




Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Kesilmiş Oktahedron Yapısına Sahip Pd_nPt_(6-n)Au₃₂ Nanoalaşımalarının Erime Dinamiği

 Ali Kemal GARİP^{a,*}

^a Fizik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: akemal.garip@beun.edu.tr

DOI : 10.29130/dubited.622000

ÖZET

Bu çalışmada, kesilmiş oktahedron yapısına sahip Pd_nPt_(6-n)Au₃₂ nanoalaşımalarının kanonik topluluk koşullarındaki (NVT) klasik Moleküler Dinamik simülasyonları, erime dinamiğini incelemek için iki farklı ısıtma oranı ile gerçekleştirilmiştir. MD simülasyonlarında kullanılacak başlangıç konfigürasyonlarını elde edebilmek için topağın kimyasal düzeni, kesilmiş oktahedron yapısında değişimlere izin vermeyecek şekilde Basin-Hopping algoritması ile optimize edilmiştir. Atomlar arası etkileşimleri modellemek için Gupta çok-cisim potansiyeli kullanılmıştır. Elde edilen kalorik eğriler ve erime geçişini incelemek için kullanılan Lindemann indeksi değişim grafikleri göstermektedir ki erime geçişi belirli bir sıcaklık aralığında ve bir izomerizasyon şeklinde gerçekleşmektedir. Keskin olmayan kalorik eğri geçişleri camı benzeri geçiş olarak sınıflandırılmıştır. İzomerizasyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığı ise ısıtma oranı değerine bağlı olarak değişmektedir.

Anahtar Kelimeler: Nanoalaşım, Optimizasyon, Erime

Melting Dynamics of Pd_nPt_(6-n)Au₃₂ Nanoalloys with Truncated Octahedron Structure

ABSTRACT

In this study, classical Molecular Dynamics simulations of canonical ensemble conditions (NVT) of Pd_nPt_(6-n)Au₃₂ nanoalloys with truncated octahedron structure were performed with two different heating rates to study the melting dynamics. In order to obtain the initial configurations to be used in MD simulations, the chemical ordering of the cluster was optimized with the Basin-Hopping algorithm, which would not allow changes in the truncated octahedron structure. Gupta many-body potential was used to model interatomic interactions. The caloric curves obtained and the Lindemann index variation graphs used to examine the melting transition show that the melting transition occurs within a certain temperature range and in the form of an isomerization. Unsharp caloric curve transitions are classified as glass-like transitions. The temperature range in which the isomerization takes place depends on the heating rate value.

Keywords: Nanoalloy, Optimisation, Melting

I. GİRİŞ

Son yıllarda, küçük boyut ve geniş yüzey alanlarıyla ikili ve üçlü metal atom topakları, üstün katalitik performansları nedeniyle büyük dikkat çekmektedir [1-12]. Nanoalaşımların bu üstün katalitik özelliklerini sağlayan fiziksel ve kimyasal özellikleri, büyük yüzey / hacim oranları ile yakından ilgilidir [13,14]. Nispeten küçük yüzey / hacim oranına sahip olan bulk yığınların fiziksel ve kimyasal özellikleri ise nanoalaşımlardan büyük ölçüde farklıdır. Nanoalaşımların katalitik performanslarının yapısal özelliklere de bağlı olduğu bilinmektedir [15-17]. Saf metal topakların katalitik aktivitesi, farklı bir atomun eklenmesi, yani alaşım yapılmasıyla değiştirilebilir [18]. Birçok durumda üç farklı türde atom içeren metal atom topaklarının katalitik aktiviteleri iki farklı türde metal atomu içeren topaklara göre üstündür. Örneğin, Au/Pt/Ag üçlü metal atom topaklarının aktivitesi, neredeyse aynı topak boyutuna sahip Au topaklarının aktivitesinden birkaç kat daha yüksektir [19]. Pt-Ru-Co metal atom topakları, Pt-Ru ikili metal atom topaklarına kıyasla metanol oksidasyonuna karşı katalitik aktiviteyi artırabilmektedir [20]. Ayrıca, Au-Pd-Pt üçlü metal atom topakları, Pd-Pt ve Au-Pt ikili metal atom topaklarına kıyasla üstün oksijen indirgeme reaksiyonu elektrokatalitik aktivitesi göstermiştir [21].

Nanoalaşımların katalitik aktiviteleriyle ilgili olarak ikili ve üçlü metal topaklarının yapısal özelliklerinin ve termal davranışlarının teorik olarak incelenmesi aktif bir araştırma alanıdır. Metal atom topaklarının katalitik aktivite ve seçicilik açısından üstün özelliklerinin araştırılması için atom türü, topak boyutu ve kompozisyon seçimi büyük önem taşımaktadır. Teorik çalışmalarda, farklı kompozisyon ve boyutlardaki ikosahedral Au-Pd-Pt üçlü metal atom topaklarının yapıları ve erime davranışları Monte Carlo ve moleküler dinamik simülasyonları ile incelenmiştir [22]. Wu ve arkadaşları Au-Pd-Pt topaklarının yapısal özelliklerini Gupta potansiyel enerji fonksiyonu kullanarak incelemiştir [23]. 38 atomdan oluşan kesilmiş oktahedron yapısı, yüzey merkezli kübik yığın örgüsünün yüksek simetrik bir parçası olmak üzere sihirli bir topak boyutudur [24]. $Au_3Pd_nPt_{30-n}$, $Au_nPd_8Pt_{30-n}$ ve $Au_nPd_{30-n}Pt_8$ ($n=1-29$) topaklarına ait optimizasyon sonuçları, global minimum yapıların Marks dekahedron, kısmi Mackay ikosahedron, kesilmiş oktahedron (TO), istifleme hatalı yüzey merkezli kübik ve amorf şekiller olarak beş sınıfa ayrılabilceğini göstermiştir [23].

İç-kabuk ayrışmasına sahip ve yüzey atomları istenen katalitik etkilere sahip olan nanoalaşımların termal olarak kararlı kaldığı sıcaklık aralığının araştırılması gerekir. Nanoalaşımların termal kararlılığının, topak boyutu, kompozisyon ve yapısal özelliklere bağlı olması sebebiyle deneysel yöntemlerle araştırılması zordur. Teorik yöntemlerde son gelişmeler teorik simülasyonların ve hesaplamaların nanoalaşımların yapısal ve termal özellikleri hakkında bilgi sağladığını göstermektedir [25-31]. Örneğin, bir oksijen molekülünün poliikosahedral $Ag_{32}Cu_6$ üzerine adsorpsiyonu, oksijen indirgeme reaksiyonlarındaki O_2 ayrışma katalitik özelliklerinin tanımlanması açısından önem taşımaktadır [32]. Ayrıca Matczak ve arkadaşları [33] alaşımlamanın atomik hidrojenin adsorpsiyonu üzerindeki etkisini yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanarak incelemiştir. Matczak ve arkadaşlarının çalışmalarında topak modeli olarak Pd-Ag, Pd-Pt, Pd-Au, Pt-Ag, and Pt-Au alaşımları kullanılmış ve (100) yüzeyleri ele alınmıştır. Matczak ve arkadaşları, alaşımlı yüzeyler ve üzerindeki atomik hidrojenin etkileşiminin modifiye edilmesinin, bu tür yüzeyler üzerindeki katalitik hidrojenasyon reaksiyonlarının seçiciliğini artırabildiği sonucunu elde ettiler. 38 atomlu kesilmiş oktahedron yapısına sahip bir topak katalitik özellikleri ile önem kazanan bu tür (100) yüzeylerine sahiptir ve bu haliyle çalışmamızda model olarak kullanılmıştır. 38 atomdan oluşan kesilmiş oktahedron yapısındaki bir topağın tüm yüzeyinin altın atomlarından oluşabilmesini sağlamak için incelenen sistemdeki minimum altın atomu sayısı 32 olmalıdır. Bu çalışmada 38 atomdan oluşan kesilmiş oktahedron yapısına sahip Au-Pd-Pt metal atom topaklarının yapısal ve dinamik özellikleri altın atom sayısı 32'de sabit olmak üzere diğer tüm kompozisyonlar için incelenmiştir.

II. METOD

Pd-Pt-Au nanoalaşımaları için aynı ve farklı türdeki metal atomları arasındaki etkileşimler Gupta Potansiyel Enerji Fonksiyonu ile modellenmiştir [34]. Gupta Potansiyel Enerji Fonksiyonu, Tight-Binding (Sıkı-Bağlı) teorisinin ikinci moment yaklaşımına dayalıdır. Potansiyel itici (V^r) çift ve çekici çok-cisim (V^m) terimlerinden oluşur. Tüm N atomları üzerinden toplam alınarak elde edilen Gupta Potansiyel Enerji Fonksiyonu aşağıdaki formda ifade edilmektedir.

$$V = \sum_i^N (V_i^r - V_i^m) \quad (1)$$

Denklem (2) itici çift bileşeni ifade eder.

$$V_i^r = \sum_{j \neq i}^N A(a, b) \exp\left(-p(a, b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a, b)}{r_0(a, b)}\right)\right) \quad (2)$$

Çekici çok cisim bileşen ise denklem (3) ile verilmektedir.

$$V_i^m = \left[\sum_{j \neq i}^N \zeta^2(a, b) \exp\left(-2q(a, b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a, b)}{r_0(a, b)}\right)\right) \right]^{1/2} \quad (3)$$

Burada a ve b element cinsini ifade etmektedir. r_{ij} topaktaki i . ve j . atomlar arası uzaklığı temsil etmektedir. A çift (itici) enerji ölçeklendirme parametresi, ζ çok cisim (çekici) enerji ölçeklendirme parametresidir. p ve q çift ve çok cisim menzilleridir. r_0 ise denge en yakın komşu uzaklığıdır. A , r_0 , ζ , p ve q parametreleri kohesif enerji, örgü parametreleri ve bağımsız elastik sabitlerin deneysel değerlerine mutlak sıfırdaki referans bulk kristal yapı için fit edilmiştir [34]. Gupta deneysel potansiyel enerji fonksiyonunun parametre setleri Tablo 1'de verilmiştir [35-38].

Tablo 1. Gupta deneysel potansiyel enerji fonksiyonunun parametreleri

	A (eV)	ζ (eV)	p	q	r_0 (Å)
Pd-Pd	0,1746	1,718	10,867	3,742	2,7485
Pd-Pt	0,23	2,2	10,74	3,87	2,76
Pd-Au	0,19	1,75	10,54	3,89	2,816
Pt-Pt	0,2975	2,695	10,612	4,004	2,7747
Pt-Au	0,25	2,2	10,42	4,02	2,83
Au-Au	0,2016	1,79	10,229	4,036	2,884

Gupta potansiyel enerji fonksiyonu ile gerçekleştirilen bu teorik çalışmada 38 atomlu kesilmiş oktahedron yapısına sahip Pd-Pt-Au üçlü nanoalaşımalarının potansiyel enerji yüzeyindeki en iyi kimyasal düzene sahip atomik konfigürasyonları bulmak için Wales tarafından geliştirilen Basın Hopping algoritması kullanılmıştır. Bu tür bir optimizasyon GMIN programı kullanılarak yapılmıştır [39]. Lokal optimizasyonlar başlangıç geometrisi olan kesilmiş oktahedron yapısında değişimlere izin vermeyecek şekilde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2. Au, Pd ve Pt'a ait bazı fiziksel özellikler

	E_{kohesif} (eV/Atom)	$E_{\text{yüzey}}$ (meVÅ ⁻²)	r (Atom yarıçapı) (Å)
Au	3,81	96,8	1,44
Pd	3,89	131	1,38
Pt	5,84	159	1,39

Optimizasyonlar sonucunda elde edilen en iyi kimyasal düzene sahip konfigürasyonlar Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları için başlangıç yapıları olarak alınmıştır. MD simülasyonları DL_POLY_4 yazılımı ile yapılmıştır [40-42]. Pd_nPt_(6-n)Au₃₂ üçlü nanoalaşımalarının termal kararlılıkları kanonik topluluk koşullarında (NVT) klasik moleküler dinamik simülasyonları ile periyodik sınır koşulları olmadan Gupta potansiyel enerji fonksiyonu kullanılarak incelenmiştir. Sabit sıcaklıktaki Andersen termostati, bu tür küçük boyutlu topaklar için 1,0 ps'lik uygun bir gevşeme süresi ile kullanılmıştır. Hareket denklemleri 0,0010 ps zaman adımlı Velocity Verlet algoritması kullanılarak integre edilmiştir. Büyük sıcaklık dalgalanmalarından kaçınmak için başlangıç yapısından itibaren 1200 K'e kadar 1 K'lik artışlarla ısıtma simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Kanonik topluluk koşullarında T sıcaklığındaki hesaplama tamamlandıktan sonra, 1 K'lik bir artışla yeni bir hesaplama başlatılmıştır. Hesaplamaların otomatik olarak yeniden başlatılması için özel bir kod kullanılmıştır. Herbir T sıcaklığında 20 ps için ısı dengeleme simülasyonları gerçekleştirilmiş, ardından zaman-ortalama özellikleri için 230 ps üretim süresi uygulanmıştır. Bu simülasyon kurgusu 4,3 K/ns'lik ısıtma oranına karşılık gelmektedir. Aynı simülasyonlar 2,0 K/ns'lik ısıtma oranı için de tekrar edilmiştir. 2,0 K/ns'lik ısıtma oranı için dengeleme simülasyonları 45 ps, zaman ortalama özelliklerinin üretim süresi için 505 ps uygulanmıştır.

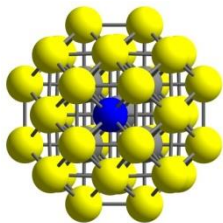
Moleküler dinamik simülasyonları esnasında topakların erimeyi içeren dinamik özelliklerinin karakterize edilebilmesi için Lindemann kriterinden faydalanılmaktadır. Lindemann parametresi topaktaki atomların bağ uzunluğu dalgalanmalarının kare ortalamalarının karekökü hesaplanarak belirlenmektedir. Lindemann kriterine göre indeks malzemeye de bağlı olarak yaklaşık 0,1-0,15 aralığına geldiğinde (Lindemann parametresindeki değişim %10'u geçtiği zaman) [43] erime gerçekleşmiş olmaktadır [44]. Lindemann parametresi hesaplamada kullanılan bağıntı denklem (4) ile verilmektedir.

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{j < k} \frac{\sqrt{\langle r_{jk}^2 \rangle - \langle r_{jk} \rangle^2}}{\langle r_{jk} \rangle} \quad (4)$$

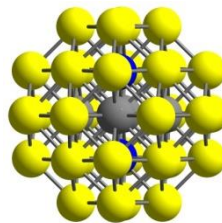
Burada N topaktaki toplam atom sayısıdır. r_{jk} ise j. ve k. atomlar arasındaki uzaklıktır. < > parantez gösterimi moleküler dinamik simülasyonundaki topak sıcaklığına ait topluluk ortalamasını ifade etmektedir.

III. TARTIŞMA

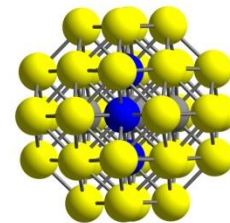
38 atomlu kesilmiş oktahedron yapının 32 adet yüzey atomu, 6 adet ise iç kısım atomu bulunduğu için kohesif enerjisi Pd ve Pt'a göre nispeten düşük olan Au atomları (Tablo 2'ye bakınız) sayısı 32'de sabitlenmiş ve bu duruma bağlı olarak diğer tüm kompozisyonlar için yapısal ve dinamik özelliklerle ilgili teorik hesaplamalar yapılmıştır. Gerçekleştirilen optimizasyonlar neticesinde elde edilen lokal minimum yapılar Şekil 1'de verilmiştir. Pd-Pt-Au atom topakları için gerçekleştirilen simülasyonlar neticesinde elde edilen yapısal şekillerde paladyum atomları mavi, platin atomları gri ve altın atomları sarı renk ile temsil edilmiştir.



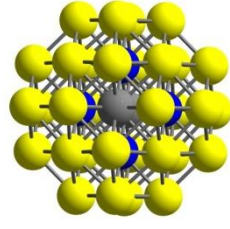
Pd₁Pt₅Au₃₂



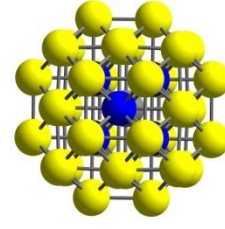
Pd₂Pt₄Au₃₂



Pd₃Pt₃Au₃₂



Pd₄Pt₂Au₃₂

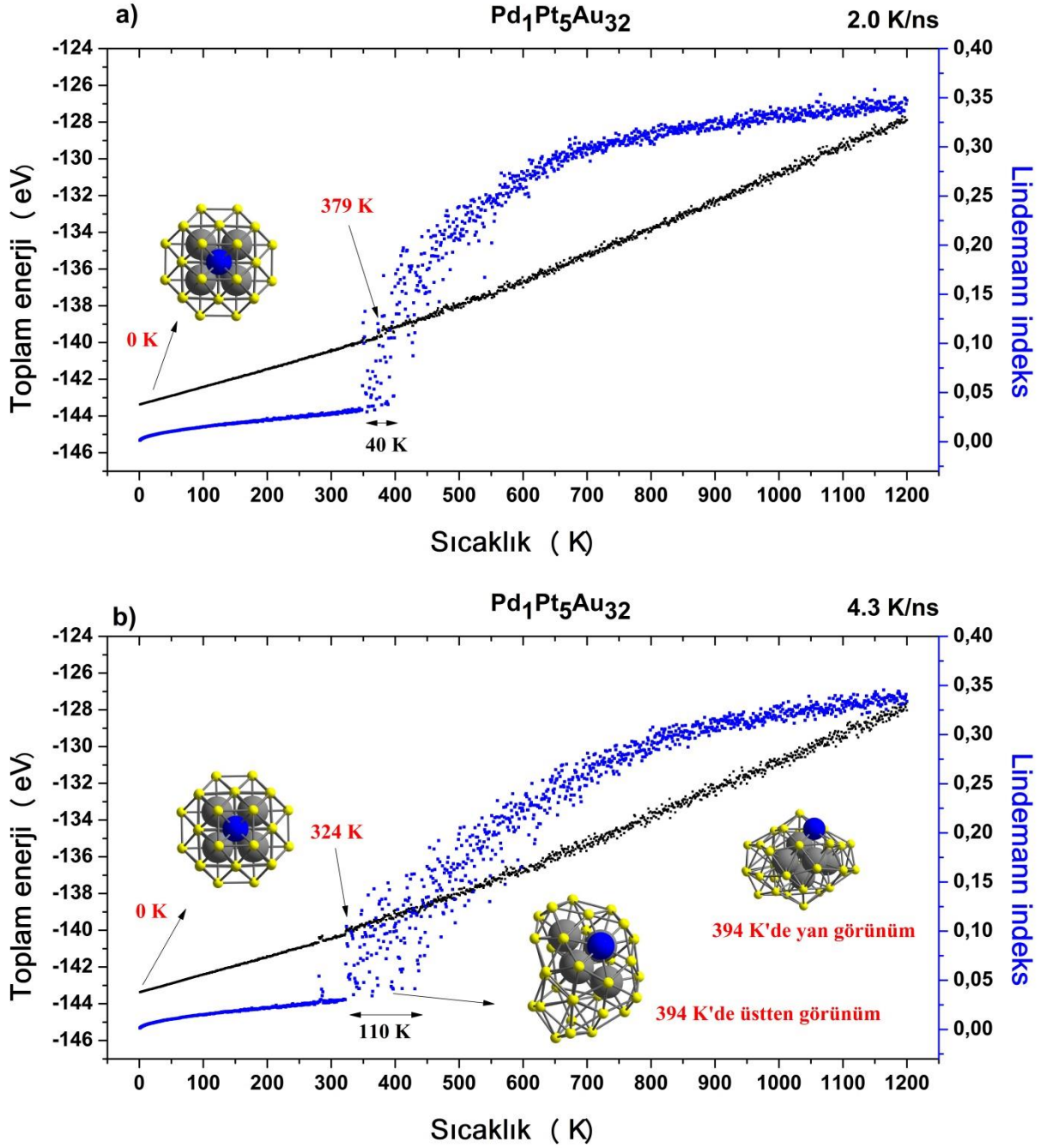


Pd₅Pt₁Au₃₂

Şekil 1. $Pd_nPt_{(6-n)}Au_{32}$ kompozisyonları için lokal minimum yapılar.

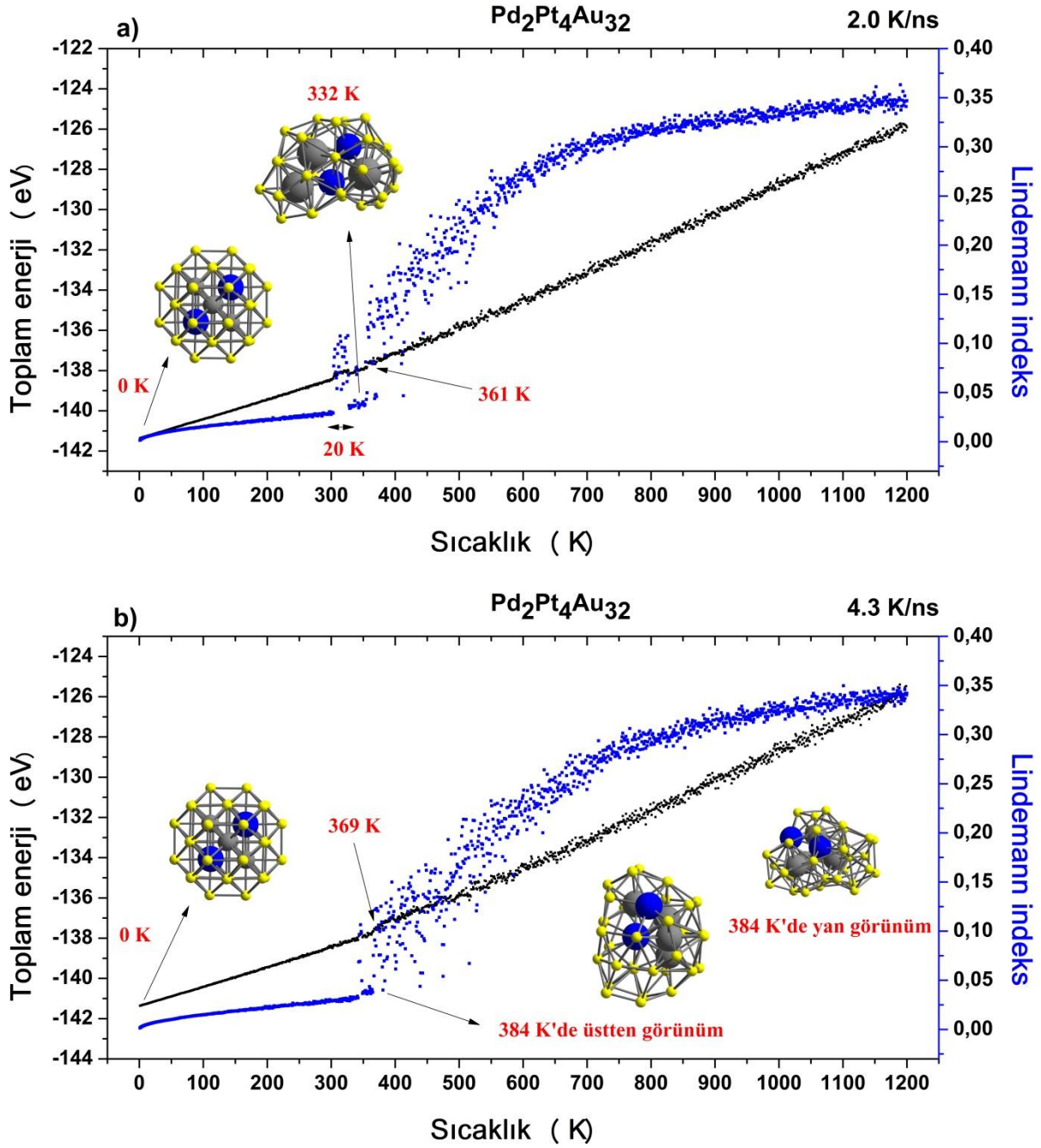
Bir metal atom topağının erime noktası, yani katı halden sıvı hale geçişin ısıtma yoluyla gerçekleştiği sıcaklık, MD simülasyonları ile tahmin edilebilmektedir. MD simülasyonlarındaki ısıtma oranının, katı maddenin erime davranışını güçlü bir şekilde etkileyecek bir faktör olduğu da bilinmektedir [45,46]. Isıtma oranı, termodinamik sınıra yakın olacak kadar yavaş olmalıdır. Isıtma oranının literatür değerleri 0,8 ve 100 K/ns arasında değişmektedir [47-51]. MD simülasyonlarında seçilen ısıtma oranının erime sıcaklığı aralığında yeterli bir istatistiksel örnekleme elde etmeye yetecek kadar uzun zaman ölçekli olması gerekmektedir [48]. Geçiş metallere olan altın ve gümüş atomlarını içeren topakların erime dinamiği literatürde 10 K/ns'lik ısıtma oranı ile çalışılmıştır [47]. Bu çalışmada erime sıcaklığı aralığında istatistiksel örnekleme süresi kademeli olarak artırılmıştır. 10 K/ns'lik ısıtma oranından daha düşük olan ilk oran olarak 4,3 K/ns ve ikinci oran olarak 2,0 K/ns seçilmiştir.

Bu çalışmada, optimizasyonlar neticesinde elde edilen en iyi kimyasal düzene sahip kesilmiş oktahedron yapılardan başlayarak, $Pd_nPt_{(6-n)}Au_{32}$ nanoalaşımalarının MD yörüngeleri, kanonik MD simülasyon metodu kullanılarak iki farklı ısıtma oranı ile incelenmiştir. İncelenen MD yörüngesi için, atom topağının toplam enerjisi, sıcaklık arttıkça monoton bir şekilde artıyorsa, bu durum erime geçişi olmadığı anlamına gelir. Bununla birlikte, toplam enerjide artan sıcaklıkla birlikte belirgin bir artış varsa, topağın erime sıcaklığı, bu artışın gerçekleştiği sıcaklık olarak belirlenmektedir. Şekil 2'de $Pd_1Pt_5Au_{32}$ için 2,0 K/ns ve 4,3 K/ns ısıtma oranlarındaki MD yörüngeleri alt alta yerleştirilerek karşılaştırılmıştır. Elde edilen her iki kalorik eğri için de ardışık toplam enerji değerlerinde belirgin bir artış görülmemektedir. Bunun yerine erime geçişleri, art arda NVT simülasyonları arasında küçük enerji farkları olacak şekilde belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Şekil 2a'da artan sıcaklık ile monoton artan topak enerjisi, 379 K'lik sıcaklık değerinde 0,3 eV gibi oldukça küçük bir değer ile bir sıçrama göstermiştir. 379 K'lik sıcaklık değeri civarında belirli bir sıcaklık aralığında (~40 K) Lindemann indeksindeki değişimler katı-sıvı, sıvı-katı geçişlerini işaret etmektedir. Şekil 2'den anlaşılıyor ki bu sıcaklık aralığı 2,0 K/ns'lik ısıtma oranı için daha dar, 4,3 K/ns'lik ısıtma oranı için ise daha geniş olarak elde edilmiştir. Şekil 2b'deki kalorik eğride 324 K'lik sıcaklık değerinde kalorik eğride 0,5 eV mertebesinde bir sıçrama meydana gelmiştir. 4,3 K/ns'lik ısıtma oranı için elde edilen MD yörüngesi incelendiğinde erime geçişinin olduğu sıcaklık aralığında artan sıcaklıkla Lindemann parametresindeki azalış ve artışlar katı-sıvı ve sıvı-katı geçişlerini işaret etmekte ve bu durum geçiş esnasında bir izomerleşme olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuca göre 38 atom gibi oldukça küçük boyutta olan bir topağın erime geçişinin tek bir sıcaklık yerine, bir sıcaklık aralığı ile verilmesi uygun olacaktır. Şekil 2b'de 324 K'den başlayan bu sıcaklık aralığı yaklaşık 110 K'lik bir değere sahiptir.



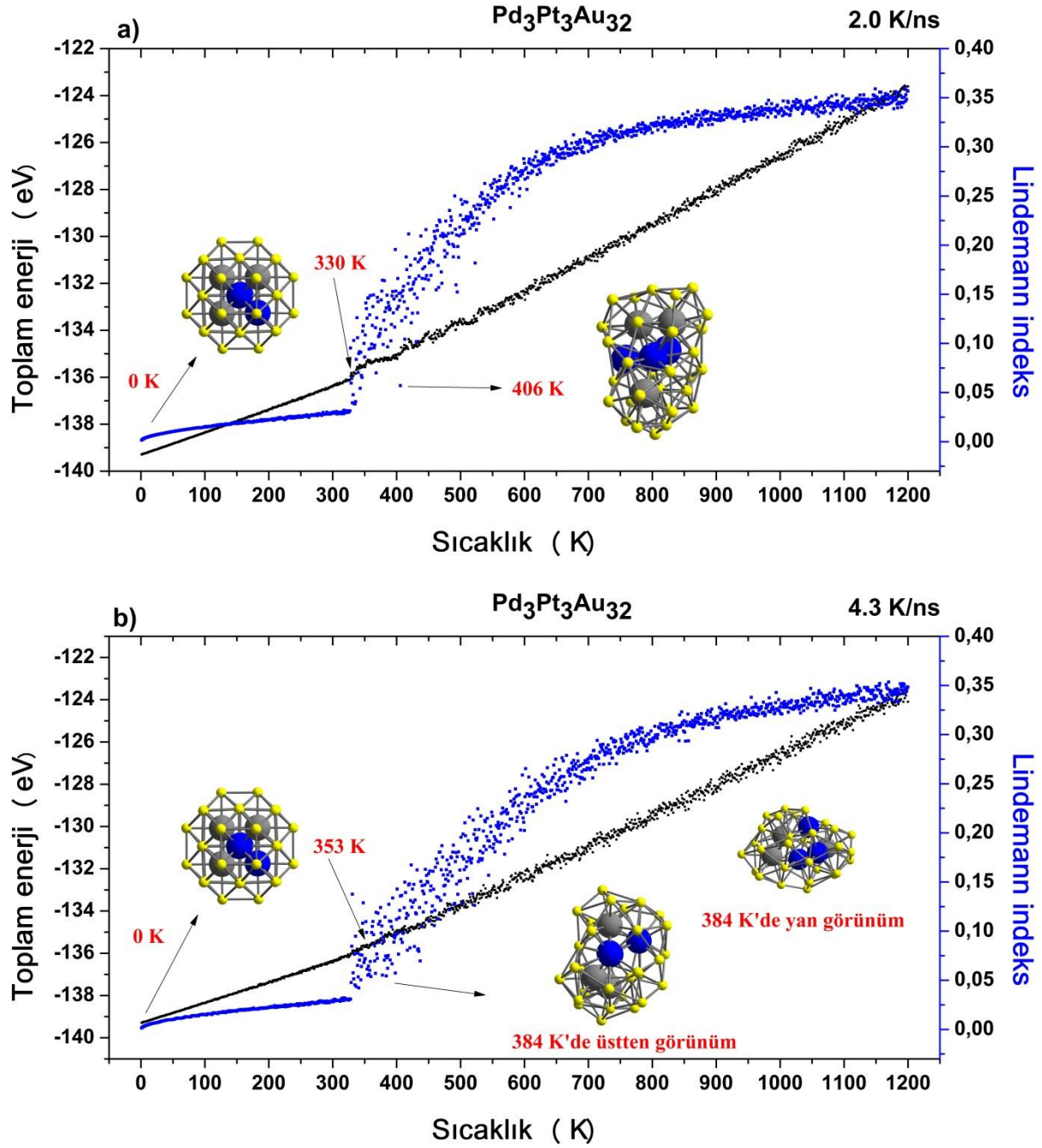
Şekil 2. Pd₁Pt₅Au₃₂ için 2,0 K/ns ve 4,3 K/ns'deki MD yörüngeleri.

Pd₁Pt₅Au₃₂ kompozisyonunda 4,3 K/ns'lik ısıtma oranı için sıvı-katı geçişler yoluyla oluşan örnek izomer 394 K'lik sıcaklıkta yapının yan ve üstten görünümü ile Şekil 2'de verilmiştir. İzomer incelendiğinde altın atomlarının başlangıç yapısında olduğu gibi baskın olarak yüzeyde olmayı tercih ettiği görülmektedir. Bu durum altın atomlarının kohesif enerjisinin (3,81 eV/Atom) paladyum (3,89 eV/Atom) ve platin (5,84 eV/Atom) atomlarına kıyasla daha düşük, paladyum (131 meVÅ⁻²) ve platinin (159 meVÅ⁻²) yüzey enerjilerinin ise daha büyük olması ile ilişkilidir. Altın atomlarının atom yarıçapı ise paladyum ve platine kıyasla daha büyüktür. Altın atomlarının topağın yüzey kısmında bulunmayı tercih ettiği sonucu kanonik moleküler dinamik simülasyonları ile de desteklenmiş ve sonuçlar Şekil 3'de gösterilmiştir.



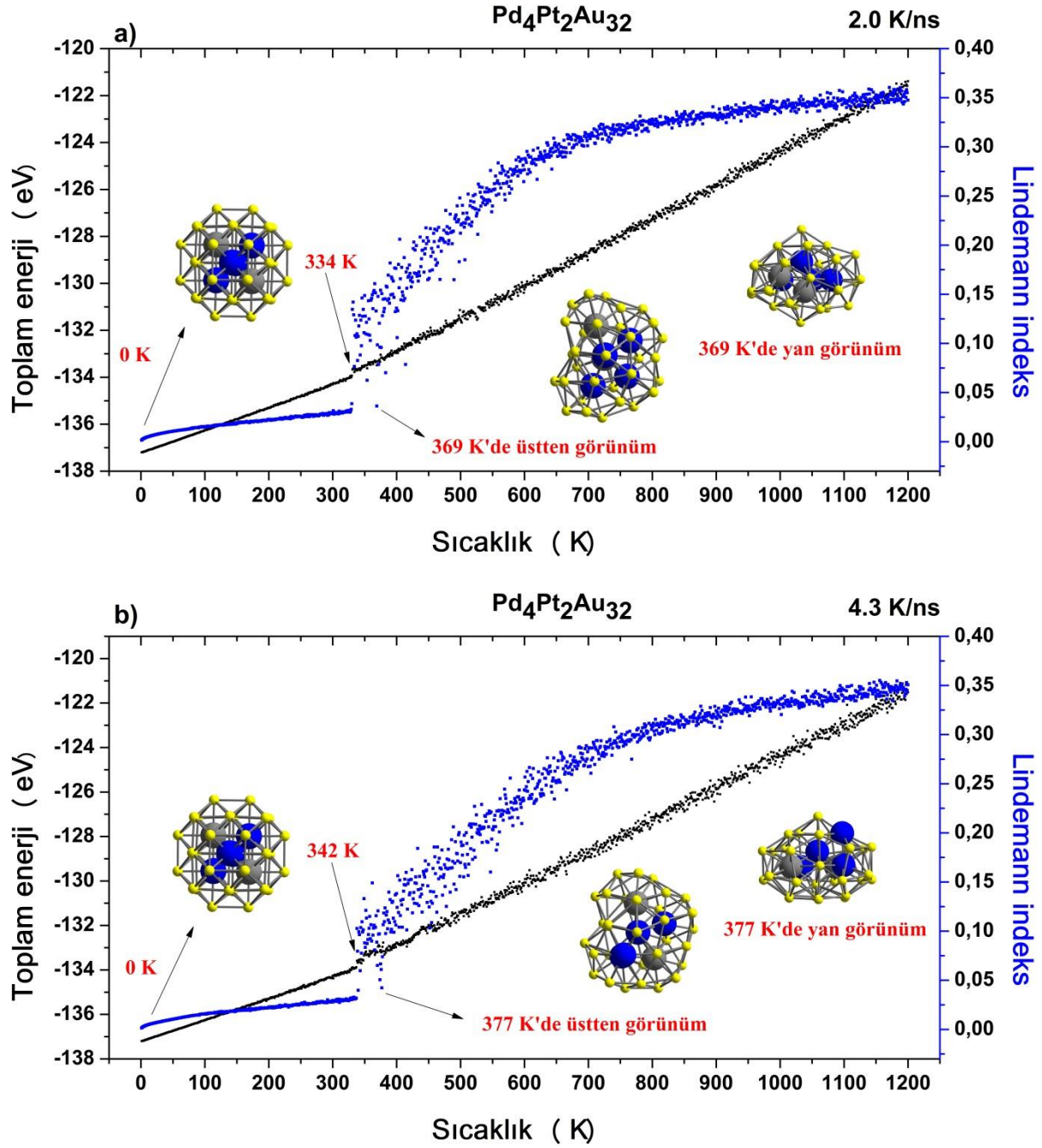
Şekil 3. Pd₂Pt₄Au₃₂ için 2,0 K/ns ve 4,3 K/ns'deki MD yörüngeleri.

Şekil 3'de Pd₂Pt₄Au₃₂ için 2,0 K/ns ve 4,3 K/ns'deki MD yörüngeleri karşılaştırılmıştır. Bir miktar farklı karakteristiklere sahip oldukları görülse de ortak yanlarının erime geçişi esnasındaki izomerleşme olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3'de sıvı-katı geçişler neticesinde oluşan izomerlere ait örnekler verilmiştir. Söz konusu izomerler için altın atomları yine baskın olarak topağın yüzey kısmına yerleşmiştir. Şekil 3a'daki kalorik eğrideki sıçrama 361 K'lik sıcaklıkta yaklaşık 2,9 eV'luk bir enerji ile gerçekleşmiştir. Şekil 3a'daki Lindemann indeksi değişimi grafiğine göre 301 K ve 327 K aralığında bir katı-sıvı geçişi söz konusudur. Yaklaşık 20 K'lik bu sıcaklık aralığında topak sıvı faza geçmiş ve ardından yine katı faza dönmüştür. Benzer bir durum 345 K'lik sıcaklıkta 4,3 K/ns'lik ısıtma oranı için de söz konusudur. Şekil 3b'deki Lindemann indeksi değişim grafiğine göre 369 K'lik sıcaklık değerinde başlayıp yaklaşık 125 K'lik bir aralıkta devam eden bir izomerleşme mevcuttur. 369 K'lik sıcaklık değerinde kalorik eğride meydana gelen sıçrama 0,4 eV mertebesinde.



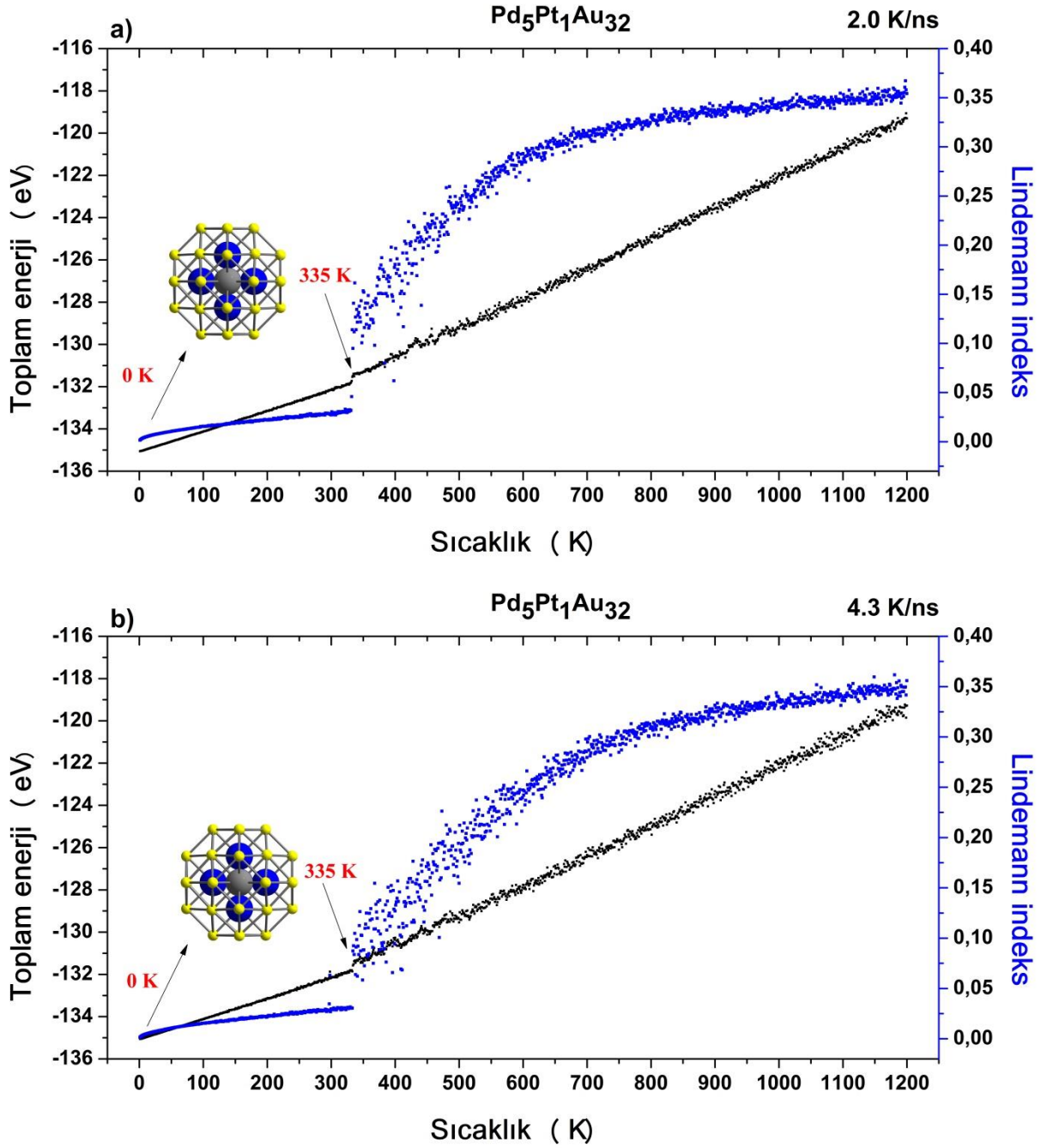
Şekil 4. Pd₃Pt₃Au₃₂ için 2,0 K/ns ve 4,3 K/ns'deki MD yörüngeleri.

Şekil 4'de Pd₃Pt₃Au₃₂ için 2,0 K/ns ve 4,3 K/ns'deki MD yörüngeleri karşılaştırılmıştır. Erime geçişleri yine art arda NVT simülasyonları arasında küçük enerji farkları olacak şekilde belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. 2,0 K/ns'lik ısıtma oranı için olan MD yörüngesinde 4,3 K/ns'lik ısıtma oranı için olana göre nispeten daha az izomerleşme vardır. İzomer örnekleri Şekil 4'de verilmiştir. Bu izomerler için de altın atomları yine baskın olarak topağın yüzey kısmına yerleşmiştir. Kalorik eğrideki sıçrama Şekil 4a'da 0,6 eV mertebesinde, Şekil 4b'de ise 0,3 eV mertebesinde.



Şekil 5. Pd₄Pt₂Au₃₂ için 2,0 K/ns ve 4,3 K/ns'deki MD yörüngeleri.

Şekil 5'de Pd₄Pt₂Au₃₂ için 2,0 K/ns ve 4,3 K/ns'deki MD yörüngeleri karşılaştırılmıştır. Erime geçişleri yine art arda NVT simülasyonları arasında küçük enerji farkları olacak şekilde belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Şekil 5a'da toplam topak enerjisindeki sıçrayış 0,4 eV mertebesinde, şekil 5b'de ise 0,6 eV mertebesinde. Sıvı-katı geçişler ile oluşan izomerler incelendiğinde altın atomlarının yine baskın olarak yüzeyde bulunduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6. Pd₅Pt₁Au₃₂ için 2,0 K/ns ve 4,3 K/ns'deki MD yörüngeleri.

Şekil 6'de Pd₅Pt₁Au₃₂ için 2,0 K/ns ve 4,3 K/ns'deki MD yörüngeleri karşılaştırılmıştır. Bu kompozisyon için paladyum atom sayısı platine göre baskındır. Elde edilen MD yörüngeleri hem 2,0 K/ns hem de 4,3 K/ns için erime esnasındaki sıvı-katı geçişlerin nadirleştiğini göstermektedir. Kalorik eğrilerdeki sıçramalar ise 0,4 eV mertebesinde. Kalorik eğrilerdeki keskin geçişlerden ziyade daha küçük enerji farklarıyla ilerleyen faz geçiş türlerine camsı geçiş denilmektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar küçük enerji farklarına sahip oldukları için camsı benzeri geçişler olarak isimlendirilebilmektedir [47,48].

IV. SONUC

Kesilmiş oktahedron yapısına sahip $Pd_nPt_{(6-n)}Au_{32}$ nanoalaşımalarının erime dinamiğinin kanonik MD simülasyon metodu kullanılarak incelendiği bu çalışmada iki farklı ısıtma oranına ait sonuçlar karşılaştırılmıştır. MD simülasyonları göstermiştir ki $Pd_nPt_{(6-n)}Au_{32}$ nanoalaşımalarının erime geçişleri, art arda NVT simülasyonları ile elde edilen toplam toprak enerjileri arasında küçük enerji farkları olacak şekilde belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Elde edilen kalorik eğriler ve erime geçişini incelemek için kullanılan Lindemann indeksi değişim grafikleri göstermektedir ki erime geçişi hem belirli bir sıcaklık aralığında hem de bir izomerizasyon şeklinde gerçekleşmektedir. İzomerizasyonun gerçekleştiği sıcaklık aralığı ise ısıtma oranı değerine göre değişmektedir. Bu çalışmada elde edilen kalorik eğrilerin keskin sıçramalara sahip olmaması, nispeten küçük enerji farklarına sahip olmaları sebebiyle faz geçişleri, camsı benzeri geçişler olarak isimlendirilebilmektedir. Sıvı-katı geçişler ile oluşan izomerler genel olarak incelendiğinde kohesif enerjisi paladyum ve platine göre nispeten düşük olan altın atomlarının baskın olarak yüzeyde bulunduğu sonucu elde edilmiştir. Bu sonuçlar, Pd-Pt-Au üçlü nanoalaşımalarının çok işlevli özellikleri için büyük öneme sahiptir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışma Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2016-22794455-02).

V. KAYNAKLAR

- [1] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, c. 20024557. London ; New York : Taylor & Francis, 2002.
- [2] F. Baletto ve R. Ferrando, "Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic, and Kinetic Effects," *Rev. Mod. Phys.*, c. 77, s. 1, ss. 371–423, 2005.
- [3] R. Ferrando, J. Jellinek, ve R. L. Johnston, "Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles," *Chem. Rev.*, c. 108, s. 3, ss. 845–910, 2008.
- [4] Y. Shibuta ve T. Suzuki, "A Molecular Dynamics Study of the Phase Transition in Bcc Metal Nanoparticles," *J. Chem. Phys.*, c. 129, s. 14, ss. 144102, Oct. 2008.
- [5] A. Chalgin et al., "Ternary Pt–Pd–Ag Alloy Nanoflowers for Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis," *CrystEngComm*, c. 19, s. 46, ss. 6964–6971, 2017.
- [6] Y. Yamauchi et al., "Electrochemical Synthesis of Mesoporous Pt–Au Binary Alloys with Tunable Compositions for Enhancement of Electrochemical Performance," *J. Am. Chem. Soc.*, c. 134, s. 11, ss. 5100–5109, 2012.
- [7] S. Guo, S. Dong, ve E. Wang, "Three-dimensional Pt-on-Pd Bimetallic Nanodendrites Supported on Graphene Nanosheet: Facile Synthesis and Used as An Advanced Nanoelectrocatalyst for Methanol Oxidation," *ACS Nano*, c. 4, s. 1, ss. 547–555, 2010.
- [8] Y. Lu, Y. Jiang, ve W. Chen, "PtPd Porous Nanorods with Enhanced Electrocatalytic Activity and Durability for Oxygen Reduction Reaction," *Nano Energy*, c. 2, s. 5, ss. 836–844, 2013.
- [9] S. Taran, A. K. Garip, ve H. Arslan, "Theoretical Study of the Structures and Chemical Ordering of CoPd Nanoalloys Supported on MgO(001)," *Int. J. Mod. Phys. C*, c. 27, s. 12, ss. 1650146, Dec. 2016.

- [10] F. Pittaway et al., “Theoretical Studies of Palladium-Gold Nanoclusters: Pd-Au Clusters with Up to 50 Atoms,” *J. Phys. Chem. C*, c. 113, s. 21, ss. 9141–9152, 2009.
- [11] H. Arslan, “Structures and Energetic of Palladium-Cobalt Binary Clusters,” *Int. J. Mod. Phys. C*, c. 19, s. 8, ss. 1243–1255, 2008.
- [12] S. Taran ve H. Arslan, “ConPdm ve ConAum ($n+m=100$) Nanoalaşımalarının MgO (001) Yüzeyi Üzerindeki Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi,” *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknol. Derg.*, c. 6, s. 4, ss. 791–807, 2018.
- [13] H. Arslan, A. K. Garip, ve R. L. Johnston, “Theoretical Study of the Structures and Chemical Ordering of Cobalt-Palladium Nanoclusters,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, c. 17, s. 42, ss. 28311–28321, 2015.
- [14] H. Arslan, “Global Minima for Pd N ($N=5-80$) Clusters Described by Sutton-Chen Potential,” *Int. J. Mod. Phys. C*, c. 18, s. 8, ss. 1351–1359, 2007.
- [15] H. Zhang, T. Watanabe, M. Okumura, M. Haruta, ve N. Toshima, “Catalytically Highly Active Top Gold Atom on Palladium Nanocluster,” *Nat. Mater.*, c. 11, s. 1, ss. 49–52, 2012.
- [16] D. Cheng, W. Wang, ve S. Huang, “The Onion-Ring Structure for Pd-Pt Bimetallic Clusters,” *J. Phys. Chem. B*, c. 110, s. 33, ss. 16193–16196, 2006.
- [17] I. Parsina ve F. Baletto, “Tailoring the Structural Motif of AgCo Nanoalloys: Core/Shell Versus Janus-Like,” *J. Phys. Chem. C*, c. 114, s. 3, ss. 1504–1511, 2010.
- [18] N. Toshima, R. Ito, T. Matsushita, ve Y. Shiraishi, “Trimetallic Nanoparticles Having A Au-Core Structure,” *Catal. Today*, c. 122, s. 3–4, ss. 239–244, 2007.
- [19] H. Zhang, M. Okumura, ve N. Toshima, “Stable Dispersions of PVP-Protected Au/Pt/Ag Trimetallic Nanoparticles as Highly Active Colloidal Catalysts for Aerobic Glucose Oxidation,” *J. Phys. Chem. C*, c. 115, s. 30, ss. 14883–14891, 2011.
- [20] X. Zhang, F. Zhang, ve K. Y. Chan, “Preparation of Pt-Ru-Co Trimetallic Nanoparticles and Their Electrocatalytic Properties,” *Catal. Commun.*, c. 5, s. 12, ss. 749–753, 2004.
- [21] N. R. de Tacconi, W.-Y. Lin, W. Chanmanee, L. Nikiel, K. Rajeshwar, ve W. A. Wampler, “Photocatalytically Generated Trimetallic (Pt-Pd-Au/C-TiO₂) Nanocomposite Electrocatalyst,” *J. Electrochem. Soc.*, c. 159, s. 7, ss. F226–F233, 2012.
- [22] Z. Zhao, M. Li, D. Cheng, ve J. Zhu, “Understanding the Structural Properties and Thermal Stabilities of Au-Pd-Pt Trimetallic Clusters,” *Chem. Phys.*, c. 441, ss. 152–158, Sep. 2014.
- [23] G. H. Wu, Q. M. Liu, ve X. Wu, “Geometrical and Energetic Properties in 38-Atom Trimetallic AuPdPt Clusters,” *Chem. Phys. Lett.*, c. 620, ss. 92–97, 2015.
- [24] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, ve R. Ferrando, “Magic Polyicosahedral Core-Shell Clusters,” *Phys. Rev. Lett.*, c. 93, s. 10, 2004.
- [25] M. Li ve D. Cheng, “Molecular Dynamics Simulation of the Melting Behavior of Crown-Jewel Structured Au-Pd Nanoalloys,” *J. Phys. Chem. C*, c. 117, s. 36, ss. 18746–18751, 2013.
- [26] A. Rapallo, J. A. Olmos-Asar, O. A. Oviedo, M. Ludueña, R. Ferrando, and M. M. Mariscal, “Thermal Properties of Co/Au nanoalloys and Comparison of Different Computer Simulation Techniques,” *J. Phys. Chem. C*, c. 116, s. 32, ss. 17210–17218, 2012.

- [27] R. Subbaraman ve S. K. R. S. Sankaranarayanan, "Effect of Ag Addition on the Thermal Characteristics and Structural Evolution of Ag-Cu-Ni Ternary Alloy Nanoclusters: Atomistic Simulation Study," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, c. 84, s. 7, ss. 1–16, 2011.
- [28] H. Akbarzadeh, M. Abbaspour, ve E. Mehrjouei, "Effect of Systematic Addition of the Third Component on the Melting Characteristics and Structural Evolution of Binary Alloy Nanoclusters," *J. Mol. Liq.*, c. 249, ss. 412–419, 2018.
- [29] H. Akbarzadeh, E. Mehrjouei, S. Ramezanzadeh, ve C. Izanloo, "Ni-Co Bimetallic Nanoparticles with Core-Shell, Alloyed, and Janus Structures Explored by MD Simulation," *J. Mol. Liq.*, c. 248, ss. 1078–1095, 2017.
- [30] H. Arslan ve A. E. Irmak, "Heat Capacity of 13- and 19-Atom Pd-Co Binary Clusters: Parallel Tempering Monte Carlo Study," *Int. J. Mod. Phys. C*, c. 20, s. 11, ss. 1737–1747, 2009.
- [31] H. Yıldırım ve H. Arslan, "CuAgAu Üçlü Nanoalaşımın Optimizasyonu ve Erime Dinamiği," *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg.*, c. 21, s. 1, ss. 336–351, 2019.
- [32] N. Zhang, F. Y. Chen, ve X. Q. Wu, "Global Optimization and Oxygen Dissociation on Polyicosahedral Ag₃₂Cu₆ Core-Shell Cluster for Alkaline Fuel Cells," *Sci. Rep.*, c. 5, s. June, ss. 1–12, 2015.
- [33] P. Matczak ve S. Romanowski, "The Effect of Alloying on the H-atom Adsorption on the (100) Surfaces of Pd-Ag, Pd-Pt, Pd-Au, Pt-Ag, and Pt-Au. A Theoretical Study," *Cent. Eur. J. Chem.*, c. 9, s. 3, ss. 474–480, 2011.
- [34] F. Cleri ve V. Rosato, "Tight-Binding Potentials for Transition Metals and Alloys," *Phys. Rev. B*, c. 48, s. 1, ss. 22–33, 1993.
- [35] A. Logsdail, L. O. Paz-Borbón, ve R. L. Johnston, "Structures and Stabilities of Platinum-Gold Nanoclusters," *J. Comput. Theor. Nanosci.*, c. 6, s. 4, ss. 857–866, 2009.
- [36] C. Massen, T. V. Mortimer-Jones, ve R. L. Johnston, "Geometries and Segregation Properties of Platinum-Palladium Nanoalloy Clusters," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, s. 23, ss. 4375–4388, 2002.
- [37] R. L. Johnston, L. O. Paz-Borbón, G. Barcaro, ve A. Fortunelli, "Structural Motifs, Mixing, and Segregation Effects in 38-atom Binary Clusters," *J. Chem. Phys.*, c. 128, s. 13, 2008.
- [38] G. Rossi et al., "Global Optimization of Bimetallic Cluster Structures. II. Size-matched Ag-Pd, Ag-Au, and Pd-Pt systems," *J. Chem. Phys.*, c. 122, s. 19, ss. 194309, 2005.
- [39] D. J. Wales ve H. A. Scheraga, "Global Optimization of Clusters, Crystals, and Biomolecules," *Science*, c. 285, s. 5432, ss. 1368–1372, 1999.
- [40] I. T. Todorov, W. Smith, K. Trachenko, ve M. T. Dove, "DL_POLY_3: New Dimensions in Molecular Dynamics Simulations via Massive Parallelism," *J. Mater. Chem.*, c. 16, s. 20, ss. 1911, 2006.
- [41] I. J. Bush, I. T. Todorov, ve W. Smith, "A DAFT DL_POLY11URL: http://www.ccp5.ac.uk/DL_POLY. Distributed Memory Adaptation of the Smoothed Particle Mesh Ewald method," *Comput. Phys. Commun.*, c. 175, s. 5, ss. 323–329, 2006.
- [42] H. A. Boateng ve I. T. Todorov, "Arbitrary Order Permanent Cartesian Multipolar Electrostatic Interactions," *J. Chem. Phys.*, c. 142, s. 3, 2015.

- [43] Y. Shibuta ve T. Suzuki, "Phase Transition in Substrate-Supported Molybdenumnanoarticles: A Molecular Dynamics Study," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, c. 12, s. 3, ss. 731–739, 2010.
- [44] Y.-H. Wen, R. Huang, X.-M. Zeng, G.-F. Shao, ve S.-G. Sun, "Tetrahexahedral Pt–Pd Alloy Nanocatalysts with High-Index Facets: An Atomistic Perspective on Thermodynamic and Shape Stabilities," *J. Mater. Chem. A*, c. 2, s. 5, ss. 1375–1382, 2014.
- [45] X. Liu, H. Guo, ve C. Meng, "Melting of Bulk Gold During Continuous Heating: A Molecular Dynamics Study," *ICIC 2010 - 3rd Int. Conf. Inf. Comput.*, c. 4, s. 1, ss. 121–124, 2010.
- [46] H. Akbarzadeh ve M. Abbaspour, "Different Morphologies of Aluminum Nanoclusters: Effect of Pressure on Solid-Liquid Phase Transition of the Nanoclusters Using Molecular Dynamics Simulations," *J. Mol. Liq.*, c. 230, ss. 20–23, Mar. 2017.
- [47] A. L. Gould, A. J. Logsdail, ve C. R. A. Catlow, "Influence of Composition and Chemical Arrangement on the Kinetic Stability of 147-Atom Au-Ag Bimetallic Nanoclusters," *J. Phys. Chem. C*, c. 119, s. 41, ss. 23685–23697, 2015.
- [48] F. Chen, B. C. Curley, G. Rossi, ve R. L. Johnston, "Structure, Melting, and Thermal Stability of 55 Atom Ag-Au Nanoalloys," *J. Phys. Chem. C*, c. 111, s. 26, ss. 9157–9165, 2007.
- [49] F. Chen ve R. L. Johnston, "Martensitic Transformations in Ag-Au Bimetallic Core-Shell Nanoalloys," *Appl. Phys. Lett.*, c. 92, s. 2, 2008.
- [50] Z. Kuntová, G. Rossi, ve R. Ferrando, "Melting of Core-Shell Ag-Ni and Ag-Co Nanoclusters Studied via Molecular Dynamics Simulations," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, c. 77, s. 20, ss. 1–8, 2008.
- [51] C. Mottet, J. Goniakowski, F. Baletto, R. Ferrando, ve G. Treglia, "Modeling Free and Supported Metallic Nanoclusters: Structure and Dynamics," in *Phase Transitions*, 2004, c. 77, s. 1–2, ss. 101–113.