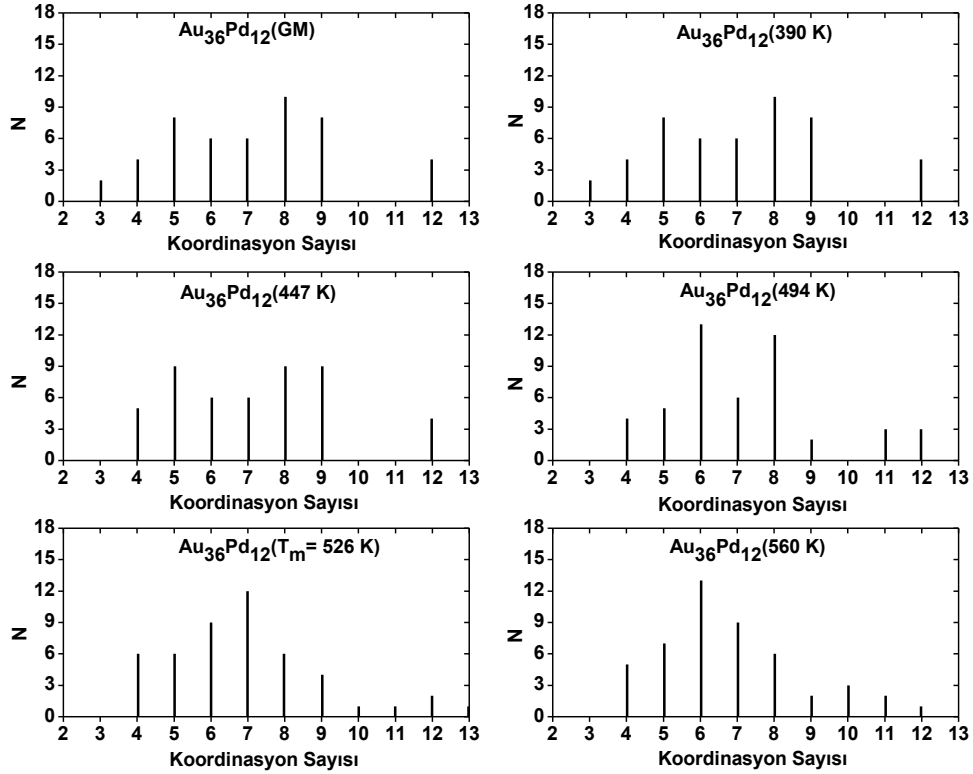
1:1 ve 1:3 oranındaki kompozisyonlar için olduğu gibi 3:1 oranına sahip Au_{3n}Pd_n kompozisyonlarının da erime sürecindeki davranışları kalorik eğri grafikleri oluşturularak incelenmiştir.

Çizelge 4.35 Au₃₆Pd₁₂ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₃₆ Pd ₁₂	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	390 K	3	23	13	10	4	0
	447 K	3	24	14	10	2	2
	494 K	3	23	13	10	0	3
	526 K	-	-	-	-	0	0
	650 K	-	-	-	-	0	0



Şekil 4.71 Toplam atom sayısı $N=48$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{36}Pd_{12}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.



Şekil 4.72 $N=48$ olan $Au_{36}Pd_{12}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Şekil 4.71'deki kalorik eğri grafiğine sahip $Au_{36}Pd_{12}$ nanoalaşımı 390 K sıcaklığında sadece FCC yapılardan oluşmaktadır. 447 K sıcaklığında FCC yapılardaki azalmaya ek olarak HCP yapılar oluşmuştur. 494 K sıcaklığında yapı sadece HCP yapılardan oluşmuştur. 526 K erime sıcaklığı ve 650 K sıcaklıklarında kristal yapılar yok olmuştur.

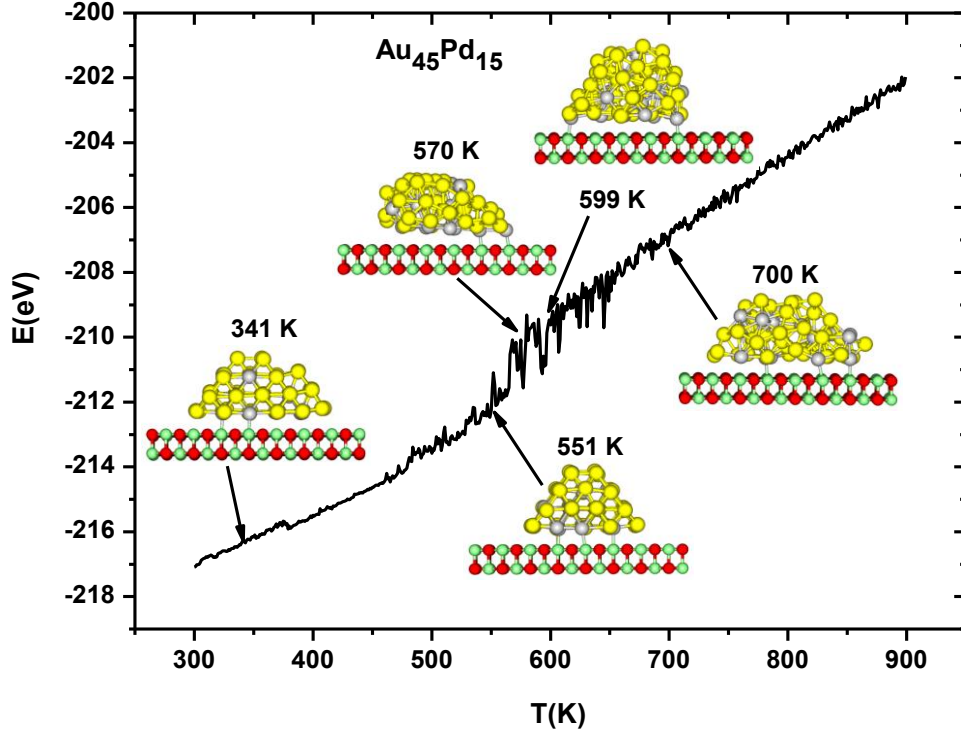
$N=48$ olan $Au_{36}Pd_{12}$ nanoalaşımının koordinasyon sayı dağılımlarını gösteren grafikleri Şekil 4.72 ile verilmektedir. 5, 8 ve 9 koordinasyon sayılarına sahip atomlar GM, 390 K ve 447 K sıcaklıklarında çoğunlukta olmuştur. 494 K sıcaklığında 6 ve 8 koordinasyon sayılı atomlar diğerlerinden çok daha fazladır. Erime sıcaklığında 7 koordinasyon sayısına sahip atomlar ve 560 K sıcaklığında ise 6 koordinasyon sayısına sahip atomlar çoğunluğu oluşturmuştur.

Çizelge 4.36 $Au_{45}Pd_{15}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

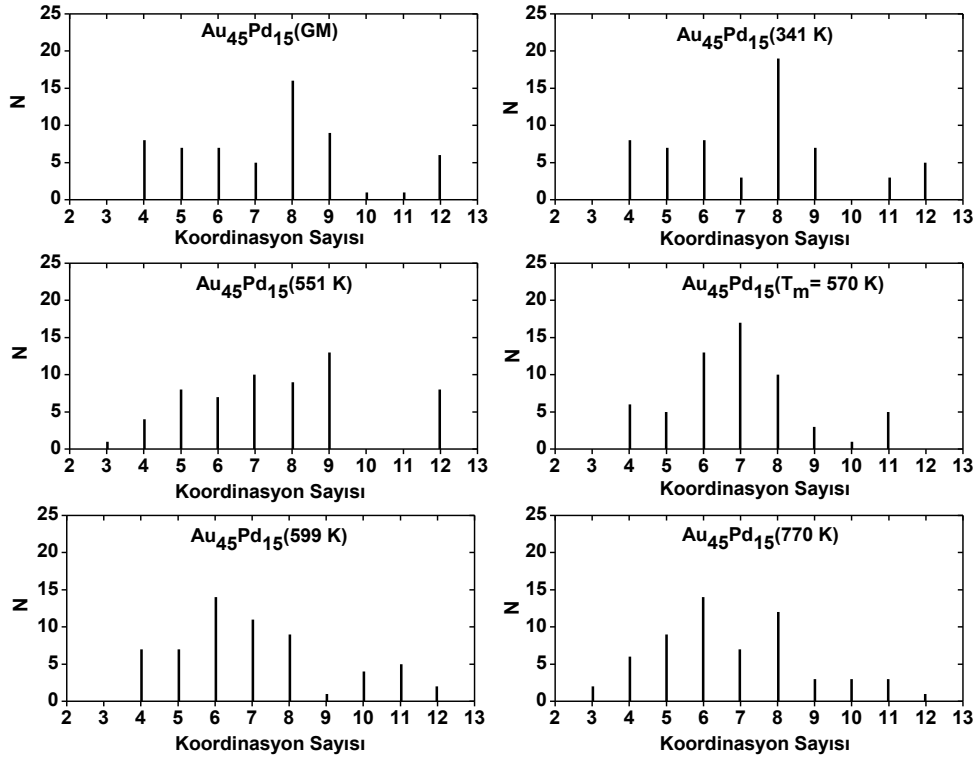
	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
$Au_{45}Pd_{15}$	341 K	4	27	17	10	4	2
	551 K	4	23	15	8	8	0
	570 K	-	-	-	-	0	0
	599 K	-	-	-	-	0	0
	700 K	-	-	-	-	0	0

Kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardan Çizelge 4.36 ile gösterildiği gibi 341 K sıcaklığında $Au_{45}Pd_{15}$ nanoalaşım yapısında elde edilen HCP yapılar 551 K sıcaklığında yok olmuş ve yapı sadece FCC yapılardan oluşmuştur. Erime sıcaklığı ve sonrasında ele alınan tüm sıcaklıklarda HCP yapıların yanı sıra FCC yapılar da yok olmuştur dolayısıyla yapıların düzensizliği artmıştır.

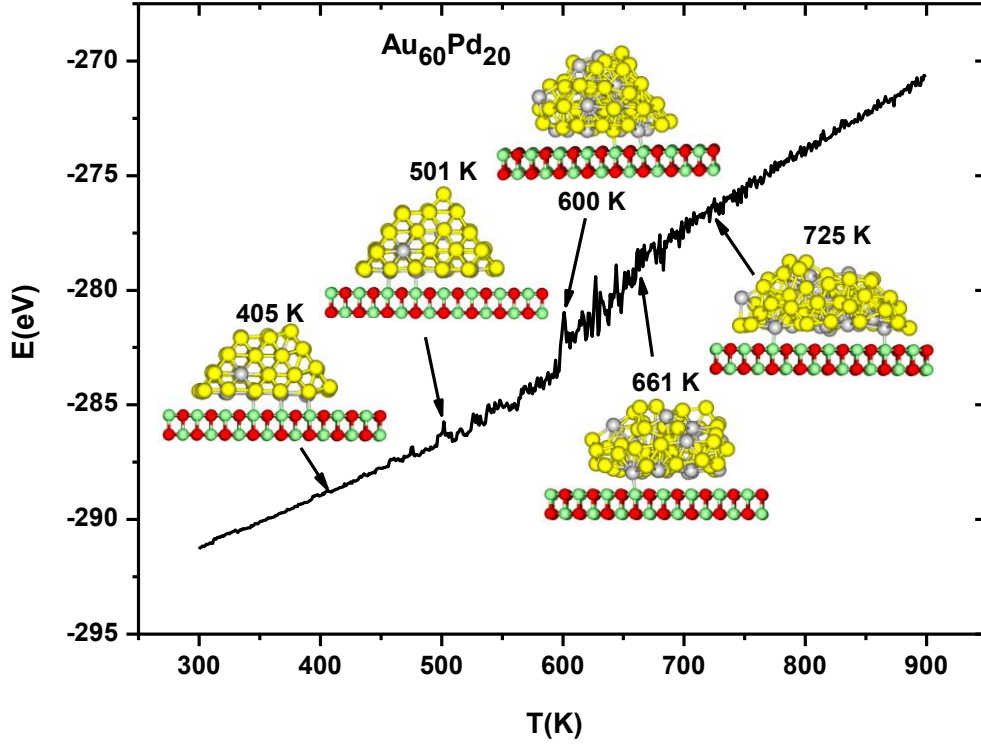
$Au_{45}Pd_{15}$ nanoalaşımına ait Şekil 4.74 ile verilen koordinasyon analizi grafiklerinde GM ile 341 K sıcaklıklarında, çoğu atom 8 koordinasyon sayısına sahiptir. 551 K sıcaklığında 9 koordinasyon sayılı, 570 K sıcaklığında 7 koordinasyon sayılı ve son iki sıcaklıkta da 6 koordinasyon sayılı atomlar çoğunluktadır.



Şekil 4.73 Toplam atom sayısı $N=60$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{45}Pd_{15}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.



Şekil 4.74 $N=60$ olan $Au_{45}Pd_{15}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

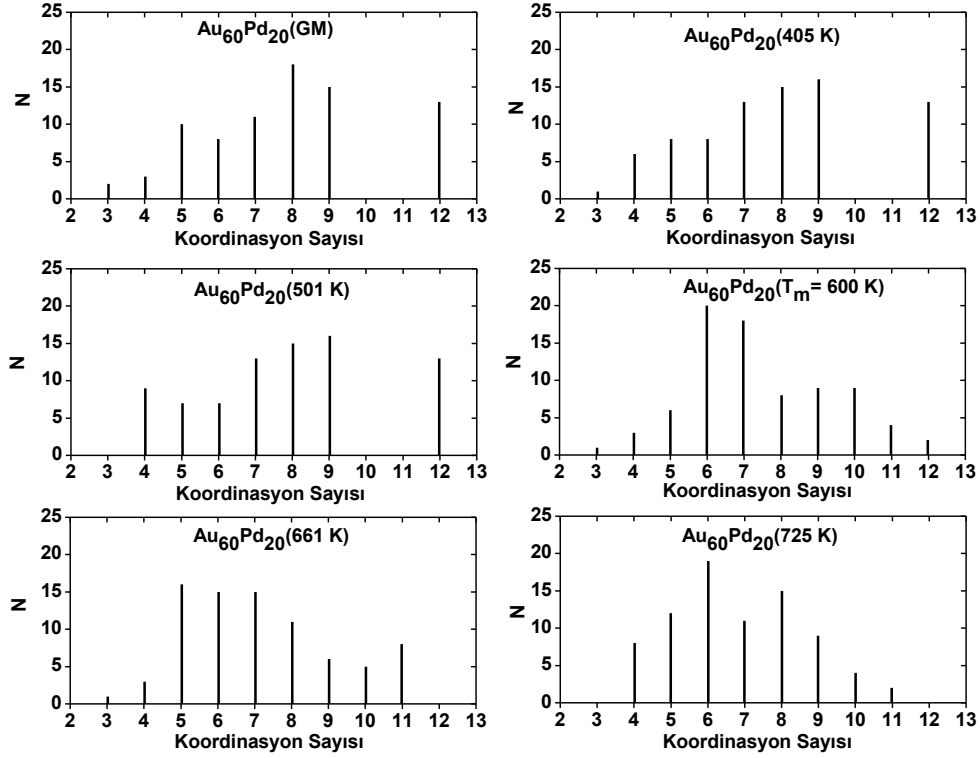


Şekil 4.75 Toplam atom sayısı $N=80$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{60}Pd_{20}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.37 $Au_{60}Pd_{20}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
$Au_{60}Pd_{20}$	405 K	4	33	19	14	8	5
	501 K	5	29	15	14	13	0
	600 K	-	26	17	9	0	0
	661 K	-	28	18	10	0	0
	725 K	-	-	-	-	-	0

Kalorik eğri grafiği Şekil 4.75 ile verilen $Au_{60}Pd_{20}$ nanoalaşımını 405 K sıcaklığında 4 katmanlı olup FCC ve HCP yapılardan oluşmaktadır. 501 K sıcaklığında katman sayısı artmıştır. Ara yüzeydeki atom sayısı azalmıştır ve HCP yapıların tamamen yok olmasıyla nanoalaşım sadece FCC yapılardan oluşmuştur. Erime sıcaklığı ve sonrasında artan sıcaklıkla yapı amorfleşmiştir.

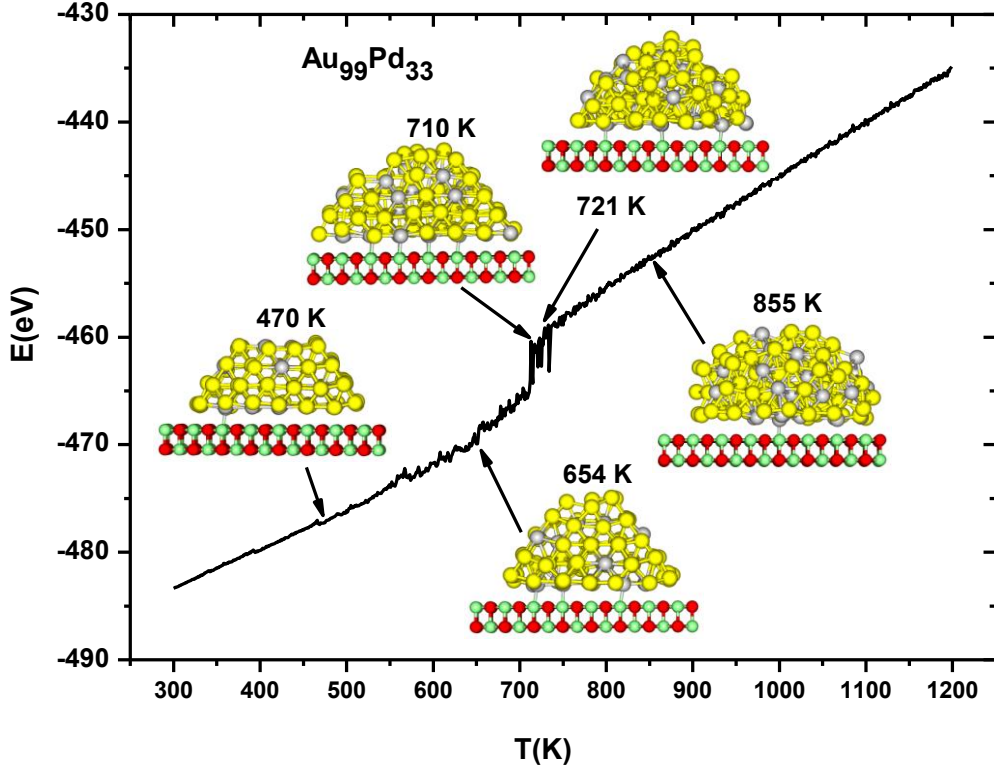


Şekil 4.76 N=80 olan Au₆₀Pd₂₀ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Çizelge 4.38 Au₉₉Pd₃₃ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

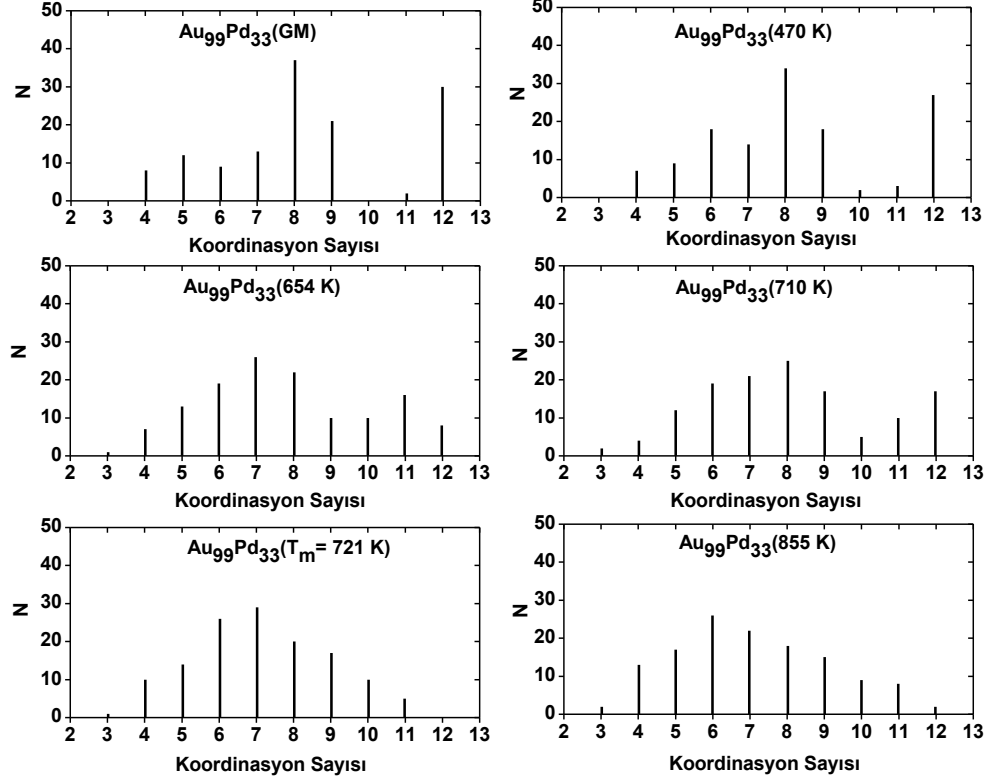
Au ₉₉ Pd ₃₃	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	470 K	4	46	27	19	20	9
	654 K	5	45	27	18	10	12
	710 K	-	41	24	17	19	3
	721 K	-	45	29	16	0	0
	855 K	-	-	-	-	0	0

Şekil 4.76 ile verilen koordinasyon analizi grafikleri incelendiğinde N=80 olan Au₆₀Pd₂₀ nanoalaşım GM yapısında 8 koordinasyon sayılı atomlar çoğunlukta olmuştur. 405 K ve 501 K sıcaklıklarında çoğu atom 9 koordinasyon sayısına sahiptir. 600 K erime sıcaklığında 6 koordinasyon sayılı atomlar çoğunlukta iken, 661 K sıcaklığında 5 koordinasyon sayılı ve 725 K sıcaklığında ise 6 koordinasyon sayılı atomlar çoğunlukta olmuştur.



Şekil 4.77 Toplam atom sayısı $N=132$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{99}Pd_{33}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği

$Au_{99}Pd_{33}$ nanoalaşımına ait Şekil 4.77 ile verilen kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardan 470 K sıcaklığında 4 katmanlı olan yapı 654 K sıcaklığında katman sayısı, ara yüzeydeki atomlar ve sahip olduğu kristal yapılar bakımından değişiklik göstermiştir. 654 K sıcaklığında azalan FCC yapılar 710 K sıcaklığında artış gösterirken, 654 K sıcaklığında artan HCP yapılar ise 710 K sıcaklığında azalmıştır. 721 K erime sıcaklığı ve 855 K sıcaklığında tüm kristal yapılar yok olmuştur.

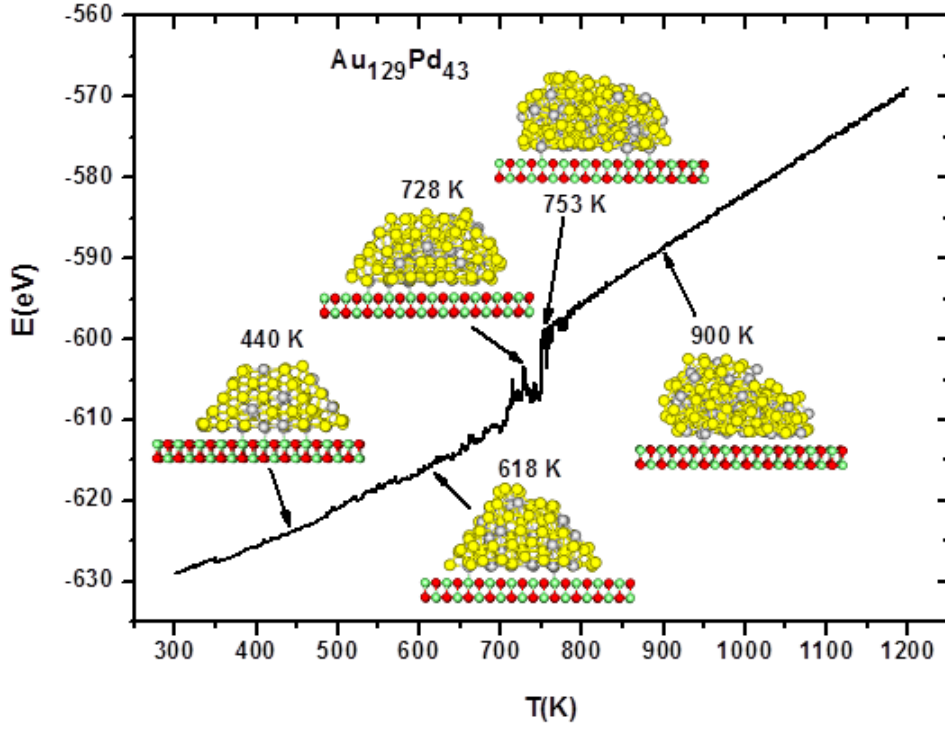


Şekil 4.78 N=132 olan Au₉₉Pd₃₃ (3:1) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

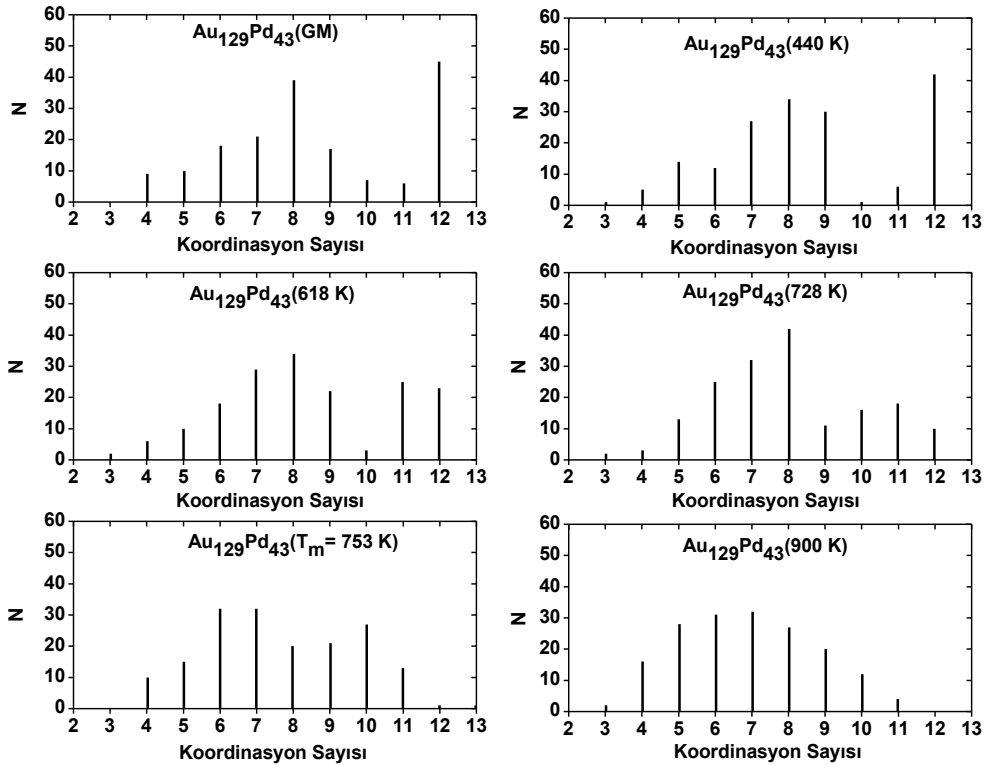
Au₉₉Pd₃₃ nanoalaşımı için elde edilen 4.78'deki grafiklerde GM ve 470 K sıcaklığındaki yapılarda 8 koordinasyon sayılı atomlar diğerlerine göre fazla sayıdadır. 654 K sıcaklığında 7, 710 K sıcaklığında 8, erime sıcaklığında 7 koordinasyon sayılı atomlar ve 855 K sıcaklığında 6 koordinasyon sayılı atomlar çoğunluktadır.

Çizelge 4.39 Au₁₂₉Pd₄₃ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₁₂₉ Pd ₄₃	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	440 K	5	55	36	19	37	7
618 K	6	49	30	19	33	8	
728 K	5	50	34	16	15	11	
753 K	-	-	-	-	-	0	0
900 K	-	-	-	-	-	0	0



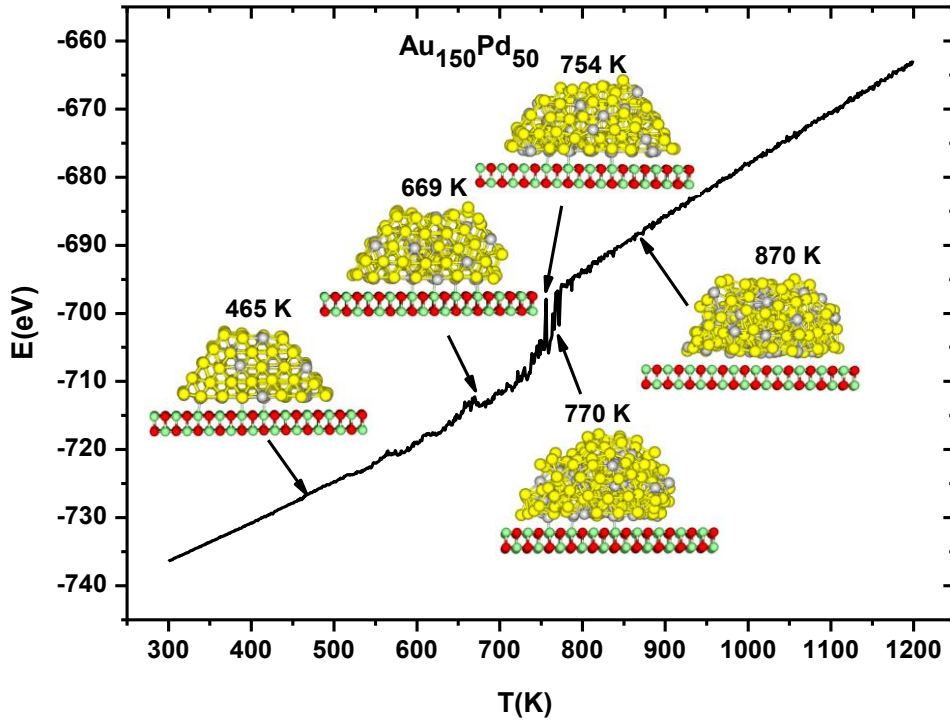
Şekil 4.79 Toplam atom sayısı $N=172$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{129}Pd_{43}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.



Şekil 4.80 $N=172$ olan $Au_{129}Pd_{43}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

$Au_{129}Pd_{43}$ nanoalaşımı için elde edilen Şekil 4.79'daki kalorik eğri grafiğinde gösterilen yapılardan 728 K sıcaklığına kadar FCC yapısındaki azalış ve HCP yapısındaki artıştan dolayı erime sıcaklığından önce düzensiz yapıya geçiş yapmıştır. Erime sıcaklığı ve sonrasında ise yapı tamamen düzensiz olmuştur.

Şekil 4.80'deki $Au_{129}Pd_{43}$ nanoalaşımı için GM yapıda atomların çoğu 12 koordinasyon sayısından oluşurken, sıcaklık arttıkça 12 koordinasyon sayılı atomlar erime sıcaklığı ile birlikte azalarak yok olmuştur. 900 K sıcaklığında yakın değerli birçok koordinasyon sayısı oluşmuştur.

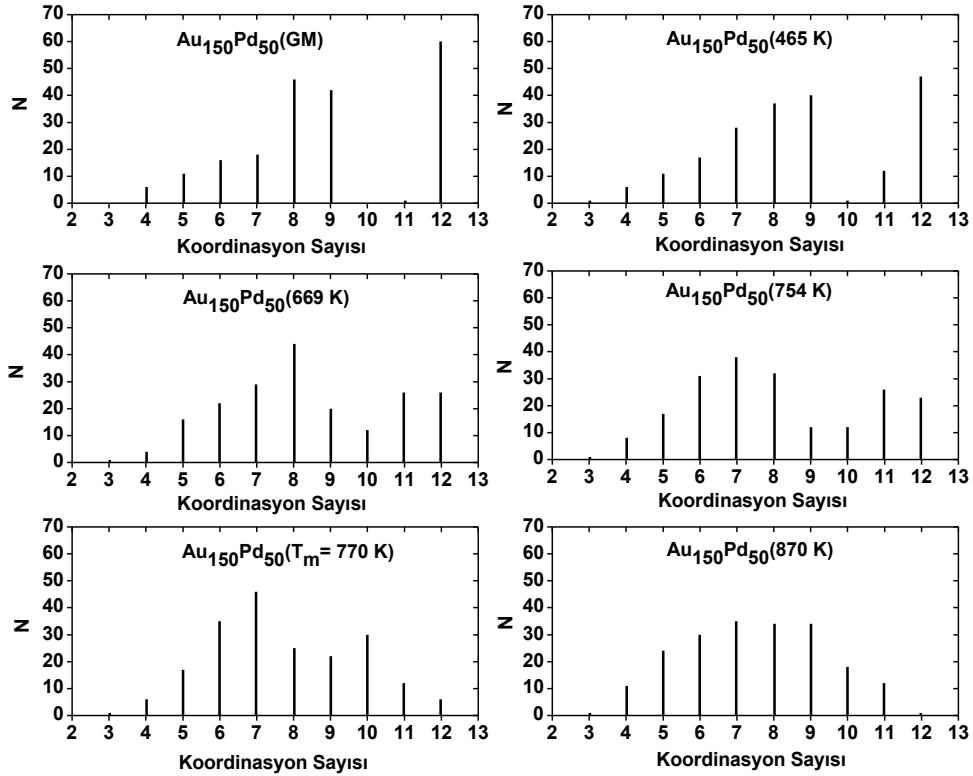


Şekil 4.81 Toplam atom sayısı $N=200$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{150}Pd_{50}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

$Au_{150}Pd_{50}$ nanoalaşımına ait Şekil 4.81 ile verilen kalorik eğri grafiği üzerinde gösterilen yapılardan 465 K sıcaklığında ara yüzeyde olan atom sayısı 669 K sıcaklığında azalmıştır. Ayrıca FCC ve HCP yapıların yanı sıra 669 K sıcaklığında bir tane BCC yapı meydana gelmiştir. Erime sıcaklığı öncesi ele alınan 754 K sıcaklığında FCC yapılarda artış olmuştur. Erime sıcaklığında ve 870 K sıcaklığında var olan tüm yapılar azalarak yok olmuştur.

Çizelge 4.40 Au₁₅₀Pd₅₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

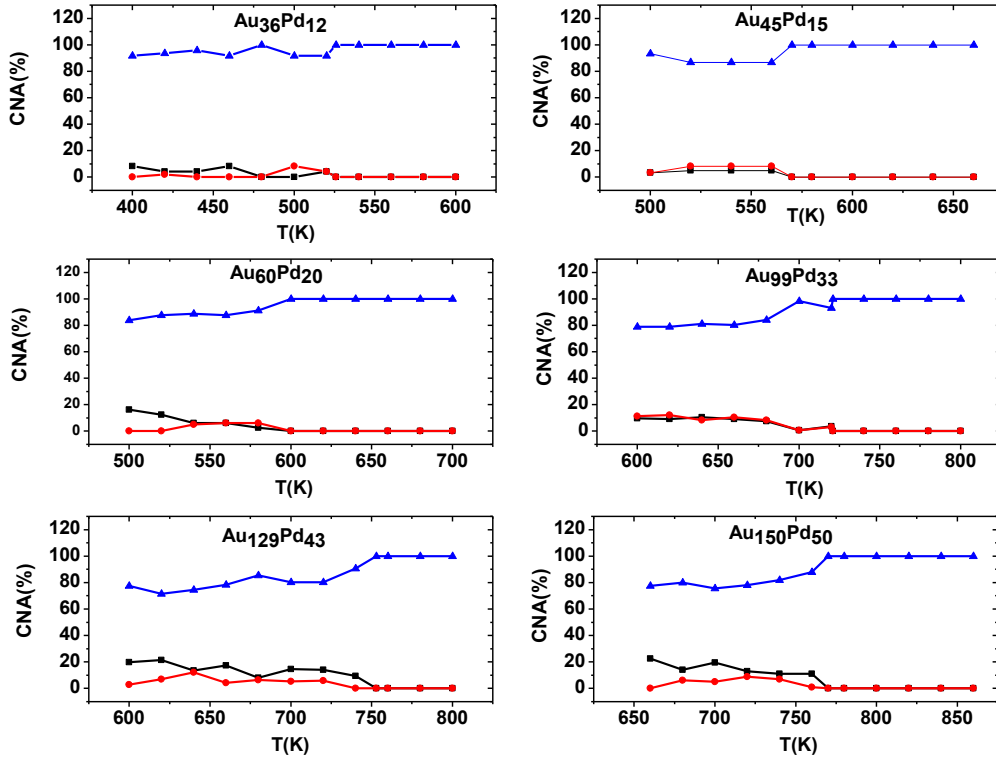
Au ₁₅₀ Pd ₅₀	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	465 K	5	61	40	21	46	12
	669 K	5	53	32	21	26	13
	754 K	5	56	31	25	27	9
	770 K	-	-	-	-	0	0
	870 K	-	-	-	-	0	0



Şekil 4.82 N=200 olan Au₁₅₀Pd₅₀ (3:1) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Şekil 4.82’de Au₁₅₀Pd₅₀ nanoalaşımına ait 12 koordinasyon sayılı atomların çoğunlukta olduğu GM yapıda 8 ve 9 koordinasyon sayılı atomlar da diğerlerine göre fazla sayıdadır. Atom sayıları azalmış olsa da bu durum 465 K sıcaklığı için de geçerlilik göstermiştir. 669 K sıcaklığında 8 koordinasyon sayılı atomlar daha fazladır. 754 K sıcaklığında 7 başta olmak üzere 6 ve 8 koordinasyon sayılı atomlar çoğunlukta olurken, erime sıcaklığında 7 koordinasyon sayılı

atomlar ile diğerleri arasındaki fark artmıştır. 870 K sıcaklığında birçok koordinasyon sayısı birbirine yakın değerlerde oluşmuştur.



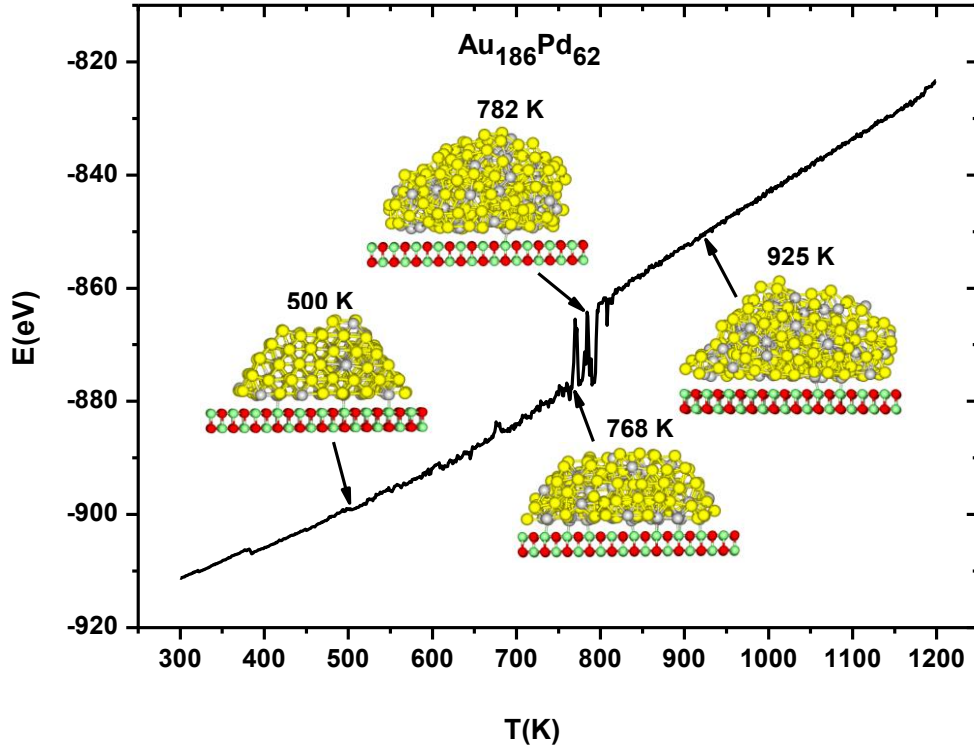
Şekil 4.83 Au₃₆Pd₁₂, Au₄₅Pd₁₅, Au₆₀Pd₂₀, Au₉₉Pd₃₃, Au₁₂₉Pd₄₃ ve Au₁₅₀Pd₅₀ 3:1 oranına sahip nanoalaşımların erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişimi. Siyah renk FCC yapı oranını, kırmızı renk HCP yapı oranını ve mavi renk ise bilinmeyen yapıların oranlarını ifade etmektedir.

Şekil 4.83 ile verilen grafikler incelendiğinde Au atom sayısının Pd atom sayısının üç katı olduğu Au₃₆Pd₁₂, Au₄₅Pd₁₅, Au₆₀Pd₂₀, Au₉₉Pd₃₃, Au₁₂₉Pd₄₃ ve Au₁₅₀Pd₅₀ nanoalaşımlarda HCP yapıların varlığı 1:1 ve 1:3 oranına göre daha fazla olduğu sonucuna varılabilir. Çünkü N=200'e kadar olan 1:1 ve 1:3 oranında belirgin bir şekilde FCC yapılar daha fazladır.

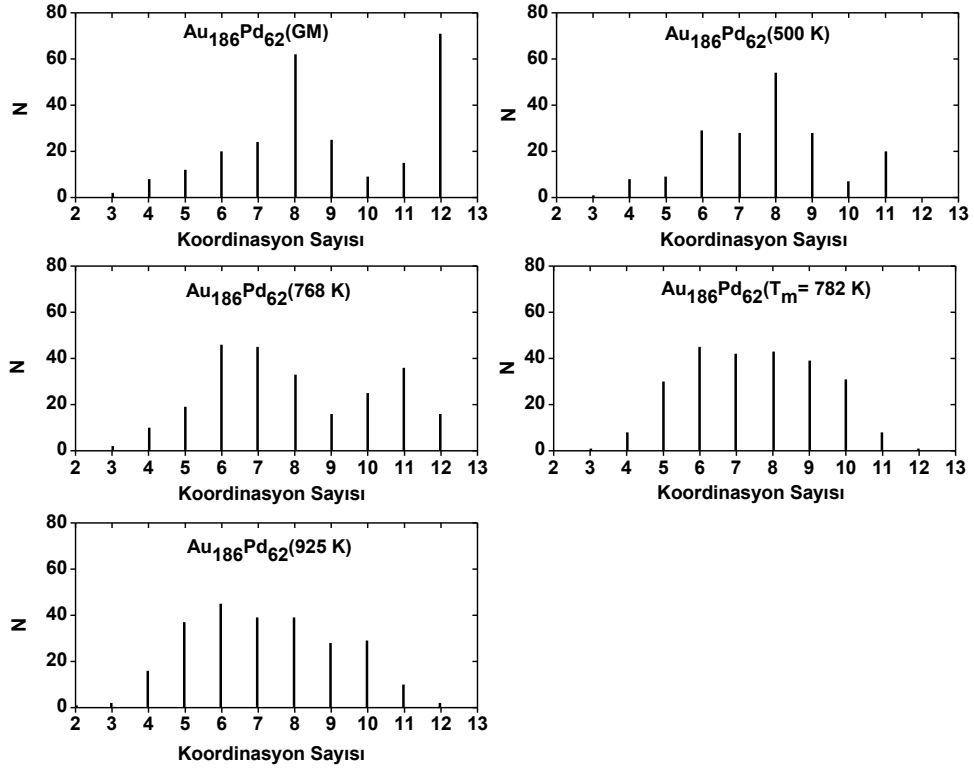
Çizelge 4.41 incelendiğinde 500 K sıcaklığında 6 katmanlı olan Au₁₈₆Pd₆₂ nanoalaşım yapı, 768 K sıcaklığında kristal yapı bakımından önemli bir azalmaya sahip olduğundan dolayı katmansal özelliğini kaybetmiştir. Ele alınan diğer sıcaklıklarda hiçbir kristal yapı oluşmaması, düzensizliği daha da artırmıştır. Şekil 4.85'de N=248 olan Au₁₈₆Pd₆₂ nanoalaşımına ait GM yapıda 12 ve 8 koordinasyon sayısına sahip atomlar çoğunlukta olmuştur. 12 koordinasyon sayılı atomların kalmadığı 500 K sıcaklığında 8 koordinasyon sayılı atomlar çoğunlukta olmuştur. 768 K sıcaklığı ve sonrasında yakın değerli birçok koordinasyon sayısı meydana gelmiştir.

Çizelge 4.41 Au₁₈₆Pd₆₂ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

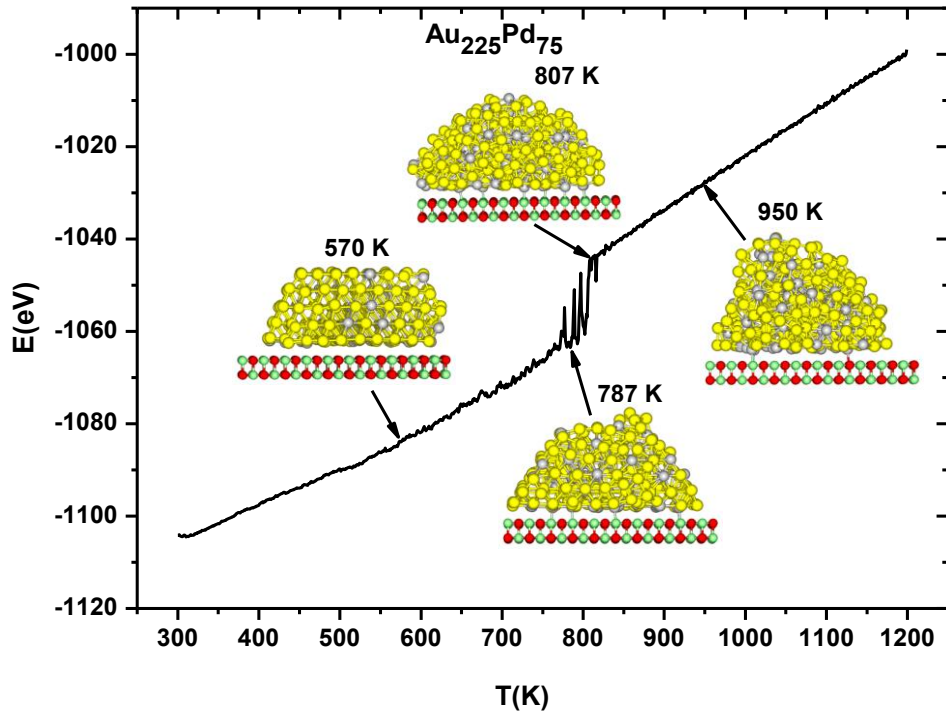
Au ₁₈₆ Pd ₆₂	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	500 K	6	64	42	22	67	12
	768 K	-	-	-	-	28	3
	782 K	-	-	-	-	0	0
	925 K	-	-	-	-	0	0



Şekil 4.84 Toplam atom sayısı N=248 olan 3:1 oranına sahip Au₁₈₆Pd₆₂ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.



Şekil 4.85 N=248 olan Au₁₈₆Pd₆₂ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

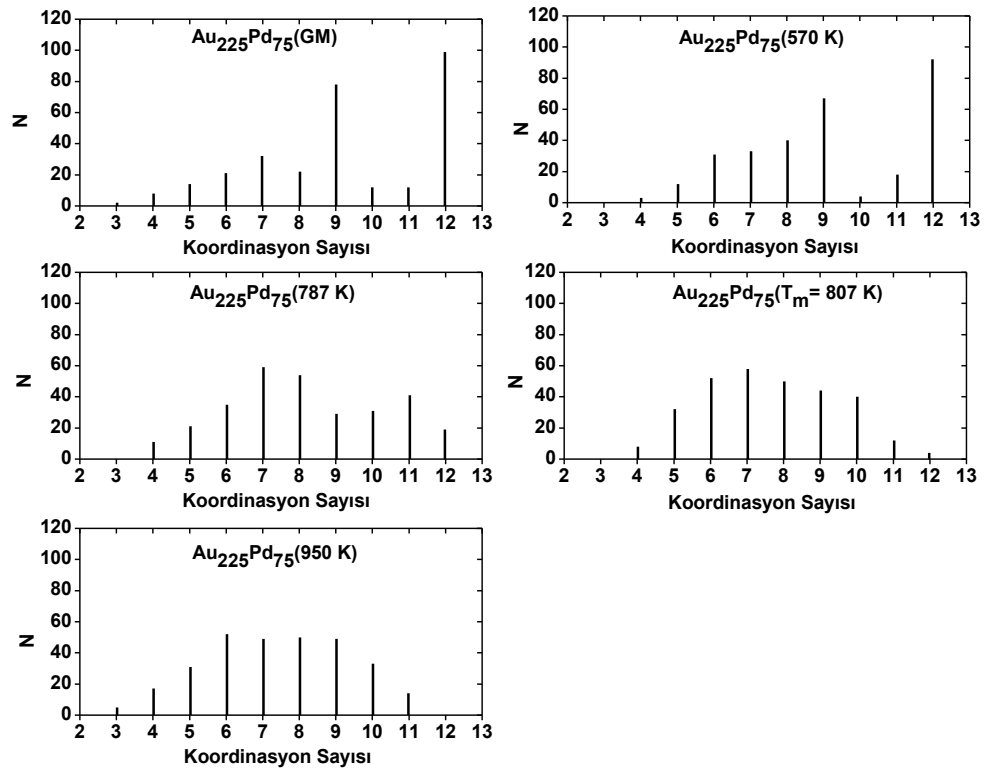


Şekil 4.86 Toplam atom sayısı N=300 olan 3:1 oranına sahip Au₂₂₅Pd₇₅ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.42 Au₂₂₅Pd₇₅ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

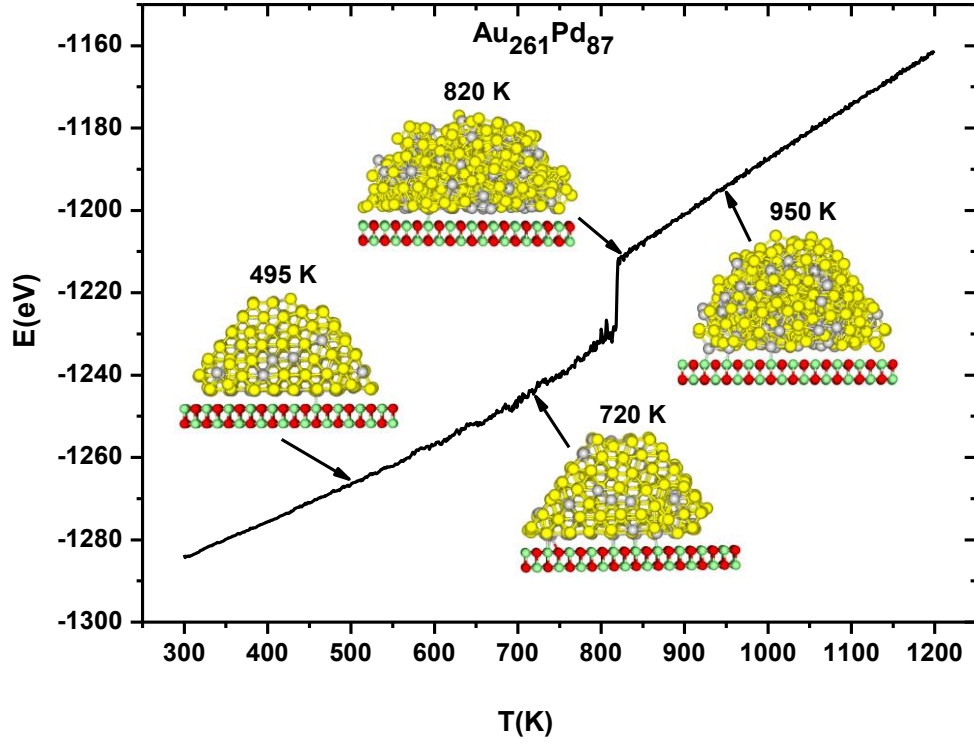
Au ₂₂₅ Pd ₇₅	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	570 K	5	77	55	22	80	24
	787 K	-	73	48	25	32	10
	807 K	-	-	-	-	0	0
	950 K	-	-	-	-	0	0

Şekil 4.86'daki kalorik eğri grafiğine sahip Au₂₂₅Pd₇₅ nanoalaşımı 570 K sıcaklığında 5 katmanlı bir yapıya sahiptir. 787 K sıcaklığında azalan kristal yapılar erime sıcaklığı ile yok olmuştur. Ayrıca 787 K sıcaklığında başlayan düzensizlik artarak devam etmiştir.



Şekil 4.87 N=300 olan Au₂₂₅Pd₇₅ (3:1) nanoalaşımının GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Au₂₂₅Pd₇₅ nanoalaşıma ait Şekil 4.87'deki koordinasyon analizi grafiklerinden GM ve 570 K sıcaklıklarında çoğunlukta olan 9 ve 12 koordinasyon sayılı atomlardır. 787 K ve sonrasında ele alınan sıcaklıklarda 7 civarında çeşitli koordinasyon sayılı atomlar oluşmuştur.

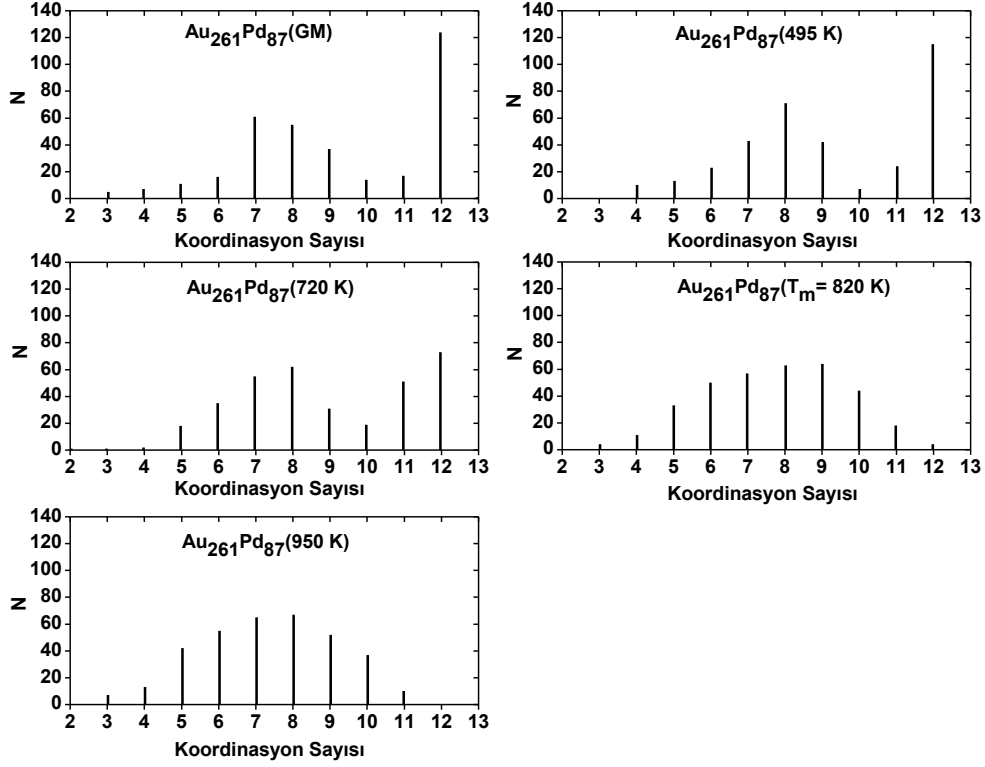


Şekil 4.88 Toplam atom sayısı $N=348$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{261}Pd_{87}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.43 $Au_{261}Pd_{87}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

$Au_{261}Pd_{87}$	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	495 K	7	81	52	29	80	44
	720 K	7	75	47	28	58	59
	820 K	-	-	-	-	0	0
	950 K	-	-	-	-	0	0

Şekil 4.88 ile verilen grafikteki 495 K ve 720 K sıcaklıklarında $Au_{261}Pd_{87}$ nanoalaşım yapıları aynı katman sayılı olup 720 K sıcaklığında ara yüzeydeki atomlar ve FCC yapılar azalma göstermiştir. HCP kristal yapıların ise arttığı elde edilmiştir.

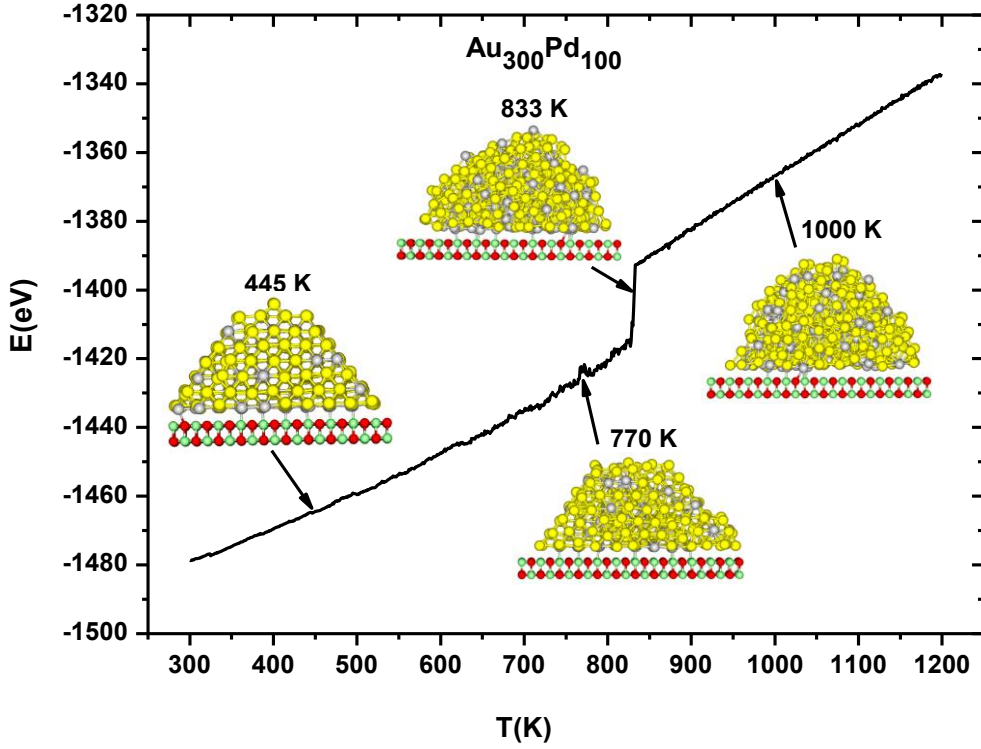


Şekil 4.89 N=348 olan Au₂₆₁Pd₈₇ (3:1) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Çizelge 4.44 Au₃₀₀Pd₁₀₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
Au ₃₀₀ Pd ₁₀₀	445 K	8	94	56	38	152	0
	770 K	-	-	-	-	53	14
	833 K	-	-	-	-	0	0
	1000 K	-	-	-	-	0	0

Au₂₆₁Pd₈₇ nanoalaşımı için Şekil 4.89’da gösterilen grafiklerde 12 koordinasyon sayısına sahip atomlar erime sıcaklığına kadar çoğunluktadır. Erime sıcaklığı olan 820 K sıcaklığı ve 950 K sıcaklığında koordinasyon sayı dağılımı benzer birçok davranış sergilemektedir.

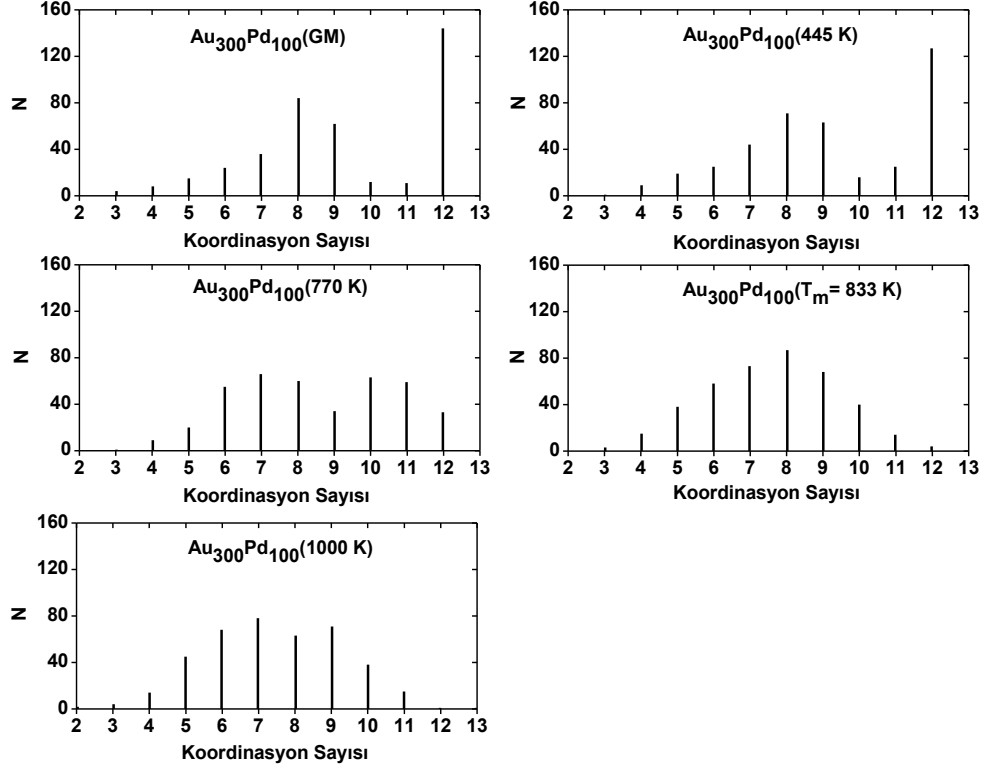


Şekil 4.90 Toplam atom sayısı $N=400$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{300}Pd_{100}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.45 $Au_{336}Pd_{112}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

$Au_{336}Pd_{112}$	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	497 K	7	101	67	34	139	38
	743 K	8	99	66	33	88	34
	830 K	-	-	-	-	0	0
	985 K	-	-	-	-	0	0

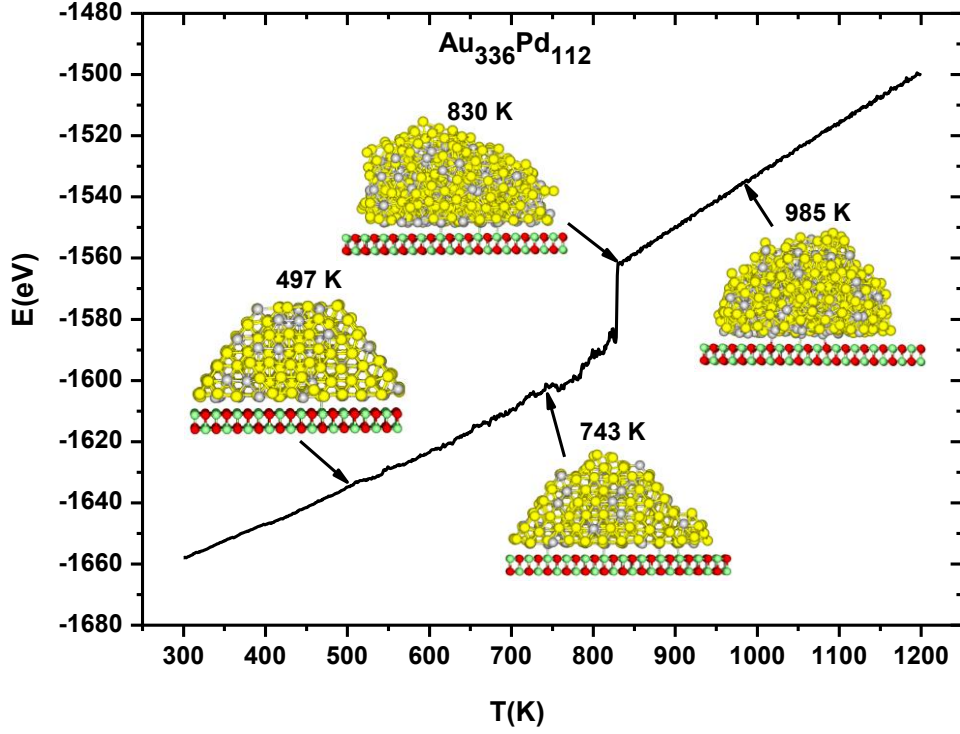
Şekil 4.90'da 445 K sıcaklığında 8 katmanlı olan $Au_{300}Pd_{100}$ nanoalaşım yapı sadece FCC yapılardan oluşmaktadır. 770 K sıcaklığında azalan FCC yapı ve artan HCP yapı ile birlikte bir tane BCC yapı meydana gelmiştir. Başlayan düzensizlik erime sıcaklığı ve sonrasında artmaya devam etmiştir. $Au_{300}Pd_{100}$ nanoalaşımı için erime sıcaklığına kadar çoğunlukta olan 12 koordinasyon sayılı atomlar, erime sıcaklığı ve sonrasında yok olmuştur.



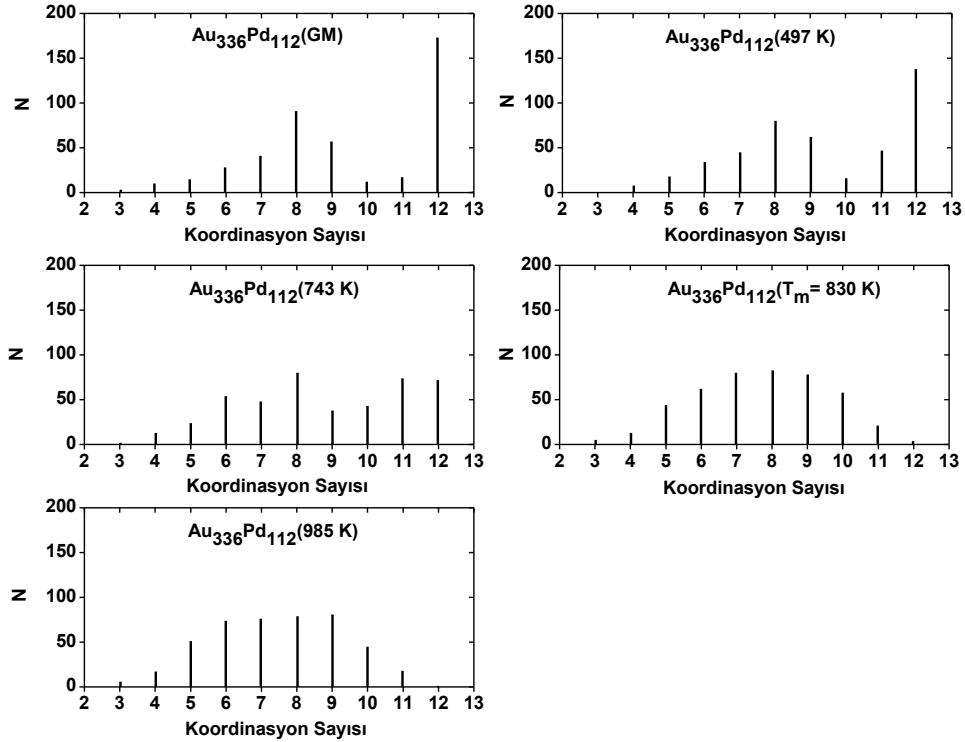
Şekil 4.91 N=400 olan $Au_{300}Pd_{100}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Şekil 4.91 koordinasyon analizi grafiğiklerinde GM yapıda çoğunlukta olan 12 oordinasyon sayılı atomlar erime sıcaklığı ile azalarak yok olmuştur.

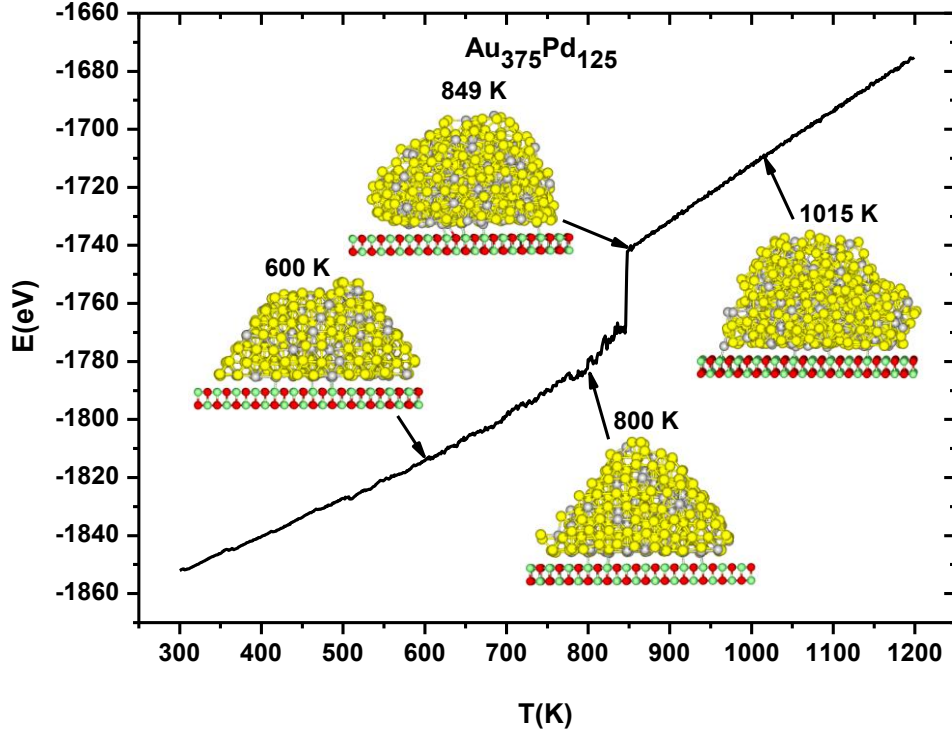
Şekil 4.92'deki kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardan 497 K sıcaklığında 7 katmanlı olan $Au_{336}Pd_{112}$ nanoalaşım, 743 K sıcaklığında 8 katmanlı olmuştur. Azalan FCC ve HCP kristal yapılar ile birlikte 2 tane BCC yapı meydana gelmiştir. 830 K erime sıcaklığı ve sonrasında yapısal düzensizlik artmıştır. 12 koordinasyon sayılı atomların çoğunlukta olduğu GM yapı ve 497 K sıcaklığında dikkat çeken 8 koordinasyon sayılı atomların yanı sıra Şekil 4.93'deki 743 K, 830 K ve 985 K sıcaklıklarında yaklaşık değerlerde olan çeşitli koordinasyon sayıları elde edilmiştir.



Şekil 4.92 Toplam atom sayısı $N=448$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{336}Pd_{112}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.



Şekil 4.93 $N=448$ olan $Au_{336}Pd_{112}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

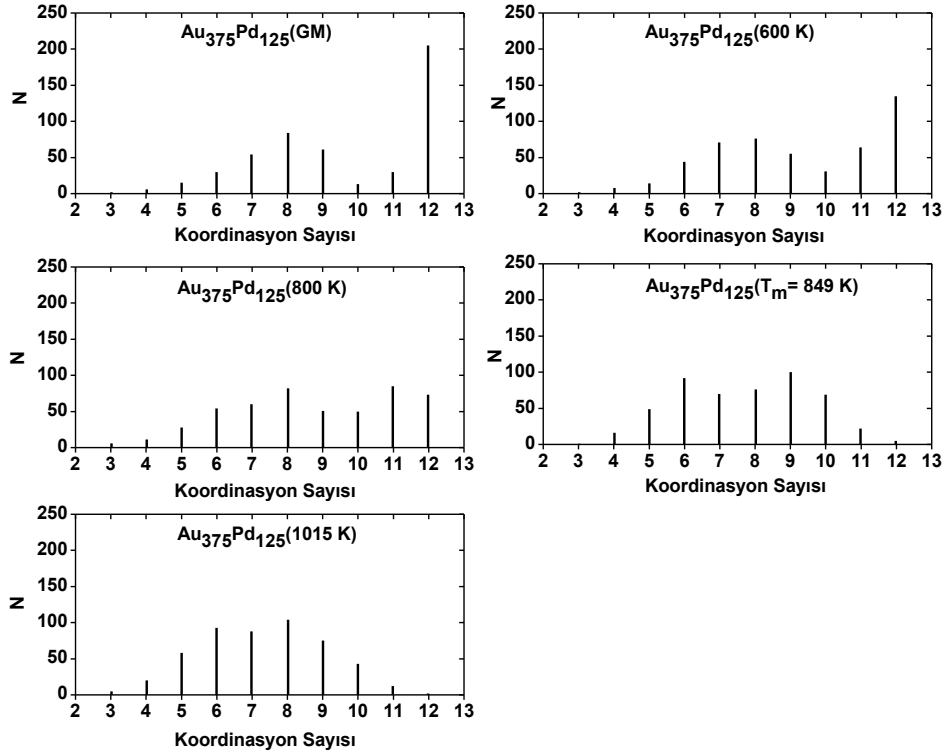


Şekil 4.94 Toplam atom sayısı $N=500$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{375}Pd_{125}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

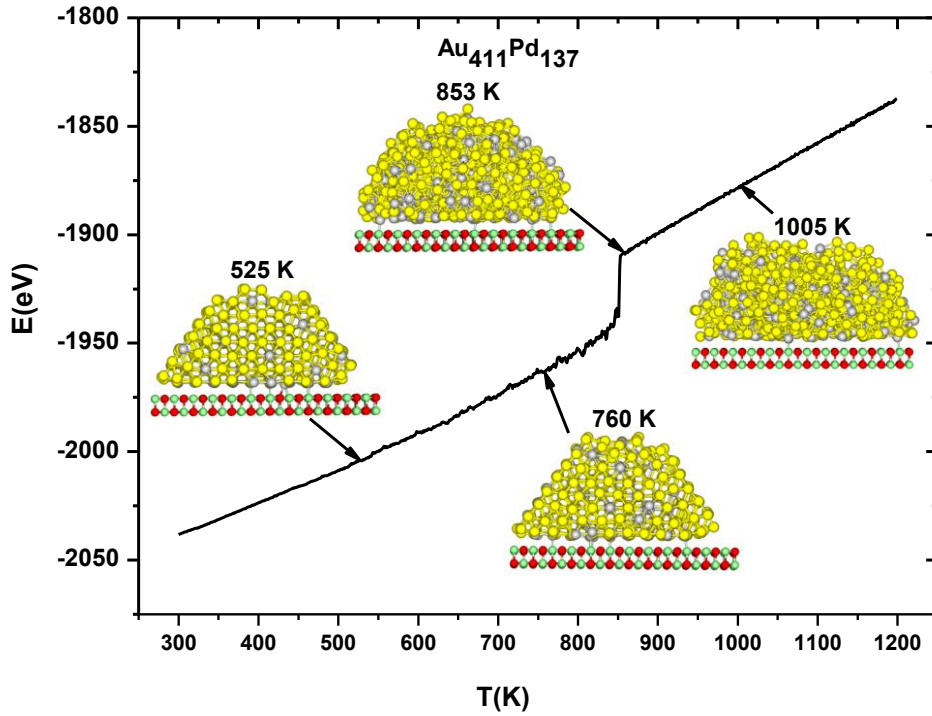
Çizelge 4.46 $Au_{375}Pd_{125}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

$Au_{375}Pd_{125}$	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	600 K	8	100	66	34	174	39
800 K	9	103	66	37	121	29	
849 K	-	-	-	-	-	0	0
1015 K	-	-	-	-	-	0	0

Şekil 4.94’de $Au_{375}Pd_{125}$ nanoalaşımını 600 K sıcaklığında 8 katmanlı iken 800 K sıcaklığında 9 katmanlı olmuştur. Hem 600 K hem de 800 K sıcaklıklarında bir tane BCC yapısı vardır. Sıcaklığın artması ile birlikte kristal yapılar azalarak yok olmuştur.



Şekil 4.95 $N=500$ olan $Au_{375}Pd_{125}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.



Şekil 4.96 Toplam atom sayısı $N=548$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{411}Pd_{137}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiği.

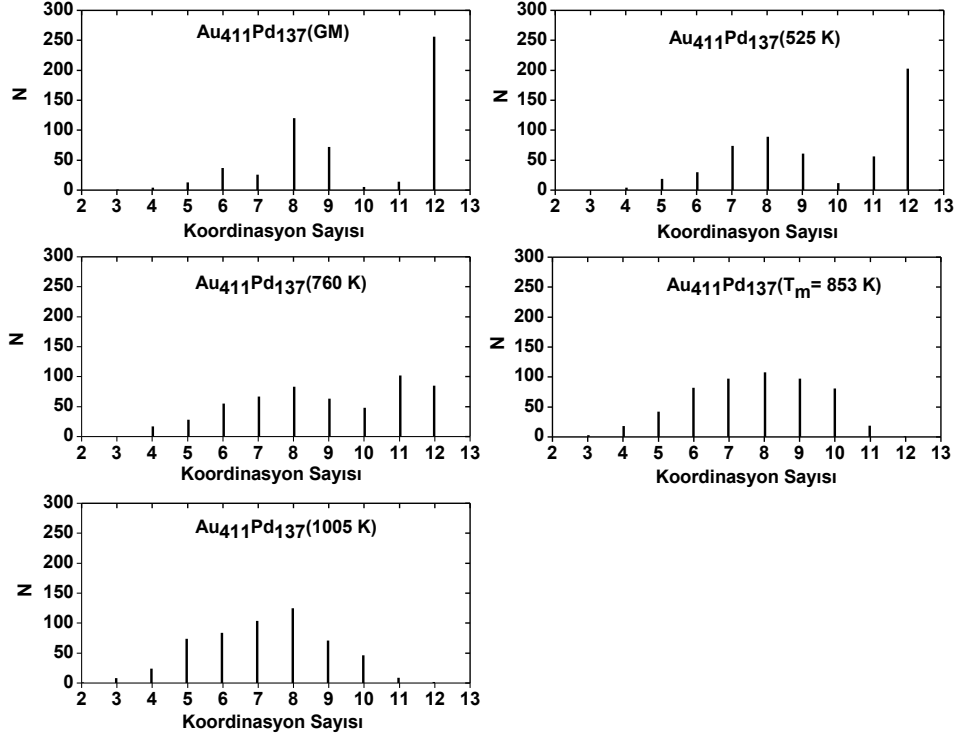
Koordinasyon analizi grafikleri Şekil 4.95 ile verilen $N=500$ olan $Au_{375}Pd_{125}$ nanoalaşımının GM yapısında ve 600 K sıcaklığında koordinasyon sayısı 12 olan atomlar çoğunluktadır. 800 K sıcaklığında 8 ve 11 koordinasyon sayılarına sahip atomlar, 849 K sıcaklığında 6 ve 9 koordinasyon sayılarına sahip atomlar, 1015 K sıcaklığında ise 6, 7 ve 8 koordinasyon sayılarına sahip atomlar çoğunluktadır.

Şekil 4.96'daki 8 katmanlı $Au_{411}Pd_{137}$ nanoalaşımı için sıcaklık arttıkça kristal yapılarda azalma olmuştur. 760 K sıcaklığında ara yüzeydeki atom sayısı artmıştır. FCC ve HCP yapılara ek olarak bir tane BCC yapı meydana gelmiştir.

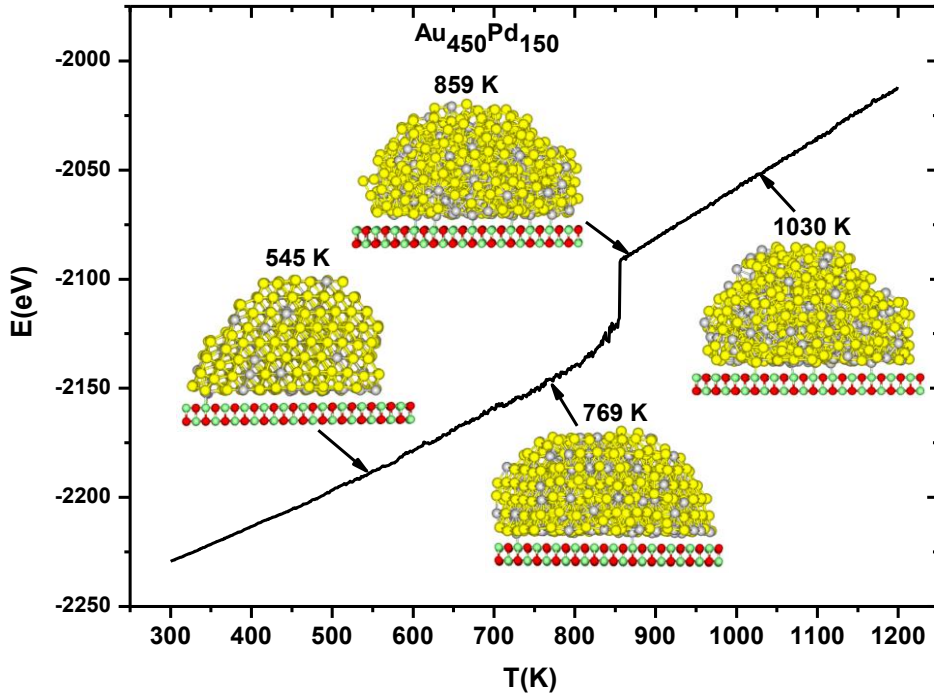
Çizelge 4.47 $Au_{411}Pd_{137}$ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

$Au_{411}Pd_{137}$	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	525 K	8	103	60	43	163	86
	760 K	8	110	67	43	134	46
	853 K	-	-	-	-	0	0
	1005 K	-	-	-	-	0	0

$Au_{411}Pd_{137}$ nanoalaşımı Şekil 4.97'deki gibi koordinasyon analizlerine sahiptir. GM yapıda çoğunluk atomun sahip olduğu 12 koordinasyon sayısı, sıcaklık arttıkça azalarak yok olmuştur. Erime sıcaklığı olan 853 K ve 1005 K sıcaklıklarında koordinasyon sayı dağılımı 8 civarında yakın değerli birçok koordinasyon sayısından oluşmuştur.



Şekil 4.97 $N=548$ olan $Au_{411}Pd_{137}$ (3:1) nanoalaşımın GM yapısı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

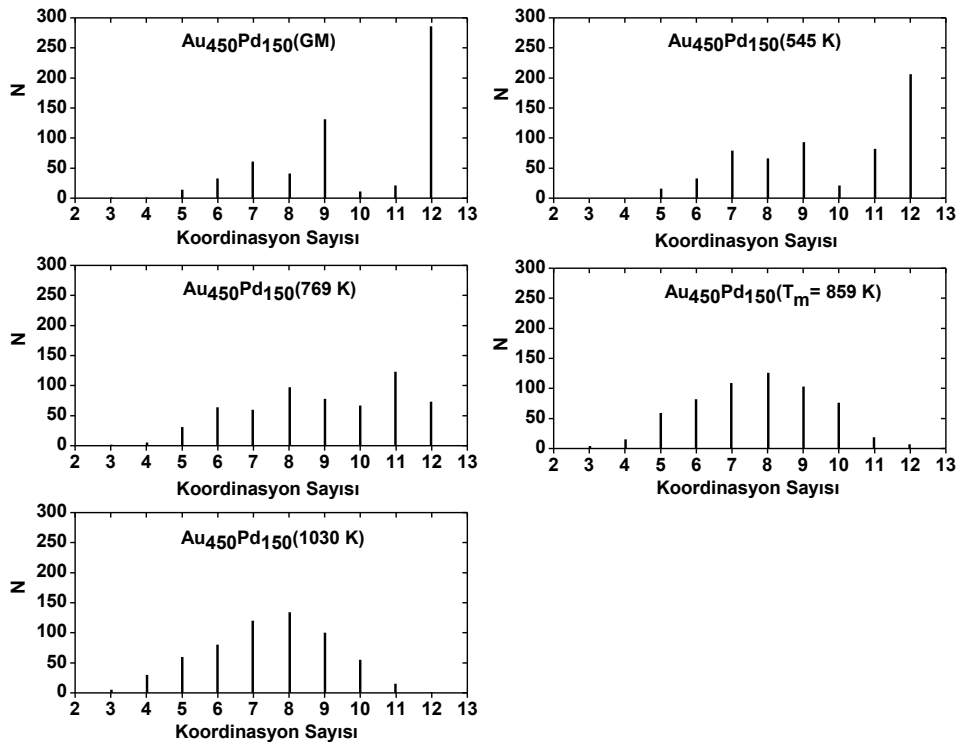


Şekil 4.98 Toplam atom sayısı $N=600$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{450}Pd_{150}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.48 Au₄₅₀Pd₁₅₀ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

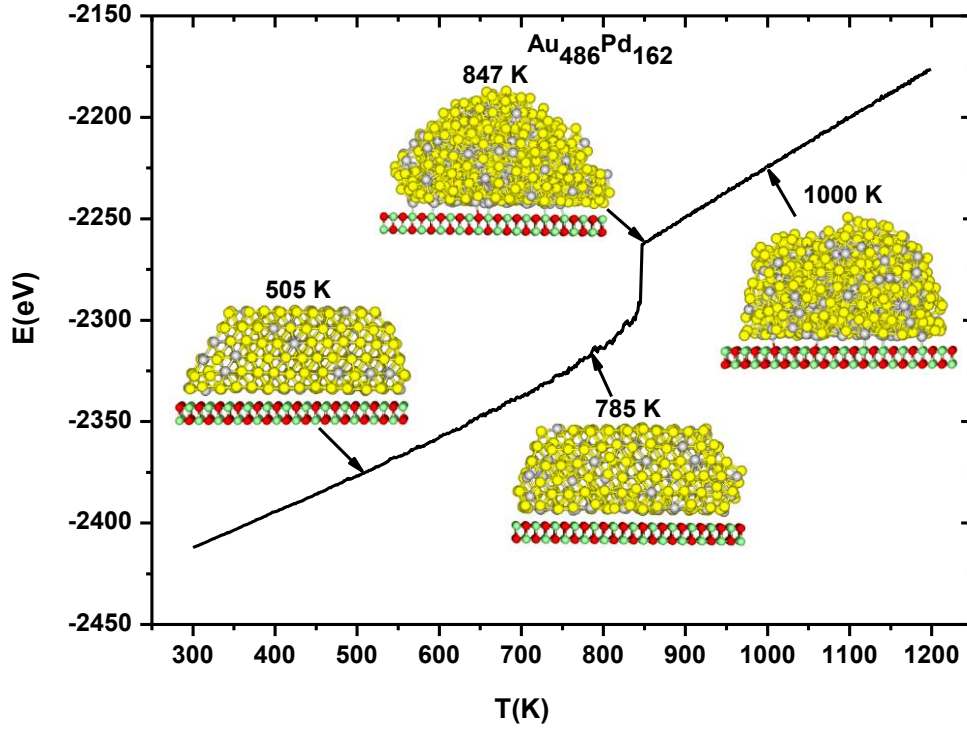
Au ₄₅₀ Pd ₁₅₀	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	545 K	8	100	68	32	245	26
	769 K	7	117	81	36	177	0
	859 K	-	-	-	-	0	0
	1030 K	-	-	-	-	0	0

545 K sıcaklığında 8 katmanlı olan Au₄₅₀Pd₁₅₀ nanoalaşımında 769 K sıcaklığında HCP yapılar yok olmuştur ve bir tane BCC yapı meydana gelmiştir. Erime sıcaklığı ve sonrasında yapıların hepsinin yok olması ile düzensizliğin arttığı Şekil 4.98’de verilen kalorik eğri grafiği içerisindeki şekillerden de net olarak görülmektedir.



Şekil 4.99 N=600 olan Au₄₅₀Pd₁₅₀ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Au₄₅₀Pd₁₅₀ nanoalaşımı için GM yapıda koordinasyon sayısı 12 ve 9 sayılarına sahip atomlar çoğunlukta olmuştur. Kalorik eğri grafiği Şekil 4.99 ile gösterilen Au₄₅₀Pd₁₅₀ nanoalaşımı 769 K sıcaklığında iken 11 koordinasyon sayılı atomlar artmıştır. Erime sıcaklığı ve 1030 K sıcaklıkları birbirine benzer koordinasyon sayısı dağılımı göstermiştir.



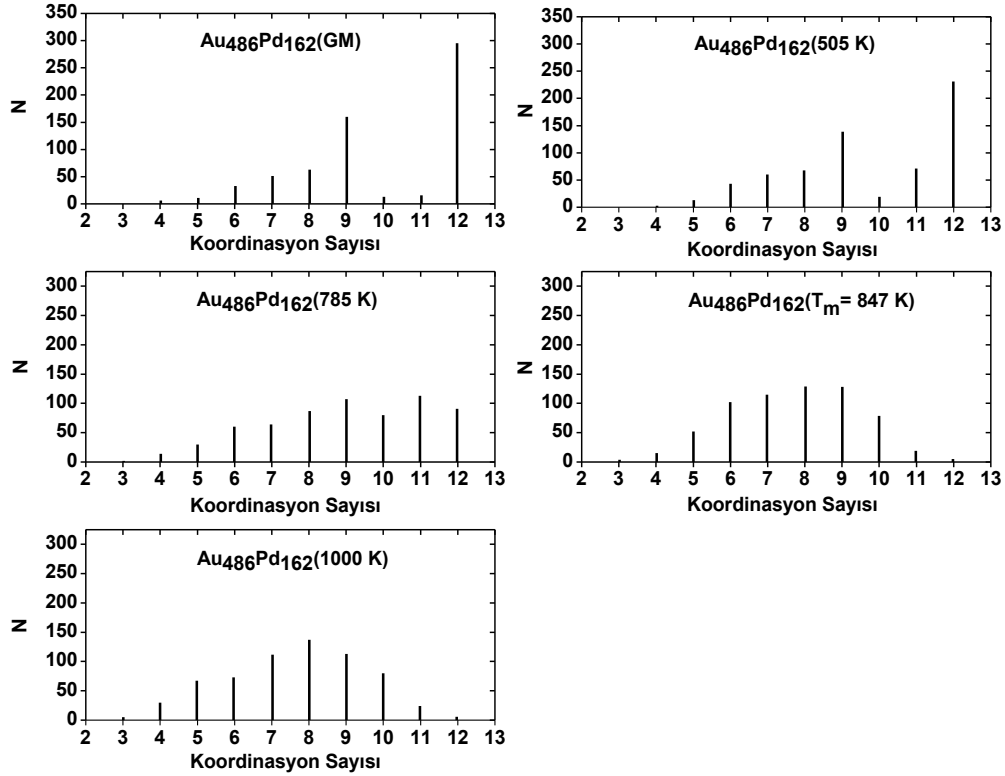
Şekil 4.100 Toplam atom sayısı N=648 olan 3:1 oranına sahip Au₄₈₆Pd₁₆₂ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Çizelge 4.49 Au₄₈₆Pd₁₆₂ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₄₈₆ Pd ₁₆₂	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	505 K	6	140	102	38	152	135
	785 K	6	126	93	33	152	63
	847 K	-	-	-	-	0	0
	1000 K	-	-	-	-	0	0

Au₄₈₆Pd₁₆₂ nanoalaşımını 505 K ve 785 K sıcaklıklarında Çizelge 4.49'da belirtildiği gibi katman ve FCC yapı sayısı bakımından aynıdır. 785 K sıcaklığında HCP yapı sayısı ve ara yüzeydeki

atom sayısı azalma göstermiştir. Erime sıcaklığı ve sonrasında FCC ve HCP yapıların yok olması ve düzensizlik artışı, Au₄₈₆Pd₁₆₂ nanoalaşımı için de gerçekleşmiştir.

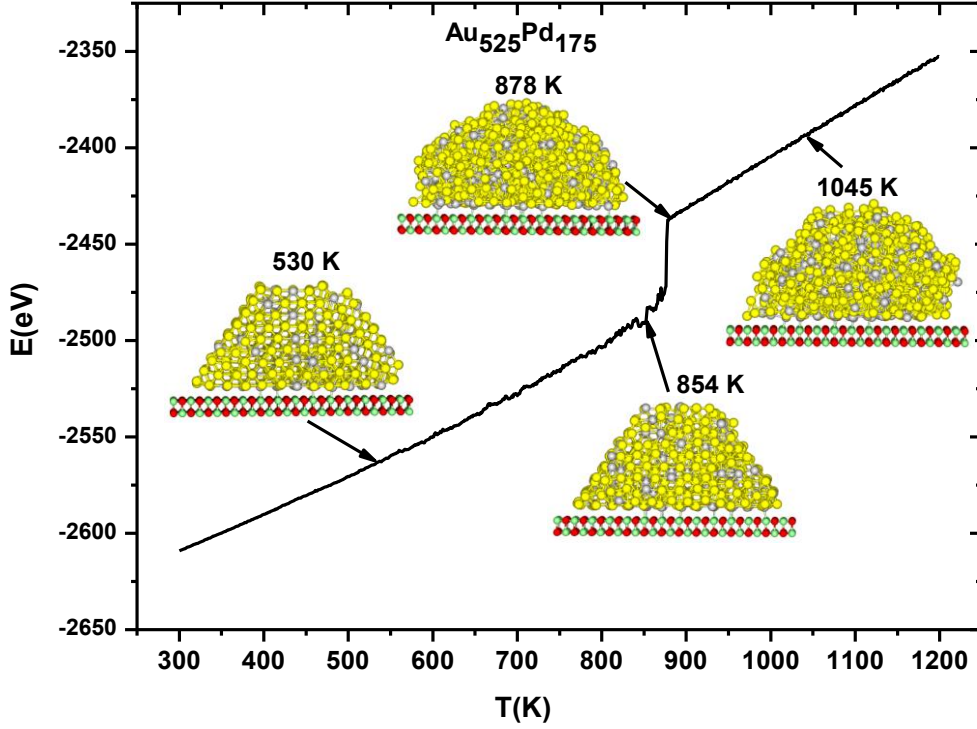


Şekil 4.101 N=648 olan Au₄₈₆Pd₁₆₂ (3:1) nanoalaşımının GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Çizelge 4.50 Au₅₂₅Pd₁₇₅ nanoalaşıma ait kalorik eğri grafiğinde ele alınan sıcaklıklardaki yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Au ₅₂₅ Pd ₁₇₅	Sıcaklık (K)	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
				Au	Pd	FCC	HCP
	530 K	9	118	83	35	270	67
	854 K	9	126	82	44	187	15
	878 K	-	-	-	-	0	0
	1045 K	-	-	-	-	0	0

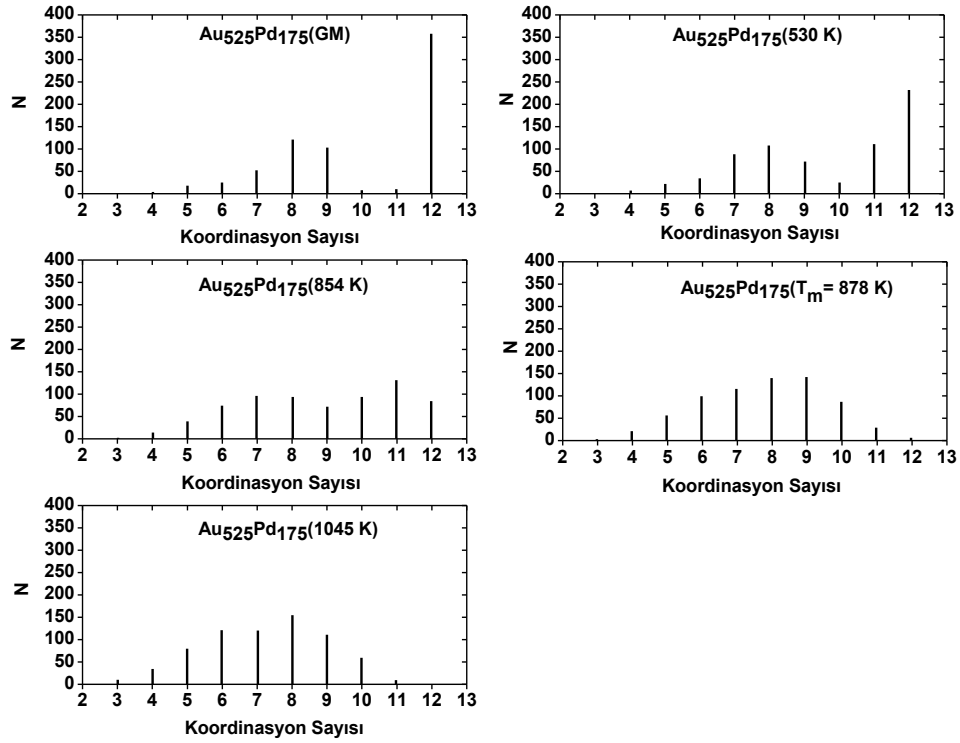
Au₄₈₆Pd₁₆₂ nanoalaşıma ait koordinasyon analizi grafikleri Şekil 4.101 ile verilmektedir. Au₄₈₆Pd₁₆₂ nanoalaşımı için GM ve 505 K sıcaklıklarında 12 ve 9 koordinasyon sayılı atomlar çoğunlukta iken, sonraki sıcaklıklarda birbirine yakın değerlerde olan çeşitli koordinasyon sayılarına sahip atomlar oluşmuştur.



Şekil 4.102 Toplam atom sayısı $N=700$ olan 3:1 oranına sahip $Au_{525}Pd_{175}$ nanoalaşımına ait kalorik eğri grafiği.

Şekil 4.102 ile verilen kalorik eğri grafiğine sahip $Au_{525}Pd_{175}$ nanoalaşımı 530 K ve 854 K sıcaklıklarında katman sayısı bakımından aynıdır. Ara yüzeydeki atom sayısı artış, FCC ve HCP yapılar azalma göstermiştir. Erime sıcaklığı ve sonrasında düzensizlik artmaya devam etmiştir.

$Au_{525}Pd_{175}$ nanoalaşımı için elde edilen Şekil 4.103 grafiklerinde 12 koordinasyon sayısı GM yapı sonrasında sıcaklık arttıkça azalarak yok olmuştur. Erime sıcaklığı ve sonrasında 8 koordinasyon sayısı civarında, yakın değerli koordinasyon sayılar meydana gelmiştir.



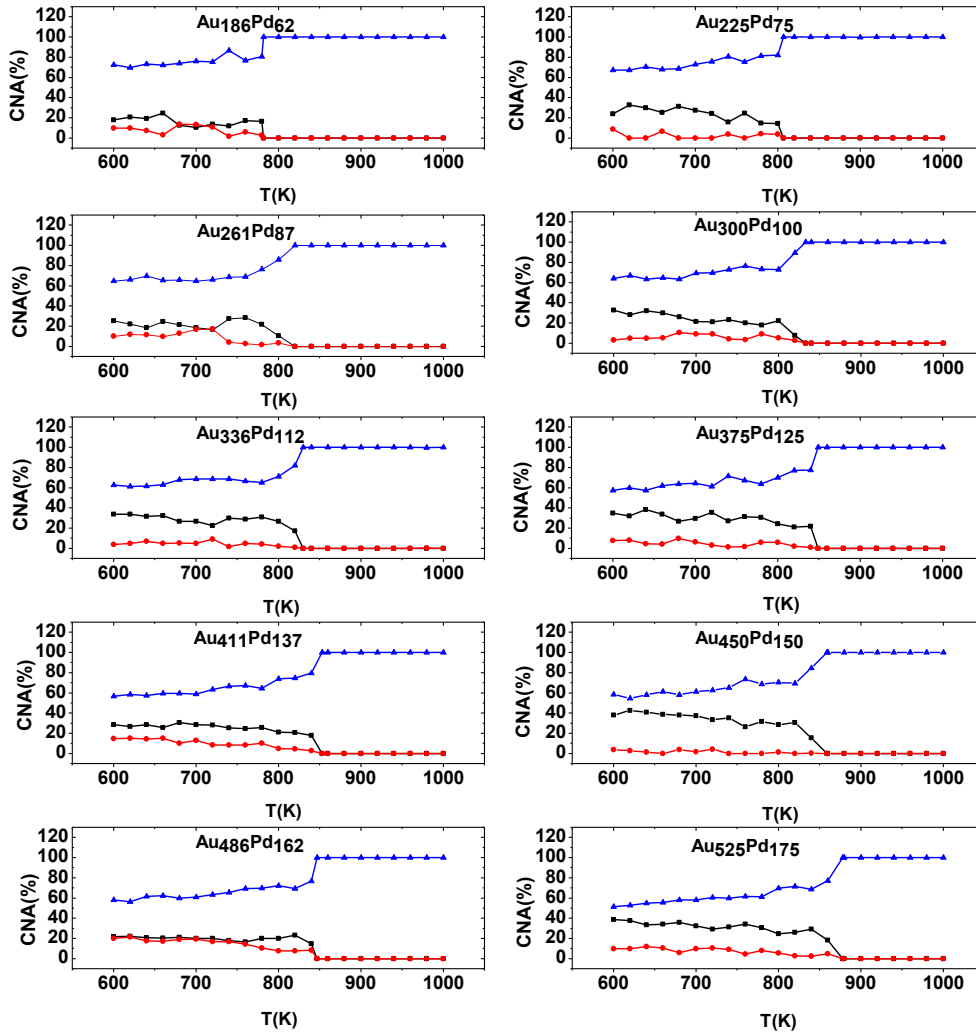
Şekil 4.103 N=700 olan Au₅₂₅Pd₁₇₅ (3:1) nanoalaşımın GM yapı, erime öncesi, erime ve erime sonrası koordinasyon analizi grafikleri.

Şekil 4.104 grafiği incelendiğinde 3:1 oranına sahip N=200 ve öncesinde ele alınan nanoalaşımlara göre N=250-700 arasındaki 3:1 oranına sahip nanoalaşımlarda FCC yapılar çoğunluk olarak HCP yapılardan daha fazladır. Erime dinamiği incelenen tüm nanoalaşımlarda olduğu gibi erime sıcaklığı ve sonrasındaki sıcaklıklarda hiçbir düzgün kristal yapı oluşmamıştır.

3:1(%75-%25) oranında ele alınan tüm Au_{3n}Pd_n kompozisyonların erime sıcaklıklarının atom sayılarına göre değişimi grafik Şekil 4.105 ile verilmektedir. Bu grafik incelendiğinde toplam atom sayısı 700 olan nanoalaşıma kadar uzun bir aralık 850 K civarında erime sıcaklıklarına sahip iken Au₅₂₅Pd₁₇₅ nanoalaşımı için erime sıcaklığı 878 K olarak elde edilmiştir.

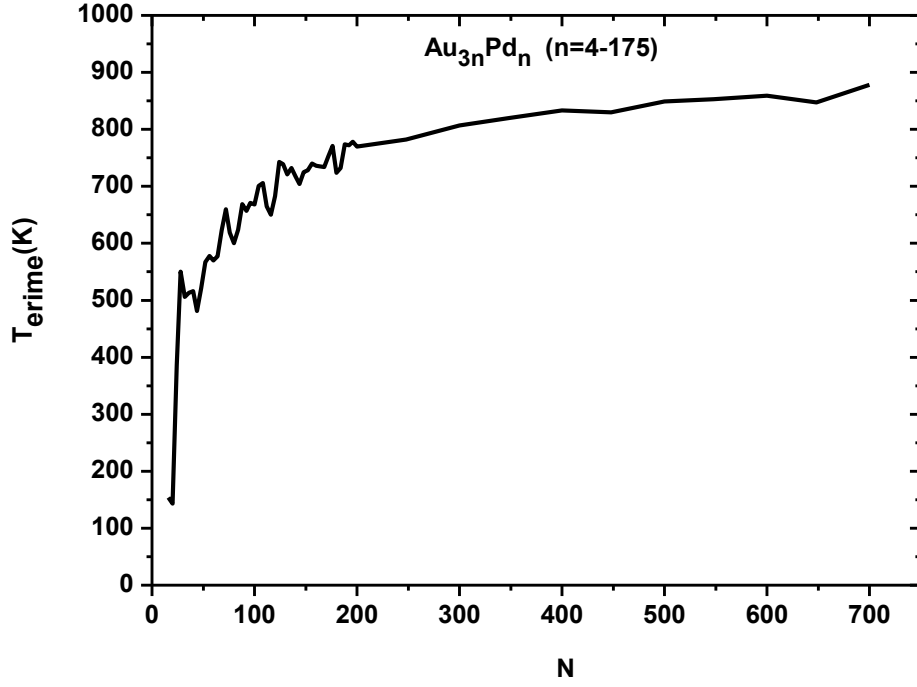
Hiroaki ve Thaddeus B.'nin AuPd katı sıvı faz geçişlerini incelediği çalışmada ise Au₃Pd alaşımları için 1123 K sıcaklığını erime sıcaklığı olarak elde etmişlerdir [99]. Rudolf ve arkadaşları Pd oranını %17,1 ve %31,6 olarak ele aldığıında AuPd alaşımlarını sırasıyla, 1499 K ve 1630 K sıcaklıklarında katı olarak, 1550 K ve 1655 K sıcaklıklarında ise sıvı olarak elde etmişlerdir [98]. Akira ve arkadaşları da Pd oranını %25 civarında ele aldıklarında AuPd

sistemlerinin düzenli yapıdan düzensiz yapıya geçiş sıcaklığını yaklaşık 1123 K olarak elde etmişlerdir [102].



Şekil 4.104 N=250-700 arasındaki 3:1 oranına sahip nanoalaşımın erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişimi. Siyah renk FCC yapı oranını, kırmızı renk HCP yapı oranını ve mavi renk ise bilinmeyen yapıların oranlarını ifade etmektedir.

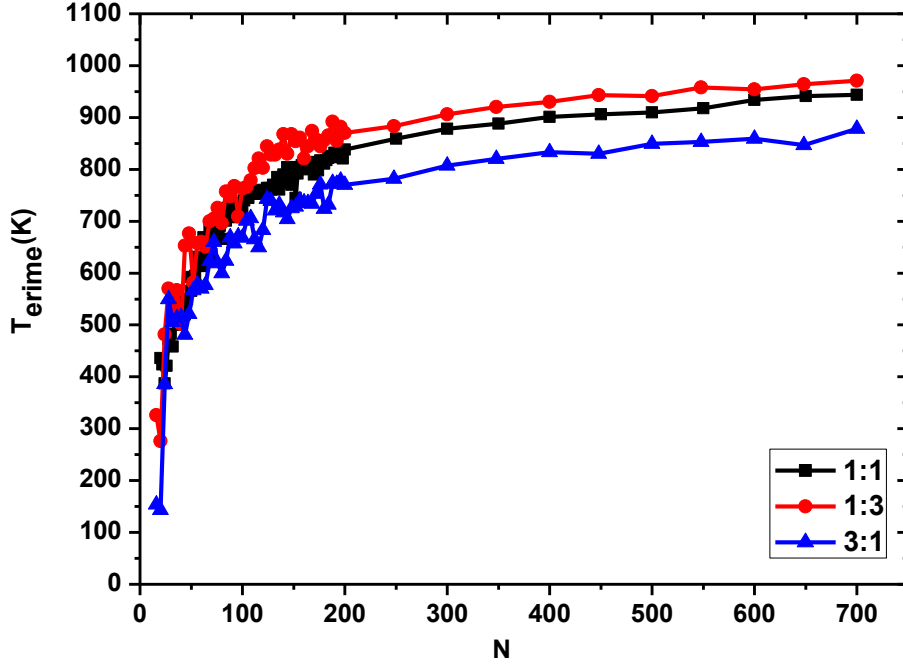
Bulk yapıdaki Pd atomlarının erime sıcaklığı 1828 K, bulk yapıdaki Au atomlarının erime sıcaklığı ise 1337 K'dir. Pd atomunun erime sıcaklığı Au atomundan daha yüksek olduğu için Pd atom sayısının Au atom sayısının üç katı olduğu 1:3 oranındaki kompozisyonlar, 1:1 ve 3:1 oranındaki kompozisyonlardan genel olarak daha yüksek sıcaklıkta erimişlerdir. 3:1 oranındaki kompozisyonlar ise daha düşük sıcaklıklarda erime gerçekleştirmiştir (Şekil 4.106).



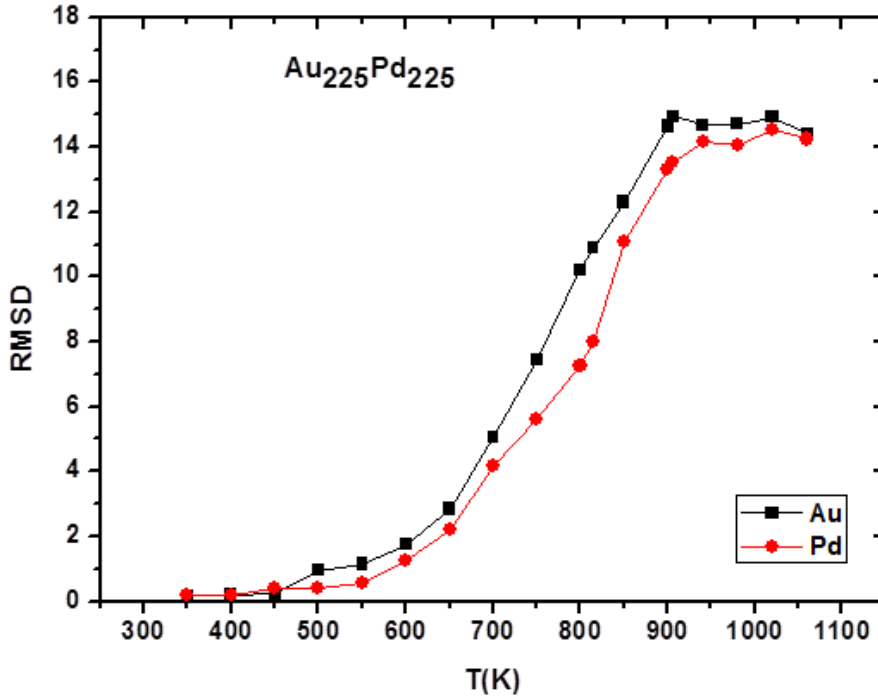
Şekil 4.105 Toplam atom sayısı 16 ile 700 arasında değişen 3:1 oranına sahip Au ve Pd atomlarından oluşan Au_3Pdn nanoalaşımına ait erime sıcaklıklarının atom sayısına göre değişim grafiği.

Çizelge 4.51 AuPd 3:1 ve bu orana yaklaşık bulk alaşımlarına ait deneysel sıcaklık değerleri.

	Au oranı	Pd oranı	Katılma sıcaklığı	Sıvılaşma sıcaklığı
	%100	% 0		1337 K
Rudolf ve arkadaşları	%73.9	%17.1	1499 K	1630 K
Akira ve arkadaşları	~%75	~%25	-	1123 K
Hiroaki ve Thaddeus B.	%75	% 25	-	1123 K
Rudolf ve arkadaşları	%68.4	%31.6	1550 K	1655 K
	% 0	%100		1828 K



Şekil 4.106 Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve $Au_{3n}Pd_n$ (3:1) nanoalaşımına ait erime sıcaklıklarının atom sayısına göre değişim grafiği.



Şekil 4.107 $Au_{225}Pd_{225}$ (1:1) nanoalaşımının erime sürecindeki RMSD değişimi.

Kalorik eğri grafikleri incelenen 1:1 oranına sahip nanoalaşımın RMSD değişim grafikleri de oluşturulmuştur. Şekil 4.107, $Au_{225}Pd_{225}$ (1:1) nanoalaşımının erime sürecindeki RMSD değişimini veren grafiğdir. $Au_{225}Pd_{225}$ nanoalaşımı gibi 1:1 oranlarında ele alınan her bir kompozisyonun erime sürecinde Au atomlarının daha hareketli olduğu görülmüştür.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Bu çalışmada, MgO(001) yüzeyi üzerinde Au ve Pd geçiş metallereinden oluşan Au-Pd ikili metal nanoalaşımın yapısal ve dinamik özellikleri Monte Carlo ve Moleküler Dinamik simülasyon metodları kullanılarak incelenmiştir. Oksit yüzey üzerinde nanoalaşımın en kararlı yapılarının elde edilebilmesi için Basin Hopping algoritması kullanılmıştır. Atomlar arası etkileşmelerde Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. Nanoalaşımın erime davranışları yani katı-sıvı faz geçişleri gibi dinamik özellikleri Kanonik Moleküler Dinamik simülasyon metoduyla incelenmiştir. MgO(001) yüzeyi üzerinde Au-Pd nanoalaşımın atom sayısı bakımından 1:1 (%50-%50), 1:3 (%25-%75) ve 3:1 (%75-%25) oranlarına sahip olacak şekilde ele alınarak yapısal ve dinamik özellikleri incelenmiştir. 1:1, 1:3 ve 3:1 oranlarına sahip olan ikili metal nanoalaşımınla birlikte saf Au ve Pd atomlarından oluşan nano atom yığınlarının da yapısal özellikleri incelenmiştir.

Çalışmamızın ilk kısmında, bulk yapıları FCC kristal yapıda olan Au ve Pd atomlarından oluşan toplam atom sayısı $N=50-700$ arasındaki atom yığınlarının yapısal analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda Au_{50} , Au_{100} , Au_{150} atom yığınları ile Pd_{50} , Pd_{100} , Pd_{150} , Pd_{200} , Pd_{350} ve Pd_{550} atom yığınlarının sadece FCC kristal yapıdan oluştuğu elde edilmiştir. Pd_{250} atom yığını sadece HCP yapıdan oluşurken, Au atom yığınlarında sadece HCP yapıdan oluşan bir atom yığınının olmadığı tespit edilmiştir. Diğer atom yığınlarına göre, Au_{650} ve Pd_{550} atom yığınlarının daha fazla FCC yapıya, Au_{550} ve Pd_{700} atom yığınlarının ise daha fazla HCP yapıya sahip olduğu elde edilmiştir.

Belirli bir kesim yarıçapı içerisinde, maksimum 12 değerine ulaşabilen koordinasyon sayısı bakımından ele alınan atom yığınlarından Au_{50} , Au_{100} , Au_{150} ve Au_{200} atom yığınlarında 9 koordinasyon sayısına sahip atom sayıları, Au_{250} – Au_{700} arasındaki diğer atom yığınlarında ise 12 koordinasyon sayısına sahip atom sayıları çoğunluğu oluşturmuştur. Pd atom yığınlarında

ise Pd₃₅₀ atom yığını ve sonrasında 12 koordinasyon sayılı atomlar, 9 koordinasyon sayılı atomlardan daha fazla olmuştur.

Au₅₀, Au₁₀₀ atom yığınları ile Pd₅₀ ve Pd₁₀₀ atom yığınlarının ara yüzeylerindeki atomlar, MgO(001) yüzeyine uygun olarak (001) epitaksi şeklinde yerleşmiştir. N=150-550 arasındaki hem Au hem de Pd atom yığınları MgO(001) yüzeyi üzerinde (111) epitaksi şeklinde yerleşmiş atomlardan oluşan ara yüzeylere sahiptir. Au₆₀₀ ve Pd₆₀₀ atom yığınlarının ara yüzeyleri epitaksi bakımından farklılık göstermiştir. Au₆₀₀ atom yığını, oksit yüzey üzerinde (111) epitaksi ile, Pd₆₀₀ atom yığını ise hem (001) hem de (111) epitaksileri ile büyümektedir. Pd₆₀₀ atom yığını ikiye ayrılmış bir ara yüzeye sahiptir. Ara yüzeyi (001) epitaksi ile yerleşim gösteren iki kısma ayıran atomlar (111) epitaksi oluşmasına sebep olmuştur. N=650 ve 700 olan Au ve Pd atom yığınlarının ise (111) epitaksiye sahip ara yüzeyleri vardır.

Atom yığınlarını oluşturan atomların sayısı, türü ve bu atomların atom yığını içerisindeki konumları kararlı yapıların oluşumunu etkilemektedir. Üç farklı oranda ele alınan Au-Pd ikili metal nanoalaşım, Au ve Pd metallerinin rastgele dizilim gösterdiği karışık yerleşme dizilişine sahip global minimum yapılaraya sahip olmuştur.

1:1, 1:3 ve 3:1 oranlarına sahip nanoalaşımın GM yapılarında gözlenen katman sayı değişimini veren grafikler incelendiğinde N=20-700 arasındaki 1:1 oranındaki nanoalaşımlarda 2 ile 9 arasındaki tüm katman sayılarının görüldüğü ve yığınların çoğunun 3, 4 ve 5 katmanlı yapılarda olma eğilimi gösterdiği elde edilmiştir. 1:3 ve 3:1 oranlarında 4 ve 5 katman sayılı yapılar çoğunluktadır. Ayrıca, 1:3 oranındaki nanoalaşımlarda 9 katman sayılı ve 3:1 oranında ise 7 katman sayılı yapılar rastlanmamıştır. N=200'e kadar 1:1 oranındaki nanoalaşım daha fazla katmansal değişim göstermiştir. N=200 sonrasında ise 3:1 oranındaki nanoalaşımlarda geniş bir aralıkta katman sayısının sabitlenme eğilimi gösterdiği elde edilmiştir.

Au ve Pd elementleri yüzey merkezli kübik (FCC) kristal yapılaraya sahiptir. Au-Pd atomlarından oluşturulan ikili metal nanoalaşımın global minimum yapılarında FCC kristal yapıların yanı sıra HCP kristal yapılar da elde edilmiştir. Üç farklı oran için elde edilen kristal yapı değişimlerini veren grafiklerden genel olarak FCC yapıların HCP yapılardan daha fazla olduğu elde edilmiştir. Sadece FCC yapıya sahip kompozisyonlar en çok 1:1, en az 3:1 oranında görülmüştür. Yığın büyüklüğü küçük olan 1:1 oranına sahip Au_nPd_n nanoalaşımından özellikle 2 katmanlı olanlarında FCC ve HCP düzgün kristal yapılar yoktur. 2 katmanlı

nanoalaşımlarda FCC ve HCP kristal yapılaraya sahip olunmama durumu 1:3 ve 3:1 oranına sahip nanoalaşımlarda da gözlenmiştir.

Au-Pd ikili metal nanoalaşımlar MgO(001) yüzeyi üzerinde incelendiği için nanoalaşımların oksit yüzeyle bağ yapan ara yüzeylerinde hangi atomdan kaç tane olduğu da en kararlı yapıların oluşumunu etkilemektedir. 1:1 ve 1:3 oranlarına sahip nanoalaşımların ara yüzeylerindeki atomları çoğunlukla Pd atomları oluştururken, 3:1 oranındaki nanoalaşımlarda ise Au atomları ara yüzeylere daha fazla yerleşme eğilimi göstermiştir. Ayrıca 1:3 oranındaki nanoalaşımlarda genel olarak ara yüzeylerin orta kısmı sadece Pd atomlarından oluşurken, Au atomları kenarlarda bulunmuştur. Ayrıca, ara yüzeylerdeki atomlar arası bağ uzunluklarının ortaldan kenarlara doğru gidildikçe küçüldüğu elde edilmiştir.

Atom yığınlarını bulk yapılardan ayıran en belirgin özelliklerden biri atom yığınlarının yüksek yüzey-hacim oranına sahip olmalarıdır. Sadece Au ve sadece Pd atomlarından oluşan nano atom yığınları ile Au-Pd ikili metal nanoalaşımların yüzey-hacim oranlarının atom sayısına göre değişimini veren grafik incelendiğinde net olarak atom sayısı arttıkça atom yığınlarının yüzey-hacim oranının azaldığı tespit edilmiştir.

Optimizasyon işlemi sonucu elde edilen GM yapılar kullanılarak, Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve $Au_{3n}Pd_n$ (3:1) oranındaki nanoalaşımların erime davranışları yani katı-sıvı faz geçişleri kalorik eğri grafikleri kullanılarak incelenmiştir. Nanoalaşımların katı-sıvı geçiş bölgeleri belirli bir erime aralığına sahip olup bu aralık kalorik eğri üzerinde keskin bir değişime sebep olmuştur. 1:1, 1:3 ve 3:1 oranlarına sahip küçük nanoalaşımlarda erime öncesi izomerleşme varken, büyük nanoalaşımlarda erime geçişi daha net gerçekleşmiştir.

Küçük nanoalaşımlarda atomlar küçük koordinasyon sayılarına sahip olma eğilimi gösterirken, atom yığınları büyüdükçe atomların sahip olduğu koordinasyon sayıları da artmıştır. Koordinasyon sayısı analizleri ile sıcaklığın, katı yapıdaki düzeni ve atomların temas halinde olduğu komşu atomların sayısını değiştirdiği gözlenmiştir.

1:1, 1:3 ve 3:1 oranlarında ele alınan nanoalaşımların erime bölgelerindeki FCC ve HCP yapı değişiminin ele alındığı grafikler incelendiğinde, genel olarak nanoalaşımlar erime sıcaklığına kadar kristal yapı bakımından farklılık göstermiş olsalar da erime sıcaklığı ve sonrasında her

biri aynı davranışı göstermiştir. Erime sıcaklığı ve sonrasında, yapılarda FCC ve HCP kristal yapılar yok olmuştur.

Erime sıcaklığı ve sonrasında sıcaklıklarda hiçbir düzgün kristal yapı olmaması, erime sıcaklığı ile birlikte yapıda düzensizliğin arttığını desteklemiştir. Her bir kompozisyonun GM yapısında çoğunlukta olan 12 koordinasyon sayılı atomlar erime sıcaklığı sonrasında tamamen yok olmuştur ve yakın değerli birden fazla koordinasyon sayısı oluşmuştur.

Bulk yapıdaki Pd atomlarının erime sıcaklığı 1828 K, bulk yapıdaki Au atomlarının erime sıcaklığı ise 1337 K'dir. Üç farklı oranda ele alınan tüm kompozisyonlara ait kalorik eğri grafiklerinden elde edilen erime sıcaklıklarının atom sayısına göre değişimini veren grafikler incelendiğinde atom sayısı arttıkça erime sıcaklıkları da artarak bulk yapı erime sıcaklığına yaklaşma eğilimi gösterdiği gözlenmiştir. $N=700$ civarında 1:1 oranındaki nanoalaşımın yaklaşık 950 K civarında sabitlenme eğilimi gösterirken, 1:3 oranındaki nanoalaşımın yaklaşık 971 K ve 3:1 oranındaki nanoalaşımın yaklaşık 878 K civarında sabitlenme eğilimi göstermiştir. Pd atomunun erime sıcaklığı Au atomundan daha yüksek olduğu için Pd atom sayısının Au atom sayısının üç katı olduğu 1:3 oranındaki kompozisyonlar, 1:1 ve 3:1 oranındaki kompozisyonlardan genel olarak daha yüksek sıcaklıkta erimişlerdir. Au atom sayısı bakımından fazla olan 3:1 oranındaki kompozisyonlar ise daha düşük sıcaklıklarda erime gerçekleştirmiştir. Sonuç olarak, Au_nPd_n (1:1), Au_nPd_{3n} (1:3) ve $Au_{3n}Pd_n$ (3:1) oranındaki ikili metal atom yığınları, Au ve Pd bulk yapılardan daha düşük sıcaklıklarda erime özelliği göstermiştir.

Au-Pd ikili metal nanoalaşımın bulk yapılarından farklı olarak HCP kristal yapıya da sahip olmuştur. HCP kristal yapının koordinasyon sayısı da FCC yapı gibi 12'dir. İncelediğimiz GM yapılar FCC ve/veya HCP yapılara sahip olduğundan dolayı genel olarak atom yığınlarında 12 koordinasyon sayılı atomlar çoğunlukta bulunmuştur. Küçük atom yığınlarında tam olarak yapılar oluşmadığından dolayı, küçük koordinasyon sayılı atomlar elde edilmiştir. Erime davranışlarını incelediğimiz nanoalaşımındaki atomlar artan sıcaklıkla birlikte daha düzensiz bir şekilde dizilmişlerdir. Yapıdaki düzensizlik, genel olarak GM yapıda sahip olunan 12 koordinasyon sayısının, sıcaklıkla birlikte azalarak yok olmasına sebep olmuştur. Ayrıca çoğu nanoalaşımında erime sıcaklığı ve sonrasında birbirine yakın değerli birçok koordinasyon sayısı oluşmuştur. Bu koordinasyon sayılarının dağılımı ise Gauss dağılımına benzer bir davranış göstermiştir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçların oksit yüzey üzerindeki metal nanoalaşımların deneysel çalışmalarına bir öngörü sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Redel L V, Gafner Y Y and Gafner S L** (2015) Role Of Magic Numbers In Structure Formation In Small Silver Nanoclusters. *Physics of the Solid State*, 57(10): 2117-2125.
- [2] **Ghosh S K and Pal T** (2007) Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. *Chemical Reviews*, 107(11): 4797-4862.
- [3] **Toshima N And Yonezawa T** (1998) Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, 22: 1179-1201
- [4] **Kaiser J** (2012) Structural and Catalytic Analysis of Gold-Palladium Composite Nanoalloys. *PhD Thesis*, Berlin Humboldt University, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Chemistry, Berlin, 114 pp.
- [5] **Astruc D** (2007) *Nanoparticles and Catalysis*. Volume 1, ISBN: 978-3-527-31572-7, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 639 pp.
- [6] **Daniel M C and Astruc D** (2004) Gold nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1): 293-346.
- [7] **Sun C Q** (2007) Size dependence of nanostructures: Impact of bond order deficiency. *Progress in Solid State Chemistry*, 35: 1-159.
- [8] **Roduner E** (2006) Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, 35: 583-592.
- [9] **Han Y, Ferrando R and Li Z Y** (2014) Atomic Details of Interfacial Interaction in Gold Nanoparticles Supported on MgO(001). *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5: 131-137.
- [10] **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.
- [11] **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.
- [12] **Lukoszawski M, Kedra T, Zerwinski A C** (2010) Electrochemical behavior of Pd-Pt-Au nanoalloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 638(1):123-130.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [13] **Lanzini F and Romero R** (2015) Thermodynamics of atomic ordering in Cu-Zn-Al: A Monte Carlo Study. *Computational Materials Science* 96: 20-27.
- [14] **Hassan F E H, Hashamifer S J and Akberzadeh H** (2006) Density functional study of $Zn_{1-x}Mg_xSe_yTe_{1-y}$ quaternary semiconductor alloys. *Physical Review B*, 73: 195-202.
- [15] **Doye J P K and Calvo F** (2001) Entropic effects on the size dependence of cluster structure. *Physical Review Letters*, 86(16): 3570-3575.
- [16] **Martin T P, Bergmann T, Göhlich H and Lange T** (1990) Observation of electronic shells and shells of atoms in large Na clusters. *Chemical Physics Letters*, 172(3-4): 209-213.
- [17] **İsmail R** (2012) Theoretical studies of free and supported nanoalloy clusters. *PhD Thesis*, Birmingham University, College of Engineering & Physical Sciences, School of Chemistry, Edgbaston, 256 pp.
- [18] **Lechner O** (2012) Spectroscopic Investigation of Zeolite Supported PdAg and PtAg Bimetallic Clusters. *PhD Thesis*, Stuttgart University, Almanya, 120 pp.
- [19] **Gould A L, Heard C J, Logsdail A J and Catlow C R A** (2014) Segregation Effects On The Properties Of $(AuAg)_{147}$. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16: 21049-21061.
- [20] **Chen H M, Peng H C, Liu R S, Hu S F, Jang L Y** (2006) Local Structural Characterization Of Au/Pt Bimetallic Nanoparticles, *Chemical Physics Letters*, 420(4-6): 484-488.
- [21] **Ferrando R, Jellinek J and Johnston R L** (2008) Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108(3): 846-910.
- [22] **Stonehart P** (1992) Development of alloy electrocatalysts for phosphoric acid fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22(11): 995-1001.
- [23] **Faraday M** (1857) The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold(and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions Royal Society*, 147: 145-181.
- [24] **Berkowitz A E, Mitchell J R, Carey M J, Young A P, Zhang S, Spada F E, Parker F T, Hutten A and Thomas G** (1992) Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys. *Physical Review Letters*, 68: 3745.
- [25] **Sumiyama K, Suzuki K, Makhlof S A, Wakoh K, Kamiyama T, Yamamuro S, Konno T J, Xu Y F, Sakurai M and Hihara T** (1995) Structural evolution and magnetic properties of nano-granular metallic alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 192-193: 539-545.
- [26] **Peksöz R, Oymak H ve Erkoç Ş** (2014) Binary alloy clusters: Structures and Electronic Properties. *Reviews in Theoretical Science*, 2: 1-19.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [27] **Rosi N L and Mirkin C A** (2005) Nanostructures in biodiagnostics. *Chemical Reviews*, 105: 1547-1562.
- [28] **URL-1** <https://tr.wikipedia.org/wiki/geçiş_metalleri>
- [29] **Mazzone G, Rivalta I, Russo N, and Sicilia E** (2008) Interaction of Co with PdAu(111) and PdAu(100) Bimetallic Surfaces: A Theoretical Cluster Model Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112: 6073-6081.
- [30] **ML Wu, LB Lai** (2004) Synthesis of Pt/Ag Bimetallic Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 244(1-3): 149-157.
- [31] **Guczi L** (2005) Bimetallic nano-particles: featuring structure and reactivity. *Catalysis Today*, 101(2): 53-64.
- [32] **Liu F, Wechsler D and Zhang P** (2008) Alloy-structure dependent electronic behavior and surface properties of Au-Pd nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 461(4-6): 254-259.
- [33] **Bönnemann H, Endruschat U, Tesche B, Rufinska A, Lehmann C W, Wagner F E, Filoti G, Parvulescu V and Parvulescu V I** (2000) An SiO₂-Embedded Nanoscopic Pd/Au Alloy Colloid. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 819-822.
- [34] **Su R, Tiruvalam R, He Q, Dimitratos N, Kessevan L, Hammond C, Lopez-Sanchez J A, Bechstein R, Kiely C J, Hutchings G J and Besenbacher F** (2012) Promotion of Phenol Photodecomposition over TiO₂ using Au, Pd and Au-Pd Nanoparticles. *American Chemical Society Nano*, 6(7): 6284-6292.
- [35] **Wei X, Yang X F, Wang A Q, Li L, Liu X Y, Zhang T, Mouc Y and Li J** (2012) Bimetallic Au-Pd Alloy Catalysts for N₂O Decomposition: Effects of Surface Structures on Catalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(10): 6222-6232.
- [36] **Shao M W, Wang H, Zhang M L, Ma D D D and Lee S T** (2008) The mutual promotional effect of Au-Pd Bimetallic nanoparticles on silicon nanowires: A study of preparation and catalytic activity. *Applied Physics Letters*, 93(24): 243110.
- [37] **Ksar F, Ramas L, Keita B, Nodyo L, Beaunier P and Remita H** (2009) Bimetallic Palladium-Gold Nanostructures: Application in Ethanol Oxidation. *Chemistry of Materials*, 21: 3677-3683.
- [38] **Marx S and Baiker A** (2009) Beneficial interaction of gold and palladium in bimetallic catalysts for the selective oxidation of benzyl alcohol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(15): 6191-6201.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [39] **Hosseini M, Barakat T, Cousin R, Aboukois A, Su B L, De Wieeld G and Siffert S** (2012) Catalytic performance of core-shell and alloy Pd-Au nanoparticles for total oxidation of VOC: The effect of metal deposition. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112: 218-224.
- [40] **Brett G L, Miedziak P J, Dimitratos N, Lopez-Sanches J A, Dummer N F, Trivalam R, Kiely C J, Knight D W, Taylor S H, Morgan D J, Carley A F and Hutchings G J** (2012) Oxidative esterification of 1,2-propanediol using gold and gold-palladium supported nanoparticles. *Catalysis Science & Technology*, 2: 97-104.
- [41] **Abdel Halim W S, Assem M M, Shalabi A S, Soliman K A** (2009) CO adsorption on Ni, Pd, Cu and Ag deposited on MgO, CaO, SrO and BaO: Density functional calculations. *Applied Surface Science*, 255(17): 7547-7555.
- [42] **Schubert M M, Hackenberg S, van Veen A C., Muhler M, Plzak V and Behm R J** (2001) CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—"Inert" and "Active" Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *Journal of Catalysis*, 197:113-122.
- [43] **Han Y F, Wang J H, Kumar D, Yan Z, Goodman D W** (2005) A kinetic study of vinyl acetate synthesis over Pd-based catalysts: kinetics of vinyl acetate synthesis over Pd-Au/SiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 232(2): 467-475.
- [44] **Edwards J K, Solsona B E, London P, Carley A F, Herzing A, Kiely C J, Hutchings G J** (2005) Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using TiO₂ supported Au-Pd catalysts. *Journal of Catalysis*, 236(1): 69-79.
- [45] **Solsona B E, Edwards J K, London P, Carley A F, Herzing A, Kiely C J and Hutchings G J** (2006) Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using Al₂O₃ supported Au-Pd catalysts. *Chemistry of Materials*, 18(11) 2689-2695.
- [46] **Henrich V E and Cox P A** (1996) *The Surface Science of Metal Oxides*. ISBN: 0521566878, Cambridge University Press, Cambridge, 480 pp.
- [47] **Damianos K and Ferrando R** (2013) Structures of small Pd-Au clusters adsorbed on stepped MgO(001): A density functional study. *Chemical Physics Letters*, 573: 70-76.
- [48] **Henry C R** (2005) Morphology of supported nanoparticles. *Progress in Surface Science*, 80(3-4): 92-116.
- [49] **İsmail R, Ferrando R and Johnston R L** (2013) Theoretical Study of the Structures and Chemical Ordering of Palladium-Gold Nanoalloys Supported on MgO(001). *The Journal of Physical Chemistry C*, 117: 293-301.
- [50] **Ferrando R, Rossi G, Nita F, Barcaro G and Fortunelli A** (2008) Interface-Stabilized Phases of Metal-on-Oxide Nanodots. *American Chemical Society Nano*, 2(9): 1849-1856.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [51] **Bochiccio D, Ferrando R, Panizon E and Rossi G** (2016) Structures and segregation patterns of Ag-Cu and Ag-Ni nanoalloys adsorbed on MgO(001). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28: 064005-1 - 064005-13.
- [52] **Cerbelaud M, Barcaro G, Fortunelli A, Ferrando R** (2012) Theoretical study of AuCu nanoalloys adsorbed on MgO(001). *Surface Science*, 606(11-12): 938-944.
- [53] **Ferrando R, Rossi G, Levi A C, Kuntova Z, Nita F, Jelea A, Mottet C, Barcaro G, Fortunelli A and Goniakowski J** (2009) Structures of metal nanoparticles adsorbed on MgO(001). I. Ag and Au. *The Journal of Chemical Physics*, 130(17): 174702-1 - 174702-9.
- [54] **Goniakowski J, Jelea A, Mottet C, Barcaro G, Fortunelli A, Kuntova Z, Nita F, Levi A C, Rossi G and Ferrando R** (2009) Structures of metal nanoparticles adsorbed on MgO(001). II. Pt and Pd. *The Journal of Chemical Physics*, 130(17): 174703-1 - 174703-9.
- [55] **Negreiros F R, Barcaro G, Kuntova Z, Rossi G, Ferrando R, Fortunelli A** (2011) Structures of AgPd nanoclusters adsorbed on MgO(100): A computational study. *Surface Science*, 605: 483-488.
- [56] **Florez E, Mondragon F, Illas F** (2012) Theoretical study of the structure and reactivity descriptors of Cu_nM (M= Ni, Pd, Pt; n= 1-4) bimetallic nanoparticles supported on MgO(001). *Surface Science*, 606: 1010-1018.
- [57] **Rossi K, Ellaby T, Paz-Borbon L O, Atanasov I, Pavan L and Baletto F** (2017) Melting of large Pt@MgO(100) icosahedra. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(14): 145402(7pp).
- [58] **Taran S, Garip A K and Arslan H** (2016) *Theoretical study of the structures and chemical ordering of CoPd nanoalloys supported on MgO(001)*. International Journal of Modern Physics C, 27(12): 1650146(1-12).
- [59] **R Ferrando, G. Barcaro and A Fortunelli** (2011) Structures of small Au clusters on MgO(001) studied by density- functional calculations. *Physical Review B*, 83(4): 045418-1 -045418-6.
- [60] **Goniakowski J and Mottet C** (2005) Palladium nano-clusters on the MgO(100) surface: substrate-induced characteristics of morphology and atomic structure. *Journal of Crystal Growth*, 275: 29-38.
- [61] **Long Y and Chen N X** (2008) Atomistic study of metal clusters supported on oxide surface. *Surface Science*, 602(1): 46-53.
- [62] **Hutchings G J** (2008) Nanocrystalline gold and gold-palladium alloy oxidation catalysts: a personal reflection on the nature of the active sites. *Chemical Communications*, 10: 1148-1164.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [63] **Landau D P and Binder K** (2003) *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Second Edition, ISBN: 0 511 01026 5, Cambridge University Press, Cambridge, 384 pp.
- [64] **Heermann D W (Ed.) and Burkitt A N (Ed.)** (1991) Computer simulation methods. *Parallel Algorithms in Computational Science*, 24, ISBN: 978-3-642-76265-9_2, Springer Berlin Heidelberg, 5-35.
- [65] **Alder B J and Wanwright T E** (1959) Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2): 459-466.
- [66] **Allen M P Tildesley D J** (1989) *Computer simulation of liquids*. ISBN: 0-19- 855645- 4, Clarendon Press, Oxford, 385 pp.
- [67] **Gupta R P** (1981) Lattice relaxation at a metal surface. *Physical Review B*, 23: 6265-6270.
- [68] **Cleri F and Rosato V** (1993) Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 48(1): 22-33.
- [69] **Gupta R P** (1985) Electronic-Structure Of Crystalline And Amorphous-Silicon Dioxide. *Physical Review B*, 32(12): 8278-8292.
- [70] **Vervisch W, Mottet C and Goniakowski J** (2002) Theoretical study of the atomic structure of Pd nanoclusters deposited on a MgO(100) surface. *Physical Review B*, 65(24): 245411(1-12).
- [71] **Cyrot-Lackmann F and Ducastelle F** (1971) Binding energies of transition-metal atoms adsorbed on a transition metal, *Physical Review B*, 4: 6265.
- [72] **Rosato V, Guillope M, Legrand B** (1989) Thermodynamic and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model. *Philosophical Magazine A*, 59(2): 321-336.
- [73] **Bochicchio D and Ferrando R** (2012) Structure and thermal stability of AgCu chiral nanoparticles. *The European Physical Journal D*, 66: 115(7pp).
- [74] **Asgari M, Behnejad H** (2013) Molecular Dynamics simulation in Ag₂₇Cu₁₃ core-shell nanoalloy. *Chemical Physics*, 423(23): 36-42.
- [75] **Kirkpatrick S, Gelatt C D and Vecchi M P** (1983) Optimization by simulated annealing. *Science*, 220(4598): 671-680.
- [76] **Wales D J** (1994) Rearrangements of 55-atom Lennard-Jones and (C₆₀)₅₅ clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5): 3750.
- [77] **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: 28311-28321.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [78] **Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosebluth M N, Teller A H and Teller E** (1953) Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6): 1087-1092.
- [79] **Iwamatsu M and Okabe Y** (2008) Basin Hopping with Occasional Jumping. *Chemical Physics Letters*, 399(4-6): 396-400.
- [80] **Kim H G, Choi S K and Lee H M** (2008) New algorithm in the basin hopping Monte Carlo to find the global minimum structure of unary and binary metallic nanoclusters. *The Journal of Chemical Physics*, 128(14): 144702(1-4).
- [81] **Bingöl T** (2008) Lennard-Jones İkili Atom Yığınlarının Yapısal ve Termodinamik Özelliklerinin Monte Carlo Metoduyla İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Zonguldak, 77s.
- [82] **Goedecker S** (2004) Minima Hopping: Searching for the global minimum of the potential energy surface of complex molecular systems without invoking thermodynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 120(21): 9911-9917.
- [83] **URL-2** <<https://www.ovito.org/index.php>>
- [84] **Faken D and Jonsson H** (1994) Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics. *Computational Materials Science*, 2(2): 279-286.
- [85] **Stukowski A** (2012) Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials. *Modelling and Simulation in Material Science and Engineering*, 20: 045021.
- [86] <https://www.ovito.org/manual/particles.modifiers.common_neighbor_analysis.html >
- [87] <https://www.ovito.org/manual/particles.modifiers.coordination_analysis.html >
- [88] **Berry R S and Smirnov B M** (2009) Phase transitions in clusters. *Low Temperature Physics*, 35(4): 256-264.
- [89] **Oderji H Y and Ding H** (2011) Determination of melting mechanism of Pd₂₄Pt₁₄ nanoalloy by multiple histogram method via molecular dynamics simulations. *Chemical Physics*, 388(1-3): 23-30.
- [90] **URL-4** <https://tr.wikipedia.org/wiki/Moleküler_dinamik>
- [91] **Frenkel D and Smith B** (2001) *Understanding Molecular Simulation*, 2nd Edition, ISBN: 0-12-267351-4, Academic Press, London, 638pp.
- [92] **Sadus R J** (1999) *Molecular Simulation of Fluids*, 1st Edition, ISBN: 0 444 82305 0, Elsevier Science, Amsterdam, 552 pp.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [93] **Haile J M** (1992) *Molecular Dynamics Simulation*, 1st Edition, ISBN: 0471819662 , Wiley Interscience, New York, 487 pp.
- [94] **HC Andersen** (1980) Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4): 2384.
- [95] **Nosé S** (1991) Constant-temperature molecular dynamics methods. *Progress of Theoretical Physics Supplements*, 103: 1-46.
- [96] **Jindal S, Chiriki S and Bulusu S S** (2017) Spherical harmonics based descriptor for neural network potentials: Structure and Dynamics of Au₁₄₇ nanocluster. *The Journal of Chemical Physics*, 146: 204301.
- [97] **Miane J M, Gaune-Escard M and Bros J P** (1977) Liquidus and Solidus Surface of the Ag-Au-Pd Equilibrium Phase Diagram. *High Pressures*, 9: 465-469.
- [98] **Ruer R** (1906) Alloys of Palladium with Gold. *Z. Anorg. Chem.*, 51: 91-396.
- [99] **Okamoto H and Massalski T B** (1985) The Au-Pd (Gold-Palladium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 6(3): 229-235.
- [100] **Matsuo Y, Nagasawa A and Kakinoki J** (1966) Ordered Alloys of the Gold-Palladium System II. Electron Diffraction Study on Evaporated AuPd₃ Films. *Journal of the Physical Society of Japan*, 21(12): 2633-2637.
- [101] **Kawasaki Y, Ino S and Ogawa S** (1971) Electron Diffraction Study on the Superlattice Formation in the Gold-Palladium Alloy System. *Journal of the Physical Society of Japan*, 30: 1758-1759.
- [102] **Nagasawa A, Matsuo Y and Kakinoki J** (1965) Ordered Alloys of Gold-Palladium System II. Electron Diffraction Study on Evaporated Au₃Pd Films. *Journal of the Physical Society of Japan*, 20(10): 1881-1885.

ÖZGEÇMİŞ

Songül TARAN 1986 yılında Zonguldak'ta doğdu; ilk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2005-2009 yılları arasında Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü (ing)'nde lisans programını tamamladı. 2010-2012 yılları arasında Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans programını tamamlayarak Bilim Uzmanı ünvanını aldı. 2012 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora programına başladı ve halen Doktora programını sürdürmektedir. 2011 yılından beri Düzce Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres:Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fak. Fizik Böl.
81620 DÜZCE

Tel: 0380 541 24 04

Eposta: songultaran@gmail.com