

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METAL NANOPARÇACIKLARIN TERMAL ÖZELLİKLERİ :
MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Serkan KAYA**

Anabilim Dalı : Fizik

Programı : Katıhal Fiziği

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART

OCAK 2012

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAY FORMU


Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 091401011'nolu öğrencisi Serkan KAYA tarafından hazırlanan "METAL NANOPARÇACIKLARIN TERMAL ÖZELLİKLERİ : MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONU" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Veysel KUZUCU (PAÜ)
(Jüri Başkanı)

Jüri Üyesi : Doç. Dr. İzzet KARA (PAÜ)

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Sevgi ÖZDEMİR KART (PAÜ)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
11/01/2012 tarih ve ...01/18... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü
Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İmza

:



Öğrenci Adı Soyadı : Serkan KAYA

TEŞEKKÜR

Gerçekleştirilen bu tez çalışmasında, tez konusunun belirlenmesinden tezin tamamlanmasına kadar emeğini ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım, değerli hocam Yrd.Doç.Dr Sevgi ÖZDEMİR KART'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin gerçekleşmesinde katkıda bulunan ve problemlerin çözümünde yardımcı olan Prof.Dr Tahir ÇAĞIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, Pamukkale Üniversitesi Fizik Bölümü, Malzeme Fiziği Simülasyon Laboratuvarında gerçekleşmiş ve Pamukkale Üniversitesi 2010FBE083 nolu BAP projesi tarafından desteklenmiştir. Makine, teçhizatlar ve ihtiyaçların karşılanmasında destek sağlayan BAP birimine ve Fizik Bölümü Simülasyon grubu ekibine teşekkürü bir borç bilirim.

Tezin başlamasından ve yazılmasına kadar her aşamada katkılarda bulunan değerli hocam Doç. Dr. H. Hüseyin KART'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, bugüne kadar maddi manevi desteklerini esirgemeyen ve hep yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ocak 2012

Serkan Kaya

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|-----------|
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. TEORİK BİLGİLER | 6 |
| 2.1 Moleküler Dinamik Simülasyon Metodu | 7 |
| 2.1.1 Newton dinamiği | 9 |
| 2.1.2 Hamiltonyen dinamiği | 10 |
| 2.1.3 Verlet algoritması | 11 |
| 2.1.4 Genişletilmiş Hamiltonyen Metodu | 12 |
| 2.2 Etkileşim Potansiyeli | 13 |
| 2.2.1 Finnis-Sinclair etkileşim potansiyeli | 15 |
| 2.2.2 Sutton-Chen etkileşim potansiyeli | 16 |
| 3. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ | 26 |
| 3.1 Isı Kapasitesi | 21 |
| 3.2 Difüzyon Sabiti | 22 |
| 3.3 Lindeman Kriteri | 23 |
| 3.4 Çift Dağılım Fonksiyonu | 24 |
| 4. VERİLER VE YORUM | 26 |
| 4.1 Pd-Au ve Au-Pd Küresel Nanoparçacıklar | 26 |
| 4.1.1 Toplam enerji | 26 |
| 4.1.2 Çift dağılım fonksiyonu | 30 |
| 4.1.3 Isı kapasitesi | 31 |
| 4.1.4 Difüzyon sabiti | 34 |
| 4.1.5 Lindeman kriteri | 37 |
| 4.2 Pt-Au ve Au-Pt Küresel Nanoparçacıklar | 40 |
| 4.2.1 Toplam enerji | 40 |
| 4.2.2 Çift dağılım Fonksiyonu | 43 |
| 4.2.3 Isı kapasitesi | 45 |
| 4.2.4 Difüzyon sabiti | 46 |
| 4.2.5 Lindeman kriteri | 47 |
| 5. SONUÇLAR | 52 |
| 6. KAYNAKLAR | 54 |
| EKLER..... | 59 |

KISALTMALAR

| | |
|---------------|---|
| Ag | : Gümüş |
| Al | : Alüminyum |
| Au | : Altın |
| Bi | : Bizmut |
| BCC | : Cisim Merkezli Kübik yapı |
| Co | : Kobalt |
| Cu | : Bakır |
| EAM | : Embedded Atom Modeli |
| FCC | : Yüzey Merkezli Kübik Yapı |
| FS | : Finnis-Sinclair |
| KI | : Potasyum İyodür |
| LJ | : Lennard-Jones |
| MC | : Monte Carlo |
| MD | : Moleküler Dinamik |
| Mg | : Magnezyum |
| MPISIM | : Massively Paralel Simulation Program |
| Ni | : Nikel |
| nm | : Nanometre |
| Pd | : Paladyum |
| ps | : Pico saniye |
| Pt | : Platin |
| SC | : Sutton-Chen |
| STEM | : Scanning Transmission Electron Microscope |
| TEM | : Transmission Electron Microscope |
| TVN | : Kanonik İstatistik Topluluk |
| Q-SC | : Kuantum Sutton-Chen |

TABLO LİSTESİ

Tablolar

| | |
|---|----|
| 2.1 : Au, Pd ve Pt atomları için SC ve Q-SC potansiyel parametreleri. | 17 |
| 4.1 : 5 nm Au-Pd ve 10 nm boyutundaki Au-Pd nanoparçacıkların erime noktası sonuçlarının deneysel verilerle karşılaştırılması | 17 |
| 4.2 : 5 nm Pd-Au ve 10 nm Pd-Au nanoparçacıkların erime noktası sonuçlarının deneysel verilerle karşılaştırılması | 17 |
| 4.3 : 5 nm Au-Pd ve 10 nm Au-Pd nanoparçacıklarının C_v sonuçları | 33 |
| 4.4 : 5 nm Pd-Au ve 10 nm Pd-Au nanoparçacıklarının C_v sonuçları | 34 |
| 4.5 : 5 nm ve 10 nm boyutlarında Au-Pd ve Pd-Au nanoparçacıkların D_0 [nm^2/ns] difüzyon katsayısı, E_a [eV] aktivasyon enerjisi ve 1600 K sıcaklığında D [nm^2/ns] difüzyon sabiti değerleri | 36 |
| 4.6 : 5 nm Au-Pt ve 10 nm Au-Pt nanoparçacıkların erime noktası sonuçlarının deneysel verilerle karşılaştırılması | 17 |
| 4.7 : 5 nm Pt-Au ve 10 nm Pt-Au nanoparçacıkların erime noktası sonuçlarının deneysel verilerle karşılaştırılması | 42 |
| 4.8 : 5 nm Au-Pt ve 10 nm Au-Pt nanoparçacıkların C_v sonuçları | 45 |
| 4.9 : 5 nm Pt-Au ve 10 nm Pt-Au nanoparçacıkların C_v sonuçları | 46 |
| 4.10 : 5 nm ve 10 nm boyutlarında Au-Pt ve Pt-Au nanoparçacıkların D_0 [nm^2/ns] difüzyon katsayısı, E_a [eV] aktivasyon enerjisi ve 1800 K sıcaklığında D [nm^2/ns] difüzyon sabiti değerleri | 47 |

ŞEKİL LİSTESİ

Şekiller

| | |
|---|----|
| 2.1 : Simülasyon ölçeği..... | 6 |
| 2.2 : Lennard-Jones etkileşim potansiyeli..... | 15 |
| 3.1 : Kor-Kabuk nanoyapıların genel görünümü | 19 |
| 3.2 : Simülasyonu gerçekleştirilen kor-kabuk nanoparçacıklar | 20 |
| 3.3 : Merkezi atomdan r kadar mesafedeki dr kalınlıklı kabuğun görünümü..... | 24 |
| 4.1 : a) 5 nm ve b) 10 nm boyutundaki Au-Pd kor-kabuk nanoparçacıklarının toplam enerji-sıcaklık grafiği..... | 28 |
| 4.2 : a) 5 nm ve b) 10 nm boyutundaki Pd-Au kor-kabuk nanoparçacıkların toplam enerji-sıcaklık grafiği..... | 29 |
| 4.3 : 5 nm boyutta a) Pd ₅ -Au ₁ ve b) Au ₅ -Pd ₁ kor-kabuk nanoparçacıkların çift dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişimi grafiği | 32 |
| 4.4 : 5 nm boyutundaki Pd-Au kor-kabuk nanoparçacıkların C _v molar ısı kapasitesinin sıcaklığa göre değişimi | 33 |
| 4.5 : 5 nm boyutundaki Pd ₂ -Au ₄ kor-kabuk nanoparçacıkların bazı sıcaklıklarda ortalama kare yerdeğiştirmenin zamana göre değişimi | 35 |
| 4.6 : 5 nm boyutundaki Pd ₂ -Au ₄ ve Au ₂ -Pd ₄ kor-kabuk nanoparçacıkların D (nm ² /ns) difüzyonun T (K) sıcaklığına göre değişimi | 35 |
| 4.7 : 5 nm boyutundaki Au-Pd kor-kabuk yapısının Lindeman kriteri..... | 38 |
| 4.8 : 5 nm boyutundaki Au ₁ -Pd ₅ kor-kabuk nanoparçacıkların her katmandaki Lindeman kriterinin sıcaklığa göre değişimi grafiği | 38 |
| 4.9 : 5 nm boyutundaki Pd-Au kor-kabuk yapısının Lindeman kriteri..... | 39 |
| 4.10 : 5 nm boyutundaki Pd ₁ -Au ₅ kor-kabuk nanoparçacıkların her katmandaki Lindeman kriterinin sıcaklığa göre değişimi grafiği | 39 |
| 4.11 : a) 5 nm ve b) 10 nm boyutundaki Au-Pt kor-kabuk nanoparçacıkların toplam enerji-sıcaklık grafiği..... | 41 |
| 4.12 : a) 5 nm ve b) 10 nm boyutundaki Pt-Au kor-kabuk nanoparçacıkların toplam enerji-sıcaklık grafiği..... | 42 |
| 4.13 : 5 nm a) Pt ₅ -Au ₁ ve b) Au ₅ -Pt ₁ kor-kabuk nanoparçacıkların çift dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklara göre değişimi grafiği..... | 44 |
| 4.14 : 5 nm boyutta a) Pt ₂ -Au ₄ ve b) Au ₂ -Pt ₄ kor-kabuk nanoparçacıkların D (nm ² /ns) difüzyonun T (K) sıcaklığına göre değişimi | 48 |
| 4.15 : 5 nm boyutundaki Au-Pt kor-kabuk yapısının Lindeman kriteri..... | 49 |
| 4.16 : 5 nm boyutundaki Au ₁ -Pt ₅ kor-kabuk nanoparçacıkların her katmandaki Lindeman kriterinin sıcaklığa göre değişimi grafiği | 49 |
| 4.17 : 5 nm boyutundaki Pt-Au kor-kabuk yapısının Lindeman kriteri..... | 50 |
| 4.18 : 5 nm boyutundaki Pt ₁ -Au ₅ kor-kabuk nanoparçacıkların her katmandaki Lindeman kriterinin sıcaklığa göre değişimi grafiği | 50 |
| A.1 : 5 nm boyutundaki Pd-Au nanoyapıların Lindeman kriteri grafikleri | 59 |
| A.2 : 5 nm boyutundaki Au-Pd nanoyapıların Lindeman kriteri grafikleri | 61 |
| A.3 : 5 nm boyutundaki Pt-Au nanoyapıların Lindeman kriteri grafikleri..... | 63 |
| A.4 : 5 nm boyutundaki Au-Pt nanoyapıların Lindeman kriteri grafikleri..... | 65 |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|-------------------------|--------------------------------------|
| C_v | Isı kapasitesi |
| $g(r)$ | Çift dağılım fonksiyonu |
| D | Difüzyon |
| ∂_i | Lindeman kriteri |
| T_m | Erime sıcaklığı |
| r_i | i. parçacığın konumu |
| ϑ_i | i. parçacığın hızı |
| p_i | i. parçacığın momentumu |
| H | Hamiltonyen |
| N | Parçacık sayısı |
| T | Sıcaklık |
| V | Hacim |
| m | kütle |
| F_i | i. parçacığa etkiyen kuvvet |
| $U(r)$ | Potansiyel enerji |
| $\ddot{r}(t)$ | İvme |
| t | Zaman |
| s | İlave serbestlik derecesi |
| g | Toplam serbestlik derecesi |
| Q | Efektif kütle |
| ϵ | Lennard-Jones Potansiyel parametresi |
| ρ_i | çoklu parçacıklardan gelen katkı |
| \emptyset_i | Kısa mesafe etkileşim potansiyeli |
| k_B | Boltzman sabiti |
| $\langle \dots \rangle$ | İstatistiksel ortalama |
| t_0 | Zaman merkezi |
| N_0 | Toplam zaman merkezi sayısı |
| a_{ij} | Örgü parametresi |
| m | Tam sayı potansiyel parametresi |
| n | Tam sayı potansiyel parametresi |
| c | Boyutsuz sabit |
| ϵ_{ij} | Sutton-Chen potansiyel parametresi |
| fs | Femto saniye |
| MSD | Ortalama Kare Yer Değiştirme |

ÖZET

METAL NANOPARÇACIKLARIN TERMAL ÖZELLİKLERİ : MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONU

Bu çalışmada, Au-Pd, Pd-Au, Au-Pt ve Pt-Au küresel kor-kabuk nanoparçacıkların statik, dinamik, termodinamik ve erime özellikleri moleküler dinamik (MD) simülasyon yöntemi ile sabit hacimli ve sabit sıcaklıklı kanonik (TVN) kümesinde incelenmiştir. Atomları arası etkileşimleri tanımlamak için çok cisimli kuantum Sutton-Chen etkileşim potansiyeli kullanılmıştır. Küresel nanoparçacıklar 5 ve 10 nm boyutlarında farklı konsantrasyonlarda tasarlanmıştır. Ayrıca, karşılaştırma yapmak için saf Au, Pd ve Pt nanoparçacıkları da çalışılmıştır. Erime mekanizması toplam enerji, ısı sığası, çift dağılım fonksiyonu, lindeman kriteri ve difüzyon sabiti gibi özellikler sıcaklığa bağlı değişiminden faydalanılarak belirlenmiştir. Nanoparçacıklar için elde edilen erime sıcaklıkları deneysel olarak literatürde yer alan bulk sistemlerin verileri ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Moleküler Dinamik Simülasyonu, Sutton-Chen Potansiyeli, Kor-Kabuk Nanoparçacıklar, Difüzyon Sabiti, Lindeman Kriteri, Erime Sıcaklığı, Isı kapasitesi.

ABSTRACT

THERMAL PROPERTIES OF METAL CORE-SHELL NANOPARTICLES : A MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

In this work, the static, dynamic, thermodynamic and melting properties of spherical core-shell nanoparticles of Au-Pd, Pd-Au, Au-Pt and Pt-Au are investigated by using Molecular Dynamics simulations at constant temperature and constant volume (TVN) ensemble. Quantum Sutton-Chen many body potential is used to define the interaction between the atoms. Spherical nanoparticles are designed with the size of 5 and 10 nm at different concentrations. Moreover, pure Au, Pd and Pt nanoparticles are studied to compare with their core-shell nanoparticles. Melting temperatures of the nanoparticles are determined by using total energy, molar heat capacity, pair distribution function, Lindemann criteria and diffusion coefficient as a function of temperature. The results for the melting temperature of nanoparticles are compared with those of the available experimental bulk data.

Key Words: Molecular Dynamics Simulations, Sutton-Chen Potential, Core-Shell Nanoparticles, Diffusion Coefficient, Lindemann Criteria, Melting Temperature, Heat Capacity.

1. GİRİŞ

Günümüzde, teknolojiye yardım edecek en büyük çalışmalardan biri hiç şüphesiz bilgisayar modellemelerine dayalı olarak malzemelerin değişik şart ve durumlarının araştırılması ve incelenmesidir. Modelleme ve simülasyon teknikleri uygulanabilir olmayan yeni ürünlerin daha önce geliştirilmesine olanak sağlamakla birlikte, endüstriyel alanlarda yeni ürünler ve süreçler geliştirilmesine yol gösterir.

1 nanometre ile 100 nanometre boyutundaki parçacıklar molekül ile kristal yapı arasında özellik gösterirler. Parçacık sayısı arttıkça, bu nanoparçacıklar moleküler yapıdan bulk sisteme doğru geçerler. Bu nanoparçacıklar günümüzdeki mevcut diğer malzemelere göre farklı, yararlı ve yeni fiziksel özellikler gösterirler. Örneğin, iletim özellikleri artık sürekli olarak değil, ancak kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil, kuantum olarak tanımlanmaktadır [1]. Malzemenin büyüklüğü nanometre ölçütlerine inince klasik davranışların yerini kuantum davranışları almakta ve fiziksel özelliklerinin ise kesikli bir değişim göstermeye başlamadığı bilinmektedir. Kimyasal ve fiziksel özellikler, nanoyapının büyüklüğüne ve kristal yapısının ayrıntılarına, dışardan sisteme bağlanan yabancı bir atomun cinsine ve yerine göre çok farklı davranışlar sergilemektedirler. Bu parçacıklar yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmalarından dolayı, kütle ve ısı iletim özellikleri bulk malzemelerinkinden daha iyidir. Bu sebeple, özellikle metal nanoparçacıklar katalizör, sensör, manyetik ve optoelektronik gibi alanlarda birçok mühendislik uygulamalarına sahiptirler [2-5].

Son yıllarda, kor-kabuk nanoparçacıkları, özellikle katalizör ve optik uygulama alanlarında büyük bir ilgi toplamaktadırlar. Bu parçacıklar bimetalik parçacıklar olarak, kordaki A malzemesinin kabuktaki B malzemesi tarafından ince-tek-katman şeklinde kaplanmasıyla oluşurlar. Çok yaygın kullanım alanı olan kor-kabuk nanoparçacıkların ışığı emme özelliği ile yeni nesil TV ve bilgisayar ekranlarında ve yeni nesil led ampüller gibi optik uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Malzemelerin sensör özelliklerinden faydalanılarak biomedikal alanında kanser tanı ve tedavilerinde uygun malzemelerle kullanılmaktadır. Aynı şekilde gerilmiş üst

katmandan oluşmasından dolayı katalizör uygulamalarda kullanılmakta olması, bimetalik nanoparçacıkların birçok teknolojik, deneysel ve teorik çalışmaların ilgi noktası haline gelmesini sağlamıştır. [2-5]. Çalışmaların kor-kabuk nanoparçacıklara doğru kaymasının en büyük sebeplerinden birisi malzemenin özelliklerinin iyileşmesidir. Nanoparçacıkların büyüklüğü göz önünde tutularak, kabuk malzemesi parçacık yığılmasını önleyici tarzda seçilmelidir. Böylelikle parçacığın tek tip bir şekilde düzenli dağılmasını sağlamış olur. Kor-kabuk yapıları parçacıkların sıcaklık ve kimyasal kararlılığını iyileştirirken, aynı zamanda çözünürlüğünü artırır, malzemeyi daha az sitotoksitler, ve diğer moleküllerin nanoparçacıklara doğru yaklaşmasını ve birleşmesini sağlar. Ayrıca kabuktaki malzeme çekirdekteki malzemenin oksitlenmesini de önleyebilir [2, 6, 7].

Kor-kabuk nanomalzemelerin özellikleri çekirdekteki ve kabuktaki malzemenin cinsine göre değişkenlik göstermektedir. Bu malzemeler inorganik (metal, yarıiletken ve lanthanide), organik-inorganik ve polimer nanoparçacıklar olarak çeşitlenebilir. Metal nanoparçacıklar, kor veya kabukta metal, metaloksit veya silisyum gibi inorganik malzemelerden oluşur. En yaygın kullanılan metal kor-kabuk nanoparçacıklar silisyum tarafından kaplanmış altın veya gümüştür. Altın-Silisyum nanoparçacıklar optik sensörlerinde uygulama alanı bulmaktadır. Silisyum kaplamanın kalınlığı değiştikçe altın nanoparçacıkların özellikleri değişmektedir. Silisyum kaplaması altın nanoparçacıkların biyoloji alanında uygulama alanını arttırmaktadır [8, 9]. Gümüş-Silisyum parçacıklar ise floresan bio-görüntüleme uygulamalarında kullanılmaktadır. Bakır-Bakıroksit [10] de optik bio-görüntüleme alanında özellik gösterirken, Demiroksit-Silisyum ve Demiroksit-Altın nanokompozitler de biyolojik ortamlarda magnetik görüntüleme uygulamaları hedeflemektedir [11-15]. Ayrıca demiroksiti, altın ile kaplayınca mikroçip uygulama alanı uyumluğu artırırken, silisyum ile kaplayınca parçacıkta yığılmaları engeller ve konjugasyonu sağlar. Kalay-Kalayoksit besin işleme ve nem sensörü gibi alanlarda kullanılırken [16], Altın-Palladyum veya Altın-Platinyum kor-kabuk nanoparçacıkların katalizör uygulamaları yer almaktadır [17-22]. Yarıiletken (örneğin; CdSe-ZnS, ZnSe-ZnS, Zn-Cd) ve lanthan nanoparçacıklar da bio-görüntüleme özelliklerine sahiptirler [23, 24]. Genelde inorganik malzemeler tıbbi uygulamalarda yaygınlık göstermektedir. Organik-inorganik (poliethilen-gümüş, polilaktid-altın) parçacıklar korozyona karşı dirençli oldukları için aşınımı

iyileştirme amaçlı kullanılmaktadır [25]. İnorganik-organik ve polimer nanoparçacıklar ise optiksel araçlarda, sensörlerde, elektrik aygıtlarında kullanım alanı bulmaktadır [26, 28]. Deneysel şartlarda bu parçacıkları sentezlemedeki ve nanoboyuttaki bimetal mekanizmanın detaylarını ölçmedeki zorluklardan dolayı, kor-kabuk nanoparçacıkların özellikleri atomik boyutta halen yeteri kadar bilinmemektedir. Başlangıç prensiplerine dayalı kuantum hesaplama teknikleri ve klasik Moleküler Dinamik (MD) simülasyon yöntemleri nanosistemlerin fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Başlangıç prensiplerine nazaran, MD simülasyon yöntemi milyon atoma kadar sistemlerin çalışmasını mümkün kılmaktadır. Ayrıca termodinamik ve sistemin yapısal özelliklerin bu yöntemle çalışılması daha kolay ve elverişlidir. Birçok çalışma kor-kabuk yapıları nanomalzemelerin üretilmesi konusunda yoğunlaşmasına rağmen, bu sistemlerin yapı ve fiziksel özellikleri ve fiziksel mekanizmasında oluşan nedenler sistematik olarak araştırılmamıştır. Bunlara en iyi cevap veren yaklaşım erime mekanizmasının detaylarını incelemektir. Bu konuda deneysel ve teorik çalışmaların olduğu ortak sonuç nanoparçacıkların erime noktalarının parçacık sayısı arttıkça artmasıdır [29-32]. Baletto ve arkadaşları [33] Cu-Ag ve Pd-Ag kor-kabuk yapıları nanomalzemeleri MD simülasyon yöntemiyle tasarlamıştır. Delogu [34], Al-Ni₃Al nano boyuttaki parçacıkların termal davranışını MD simülasyonu ile araştırmış ve erime özelliklerini belirlemiştir. Zhurkin ve arkadaşları [35] nano boyuttaki alaşımları ve kor-kabuk nanoparçacıkların yapılarını modellemiş ve mekanik özellikleri ile ilgili araştırma yapmıştır. İkosahedral yapıdaki Ag-Ni ve Ag-Co kor-kabuk nanoparçacıkların erime davranışlarının iki aşamada gerçekleştiği Kuntova ve arkadaşları [36] tarafından rapor edilmiştir. Yang ve arkadaşları [37] Pt-Au nanoparçacıkların sıcaklığa bağlı yapısal özelliklerini MD simülasyonu ile araştırmıştır. Ni-Pt kor-kabuk nanoparçacıkları deneysel olarak sentezlenmiş, ve yapısal ve elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir [38]. Cu-Ag bimetalik nanoparçacıkların düzensiz (random) ve kor-kabuk yapılarının faz kararlılığı termodinamiksel karışım özelliklerinin analizleri ile incelenmiştir [39]. Çeşitli reaksiyonlar için katalizör malzemesi olarak kullanılan Au-Pd ve Au-Pt kor-kabuk nanoparçacıkların deneysel çalışmaları hızla ivme kazanmıştır [18-22]. Bu sistemlerin bulk Pd (Pt) veya saf Pd (Pt) nanoparçacıklara göre organik ve inorganik yeraltı-su atıklarını temizleme konusunda daha fazla aktivasyon gösterdiği ve proton değişim membranlı yakıt pillerin verimini artıran oksijen indirgeme reaksiyonunu

daha fazla hızlandırdığı bir çok çalışma tarafından desteklenmiştir [18, 20]. Ayrıca Pd veya Pt parçacıkların kor bölgesinde bulunan Au parçacıklarına kabuk şeklinde sarıldığında yapılan deneysel çalışmalarda, katalizör etkisinin arttığı gözlenmiştir [20, 38].

Bu malzemelerin özellikleri parçacığın büyüklüğüne, malzeme bileşenine, kabuk bölgesinin kalınlığına ve nanoparçacığın şekline göre değişmektedir [39]. Böylece, bimetal malzemeyi tasarlama, parçacık büyüklüğünün ve nanoyapının şeklinin fabrikasyonu, uygun bileşen seçme, kor ve kabuk bölgesinde atomların dağılım şekli, ve oluşan mekanizmayı ölçme nanoparçacıkları üretmek için gereken şartlardır. Nanoparçacığı sentezleme ve geliştirme de önemli etkisi olan özelliklerden birisi metal nanoparçacıkların erime davranışını, diğer bir deyişle katı-sıvı faz geçişini incelemektir. Ayrıca yüzey ayrılması olayı kor-kabuk nanoparçacıkların oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır [40]. Bileşenlerin ayrılma ve miktarını ölçen üç kriter bulunmaktadır: Her iki elementin yüzey enerjileri, büyüklükleri arasındaki farklılıklar ve bulk sistemde karışım gösterebilme özelliğidir. Bu çalışmada da birbirinden farklı boyutlu atomlar seçilerek iki model sistemin çalışılması planlandı: Pd-Au ve Pt-Au. Ayrıca Au diğer iki elemente göre daha düşük yüzey enerjisine ve daha büyük atomik büyüklüğe sahip olduğu için Au'nun Pd-Au ve Pt-Au sistemlerinde yüzey ayrışması oluşması önceden tahmin edilmektedir. Pd-Au ve Pt-Au sistemlerin faz diyagramı bütün konsantrasyonlarında ve yüksek sıcaklıkta sürekli katı solüsyon göstermektedir [41]. Böylece, bu sistemlerde yüzey ayrışması örneğin Ag-Cu sistemi gibi geniş konsantrasyon aralığında karışabilirlik aralığı gösterebilen sistemlere göre daha zayıf olacaktır [42]. Çünkü Pd-Au veya Pt-Au alaşımında Pd veya Pt'nun konsantrasyonu arttıkça Au'nun solüsyonu artmaktadır. Ayrıca Pd ve Pt geçiş elementleri yüksek katalizör özelliği gösterdikleri ve doğada az buldukları için ince kabuk şeklinde bu nanoparçacıkların üzerine kaplanmasıyla elde edilen kor-kabuk sistemlerin katalizör özelliklerini arttırdığı bilinmektedir. Bu sebeplerden dolayı, Pd-Au ve Pt-Au çekirdek-kabuk sistemleri bu çalışmada model sistem olarak seçilmiştir. Bu parçacıkların sağlıklı bir uygulama alanına sahip olabilmesi için termal kararlılıkları önemlidir. Bu sebeple, nanoparçacıkların erime sıcaklıklarının tayin edilmesi, erime mekanizmasında oluşan davranışların nedeninin araştırılması, termodinamik, yapı ve dinamik özelliklerin belirlenmesi yeni kor/kabuk parçacıkların tasarlanmasında önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu çalışmada, Pd-Au (Au-Pd) ve Pt-Au (Au-Pt)

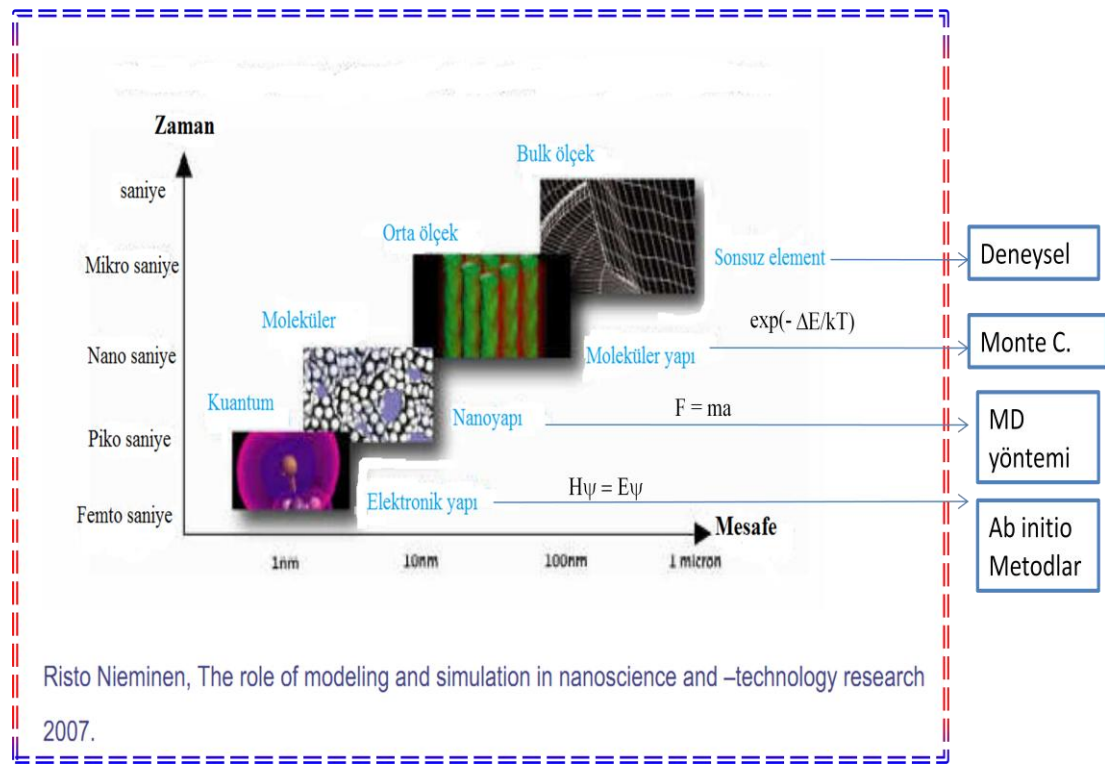
sistemlerinin yapı, dinamik ve erime özellikleri farklı sıcaklık, farklı nanoparçacık konsantrasyonu ve büyüklüğüne göre MD simülasyonları kuantum Sutton-Chen potansiyelini kullanarak gerçekleştirilmiştir.

Bu malzemelerin atom büyüklüğünde fiziksel özelliklerinin ve yeni mekanizmada oluşan değişikliklerin nedenlerinin bilinmesi bu malzemelerin teknolojide daha sağlıklı ve kolay uygulamasını beraberinde getirir. Şu ana kadar, atom sayıları binler mertebesinde olan nanoparçacıkların MD simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Fakat, çekirdek-kabuk yapıları onbinler mertebesinde atom içeren nanomalzemelerin erime davranışlarının detayları irdelenmemiştir. Bu sebeple bu çalışma çok sayıda atom içeren çekirdek-kabuk yapıları nanomalzemelerin yapı, termal ve dinamik özelliklerinin bulunması konusunda literatüre katkı sağlayacaktır. Ayrıca Pd-Au (Au-Pd) ve Pt-Au (Au-Pt) çekirdek-kabuk sistemlerinin MD yöntemi ile fiziksel özelliklerinin elde edilmesi deneysel çalışmalara öncülük edecektir. Bu tez konusuyla, farklı büyüklük ve farklı karışım oranlarında Pd-Au (Au-Pd) ve Pt-Au (Au-Pt) bimetal çekirdek-kabuk sistemleri tasarlanmış, fiziksel özellikleri sıcaklığa bağlı olarak ilk defa MD yöntemi ile incelenmiştir. Sonuçta, kor-kabuk sistemlerinin termal davranışlarının fiziksel altyapısı belirlenmiştir. Bulunan simülasyon sonuçları deneysel çalışmalara yön verir niteliktedir. Şu ana kadar bu model sistemler hakkında literatürde detaylı bilgi mevcut olmadığı için yapılan çalışmalar literatürde ilk olmuştur. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda, metal kor-kabuk nanoparçacıkların genelde yapısal kararlılığı ve erime noktalarının tayini konusunda araştırmalar yapılmıştır. Biz bu çalışmada kordaki ve kabuktaki farklı metallerin difüzyon mekanizmasını ve Lindeman erime kriteri etkisini katman katman analiz ederek erime olayının nasıl geliştiği hakkında bilgi verdik, seçilen her iki metalin kor-kabuk yapısındaki nanoparçacığa etkisini inceledik. Böyle bir çalışmanın literatüre katkıda bulunacağı düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasında; 2. bölümde Moleküler Dinamik simülasyon metodu hakkında detaylı bilgi ve simülasyon sonuçlarının analizlerinin gerçekleşmesi gibi simülasyon detayları verilmiştir. 3. Bölümde hesaplama yöntemleri ve 4. Bölümde de elde edilen veriler yorumlanarak deneysel verilerle erime mekanizması karşılaştırılmıştır. Son olarak 5. Bölümde de sonuçlar ve tartışmaya yer verilmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

Bilgisayar simülasyonları mikroskopik uzunluk ve zaman ölçeği ile makroskopik ölçümler arasında bir köprü vazifesi üstlenir. Moleküller arasındaki etkileşimler tahmin edilerek malzemelerin ve sistemlerin özellikleri tayin edilir. Bilgisayar simülasyonları aynı zamanda teori ve deney arasında bir ilişki de kurar. Deneysel olarak ulaşılması zor şartlar için atomların hareketlerinden sistemlerin özelliklerini tahmin etmemize olanak sağlar. Bunun sonucu olarak, atomların hareketleri ve birbirleri ile olan etkileşimlerini kullanan bir çok simülasyon metodu bulunmaktadır.



Şekil 2.1 : Simülasyon ölçeği [42].

Bunların en yaygın kullanılanları, Şekil 2.1’de görüldüğü üzere atom sayısı az olan sistemlerden başlayarak sistemin boyutunun ve zamanının ölçeklendirilmesine göre değişmektedir. Şekil 2.1’e göre 1 nm ve 1 fs boyutlarında sistemin kuantumsal etkileri belirgin bir şekilde sistemi etkilediği için parçacıklar arasındaki etkileşimi

kuantumsal Schrödinger denklemini çözerek sistemin davranışını tayin eden ab initio simülasyon metodları, çok parçacıklı sistemlerin simülasyonlarını, Newton hareket denklemlerini çözerek statik ve dinamik özelliklerini ortaya koyan Moleküler Dinamik simülasyon metodu, sistemin belli bir statik durumundaki davranışını inceleyen Monte Carlo (MC) simülasyon metodu ve parçacığın boyutu arttıkça deneysel çalışma metodlarını içeren sonsuz element metodları bulunmaktadır. Moleküler Dinamik simülasyon metodu diğer metodlara göre çok atomlu sıvılar, katılar ve moleküllerin simülasyonlarının zamana göre davranışlarının irdelenmesine imkan vermesinden dolayı önem arz etmektedir.

2.1 Moleküler Dinamik Simülasyon Metodu

Moleküler Dinamik (MD) simülasyon metodu biyolojik moleküllerin ve proteinlerin yanısıra, malzeme özelliklerinin araştırılmasında da yaygın olarak kullanılır. MD simülasyonu, istatistik mekaniğe dayanan bilgisayar simülasyonu ve moleküler modellemenin özelleştirilmiş bir disiplindir. MD simülasyon yönteminde sistemi meydana getiren atomların hareket denklemleri zamana bağlı olarak Newton Dinamiği Yasası'na göre çözülür. Bu yöntem bir sistemin statik özellikleri yanında dinamik özelliklerinin de çalışılmasına olanak verir. MD yöntemi, genellikle analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerini elde etmeyi ve belirli sistemler için kurulan modellerin deneysel çalışmalar ile karşılaştırılmasını amaçlar.

MD simülasyon metodunun başlangıç noktası, fiziksel bir sistemin mikroskopik yapısının çok iyi bir şekilde tanımlanmasına bağlıdır. Sistem birkaç veya çok parçacıklı olabilir. Sistemin tanımlanması, moleküllerin faz-uzay yörüngelerinin Newton yasasına uygun olarak hesaplanmasıyla gerçekleşir. Bu yörüngeler ve hızlar (r_i, θ_i) Newton yasaları ile hesaplanır. Sistem, Newton hareket denklemleri (Hamiltonyen veya Lagranjiyen) ile ifade edilerek tanımlanır. Bu hareket denkleminin ilk integrasyonu atomik momentumu, ikincisi de atomik konumlarını elde etmemizi sağlar. MD yönteminde hareket denklemleri nümerik metotlar aracılığıyla her bir dt zaman adımında sonlu farklar metodları kullanılarak çözülür. Bu yöntemde hareket denklemlerinin çözülebilmesi için sistemde bulunan atomların ilk hızları ve konumları başlangıçta verilir. Bu başlangıç bilgilerinin verilmesinden sonra MD programı dt zaman adımı sonrasında konum ve zamanlarını

nümerik metotlar kullanarak belirler. Bu metotlardan en önemlisi ve yaygın kullanılanı olanı Verlet algoritmasıdır. Bu algoritma ile sistem her dt simülasyon adımı sonrası için sistemdeki atomların yeni koordinatlarını ve hızlarını belirleyerek hareket denklemlerini çözer. Elde edilen atomların yeni koordinatları vasıtasıyla sistemin statik veya dinamik özelliklerinin elde edilmesine olanak sağlar ve sistemin davranışının anlaşılmasını sağlar. [43-45]. Bir MD simülasyonunun planlanması üç kısma ayrılabilir;

- Sistemin başlangıç şartlarının belirlenmesi,
- Sistemin integrasyonu ve enerjinin dengelenmesi,
- Sonuçların alınması ve analizlerinin yapılması şeklinde gerçekleşir.

Buna göre, başlangıç şartlarının sisteme verilmesinin ardından, MD yöntemi her bir MD zaman adımı için sonlu farklar metodu algoritmalarını kullanarak aşağıda verilen Denklem (2.1)' deki hareket denklemini;

$$F_i(t) = m\ddot{r}_i(t) = -\frac{dU(r^N)}{dr_i} \quad (2.1)$$

çözecektir. Burada, F_i t anında i. atomun üzerine etkiyen kuvvet, N parçacık sayısı, m atomik kütle ve $U(r^N)$ potansiyel enerjidir. r_i i. parçacığın konumu ve $\ddot{r}_i(t)$ t anında parçacığın ivmesidir. Her bir MD adımı sonrası enerji değerlerini hesaplayarak sistemin dengeye gelmesini sağlayacaktır. Sistemin dengeye gelmesi elde edilecek fiziksel analizler için önem arz etmektedir. Diğer bir deyişle sistemin davranışı sistemin en kararlı olduğu durumda daha anlaşılır olacaktır. Sistemi temsil eden bu hareket denklemlerini çözmek için farklı yöntemler bulunmaktadır. Bu denklemler, Newton dinamiği veya Hamiltonyen dinamiği ile elde edilerek hesaplanır. Bu çalışmada Genişletilmiş Hamiltonyen Metodu kullanılarak sistemdeki parçacıkların hareket denklemleri çözülmüştür. Bu yöntemler ilerleyen bölümlerde detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Ayrıca bilgisayar hesaplamaları gereği, matematiksel hesaplamalar ve diferansiyel operatörler belli bir değerde sonlu değer alacaktır. Hesaplamalarda kesme hatası, elde edilen veriler ile ilgili yuvarlama hataları gibi hataların meydana gelmesine sebep olacaktır. MD metodu hareket denklemlerini nümerik yaklaşımlarla Verlet algoritması aracılığı ile hareket denklemlerini her bir adımda hesapladığı için bu hatalar en düşük seviyede olmalıdır. Böylece deneysel sonuçlara yaklaşmak daha mümkün hale gelecektir.

MD simülasyonlarının amaçlarından biri de gerçeğe yakın sonuçlar elde edilmesini sağlamaktır. Bu sebeple, atomik simülasyon metotlarının uygulanması ve gerçeğe yakın sonuçlar elde edilmesinde üç temel esas öne çıkmaktadır [46];

- 1- Sistemin içerisindeki atomik etkileşimleri tanımlayan bir potansiyel enerji fonksiyonunun seçilmesi,
- 2- Sistemde ölçülebilen nicelikleri yada sistemden elde edilen sonuçlardan ölçmek istediğimiz niceliklerin bilgisayar programlarının hazırlanıp işletilmesi,
- 3- Simülasyon sonuçlarından elde edilen verilerin deneysel verilerle birleştirilerek yorumlanması.

MD yönteminde seçilen potansiyel enerji ifadesi sistemin davranışını temsil eder. Bu sayede atomik simülasyon metotları olarak tanımlanan geniş ölçekli hesaplamalarla, etkileşen atomların yapısal, enerjik ve dinamik davranışları her adımda veya belli zaman aralıklarında gözlemlenebilmektedir.

Gözlemlenen davranışlar programlama dillerinde yazılan analiz programları ile incelenerek sistemin davranışı anlaşılır hale getirilir. Bu çalışmada da yapıyı oluşturan atomlar için Newton hareket denklemleri Verlet algoritması kullanılarak MPiSIM (Massively Paralel Simulation Program) MD simülasyonu programı ile çözülmüştür. Simülasyon sonuçlarından elde edilen atomların yeni konumları kullanılarak difüzyon, ısı kapasitesi, Lindeman kriteri ve çift dağılım fonksiyonu gibi fiziksel nicelikleri incelenmiştir. Bundan sonraki bölümlerde, MD simülasyonları için hareket denklemlerinin hesaplanması yöntemleri, potansiyel enerji fonksiyonları ve simülasyon verilerinin analiz edilme yöntemleri anlatılacaktır.

2.1.1 Newton dinamiği

Newton dinamiğinde her bir küresel parçacığın hareketi, sistemde t anında bulunan i. parçacığın üzerine etki eden F_i kuvveti ile tanımlanmaktadır. Buna göre her bir parçacığın kuvvetinin zamana göre birinci integrali momentumundaki değişimi ve konuma göre birinci türevide ivmeyi verecektir. Böylece sisteme etki eden kuvvet ifadesi hesaplanabilmektedir. Parçacığın ivmesi de şöyle verilmektedir;

$$\ddot{r}_i(t) = \frac{d^2 r_i}{dt^2}. \quad (2.2)$$

Burada, r_i i. parçacığın konum vektörü ve \dot{r}_i i. parçacığın ivmesini temsil etmektedir.

2.1.2 Hamiltonyen dinamiği

Moleküler kuvvetler ve konumlar zamanla değişmektedir. Fakat, Newton'un ikinci yasasının fonksiyonel şekli zamandan bağımsızdır. Bundan dolayı zamandan bağımsız değer içeren konumlar ve hızların fonksiyonu Hamiltonyen H [47] olarak adlandırılmaktadır;

$$H(r_N, p_N) = E = \text{sabit.} \quad (2.3)$$

Burada, i. parçacığın momentumu;

$$p_i = m \frac{dr_i}{dt}, \quad (2.4)$$

şeklinde verilir. Buna göre yalıtılmış sistem için toplam enerji Hamiltonyen ile

$$H(r_N, p_N) = \frac{1}{2m_i} \sum_i p_i^2 + U(r_N) \quad (2.5)$$

şeklinde tanımlanır. Burada potansiyel enerji U, moleküller arası etkileşmeler sonucu oluşmaktadır. Hareket denklemi ise Hamiltonyen ile

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum_i \frac{\partial H}{\partial r_i} \dot{r}_i + \frac{\partial H}{\partial t} \quad (2.6)$$

şeklinde tanımlanır. Hamiltonyen zamandan bağımsız olduğu için (2.7) Denklemi

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m} = \dot{r}_i, \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial H}{\partial r_i} = \frac{\partial U}{\partial r_i} \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Her bir parçacığın hızı diğerinin hızından farklı olduğu için (2.8) Denklemi

$$\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\dot{p}_i \quad (2.9)$$

şeklinde tanımlanabilir. Her bir molekül için Denklem (2.7) ve (2.9) hareketin Hamiltonyen denklemleri olmaktadır. (2.9) Denklemi;

$$\frac{\partial H}{\partial r_i} = -m\ddot{r}_i \quad (2.10)$$

şeklinde de yazılabilir. (2.9) Denkleminden Newton'un ikinci yasası aşağıdaki gibi verilir;

$$F_i = -\frac{\partial H}{\partial r_i} = -\frac{\partial U}{\partial r_i}. \quad (2.11)$$

Bu denklemler Newton dinamiği ile Hamiltonyen dinamiği arasındaki ilişkiyi vurgulamaktadır.

2.1.3 Verlet algoritması

Verlet algoritması [43-45, 47-51] Newton hareket denklemlerinin çözümü için oldukça sık kullanılan, enerji korunumunu sağlayan ve MD simülasyon süresini kısaltan bir algoritmadır. Burada $r_i(t)$, i . parçacığın konumudur. Bu algoritmada konum zamana göre $r(t+dt)$ ve $r(t-dt)$ olacak şekilde Taylor serisine açılır. Böylece MD simülasyonu boyunca gerekli olan konum ifadeleri, başlangıç konum ve zaman ifadelerinden faydalanılarak, nümerik olarak bir sonraki adım için aşağıda verildiği şekilde;

$$r(t + dt) = r(t) + dt\vartheta(t) + \frac{dt^2}{2}\ddot{r}(t) + \frac{dt^3}{6}\dddot{r}(t) + O(dt^4), \quad (2.12)$$

$$r(t - dt) = r(t) - dt\vartheta(t) + \frac{dt^2}{2}\ddot{r}(t) - \frac{dt^3}{6}\dddot{r}(t) + O(dt^4), \quad (2.13)$$

hesaplanır. Bu iki denklemin toplanmasıyla;

$$r(t + dt) = 2r(t) - r(t - dt) + dt^2\ddot{r}(t) + O(dt^4) \quad (2.14)$$

denklemini elde edilir. Burada, $\vartheta(t) = \dot{r}$ ifadesi konumun ilk türevi olarak hızı temsil etmektedir. dt ifadesi t zamanından sonraki küçük zaman adımıdır. $r(t + dt)$ ifadesi i . parçacığın dt zaman adımı sonrasındaki yeni konumları ve $r(t - dt)$ ifadesi de dt zaman adımı öncesindeki konumlarıdır. Ayrıca, $\ddot{r}(t)$ ivme ifadesi bir sonraki konum için kuvvetlerden hesaplanmaktadır. Bu eşitlik Newton'un ikinci dereceden hareket denklemlerinin çözümü ve atomik konumlara sahip simülasyonlar için gerekli olan fiziksel niceliklerin hesaplanması açısından çok avantajlıdır. Enerji korunumu ve sabit enerjiyi verecek olan atom konumlarının dt zaman adımına göre değişimi simülasyonların analizlerinin yapılabilmesi açısından önem taşımaktadır. Özellikle MD simülasyonu gibi çok fazla simülasyon adımından oluşan sistemler için hassas hesaplama ve zamanın verimli kullanılması simülasyonlar için önemlidir. Böylece deneysel sistemlere daha yakın sonuçlar ve gerçekçi simülasyonlar gerçekleşmiş olacaktır. Verlet algoritması bu yönüyle MD simülasyonları için çok avantajlı kullanımı olan ve her bir adımda konumları hesaplayabilen bir algoritmadır.

Her bir adımda hızların hesaplanabilmesi için de aynı işlem gerçekleştirilir ve aşağıdaki gibi serilerle her bir dt adımı için hız ifadesi aşağıda verildiği üzere;

$$r(t + dt) = r(t) + dt\vartheta(t) + \frac{dt^2}{2}\ddot{r}(t), \quad (2.15)$$

$$\vartheta(t + dt) = \vartheta(t) + \frac{dt}{2}[\ddot{r}(t) + \ddot{r}(t + dt)] \quad (2.16)$$

elde edilir. Bu ifadeye de Hız-Verlet algoritması denir. Burada, ivme hesabı kuvvetten faydalanılarak her bir yeni konum için ayrı ayrı hesaplanmaktadır. Böylece ilk konum ve hız ifadelerinin sisteme verilmesiyle diğer adımlarda da atomların hız ve konumları elde edilmiş olur.

2.1.4 Genişletilmiş Hamiltonyen Metodu

MD simülasyonlarını gerçekleştirmek için genellikle uygun istatistik koşullar kullanılır. Sabit sıcaklık (T), sabit hacim (V) veya sabit parçacık sayısı (N) gibi şartların, aranılan fiziksel özelliklerine göre uygun şekilde seçilmesi gereklidir. Kanonik istatistik kümesinde, özel bir sıcaklıkta simülasyon yapabilmek için sistemde ısı banyosunun sıcaklığını sabit tutmak gereklidir. Bunun için sistemde bir termostata ihtiyaç duyulmaktadır. Bununla ilgili bir çok değişik metot bulunmaktadır. En yaygın ve kullanışlı olan metotlardan biri Nose-Hoover metodudur [52, 53].

Nose-Hoover metoduna göre TVN istatistik kümesi için sabit sıcaklık T, büyük ısı banyosu içerisinde sürekli sabit tutulmalıdır. İlave serbestlik derecelerinin (s) katkısı da sistemin denklemlerinde bulunmalıdır. Burada amaç, TVN kümesinde ısı banyosunun sıcaklığını sabit tutmaktır. Bunun için sistem T sıcaklığında ısı banyosuna yerleştirilir. Sistem artı ısı banyosundan oluşan genişletilmiş sisteme, parçacık geçişine izin verilmezken, enerji transferine izin verilir. Sistemin dengesi sağlandığında sıcaklığı T sıcaklığına ulaşır. Sistem ile ısı banyosu termal temasta bulunduğu için sistemin enerjisi dalgalanır. Genişletilmiş sistem yalıtıldığı için toplam enerjisi korunmuş olur. Buna göre ısı banyosunun potansiyel terimi;

$$U_s = gk_B T \ln s \quad (2.17)$$

olarak ve kinetik enerji terimi de;

$$K_s = \frac{Q}{2} \left(\frac{\dot{s}}{s} \right)^2 = \frac{p_s^2}{2Q} \quad (2.18)$$

olarak verilir. Burada, g toplam serbestlik derecesini, s ısı banyosunun serbestlik derecesini ve k_B Boltzman sabitini göstermektedir. Q ve p_s ise etkin kütle ve momentumu temsil etmektedir. Nose-Hoover metodunda ilave serbestlik derecesinin eklenmesiyle genişletilmiş sisteminin son hali şöyle verilir;

$$m_i \ddot{r}_i = - \left[\frac{\partial U}{\partial r_i} + \frac{\dot{s}}{s} p_i \right], \quad (2.19)$$

$$p_i = m_i \dot{r}_i \quad , \quad (2.20)$$

$$\dot{p}_s = \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - g k_B T \right) / Q \quad , \quad (2.21)$$

$$P_s = Q \frac{\dot{s}}{s} \quad . \quad (2.22)$$

Nose-Hoover'ın analizinin en önemli özelliği kanonik dağılımda hareket denklemlerinden başka diğer denklemlerin çözümüne izin vermemesi ve Newton hareket denklemlerinin sistemin tanımlanması için vazgeçilemez olmasıdır. Bu sonuç Hamiltonyen ile ilişkilendirilmek istenirse, Nose-Hoover metoduna göre Hamiltonyen ifadesi şu hale gelir;

$$H_{Nose-Hoover} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + U(r^N) + g k_B T \ln s + \frac{p_s^2}{2Q} \quad . \quad (2.23)$$

Böylece sisteme katkısı olan serbestlik dereceleri Hamiltonyene dahil edilmiş ve sistemin davranışı istatistiksel olarak daha anlaşılabilir hale gelmiş olur. Sonuç olarak, aranılan atomik boyuttaki simülasyonlar için fiziksel özelliklere göre istatistik kümeleri seçebilmemiz daha geniş alanlarda simülasyon yapabilmemizi sağlayacaktır.

2.2 Etkileşim Potansiyeli

MD simülasyonlarının yapılabilmesi için gerekli olan ilk adım, atomlar arası etkileşim potansiyelini tanımlamaktır. Sistemin davranışının etkileşim potansiyeli cinsinden iyi temsil edilmesi, MD simülasyonlarından elde edilen verilerin deneysel sonuçlarla uyumluluk içinde ve yeterli olmasını sağlar. MD simülasyonlarının özelliği gereği yüzlerce hatta binlerce atomla hesaplamalar yapıldığı için her bir atomun etkileşimi bir diğer atomla olan uzaklığına bağlıdır. Böylece sistemin potansiyel enerjisi iki parçacık etkileşmelerinin toplamının fonksiyonu şeklinde ta-

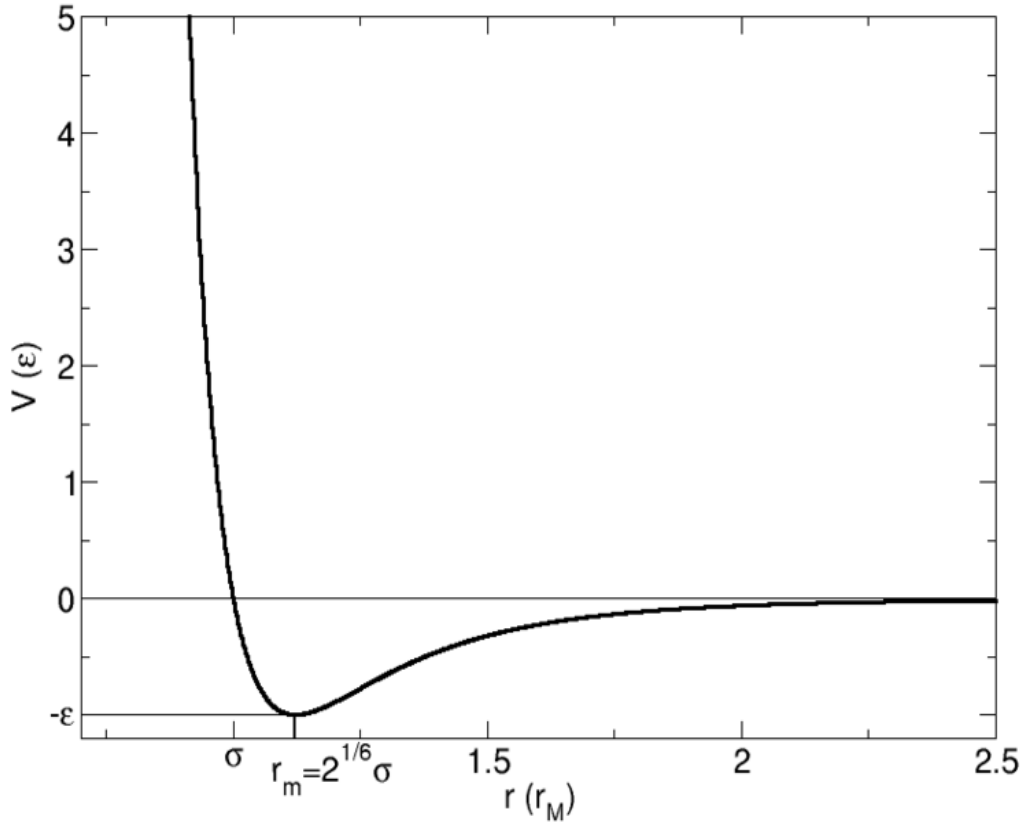
nımlanır. Buna göre en genel anlamda ikili etkileşmeleri kapsayan potansiyel enerji (U) şöyle verilir;

$$U = U(r_{12}) + U(r_{13}) + U(r_{14}) + \dots + U(r_{23}) + \dots = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U(r_{ij}) \quad . \quad (2.24)$$

Burada r_{ij} i. ve j. atomlar arası mesafedir ve N toplam atom sayısıdır. Bu ikili etkileşmelerin en önemli özelliği, küçük r mesafeleri için güçlü itici kuvvet ve büyük r mesafesi için zayıf çekici kuvvetin olmasıdır. Bu tanımlamanın en önemli ve yaygın kullanımı olan potansiyel örneği aşağıda verildiği üzere parçacıklar arası Lennard-Jones etkileşim potansiyelidir [54];

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad . \quad (2.25)$$

Bu ifade şu şekilde oluşturulmuştur. Burada birinci terim atomların birbirlerine karışmasını önleyen itici kuvvet, ikinci terim ise atomların birbirinden uzaklaşmasını önleyen çekici kuvvettir. Çekici etkileşim terimi Van der Waals etkileşimi olarak da tanımlanır. Van der Waals bağlanma kohesif enerjiye sahip olan çok zayıf bir bağıdır. Kohesif enerji serbest atomların toplam kristal (veya katı) enerjisinin farkıdır. Bu bağlamda yüksüz iki atom ele alalım; (+) yüklü çekirdek etrafında sürekli hareket halinde bulunan elektron bulutunun anlık dalgalanmaları, çakışık olan küresel simetrik (-) ve (+) yük dağılım merkezlerinin küçük miktarda kaymasına ve dolayısıyla anlık dipollerin oluşmasına yol açar. Bu dipol dipol (Van der Waals) etkileşmelerinin oluşması sebebiyle atomlar arasında bir çekim doğar. Bu sebeple Denklem (2.25)'daki ifade de çekici etki r^{-6} 'lı terimle belirtilmiştir. Çekici etkileşme sebebiyle iki atom birbirine doğru yaklaşırken, belli bir mesafeden sonra atomların elektron dağılımları üst üste taşmaya başlar. Bu taşma sistemin elektrostatik enerjisini değiştirir. Atomların birbirine yeteri kadar yaklaşmaları halinde elektron dağılımlarının üst üste gelmesi sebebiyle doğan enerji Pauli dışarlama ilkesinden dolayı iticidir. Pauli dışarlama ilkesi, iki elektronun kuantum sayılarının hepsinin eşit olmamasıdır. Buna göre, r^{-12} 'li terim ikili etkileşmelerde itici terimi ifade eder. Denklem (2.25)'da yer alan ε ve σ ifadeleri potansiyel parametrelerdir [55] ve Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Lenard-Jones etkileşim potansiyeli iki atom arasındaki itici ve çekici etkileşmeleri tanımlaması açısından, etkileşim potansiyelleri arasında temel bir potansiyel olarak yerini almaktadır. Fakat ikili etkileşim potansiyeli bir sistemin tanımlanmasında yeterli olmamaktadır. Özellikle metalik bağlarla bağlı sistemlerde



Şekil 2.2 : Lennard-Jones etkileşim potansiyeli.

parçacıklar elektronlarını paylaştıkları için sisteme çok parçacıkların etkisi de dahil edilmelidir. Bu etkilerin dahil edilmemesi, simülasyonu gerçekleştirilen sistemin, erime noktası analizlerinin deneysel çalışmalarla olan karşılaştırılmasında %20 oranında farklılık göstermektedir [56-59].

2.2.1 Finnis-Sinclair etkileşim potansiyeli

Lennard-Jones etkileşim potansiyeli ikili etkileşim tanımlamalarında önemli bir yere sahiptir. Ama son yıllarda, literatürde yapılan çalışmalarda parçacıklar arasındaki etkileşimlerin sadece ikili etkileşmelerle sınırlı olmadığı, elektron etkileri ve kuantum etkilerinin de atomal sistemlerin davranışında etkili olduğu belirtilmektedir [60-61].

Özellikle metalik bağlarla bağlanmış alaşım sistemlerinde atomların elektronlarını paylaşması sebebiyle çok parçacıklı sistemlerde uzun menzilli etkileşmelerin temsil edilmesi gereklidir. Eksikliği gidermek amacıyla, bcc örgü yapısına sahip geçiş metallerinin davranışının tanımlanması için Finnis-Sinclair (FS) etkileşim potansiyeli tanımlanmıştır [60]. FS potansiyelinde N atomlu sistemin toplam enerjisi şöyle tanımlanmaktadır;

$$U_{top} = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N V(r_{ij}) + \sum_i^N f(\rho_i) , \quad (2.26)$$

$$f(\rho_i) = \sqrt{\rho_i} . \quad (2.27)$$

Burada, $V(r_{ij})$ fonksiyonu i ve j atomları arasındaki elektrostatik kısa menzilli itici terimin davranışını temsil etmektedir. $f(\rho_i)$ fonksiyonu da genelleştirilmiş koordinatlar (ρ) cinsinden atomların enerjisini belirtmektedir. ρ komşu atomların katkılarının toplamı şeklinde aşağıdaki gibi tanımlanır;

$$\rho_i = \sum_i^N \phi_i(r_{ij}) . \quad (2.28)$$

Burada, $\phi_i(r_{ij})$ kısa mesafeli etkileşim fonksiyonudur. Denklem (2.26) ve Denklem (2.28) 'de bu iki potansiyel ifadesi aynı analitik şekle sahip olsalar bile fiziksel yorumları farklıdır. Bu sebeple $V(r)$, $\phi(r)$ ve $\rho(r)$ fonksiyonları farklı sonuçları vermektedir. Bu sonuçlar FS potansiyelinde kısa menzilli itici etkileşmelerde uygun sonuçlar vermektedir. Fakat uzun menzilli çekici etkileşmeleri yeteri kadar temsil edememektedir. Uzun menzilli çekici etkileşimlerin etkisi göz önüne alınarak Sutton-Chen etkileşim potansiyeli, fcc kübik yapıdaki metal atomları için geliştirilmiştir.

2.2.2 Sutton-Chen etkileşim potansiyeli

Atomlar arası etkileşmeleri tanımlamak için yüzey merkezli geçiş metalleri için yaygın olarak kullanılan Sutton-Chen (SC) potansiyeli uzun erişimli Finnis-Sinclair potansiyelinin geliştirilmiş halidir [61]. Bu potansiyel ifadesinde metalin toplam enerjisi, çift etkileşmeleri tanımlayan itici terim ve çok cisimli etkileşmeleri tanımlayan yoğunluk fonksiyonunu veren çekici bir terimle ifade edilmektedir. Çekici terim yüzey gevşemesini elde etmek amacıyla uzun erişimli etkileşmelerin katkısını, itici terim ise uzun erişimli etkileşmelerin katkısını içermektedir. En genel anlamda, fcc yapıdaki saf metaller ve alaşımlar için SC potansiyeli;

$$U_{top} = \sum_i U_i = \sum_i \left[\sum_{j \neq i} \epsilon_{ij} \frac{1}{2} V(r_{ij}) - c_i \epsilon_{ii} (\rho_i)^{1/2} \right] \quad (2.29)$$

şeklinde tanımlanır. Burada, $V(r_{ij})$ ikili etkileşmeleri tanımlayan terimdir ve

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^n \quad (2.30)$$

şeklinde verilir. ρ_i ise i atomunun kısa menzilde diğer çoklu cisimlerle etkileşmesini veren bölgesel enerji yoğunluğudur. Bu enerji yoğunluğunun kare kökü şeklindeki fonksiyonu SC potansiyelinde çekici terimi tanımlamaktadır;

$$\rho_i = \sum_i^N \phi(r_{ij}), \quad (2.31)$$

$$\phi(r_{ij}) = \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^m. \quad (2.32)$$

Denklemler (2.29), (2.30) ve (2.31)'deki r_{ij} , i . atom ile j . atom arasındaki mesafeyi, a örgü sabitini, c pozitif boyutsuz parametreyi ve ϵ enerji boyutunda parametreyi tanımlamaktadır. m ve n pozitif tam sayılar olup, n , m 'den büyük olmalıdır. SC potansiyeli için tanımlanan potansiyel parametreleri, deneysel örgü parametresi, bulk modülü ve kohesif enerji gibi deneysel katı özelliklere fit edilerek elde edilmiş parametrelerdir. Son zamanlarda, Çağın ve arkadaşları tarafından, sıfır enerjili veren kuantum düzeltmeleri SC potansiyel parametrelerine ilave olarak parametreleri deneysel fonon frekanslarına, boşluk oluşturma enerjisine, yüzey enerjisine ve sıfır nokta enerjisine fit ederek tekrar parametrize etmişler ve Kuantum Sutton-Chen (Q-SC) potansiyel parametrelerini elde etmişlerdir [62]. Potansiyel parametreleri kauntumsal etkileri içine alarak sistemin davranışını daha iyi temsil edebilmektedir. Bu çalışmada da Q-SC potansiyel parametreleri kullanılmıştır. Tablo 2.1'de çalışılan malzemeler için kullanılan Q-SC potansiyel parametreleri verilmiştir [62].

Tablo 2.1 : Au, Pd ve Pt atomları için Q-SC potansiyel parametreleri [62].

| Metal | Model | n | m | ϵ (eV) | c | a (Å) |
|-------|-------|----|---|-----------------|---------|---------|
| Au | Q-SC | 11 | 8 | 7.8052E-3 | 53.5810 | 4.0651 |
| Pd | Q-SC | 12 | 6 | 3.2864E-3 | 148.205 | 3.8813 |
| Pt | Q-SC | 10 | 8 | 1.27940E-3 | 34.4280 | 3.9200 |

Alaşımelerde atomlar arasındaki etkileşimi tanımlamak için Ruffi-Tabar ve Sutton [63] tarafından fcc kristal örgü yapısına sahip ikili atom alaşım modeli oluşturulmuş ve SC potansiyel parametreleri için genelleştirilmiştir. Bu yaklaşımda, atomlar

sistemde bütünüyle rastgele yerleşirler ve alaşımın parametreleri kor-kabuk nanoparçacıkta her iki bölgedeki metalin potansiyel parametrelerinin aritmetik veya geometrik ortalamaları alınarak aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad , \quad (2.33)$$

$$m_{ij} = \frac{m_i + m_j}{2} \quad , \quad (2.34)$$

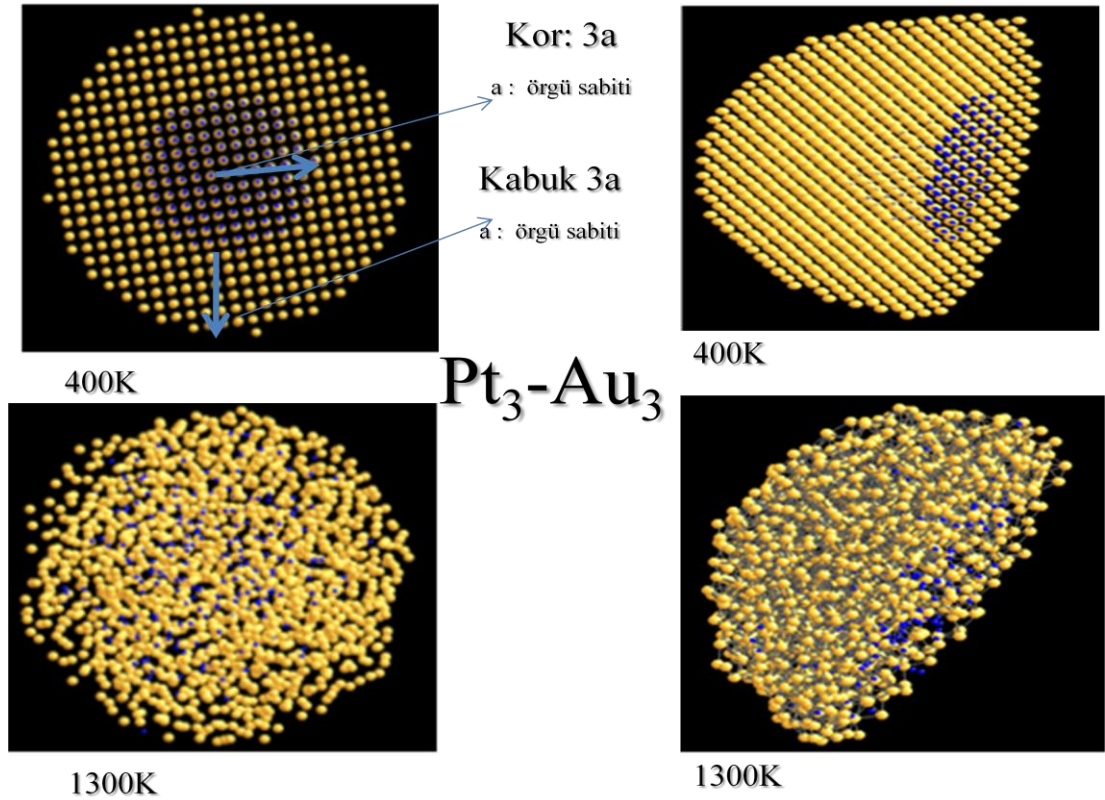
$$n_{ij} = \frac{n_i + n_j}{2} \quad , \quad (2.35)$$

$$a_{ij} = \frac{a_i + a_j}{2} \quad . \quad (2.36)$$

SC ve Q-SC etkileşim potansiyeli fcc yapıli geçiş metalleri ve alaşımalarının fiziksel özelliklerini iyi tanımlamaktadır. Bu sebeple, son yıllarda bazı bulk ve nanoparçacık metaller ve alaşımalarının katı, sıvı ve camsı özellikleri SC ve Q-SC potansiyelleri kullanılarak çalışılmış ve özellikle Q-SC potansiyel parametrelerinin yüksek sıcaklıkta daha iyi çalıştığı gözlemlenmiştir [64-78].

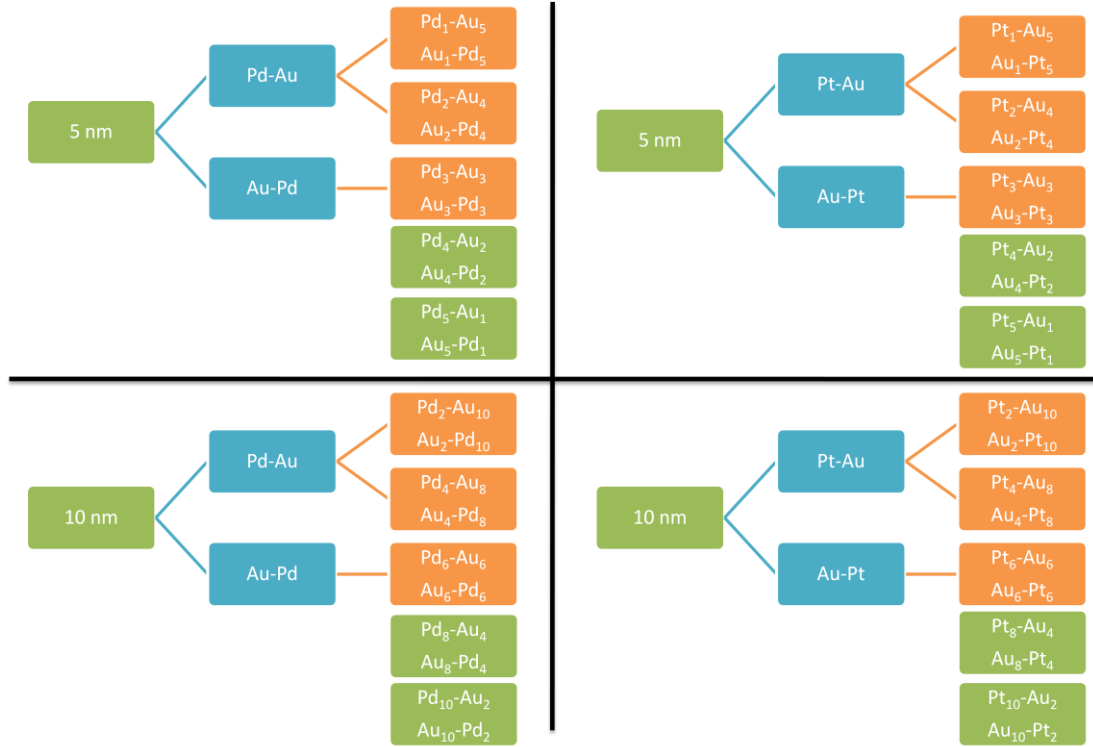
3. HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Bu çalışmada, Pd-Au (Au-Pd) ve Pt-Au (Au-Pt) kor-kabuk nanoparçacıklarını (TVN) kanonik istatistik küme dinamiğinde, termal ve dinamik özellikleri kuantum Sutton-Chen (Q-SC) potansiyel parametreleri kullanılarak MD simülasyon yöntemiyle incelenmiştir. Nanoparçacıklar iki farklı büyüklükte 5 nm ve 10 nm yüzey merkezli kristal yapı korunacak şekilde küresel olarak oluşturulmuştur. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi, küresel nanoparçacıklar kor kısmında Pd ve Pt, kabuk kısmında ise Au atomları olacak şekilde tasarımı yapılmıştır. 5 nm boyutlu nanoparçacık 6 katmandan oluşup, Pd₁-Au₅, Pd₂-Au₄, Pd₃-Au₃, Pd₄-Au₂ ve Pd₅-Au₁ şeklindeki kor-kabuk nanoparçacıkların bileşenleri oluşturulmuştur. Burada, Pd₁-Au₅’in anlamı kor-kabuk nanoparçacık yapısında 1 katman (örgü sabiti kalınlığında) Au kor bölgesinde ve 5 katman Pd kabukta olacak şekilde oluşturulmuş demektir.



Şekil 3.1 : Kor-kabuk nanoparçacıkların genel görünümü.

Bu tez çalışmasında planlanan bütün yapılar benzer şekilde ifade edilmiştir. Benzer şekilde 10 nm boyutundaki nanoparçacık 12 katmandan oluşmuştur. Pd₂-Au₁₀, Pd₄-Au₈, Pd₆-Au₆, Pd₈-Au₄ ve Pd₁₀-Au₂ şeklindeki kor-kabuk nanoparçacıkların farklı oranlardaki bileşenleri de aynı yöntemle oluşturulmuştur. Genel olarak bu tezde çalışılan malzemeler, Şekil 3.2’de detaylı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 3.2 : Simülasyonu gerçekleştirilen kor-kabuk nanoparçacıklar.

Kor-kabuk nanoparçacıklarının erime mekanizmasının detaylarını anlayabilmek için küresel nanoparçacıklar Pd ve Pt kabuk kısmında Au kor kısmında olacak şekilde tasarlanmış ve MD hesaplamaları bu sistemler için de gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda, saf metaller (Au, Pd, Pt) de aynı yöntemle sonuçların karşılaştırılması açısından çalışılmıştır. Bu çalışmada, 5 nm boyutundaki küresel nanoparçacık toplam 3589 atom içerirken, 10 nm boyutundaki küresel nanoparçacıklar toplam 28897 atom içermektedir.

Erime sıcaklığının belirlenmesi toplam enerji, çift dağılım fonksiyonu, Lindeman kriteri ve Difüzyon sabiti gibi fiziksel özelliklerin sıcaklıkla değişiminden tayin edilmiştir. Isı kapasitesi, erime ısısı gibi termal özellikler hesaplanmıştır. Bu simülasyon çalışmasında MPiSIM (Massively Parallel Simulation Program) isimli MD simülasyon programı kullanılmıştır. Bu programa girdi olarak parçacıkların ilk

konumları ve etkileşim potansiyeli verilmektedir. Verlet algoritmasını kullanarak her bir simülasyon adımında atomların konumları belirlenmektedir. Simülasyonlar her bir MD adımında 2 fs zaman dilimi kullanılarak, toplam 100000 MD adımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, atomların yeni konumları her 25 MD adımında yazılmakta olup atomların zamana göre konumları belirlenmektedir. Her bir küresel kor-kabuk nanoparçacık sistemleri kanonik istatistik dinamiği simülasyon yöntemi kullanılarak, 0 K sıcaklıktan 2000 K sıcaklığa kadar 100 K ısı artışı sağlanarak ısıtılmıştır. Erime bölgesi civarında erime noktasını tayin etmek için 10 K sıcaklık artışı ile simülasyonlar gerçekleştirilmiştir. Isıtma işlemi esnasında ısı banyosunun sıcaklığını sabit tutmak gereklidir. Bunun için Nose-Hoover termostatu kullanılmıştır. Her sıcaklıktaki parçacıkların hızları Maxwell Boltzman sıcaklık dağılımı ile sağlanmaktadır.

Isıtma simülasyonları sonucunda, her bir MD adımında sistemin kinetik enerjisi, potansiyel enerjisi, toplam enerjisi, Hamiltonyeni ve basıncı elde edilmektedir. MD sonucu yeni konumlarının zamana göre analizleri gerçekleştirilerek her bir kor-kabuk nanoparçacıkların erime sıcaklığı ve erime detayları toplam enerji, çift dağılım fonksiyonu, Lindeman kriteri ve difüzyon sabiti gibi fiziksel özelliklerin sıcaklıkla değişimi incelenerek irdelenmiştir. Termal özellik olarak da ısı kapasiteleri bulunmuştur. Erime sıcaklığı tayininde kullanılan bu fiziksel nicelikler, sistemin enerjisinin dengeye ulaştığı son 50000 MD adımı üzerinden ortalama alınarak elde edilmiştir. Çift dağılım fonksiyonu, Lindeman kriteri, difüzyon sabiti ve ısı kapasitesini veren analiz programları FORTRAN 90'da yazdığımız programlarla gerçekleştirilmiştir. Simülasyon çalışmaları ve analiz programları Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Birimi (BAP) tarafından desteklenmiş BAP-2010FBE080 nolu proje katkılarında elde edilen iş istasyonunda çalışılmıştır. Takip edilen bölümlerde, hesaplamalarımızda kullandığımız bazı fiziksel özellikler açıklanacaktır.

3.1.1 Isı kapasitesi

Sabit hacimde ısı kapasitesi C_v , bir maddenin sıcaklığını 1°C değiştirmek için gerekli olan enerjiye denir. Isı kapasitesi ısıtma işlemi gerçekleştirilen atomik boyuttaki simülasyonlarda sistemin erime noktasını belirlemesi açısından önemlidir. Çünkü ısıtma işlemi gerçekleşirken termodinamiksel olarak faz geçişi esnasında ne kadar

ısı verilirse verilsin, sistemin alacağı ısı sabittir. Bu sebeple, faz geçişi esnasında sistemin alacağı maksimum enerji erime noktasının tayin edilmesi noktasında faydalı olacaktır.

Isı kapasitesi sistemin aldığı ısının sıcaklığa göre türevi olarak tanımlanır. Aynı şekilde atomik boyuttaki simülasyonlarda sistemin enerjisi aldığı ısıyla değişeceği için istatistiksel olarak sabit hacimde ısı kapasitesi (C_v);

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Burada, E enerji ve T sıcaklıktır. TVN kümesi istatistiğine göre, kinetik enerjiden gelen terim sabit ($\frac{3}{2}k_B$) olup ısı kapasitesi potansiyel enerjideki değişmeden [32] kaynaklanmaktadır. Buna göre, sabit hacimde C_v ifadesi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [79];

$$\frac{C_v}{k_B} = \frac{1}{Nk_B^2 T^2} (\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2) + \frac{3}{2}. \quad (3.2)$$

Burada, k_B Boltzman sabiti, C_v ısı kapasitesi, N toplam atom sayısı, T sıcaklık ve V potansiyel enerji ifadesidir. Burada $\langle V^2 \rangle$ ifadesi, her bir MD adımından elde edilen potansiyel enerji ifadesinin karesinin istatistiksel olarak ortalamasıdır.

3.1.2 Difüzyon sabiti

Atomların difüzyonunun araştırılması, atomik boyutta gerçekleştirilen simülasyonlarda sistemin sıcaklıkla olan davranışını karakterize eden önemli bir özelliktir. Difüzyon D_i , sistemdeki atom veya moleküllerin kütle taşınımı anlamına gelmektedir. Kütle taşınımı esnasında atomlar aldıkları enerji ile titreşmeye başlarlar. Dolayısıyla, atomların katı durumdayken titreşimlerinin artması ve onları birarada tutan enerjiyi aşarak difüze olması, sistemin faz değişimini ortaya koyar [80-82]. Denklem (3.3)'de Einstein bağıntısına göre atomların ortalama kare yer değiştirmesinin uzun zaman limiti difüzyon sabitini (D) verecektir [43-45, 55-58];

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{R(t)}{6t}. \quad (3.3)$$

Burada, D difüzyon sabiti ve $R(t)$ ortalama kare yer değiştirmedir. Ortalama kare yer değiştirme $R(t)$ ifadesi aşağıdaki denklem ile verilir;

$$R(t) = \frac{1}{N_0} \sum_{n_0=1}^{N_0} \sum_{i=1}^N (r_i(t + t_0) - r_i(t_0))^2 . \quad (3.4)$$

Burada, t MPiSIM MD programından elde edilen zaman, t_0 zaman adımları içerisinde belirlenen zaman merkezleri, N_0 toplam zaman merkezi sayısı ve $r_i(t + t_0)$ ifadesi i atomunun $t + t_0$ zamanındaki i merkez atoma olan uzaklığıdır. Bu tez çalışmasında her bir simülasyon toplam $N_0 = 1800$, $t_0 = 20$ ve $t = 1800$ olacak şekilde seçilerek difüzyon sabiti hesabı gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, her bir t simülasyon adımı için geçen süre 25 MD adımına karşılık gelmektedir. Her bir adım 2 fs süreye karşılık geldiği için t zamanı 0.05 ps olmaktadır.

3.1.3 Lindeman kriteri

Erime mekanizmasının detaylarını inceleyen önemli bir nicelik de lindeman kriteridir [83]. Lindeman kriteri erime mekanizmasının gerçekleşmesi için gerekli temel kriterlerden biridir. Bir sistemdeki erime, o sistemi oluşturan atomlar arasındaki titreşimlerin istikrarsızlığıyla meydana gelir. Diğer bir deyişle, titreşim yapan atomların titreşim genliklerinin değişmesiyle gerçekleşir. Simülasyon adımlarından elde edilen konumların daha önceki adımlarına göre genliklerinin değişimi Lindeman erime kriterini verir.

Atomik boyuttaki simülasyonlarda bu kriter rahatlıkla incelenebilmektedir. Bu kriter gereğince atomlar arası mesafe %15-%20 arasında değişim gösterdiğinde sistemde erime başlamış demektir. Lindeman erime kriterleri sadece teorik olarak kalmayıp, amorf malzemeler ve kristal malzemelerin deneysel verilerine göre de desteklenmektedir. Bir atomun Lindeman kriteri δ_i aşağıda verilen denklem ile tanımlanır [79];

$$\delta_i = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i \neq j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{r_{ij}} . \quad (3.5)$$

Burada, N toplam atom sayısı, i sistemdeki her bir atomu, j ise her bir atomun en yakın komşu atomlarını temsil etmektedir. r_{ij} parametresi i atomunun en yakın komşu atomları ile arasındaki mesafe ve $\langle r_{ij} \rangle$ ifadesi de mesafelerin istatistiksel ortalaması anlamına gelmektedir. Denklem (3.5) ile sistemdeki her bir atomun lindeman kriteri belirlenmiş olmaktadır. Sistemin Lindeman kriteri, bütün atomların

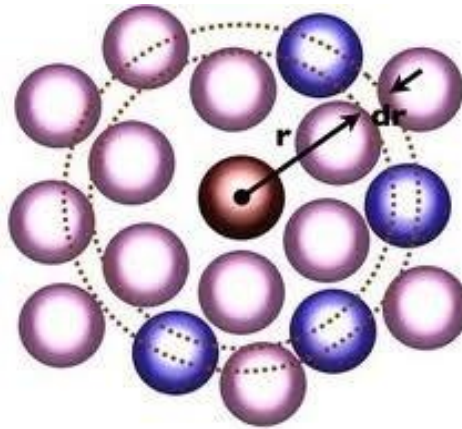
Lindeman kriterlerinin ortalaması alınarak elde edilir. Kor-kabuk nanoparçacık model sistemlerdeki erimenin, kor bölgesinden mi, yoksa kabuk bölgesindeki atomlardan mı başladığını belirleyebilmek için Lindeman kriterini katman şeklinde incelemek önemli bir rol oynamaktadır. Çalışmamızda küresel nanoparçacıkların erime davranışı katman şeklinde Lindeman kriteri aşağıda verilen denklem ile hesaplanarak incelendi;

$$\delta_{L(i)} = \frac{2}{N_{L(i)}(N_{L(i)} - 1)} \sum_{i \neq j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{r_{ij}} \quad . \quad (3.6)$$

Burada, $L(i)$ i . katman ve $N_{L(i)}$ ise katmandaki atom sayısını vermektedir. Çalışmalarımızda model sistemlerin lindeman kriteri altı katman (5 nm boyutundaki nanoparçacık için her bir katman bir örgü sabiti boyutunda, 10 nm boyutundaki nanoparçacık için iki örgü sabiti boyutunda oluşturulmuştur) olacak şekilde altı bölgede incelendi.

3.1.4 Çift dağılım fonksiyonu

Çift dağılım fonksiyonu $g(r)$ [43-45], yapısal ve termodinamik özelliklerin statik olarak tanımlanmasını ve karakterize edilmesini sağlayan bir fiziksel niceliktir. Bu büyüklük, Şekil 3.3'te görüldüğü üzere r uzaklığında dr kalınlığında oluşturulan kabuklardaki atomların sayısının bulunmasıyla elde edilir. Buna göre çift dağılım fonksiyonu, merkez seçilen bir atomun etrafında, belirlenen mesafelerde atomların bulunabilme ihtimalini incelememize yardımcı olan yapısal analiz çeşididir. Çift dağılım fonksiyonu $g(r)$ 'in r mesafesine bağlı olarak davranışı irdelendiğinde ilk tepe



Şekil 3.3 : Merkezi atomdan r kadar uzaklıkta olan dr kalınlıklı kabuğun görünümü.

noktası altında kalan alan, birinci yakın komşulukta bulunan atomların (1. koordinasyon sayısı) sayısını verir. Çift dağılım fonksiyonu $g(r)$ aşağıdaki gibi verilir [10];

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle . \quad (3.7)$$

Burada, N seçilen kabuk kısmındaki toplam atom sayısı, V seçilen dr kalınlığındaki kabuğun hacmi ve r_{ij} kabuk içerisinde atomların seçilen merkez atoma olan uzaklığıdır. Genel olarak $g(r)$ ifadesi parametrelere bağlı olarak şu hale gelir [43];

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} . \quad (3.8)$$

Burada, V sistemin hacmi, $n(r)$ dr kalınlığındaki parçacıkların koordinasyon sayısı ve N toplam atom sayısıdır.

4. VERİLER VE YORUM

Nano yapılar boyut olarak bakıldığında yaklaşık 1-100 nm'lik atomlu sistemlere ($1\text{nm}=10^{-9}$ metre) karşılık gelir. Bu boyutlarda sistemlerin fiziksel davranışları bulk sistemlere kıyasla farklı özellikler gösterir. Bu çalışmada, iç bölgeye yerleştirilen A malzemesinin diğer ikinci bir B malzemesiyle kaplanması şeklinde oluşturulan kor-kabuk nanoparçacıkları, tek tip malzemedен oluşan nanoparçacıklara oranla çok farklı özellikler göstermektedir. Bu malzemelerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri parçacığın büyüklüğüne, bileşen çeşidine, atomların katmanlarda dağılışına ve parçacıkların geometrik şekline göre değişmektedir. Bu sebeple, bu sistemlerin performansı uygun malzemelerin uygun büyüklükteki kor ve kabuk bölgelerine yerleştirilmesiyle arttırılır. Bu hedefe ulaşabilmek için, bu çalışmada MD simülasyon yöntemi kullanarak farklı büyüklük ve farklı karışımlarda kor-kabuk nanoparçacıkları tasarlanmış, yapısal, termodinamik ve erime özellikleri belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında, Pd-Au, Au-Pd, Au-Pt ve Pt-Au kor-kabuk sistemleri model sistem olarak seçilmiştir. Ayrıca Saf Au, Pd, Pt nanoparçacıkları da karşılaştırma yapabilmek için irdelenmiştir. Yüksek ve düşük sıcaklıklarda tasarlanan nano kor-kabuk malzemelerin fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Erime mekanizması incelenirken sistemin potansiyel enerjisi, çift dağılım fonksiyonu, Lindeman kriteri ve difüzyon sabiti gibi parametrelerin sıcaklığa, katman sayısına ve parçacık büyüklüğüne göre davranışları tayin edilmiştir.

4.1 Pd-Au ve Au-Pd Küresel Nanoparçacıklar

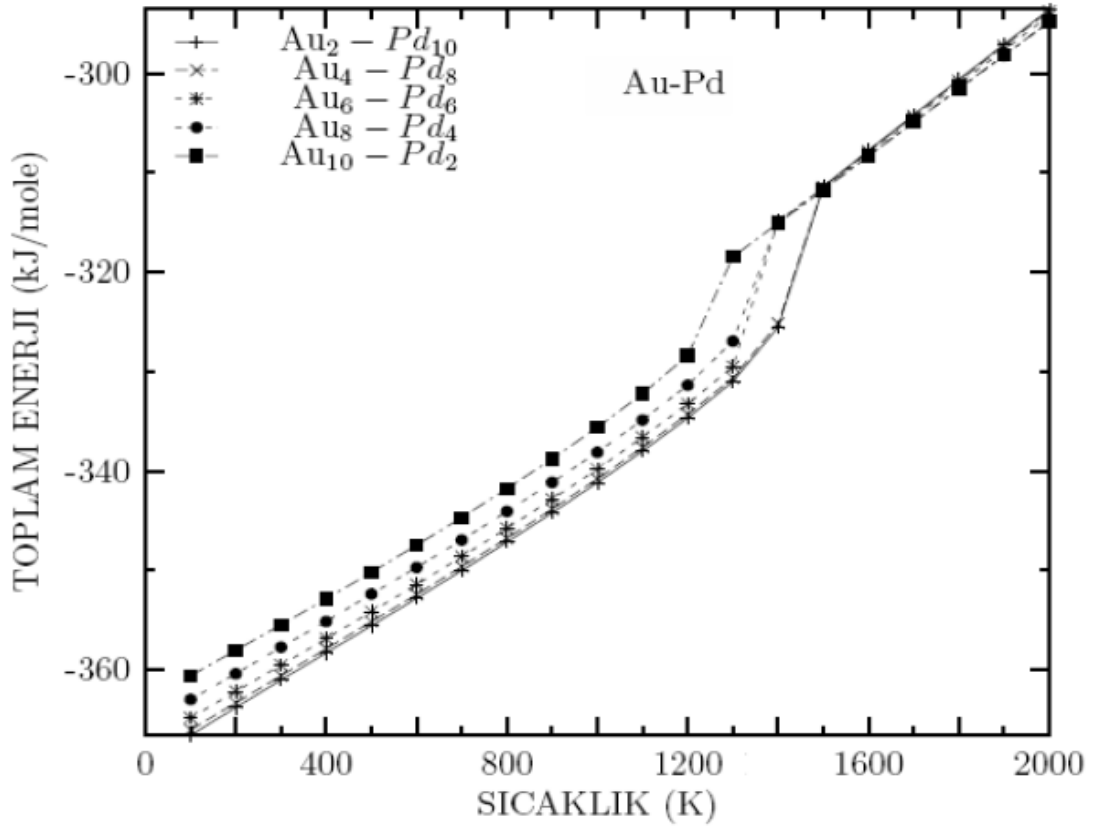
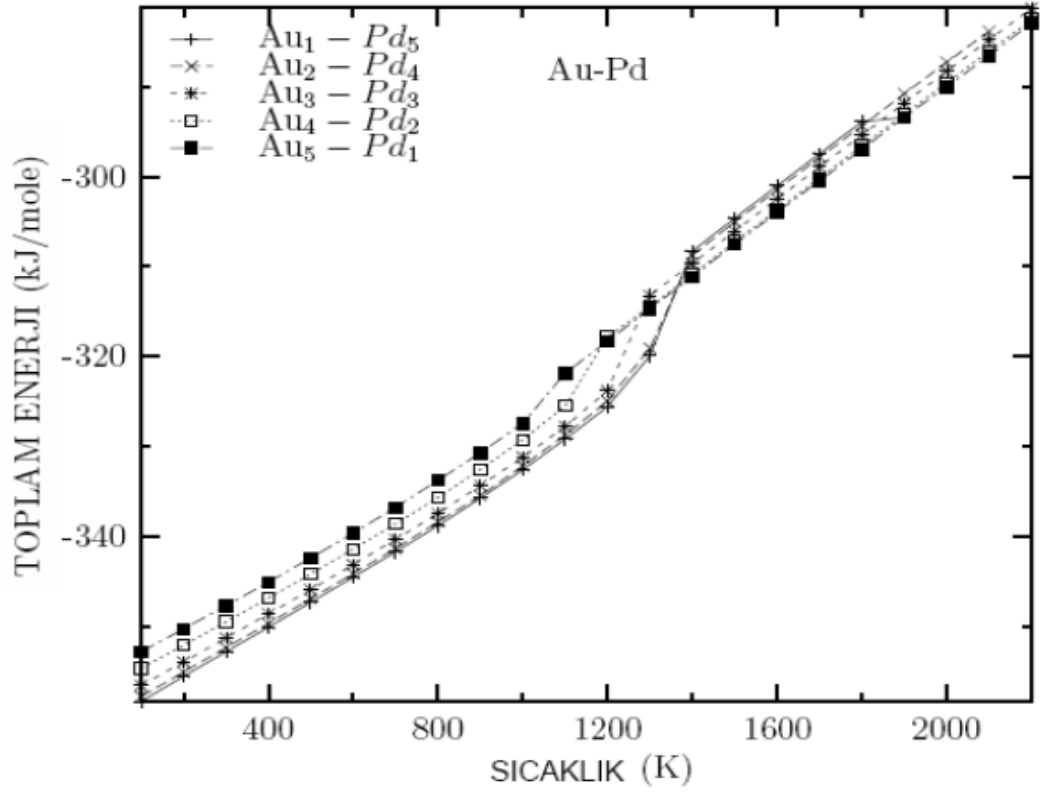
4.1.1 Toplam enerji

Au-Pd ve Pd-Au küresel nanoparçacıkların erime noktaları toplam enerji, çift dağılım fonksiyonu, ısı kapasitesi ve Difüzyon sabitinin sıcaklığa bağlı davranışı irdelenerek elde edildi. Erime mekanizmasının parçacığın hangi bölgesinde başladığını tespit et-

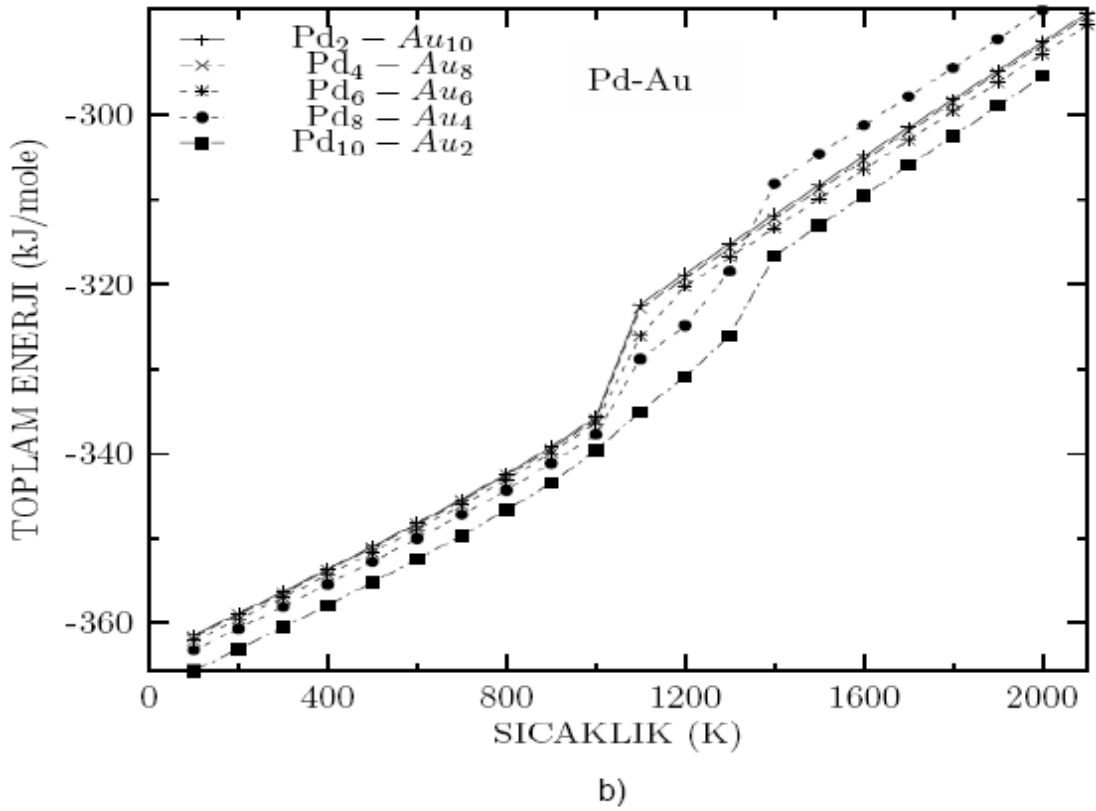
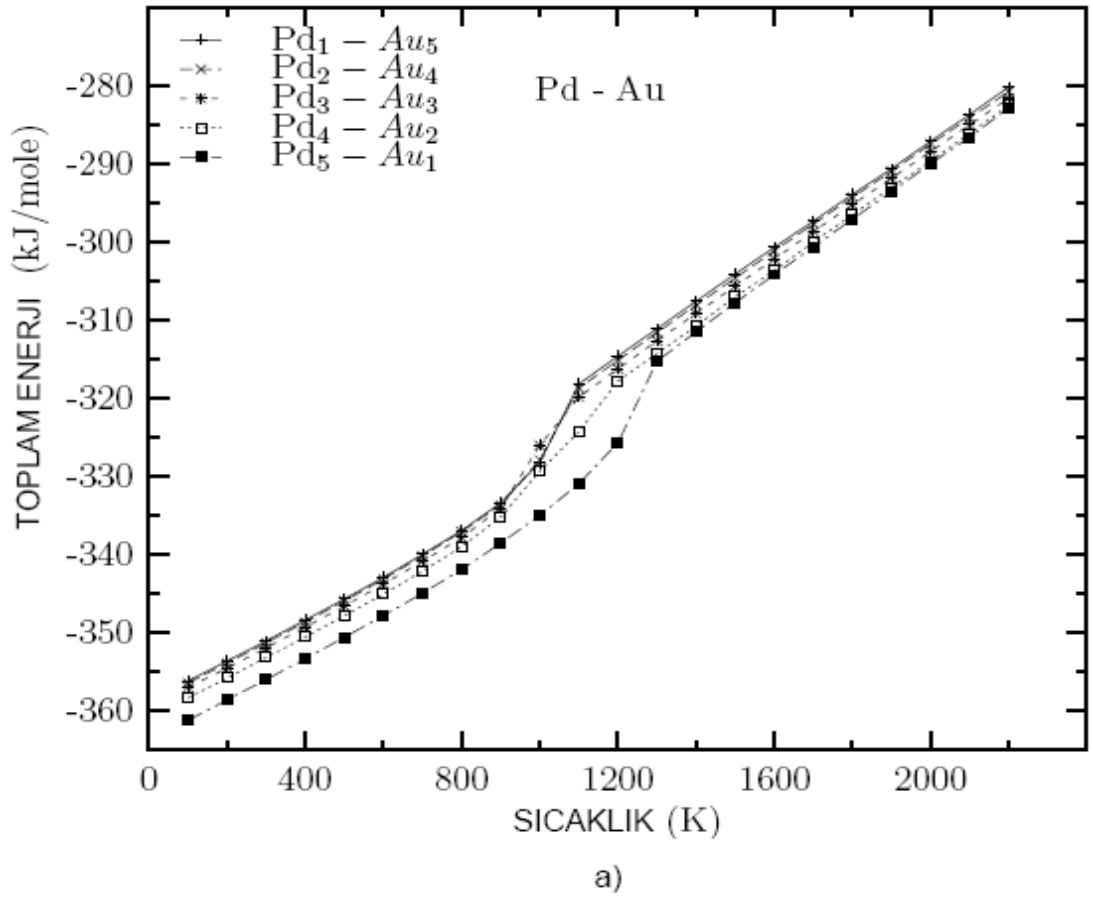
mek için de Lindeman kriteri her katman için hesaplandı. Bu fiziksel özelliklerden yaklaşık olarak erime sıcaklığı aynı değerde olduğu bulundu. Toplam enerji-sıcaklık grafiği 5 nm ve 10 nm boyutlarında Au-Pd ve Pd-Au küresel nanoparçacıklar için Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de sırasıyla verilmiştir. Şekillerde her bir karışım oranı için toplam enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Bu grafiklere göre, artan sıcaklıklarda sistemin toplam enerjisi artan bir davranış sergilemektedir. Lineer iki eğri arasında gözle görülür bir artış görünmektedir. Bu aralık belli bir erime sıcaklığında sistemin alabileceği maksimum enerjiyi alarak erimeye geçmiş olduğunu gösterir. Keskin artışlardan önceki lineer eğri üzerinde nanoparçacıklar katı fazda bulunurlar. Yukarıdaki lineer eğri üzerinde ise sıvı fazda bulunmaktadır. Şekil 4.1’e göre iç bölgedeki Au atomlarının sayısı arttıkça erime sıcaklığının düştüğü, Şekil 4.2’e göre de iç bölgedeki Pd atomlarının sayısı arttığında erime noktasının yükseldiği gözlemlenmektedir. Her bir nanoparçacık için enerji değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Parçacıkların boyutu 10 nm’ye büyütüldüğünde nanoparçacıklar enerji olarak daha kararlı olduğu ve daha geç eridiği gözlemlenmektedir. Toplam enerji-sıcaklık davranışından tahmin edilen erime sıcaklıkları Au-Pd ve Pd-Au 5 nm ve 10 nm boyutundaki nanoparçacıklar için Tablo 4.1 ve 4.2’de sırasıyla listelenmiştir. Elde edilen sonuçlar bulk sistemlerin de-

Tablo 4.1 : 5 nm ve 10 nm boyutundaki Au-Pd nanoparçacıkların erime sıcaklığı T_m (K) sonuçlarının deneysel verilerle [84] karşılaştırılması. Parantez içerisindeki rakamlar atom sayısını göstermektedir.

| Au-Pd 5 nm | T_m (K) Simülasyon | Au-Pd 10 nm | T_m (K) Simülasyon | T_m (K) Deneysel (Bulk) |
|---|-------------------------|--|-------------------------|---------------------------------|
| Pd (3589) | 1440 ± 10 | Pd (28897) | 1510 ± 10 | 1825 |
| Au ₁ (19)-Pd ₅ (3570) | 1280 ± 10 | Au ₂ (141)-Pd ₁₀ (28756) | 1510 ± 10 | 1820 |
| Au ₂ (141)-Pd ₄ (3448) | 1280 ± 10 | Au ₄ (1061)-Pd ₈ (27836) | 1490 ± 10 | 1815 |
| Au ₃ (459)-Pd ₃ (3130) | 1230 ± 10 | Au ₆ (3589)-Pd ₆ (25308) | 1430 ± 10 | 1810 |
| Au ₄ (1061)-Pd ₂ (2528) | 1170 ± 10 | Au ₈ (8589)-Pd ₄ (20308) | 1400 ± 10 | 1780 |
| Au ₅ (2123)-Pd ₁ (1466) | 1140 ± 10 | Au ₁₀ (16757)-Pd ₂ (12140) | 1260 ± 10 | 1690 |
| Au (3589) | 1140 ± 10 | Au (28897) | 1180 ± 10 | 1336 |



Şekil 4.1 : a) 5 nm ve b) 10 nm boyutundaki Au-Pd kor-kabuk nanoparçacıklarının toplam enerji-sıcaklık grafiği.



Şekil 4.2 : a) 5 nm ve b) 10 nm boyutundaki Pd-Au kor-kabuk nanoparçacıklarının toplam enerji-sıcaklık grafiği.

neysel verileriyle karşılaştırılmıştır ve beklendiği üzere bulk sistemlere göre daha düşük çıkmıştır. 10 nm parçacığın erime sıcaklığı 5 nm boyutu olan parçacığa göre daha yakın olduğu elde edilmiştir.

Tablo 4.2 : 5 nm ve 10 nm boyutundaki Pd-Au nanoparçacıkların erime sıcaklığı T_m (K) sonuçlarının deneysel verilerle [84] karşılaştırılması. Parantez içerisindeki rakamlar atom sayısını göstermektedir.

| Pd-Au 5 nm | T_m (K) Simülasyon | Pd-Au 10 nm | T_m (K) Simülasyon | T_m (K) Deney (Bulk) |
|---|-------------------------|--|-------------------------|------------------------------|
| 5 nm Au (3589) | 1140 ± 10 | 10 nm Au (28897) | 1180 ± 10 | 1336 |
| Pd ₁ (19)-Au ₅ (3570) | 1010 ± 10 | Pd ₂ (141)-Au ₁₀ (28756) | 1110 ± 10 | 1350 |
| Pd ₂ (141)-Au ₄ (3448) | 1010 ± 10 | Pd ₄ (1061)-Au ₈ (27836) | 1110 ± 10 | 1400 |
| Pd ₃ (459)-Au ₃ (3130) | 1020 ± 10 | Pd ₆ (3589)-Au ₆ (25308) | 1120 ± 10 | 1580 |
| Pd ₄ (1061)-Au ₂ (2528) | 1060 ± 10 | Pd ₈ (8589)-Au ₄ (20308) | 1260 ± 10 | 1720 |
| Pd ₅ (2123)-Au ₁ (1466) | 1240 ± 10 | Pd ₁₀ (16757)-Au ₂ (12140) | 1410 ± 10 | 1750 |
| 5 nm Pd (3589) | 1440 ± 10 | 10 nm Pd (28897) | 1510 ± 10 | 1825 |

4.1.2 Çift dağılım fonksiyonu

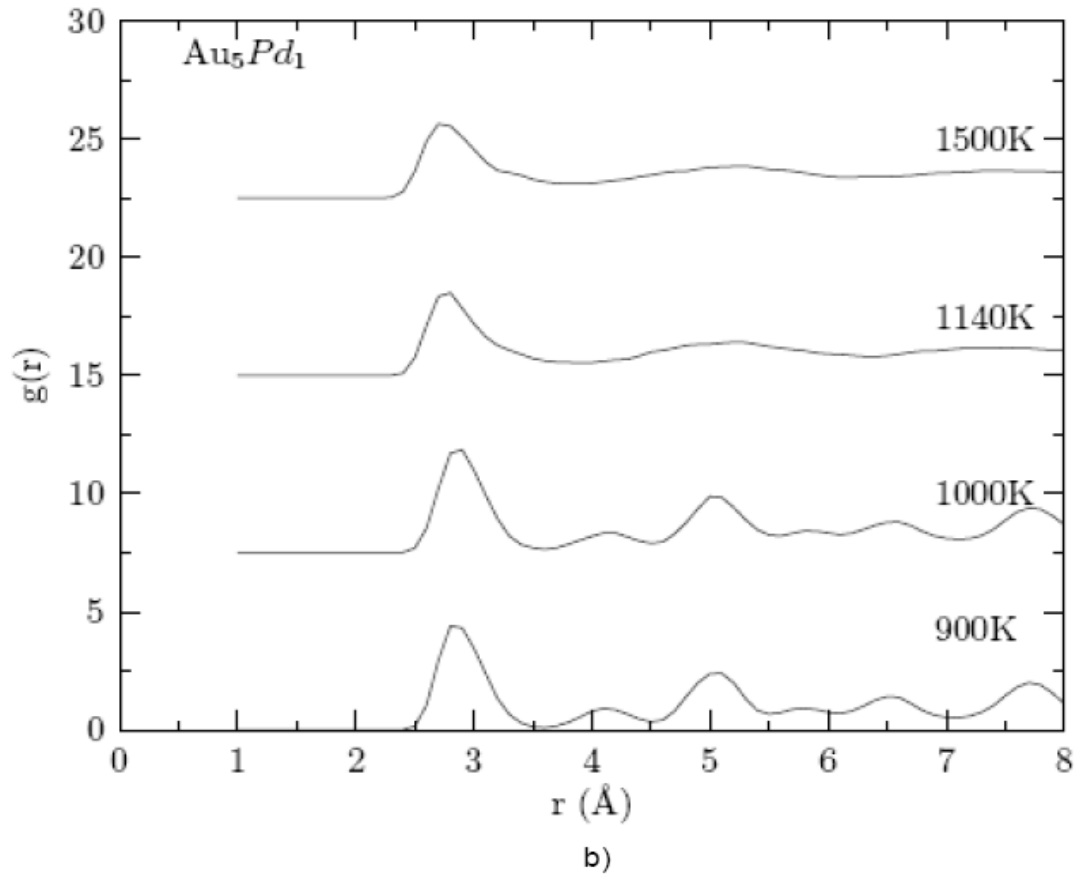
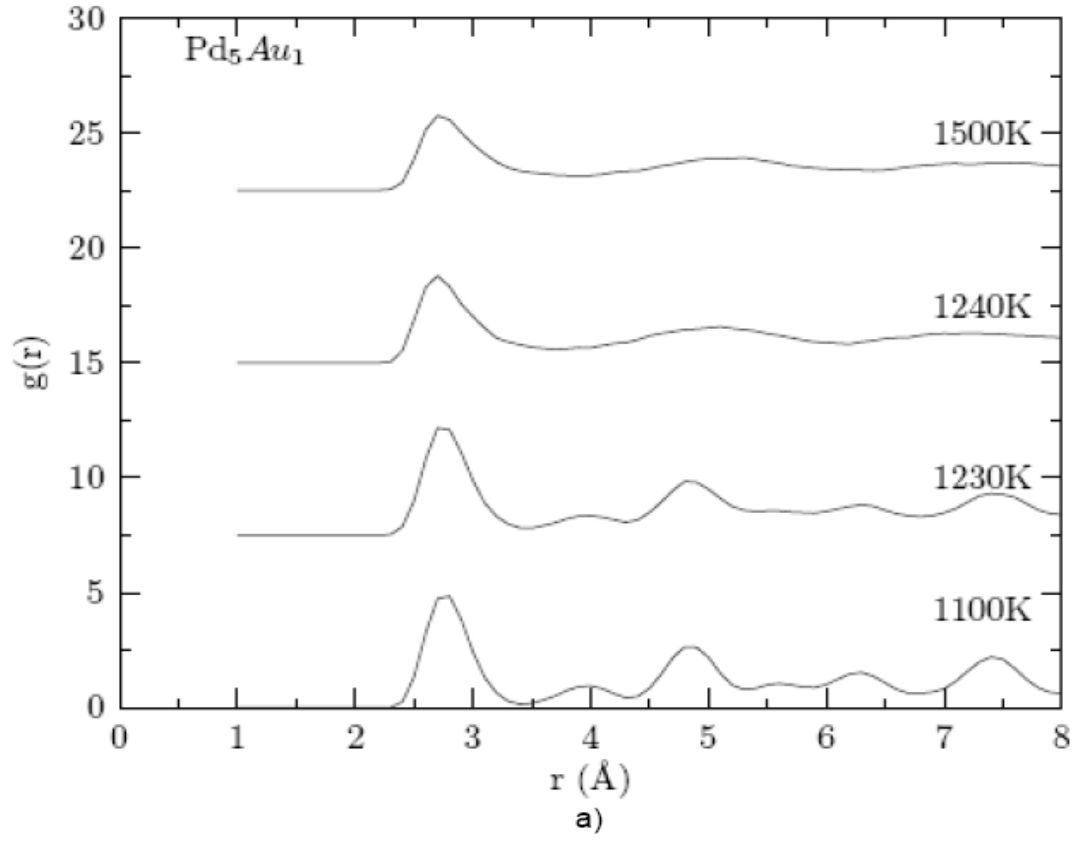
5 nm boyutunda Au₅-Pd₁ ve Pd₅-Au₁ küresel kor-kabuk nanoparçacıkları için çift dağılım fonksiyonu $g(r)$ grafikleri sırasıyla Şekil 4.3 (a) ve Şekil 4.3 (b)'de verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda (900 K) nanoparçacıkların $g(r)$ fonksiyonu keskin pikler gösterirken, erime noktası civarında (Au₅-Pd₁ için 1140 K, Pd₅-Au₁ için 1240 K) bazı pikler genişlemekte ve miktarları azalmakta, bazıları ise kaybolmaktadır. Bu durum, nanoparçacıklarda sıvı dinamiğinin başladığını gösterir. Sıvı dinamiğinin başladığı sıcaklıktan sonra artık malzeme sıvı durumda bulunmaktadır (1500 K). Birinci pikten sonra belirli değer etrafında $g(r)$ eğrisi salınmaktadır. Bu da sıvıların karakteristik özelliğidir. Düşük sıcaklıklarda görülen keskin pikler metal nanoparçacığın ideale yakın fcc yapıda bulunduğunu ifade etmektedir. Merkez kabul edilen atomdan itibaren her bir tepe noktasının altında kalan alan yakın komşulukların sayısını belirtmektedir. Sıcaklık arttıkça $g(r)$ eğrilerinden açıkça

görüldüğü gibi keskin piklerin boylarının azalması ve bazılarının yok olması komşuluk sayılarının azaldığını ve ortalama bir değere gittiğini göstermektedir.

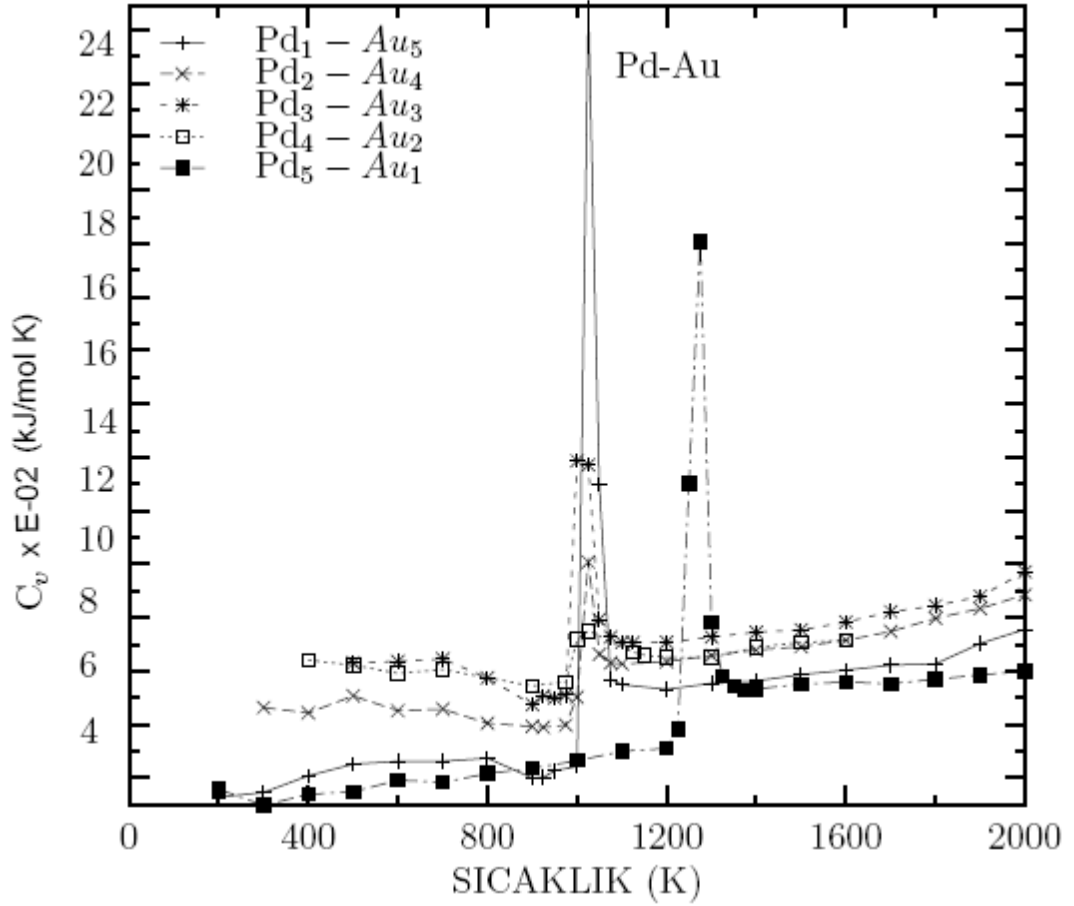
Sonuç olarak, Au₅-Pd₁ nanoparçacığı 1140 K'de, Pd₅-Au₁ nanoparçacığı da 1240K'de eridiği görülmektedir. Benzer yöntemle, Au-Pd ve Pd-Au nanoparçacıkların erime sıcaklıkları elde edilmiş ve toplam enerji-sıcaklık eğrisinden tahmin edilen erime sıcaklıkları ile yaklaşık aynı değerde olduğu doğrulanmıştır.

4.1.3 Isı kapasitesi

Isı kapasitesi, Denklem (3.2) kullanılarak her bir sıcaklıkta potansiyel enerjinin ortalaması alınarak hesap edilir. Sistemin her bir sıcaklıkta hacmi sabit olduğu için kinetik enerjiden gelen katkı sabit olup, $\frac{3}{2} k_B$ kadardır. Pd-Au nanoparçacıkların farklı karışım oranlarında sıcaklığa bağlı molar ısı kapasitesi Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, erime noktasına kadar ısı sığası yaklaşık olarak aynı değer alırken, erime noktasında yüksek sıçramalar yapmaktadır. Erime noktası üzerindeki sıcaklıklarda ısı kapasitesi değeri biraz artarak yaklaşık sabit değerde olduğu gözlemlenmektedir. Isı sığasındaki yüksek sıçrama noktaları malzemenin erime noktasına işaret etmektedir. Molar ısı sığasından elde edilen erime sıcaklıkları ile Tablo 4.1 (Au-Pd) ve Tablo 4.2 (Pd-Au)'de verilen erime sıcaklıklarıyla uyum içerisindedir. Tablo 4.3'de Au-Pd ve Tablo 4.4'de de Pd-Au kor-kabuk nanoparçacıkların, katı durum için 700 K'de sıvı durum için 1600 K'de ve erime noktalarındaki molar ısı kapasiteleri verilmiştir. Her bir sistem için sıvı durumunun molar ısı sığası katı durumuna göre daha büyüktür. Tablo 4.3'de görüldüğü üzere sistemlerin boyutu büyüdükçe ısı kapasiteleri düşmektedir. Küçük sistemlerde, yüzey atomlarının hacim atomlarına göre oranı büyük veya bulk sistemlere göre daha yüksek olduğu için, yüzey enerjileri daha baskındır. Bu nedenle yüzeydeki atomların erimesi için daha fazla enerji soğuracağından küçük sistemlerin ısı kapasitesinin büyük olması beklenen bir sonuçtur. 5 nm boyutunda Au, Pd ve Pt nanoparçacıkların ısı kapasitesi sırasıyla 0.3456, 0.4325 ve 0.245 kJ/mol.K olarak 700 K'de elde edilmiştir. Bu sonuçlar Ref.[84]'de verilen deneysel bulk sonuçlardan farklı davranış göstermektedir. Sistemin dış kabuğu Pd ile kaplanınca daha düşük ısı sığası ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.3 : 5 nm boyutta a) Pd_5-Au_1 ve b) Au_5-Pd_1 kor-kabuk nanoparçacıkların çift dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişimi grafiği.



Şekil 4.4 : 5 nm boyutundaki Pd-Au kor-kabuk nano parçacıklarının C_v molar ısı kapasitesi grafiği. (Şekilde her bir grafik arasında $E - 02$ kadar artırma vardır)

Tablo 4.3 : 5 nm ve 10 nm boyutlarında Au-Pd nanoparçacıklarının katı (700K) ve sıvı (1600K) fazlarında molar ısı kapasitesi C_v (kJ/mol.K) sonuçları.

| Au-Pd 5 nm | $C_v \times 10^{-02}$ (kJ/mol.K) | | | Au-Pd 10 nm | $C_v \times 10^{-02}$ (kJ/mol.K) | | |
|----------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|
| | Katı (700 K) | Erime noktası | Sıvı (1600 K) | | Katı (700 K) | Erime noktası | Sıvı (1600 K) |
| Pd | 4,325 | 11,432 | 4,876 | Pd | 3,245 | 10,234 | 4,678 |
| Au ₁ -Pd ₅ | 2,212 | 10,010 | 5,022 | Au ₂ -Pd ₁₀ | 2,671 | 10,054 | 3,914 |
| Au ₂ -Pd ₄ | 2,385 | 8,033 | 4,678 | Au ₄ -Pd ₈ | 2,379 | 10,074 | 3,841 |
| Au ₃ -Pd ₃ | 4,134 | 8,942 | 5,826 | Au ₆ -Pd ₆ | 2,620 | 10,134 | 4,160 |
| Au ₄ -Pd ₂ | 5,296 | 7,684 | 4,346 | Au ₈ -Pd ₄ | 2,847 | 10,348 | 4,484 |
| Au ₅ -Pd ₁ | 3,846 | 10,103 | 4,908 | Au ₁₀ -Pd ₂ | 2,954 | 10,683 | 4,987 |
| Au | 3,456 | 11,344 | 4,567 | Au | 3,256 | 9,325 | 4,367 |

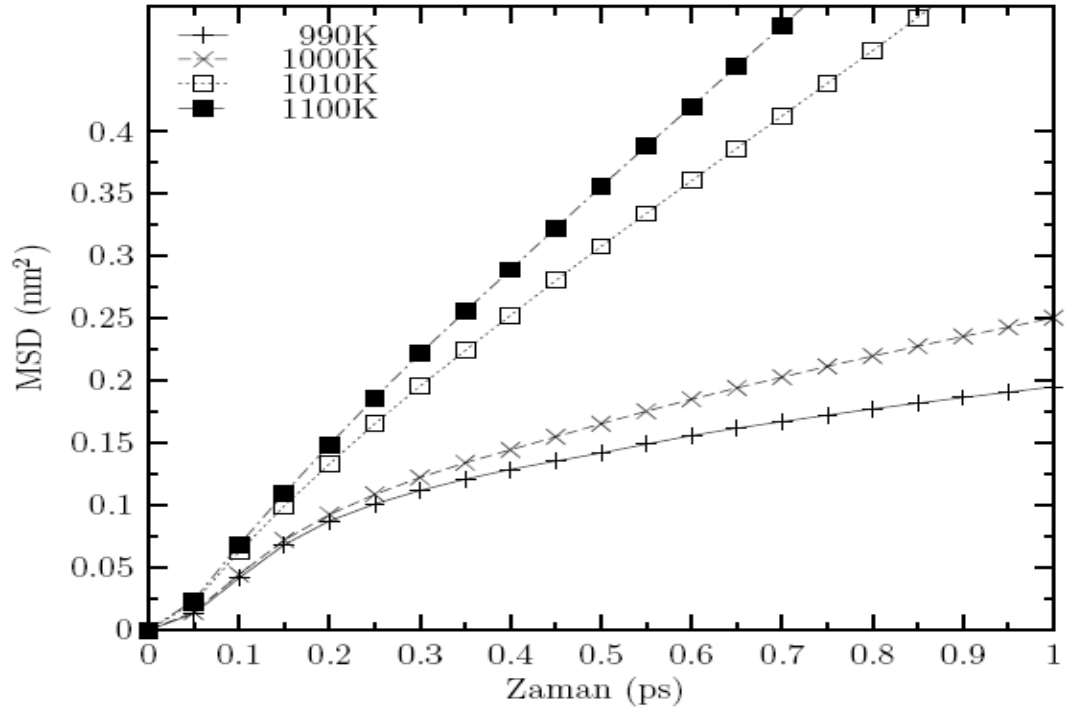
Tablo 4.4 : 5 nm ve 10 nm boyutlarında Pd-Au nanoparçacıklarının katı (700K) ve sıvı (1600K) fazlarında molar ısı kapasitesi C_v (kJ/mol.K) sonuçları.

| Pd-Au | $C_v \times 10^{-02}$ (kJ/mol.K) | | | Pd-Au | $C_v \times 10^{-02}$ (kJ/mol.K) | | |
|----------------------------------|----------------------------------|---------------|---------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------|---------------|
| | Katı (700 K) | Erime noktası | Sıvı (1600 K) | | 10 nm | Katı (700 K) | Erime noktası |
| Au | 3,456 | 11,344 | 4,567 | Au | 3,256 | 9,325 | 4,367 |
| Pd ₁ -Au ₅ | 3,312 | 10,743 | 5,014 | Pd ₂ -Au ₁₀ | 3,122 | 10,181 | 8,415 |
| Pd ₂ -Au ₄ | 4,285 | 7,039 | 5,578 | Pd ₄ -Au ₈ | 6,199 | 10,874 | 9,839 |
| Pd ₃ -Au ₃ | 5,231 | 8,936 | 5,914 | Pd ₆ -Au ₆ | 4,323 | 10,325 | 8,754 |
| Pd ₄ -Au ₂ | 5,026 | 5,595 | 4,477 | Pd ₈ -Au ₄ | 4,822 | 10,958 | 7,826 |
| Pd ₅ -Au ₁ | 2,919 | 10,303 | 4,793 | Pd ₁₀ -Au ₂ | 7,826 | 10,123 | 5,879 |
| Pd | 4,325 | 11,432 | 4,876 | Pd | 3,245 | 10,234 | 4,678 |

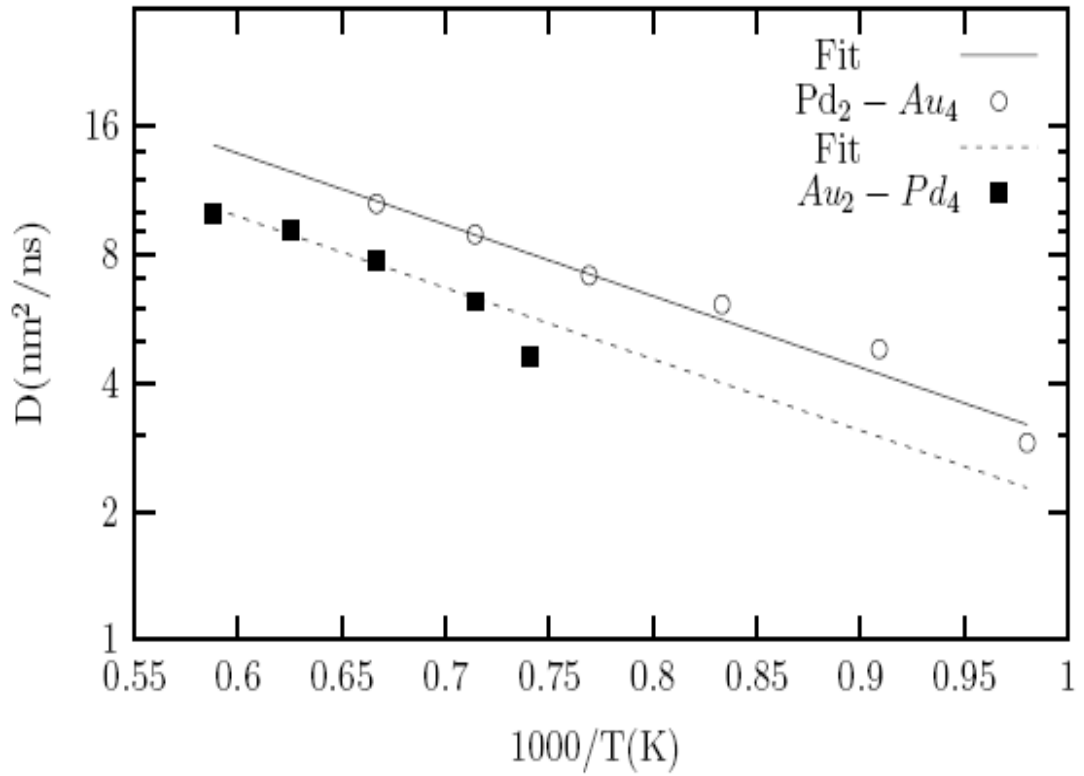
4.1.4 Difüzyon sabiti

Bulunan erime noktaları, difüzyon sabiti elde edilerek de doğrulanabilir. Difüzyon sabitinin değerinin $10^{-3} \text{ nm}^2 \text{ ps}^{-1}$ mertebesindeki değeri katı fazı sıvı fazdan ayıran bir özelliktir [85]. Ortalama kare yerdeğiştirme (MSD), difüzyon katsayısının hesaplanmasında kullanılır. Pd₂-Au₄ parçacığının zamana göre MSD davranışı farklı sıcaklıklara göre Şekil 4.5’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi MSD kısa zaman diliminde kuadratik bir davranış gösterir. Diğer taraftan, zaman ilerledikçe, erime sıcaklığında (1000 K) ve erime sıcaklığı üzerinde (1100 K) MSD lineer bir davranış sergilerken, katı fazda (990 K ve 1000 K) ise yaklaşık olarak değişmeyen bir davranış gösterir. Düşük sıcaklıklarda her bir atom, yakın komşulukları tarafından oluşturulan kafesin etkisinde olup atom bu bölgeden kurtulup difüzyona maruz kalmaz. Yüksek sıcaklıklarda ise atomlar arası mesafe arttığı için, kafes etkisi zayıflamakta ve kolaylıkla bir atom bir bölgeden başka bir bölgeye taşınabilmekte ve difüzyon yapabilmektedir. Bu grafikten de Pd₂-Au₄ parçacığının 1010 K’de eridiği net bir şekilde gözlenmektedir.

Bu tez çalışmasında, her bir sıcaklık için analizleri yapılan kor-kabuk nanoparçacıkların difüzyon sabitleri Denklem (3.3)’dan elde edildi. Bu değerlerin sıcaklığa bağımlılığı Arrhenius davranışına uymaktadır [78]. Arrhenius bağıntısı;



Şekil 4.5 : 5 nm boyutundaki Pd₂-Au₄ kor-kabuk nanoparçacıkların bazı sıcaklıklarda ortalama kare yerdeğiştirmenin (MSD) zamana göre değişimi.



Şekil 4.6 : 5 nm boyutundaki Pd₂-Au₄ ve Au₂-Pd₄ kor-kabuk nanoparçacıkların D (nm²/ns) difüzyonunun T (K) sıcaklığına göre değişimi.

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.1)$$

şeklinde verilir. Burada D_0 difüzyon katsayısı ve E_a ise difüzyon aktivasyon enerjisidir. Au-Pd ve Pd-Au'nun Arrhenius parametleri her iki boyut için Tablo 4.5'de verilmektedir. Pd₂-Au₄ ve Au₂-Pd₄ nanoparçacıkların difüzyonlarının sıcaklık bağımlılığının Arrhenius bağıntısına uyduğu Şekil 4.6'da sergilenmektedir. Burada boş yuvarlak veriler Pd₂-Au₄'ün ve dolu kare veriler ise Au₂-Pd₄'ün Einstein bağıntısından elde edilen difüzyonları verirken, kesikli çizgiler bu verilerin Arrhenius denkleminde uyarlanmış eğrileridir. Beklendiği üzere, Pd₂-Au₄'ün difüzyon değerlerinin Au₂-Pd₄'e göre daha büyük olduğu açıkça bellidir. Çünkü Pd₂-Au₄ nanoparçacığı Au₂-Pd₄ malzemesine göre daha erken eridiği için daha önce sıvı faza geçmekte ve difüzyona maruz kalmaktadır. Tablo 4.5'de Arrhenius denkleminde uyarlanmış difüzyon sabitleri kor-kabuk nanoparçacıkların farklı konsantrasyon ve büyüklüklerde gerçekleştirilen simülasyonlarının tamamında karşılaştırma yapmak

Tablo 4.5 : 5 nm ve 10 nm boyutlarında Au-Pd ve Pd-Au nanoparçacıkların D_0 [nm²/ns] difüzyon katsayısı, E_a [eV] aktivasyon enerjisi ve 1600 K sıcaklığında D [nm²/ns] difüzyon sabiti değerleri.

| | Au-Pd | D_0 | E_a | D | Pd-Au | D_0 | E_a | D |
|-------|-----------------------------------|---------|-------|--------|-----------------------------------|---------|-------|--------|
| 5 nm | Pd | 154,316 | 0,416 | 6,305 | Au | 160,005 | 0,450 | 5,315 |
| | Au ₁ -Pd ₅ | 56,574 | 0,263 | 9,012 | Pd ₁ -Au ₅ | 90,439 | 0,263 | 12,483 |
| | Au ₂ -Pd ₄ | 185,551 | 0,404 | 8,884 | Pd ₂ -Au ₄ | 140,318 | 0,319 | 12,704 |
| | Au ₃ -Pd ₃ | 151,293 | 0,378 | 8,809 | Pd ₃ -Au ₃ | 88,431 | 0,275 | 11,137 |
| | Au ₄ -Pd ₂ | 130,287 | 0,356 | 8,918 | Pd ₄ -Au ₂ | 280,503 | 0,425 | 11,442 |
| | Au ₅ -Pd ₁ | 95,895 | 0,315 | 8,921 | Pd ₅ -Au ₁ | 84,575 | 0,290 | 9,539 |
| | Au | 160,005 | 0,450 | 5,315 | Pd | 154,316 | 0,416 | 6,305 |
| 10 nm | Pd | 154,678 | 0,421 | 6,689 | Au | 160,545 | 0,401 | 6,342 |
| | Au ₂ -Pd ₁₀ | 356,983 | 0,438 | 13,263 | Pd ₂ -Au ₁₀ | 938,204 | 0,576 | 12,290 |
| | Au ₄ -Pd ₈ | 123,324 | 0,312 | 11,785 | Pd ₄ -Au ₈ | 586,952 | 0,560 | 8,671 |
| | Au ₆ -Pd ₆ | 99,367 | 0,297 | 10,638 | Pd ₆ -Au ₆ | 468,861 | 0,197 | 10,609 |
| | Au ₈ -Pd ₄ | 487,237 | 0,465 | 14,753 | Pd ₈ -Au ₄ | 487,147 | 0,488 | 12,352 |
| | Au ₁₀ -Pd ₂ | 435,634 | 0,482 | 11,629 | Pd ₁₀ -Au ₂ | 497,351 | 0,498 | 11,723 |
| | Au | 160,545 | 0,401 | 6,342 | Pd | 154,678 | 0,421 | 6,689 |

için 1600 K'de verilmiştir. Kor bölgesindeki Au parçacıkların konsantrasyonunun artması, 5 nm boyutundaki Au-Pd sisteminin difüzyonunu pek değiştirmezken 10 nm

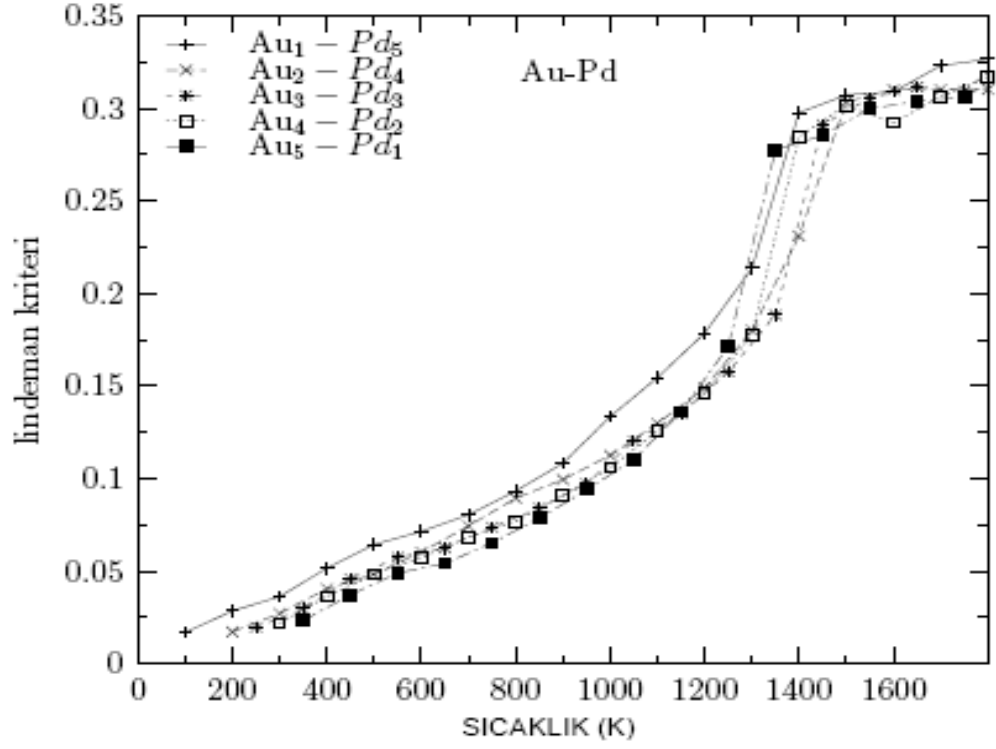
boyutundaki nanoparçacığın difüzyonunu düşürmekte olup, Au₈-Pd₄ karışımında artış göstermektedir. Au₈-Pd₄ alaşımı 1600 K'den daha önce eridiği için kütle taşınımı erken oluşmaktadır. Nanoparçacıklardaki kor malzeme konsantrasyonu arttıkça, Pd-Au sisteminde erime sıcaklığı artarken, Au-Pd sisteminde erime sıcaklığı azalmaktadır. Au₅-Pd₁ ve Pd₅-Au₁ karışımında erime sıcaklıkları birbirine yaklaşmaktadır. Bu karışım oranlarında difüzyon sabitleri birbirine yakın değer almaktadır. Genel olarak, Pd-Au sisteminin difüzyon davranışı Au-Pd'ye göre daha erken sıcaklıkta başlamaktadır. 5 nm boyutundaki saf Au ve Pd nanoparçacıkların difüzyonları sırasıyla 5.315 nm²/ns ve 6.689 nm²/ns olarak hesaplanmıştır. Au'nun atomik büyüklüğü Pd'ye göre daha büyük olduğu için taşınım değeri daha küçük çıkmaktadır.

4.1.5 Lindeman kriteri

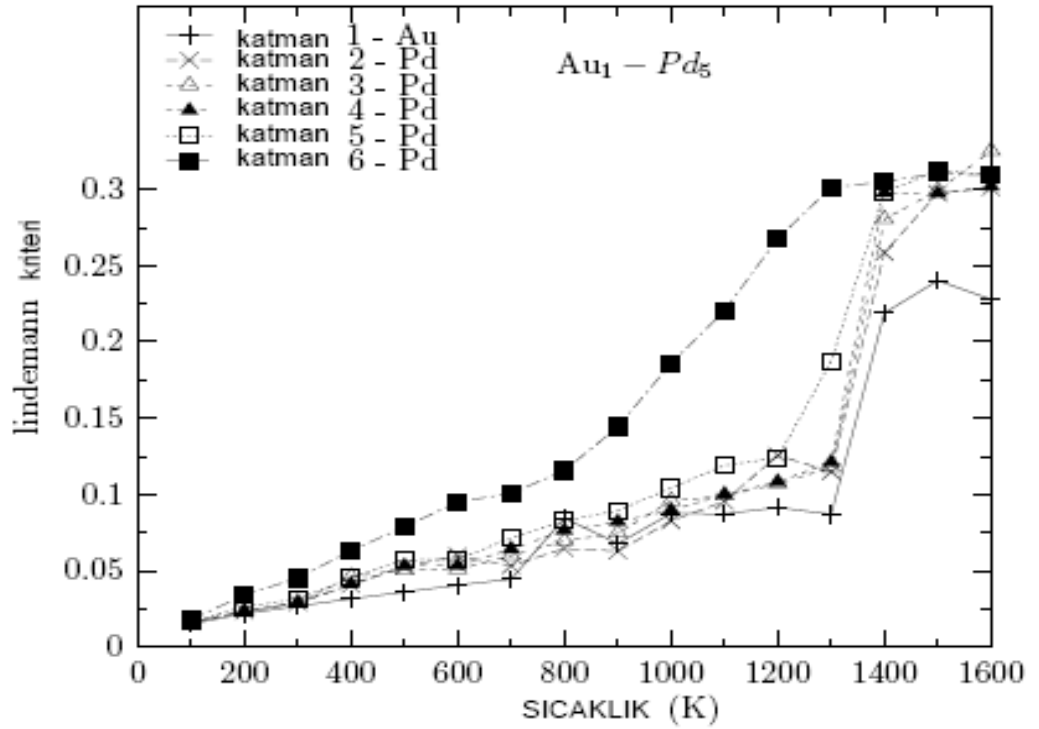
Lindeman kriteri, nanoparçacıkların faz geçişleri detayının tayin edilmesi noktasında simülasyon çalışmalarında sıkça kullanılan bir analiz yöntemidir. Lindeman kriteri Denklem (3.5)'de verilmiş olup, bu çalışmada düşünülen tüm kor-kabuk nanoparçacıkların erime mekanizması analizinde kullanılmıştır. Bu kriterle nanoparçacıkların erimesinin merkezdeki atoma göre hangi katmanlarda başladığı ve katmanlardaki atomların davranışları irdelenebilmektedir.

Lindeman kriterinin %15-%20'sine karşılık gelen değerde sistemin erimeye başladığı bilinmektedir [83]. 5 nm boyutunda Au-Pd kor-kabuk nanoyapının karışım oranına bağlı olarak Lindeman kriterinin sıcaklığa göre değişimi Şekil 4.7'de çizilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi Au'nun sıcaklığı Pd'ye göre düşük olduğu için kor kısmında Au parçacıkları sayısı arttıkça sistemin erime sıcaklığı düşmektedir. Her bir Au-Pd alaşımını altı katmanda incelendi. Au₁-Pd₅ alaşımının Lindeman davranışı Şekil 4.8'de çizilmiştir. Ayrıca, Au₂-Pd₄, Au₃-Pd₃, Au₄-Pd₂, ve Au₅-Pd₁ kor-kabuk nanoparçacıkların davranışı da EKLER A1'de verilmiştir.

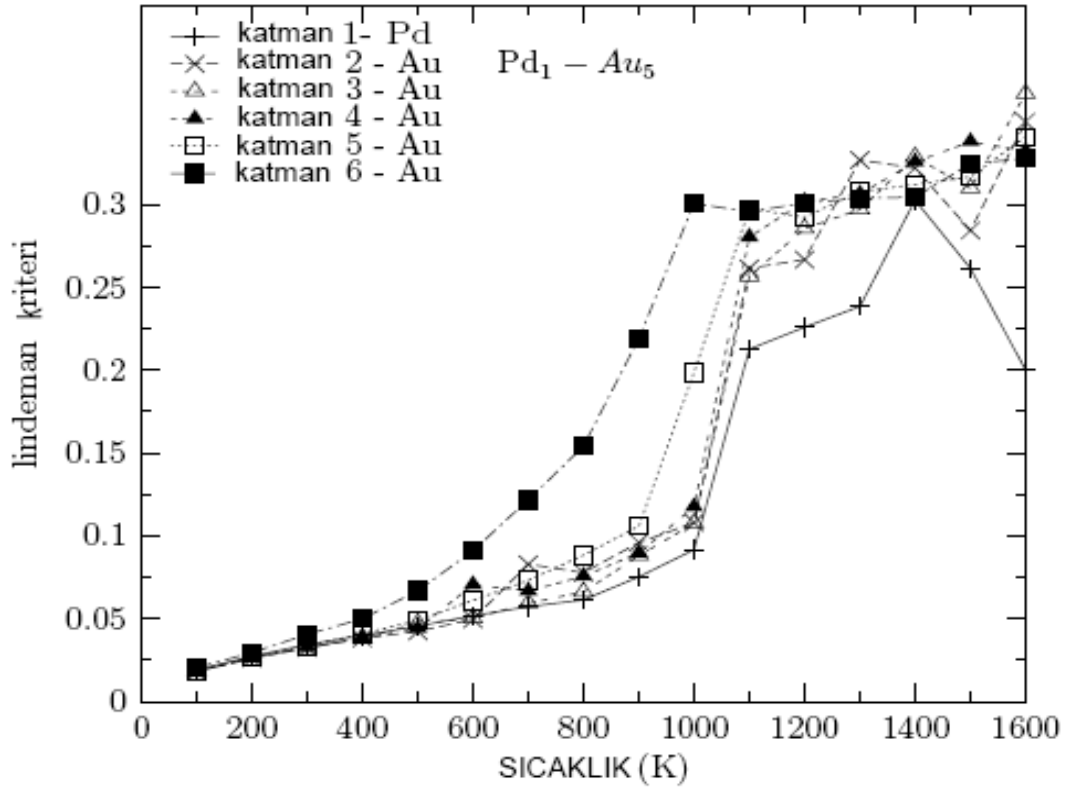
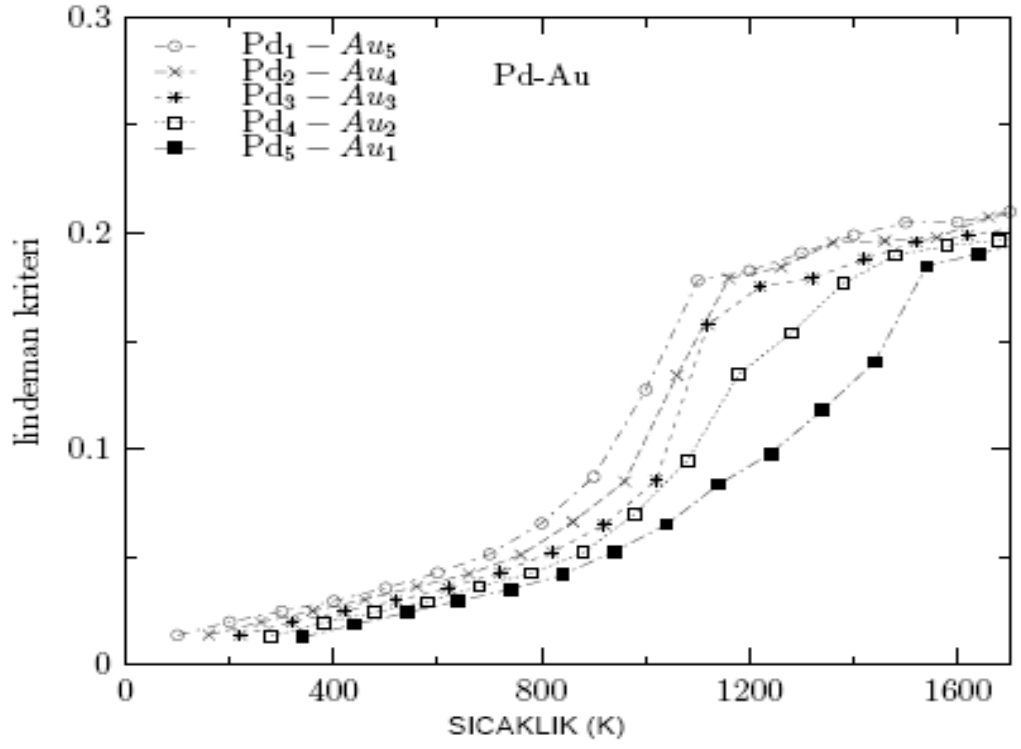
Genel olarak bakıldığında, nanoparçacıklar beklendiği üzere dış katmandan içe doğru erimektedir. Kor bölgesindeki Au miktarı dört katmana kadar arttırıldığında en dış katmandaki Pd'nin ve en iç katmandaki Au'nun erime sıcaklıkları pek değişmezken Au₄-Pd₂ ve Au₅-Pd₁ nanoparçacıkların katmanlarında dış kabuktaki Pd'nin ve iç kabuktaki Au'nun daha düşük sıcaklıkta eridiği gözlemlenmektedir. Pd atomları kor



Şekil 4.7 : 5 nm boyundaki Au-Pd kor-kabuk nanoparçacıkların Lindeman kriterinin sıcaklığa göre değişimi grafiği.



Şekil 4.8 : 5 nm boyutundaki Au₁-Pd₅ kor-kabuk nanoparçacığının her katmandaki Lindeman kriterinin sıcaklığa göre değişimi grafiği.



kısmına yerleştirildiğinde (Şekil 4.9) ve bu atomların bulunduğu katman sayısı arttırıldığında Pd-Au nanoparçacıkları daha yüksek sıcaklıklarda erimektedir. Pd₁-Au₅ kor-kabuk nanoparçacıkların katmanlara bağlı Lindeman kriteri de Şekil 4.10'da verilmektedir. Ayrıca, Pd₂-Au₄, Pd₃-Au₃, Pd₄-Au₂, ve Pd₅-Au₁ kor-kabuk nanoparçacıkların davranışı da sırasıyla EKLER A2'de verilmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere, en dış katmandaki Au atomlarının içteki Pd atomlarının sayısına bağlı olmaksızın yaklaşık aynı değerde eridiği görülmektedir. Pd atomlarının katman sayısının içten itibaren arttırıldığı simülasyonlarda, ilk dört katmana kadar iç katmanlarda hissedilir bir değişiklik oluşmazken, 4. katmandan sonraki parçacıkların erime sıcaklıklarının yükseldiği gözlemlenmektedir.

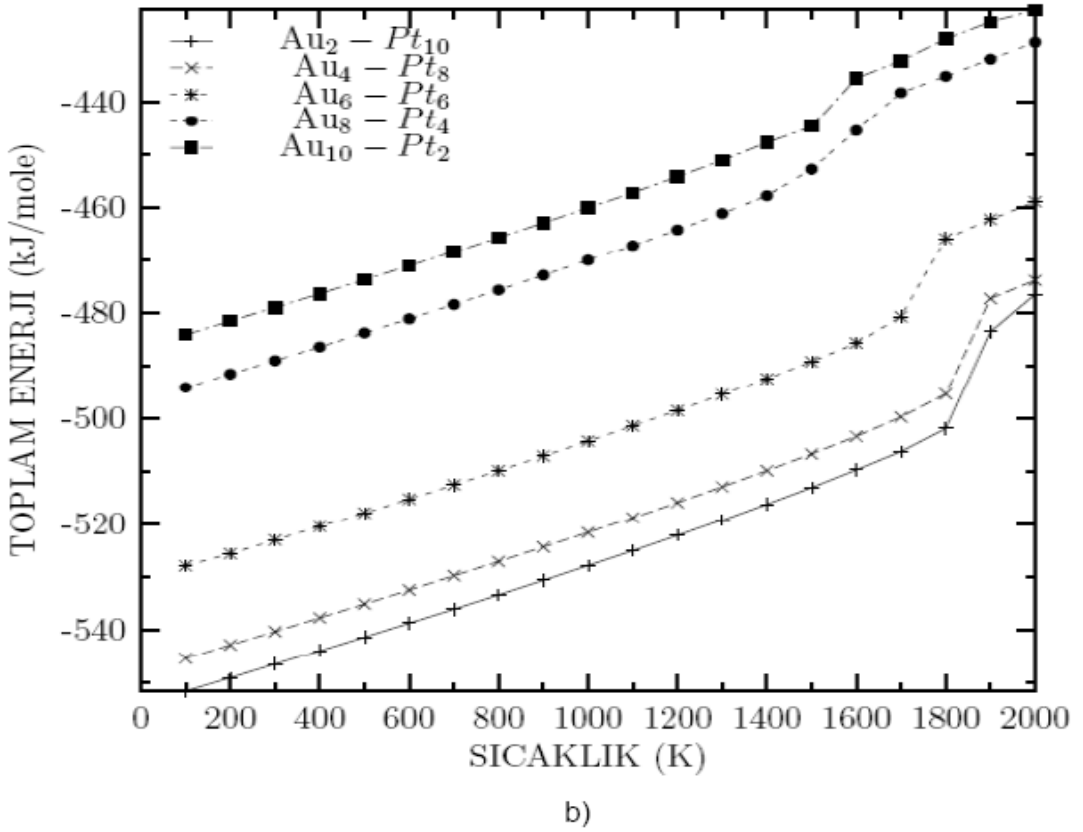
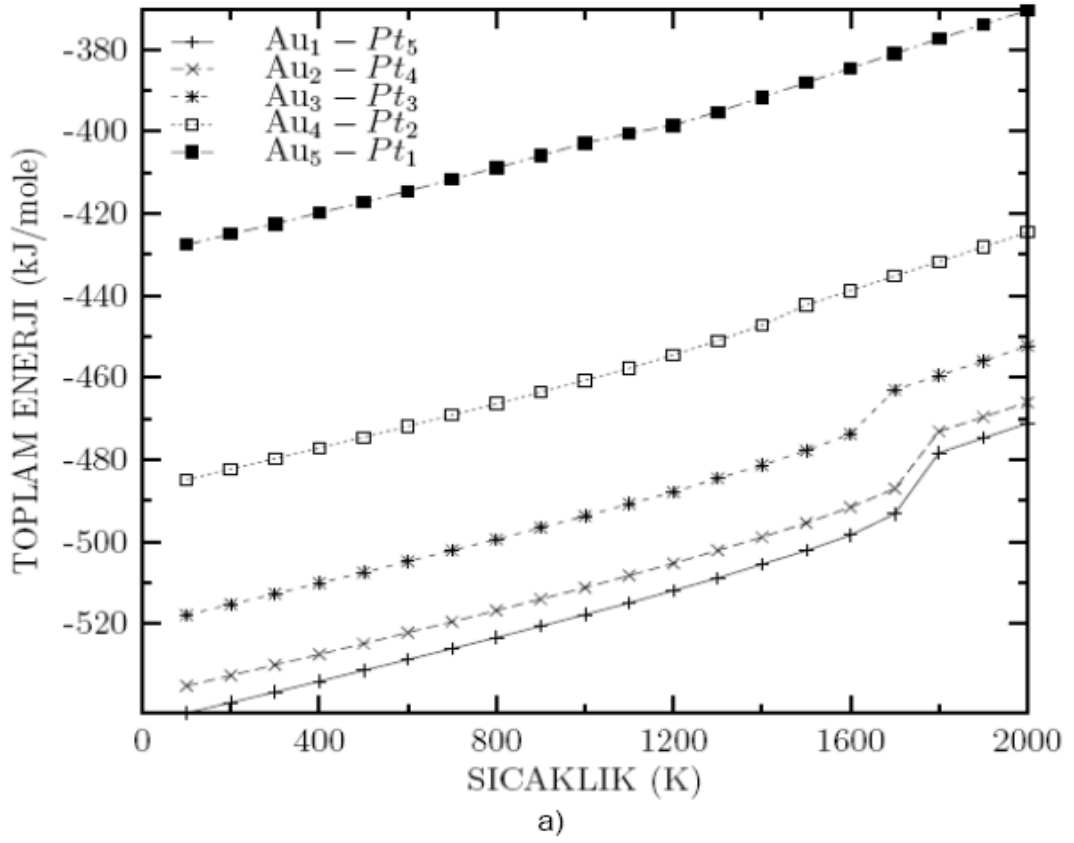
4.2 Pt-Au ve Au-Pt Küresel Nanoparçacıklar

4.2.1 Toplam enerji

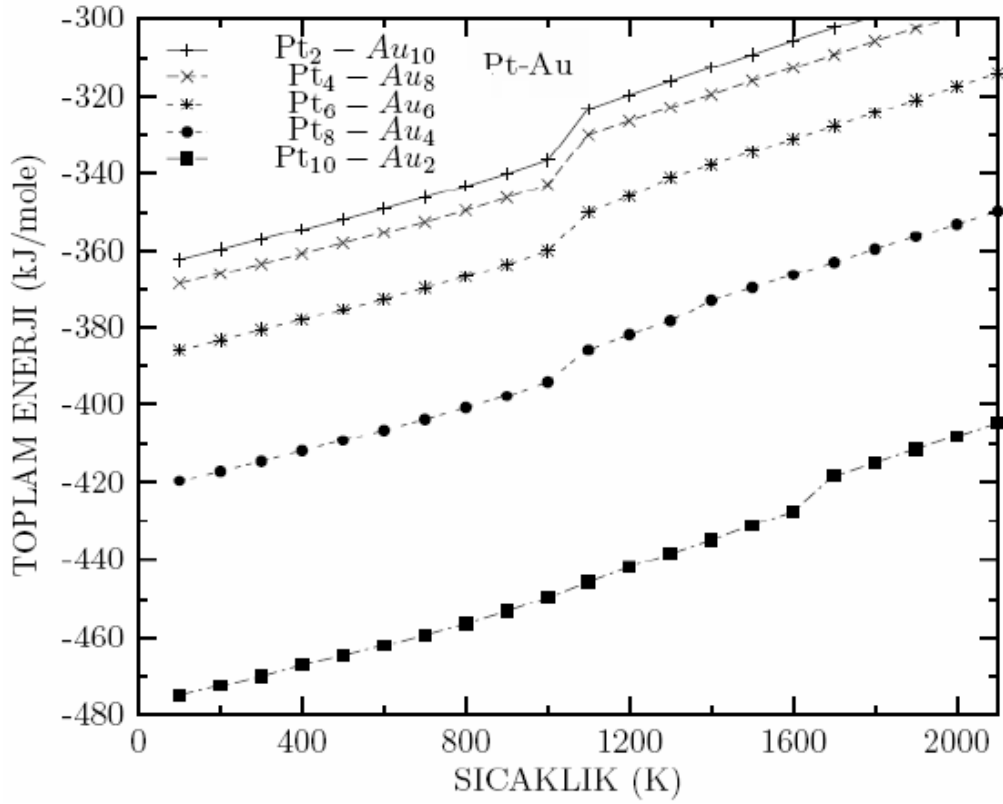
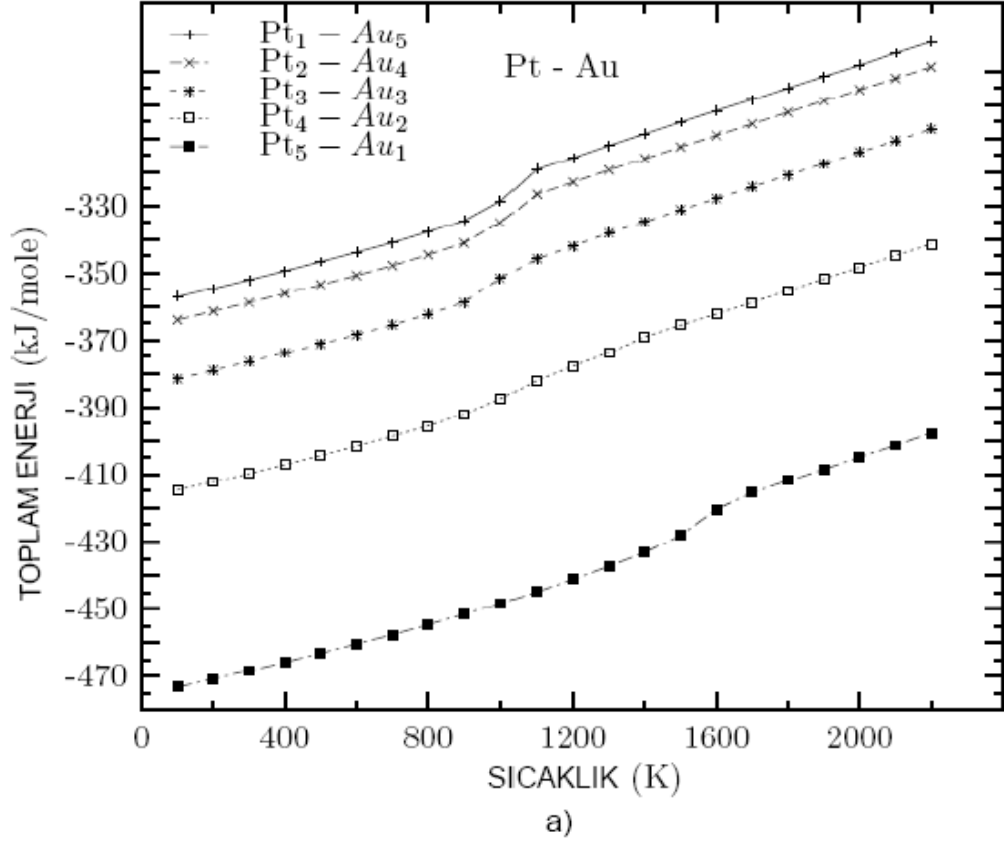
Au-Pt ve Pt-Au küresel kor-kabuk nano parçacıkların iki farklı boyuttaki toplam enerjinin sıcaklığa göre değişimi sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de sunulmuştur. Sistemlerin boyutu arttığında, sistem enerji olarak daha kararlı olduğu, bulk sistemin enerjisine yaklaştığı gözlemlenmektedir. Sistemdeki Pt atomlarının katkısını arttırdıkça nanoparçacıkların enerji değerleri oldukça artmaktadır.

Tablo 4.6 : 5 nm ve 10 nm boyutundaki Au-Pt nanoparçacıkların erime sıcaklığı T_m (K) sonuçlarının deneysel verilerle [84] karşılaştırılması. Parantez içerisindeki rakamlar atom sayısını göstermektedir.

| Au-Pt 5 nm | T _m (K) Simülasyon | Au-Pt 10 nm | T _m (K) Simülasyon | T _m (K) Deney (Bulk) |
|---|----------------------------------|--|----------------------------------|---------------------------------------|
| Pt (3589) | 1840 ± 10 | Pt (28897) | 1970 ± 10 | 2042 |
| Au ₁ (19)-Pt ₅ (3570) | 1830 ± 10 | Au ₂ (141)-Pt ₁₀ (28756) | 1920 ± 10 | 2035 |
| Au ₂ (141)-Pt ₄ (3448) | 1820 ± 10 | Au ₄ (1061)-Pt ₈ (27836) | 1880 ± 10 | 2010 |
| Au ₃ (459)-Pt ₃ (3130) | 1670 ± 10 | Au ₆ (3589)-Pt ₆ (25308) | 1740 ± 10 | 1880 |
| Au ₄ (1061)-Pt ₂ (2528) | 1550 ± 10 | Au ₈ (8589)-Pt ₄ (20308) | 1690 ± 10 | 1850 |
| Au ₅ (2123)-Pt ₁ (1466) | 1490 ± 10 | Au ₁₀ (16757)-Pt ₂ (12140) | 1640 ± 10 | 1800 |
| Au (3589) | 1140 ± 10 | Au (28897) | 1180 ± 10 | 1336 |



Şekil 4.11 : a) 5 nm ve b) 10 nm boyutundaki Au-Pt kor-kabuk nanoparçacıkların toplam enerji-sıcaklık grafiği.



Şekil 4.12 : a) 5 nm ve b) 10 nm boyutundaki Pt-Au kor-kabuk nanoparçacıkların toplam enerji-sıcaklık grafiği.

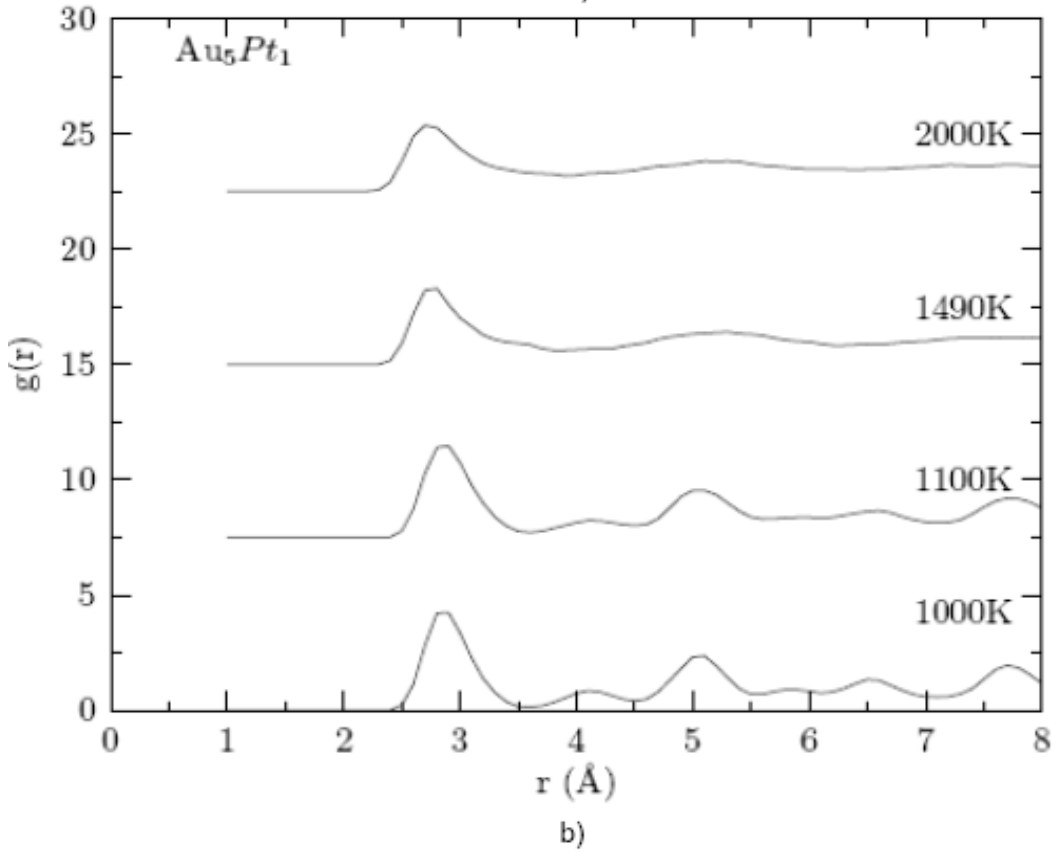
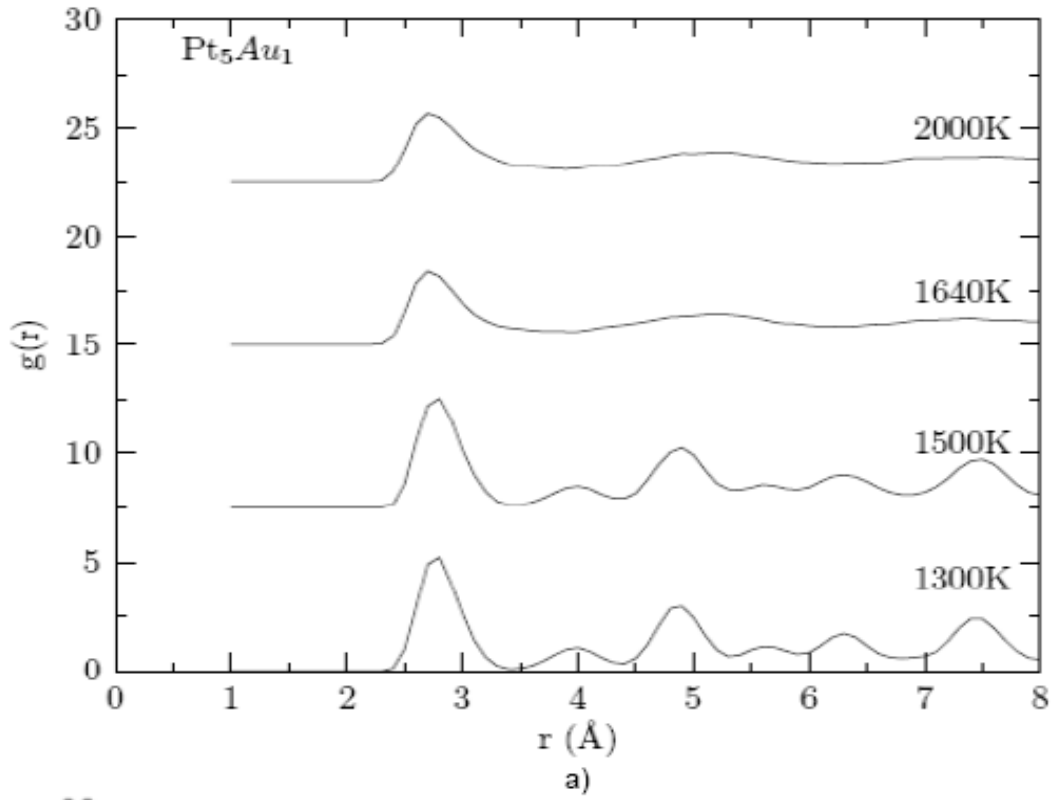
Şekillerden anlaşıldığı üzere, kor bölgesindeki katmanlardan itibaren Au'nun konsantrasyonu arttıkça, sistem daha erken erirken, Pt atomlarının sayısı arttıkça da nanoparçacık daha geç erimektedir. Farklı boyuttaki Au-Pt ve Pt-Au nanoparçacıklarından elde edilen erime sıcaklıkları sırasıyla Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de toplanmış ve bulk sisteme göre karşılaştırılmıştır. Kor bölgesinde kabuk bölgesine doğru Au veya Pd atomlarının sayısı arttıkça, ilk iki katmanda erime noktasında değişim görülmezken, daha sonraki katmanlarda Au arttıkça erime sıcaklığı düşmektedir. Pt atomlarının sayısının artması, dördüncü bölgede hissedilmekte olup beşinci bölgede erime sıcaklığını bir hayli artırmıştır. Saf Pt nanoparçacığının erime sıcaklığı yüksek olduğu için, Au-Pt veya Pt-Au nanoyapıların erime sıcaklıkları Pd bazlı kor-kabuk nanoparçacık sistemlerine (bakınız Tablo 4.1 ve Tablo 4.2) göre daha yüksektir.

Tablo 4.7 : 5 nm ve 10 nm boyutundaki Pt-Au nanoparçacıkların erime sıcaklığı T_m (K) sonuçlarının deneysel verilerle [84] karşılaştırılması. Parantez içerisindeki rakamlar atom sayısını göstermektedir.

| Pt-Au 5 nm | T_m (K) Simülasyon | Pt-Au 10 nm | T_m (K) Simülasyon | T_m (K) Deney (Bulk) |
|---|-------------------------|--|-------------------------|------------------------------|
| Au (3589) | 1140 ± 10 | Au (28897) | 1180 ± 10 | 1336 |
| Pt ₁ (19)-Au ₅ (3570) | 1020 ± 10 | Pt ₂ (141)-Au ₁₀ (28756) | 1160 ± 10 | 1350 |
| Pt ₂ (141)-Au ₄ (3448) | 1020 ± 10 | Pt ₄ (1061)-Au ₈ (27836) | 1160 ± 10 | 1400 |
| Pt ₃ (459)-Au ₃ (3130) | 1020 ± 10 | Pt ₆ (3589)-Au ₆ (25308) | 1160 ± 10 | 1580 |
| Pt ₄ (1061)-Au ₂ (2528) | 1080 ± 10 | Pt ₈ (8589)-Au ₄ (20308) | 1320 ± 10 | 1720 |
| Pt ₅ (2123)-Au ₁ (1466) | 1640 ± 10 | Pt ₁₀ (16757)-Au ₂ (12140) | 1770 ± 10 | 1750 |
| Pt (3589) | 1840 ± 10 | Pt (28897) | 1970 ± 10 | 2042 |

4.2.2 Çift dağılım Fonksiyonu

Şekil 4.13'de 5 nm boyutta Pt₅-Au₁ ve Au₅-Pt₁ küresel nanoparçacıkların çift dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklara göre değişimini vermektedir. Görüldüğü üzere Pt₅-Au₁ parçacığı 1640 K'de erirken Au₅-Pt₁ yapısı da 1490 K'de sıvı faza geçmektedir. Grafiklerde sıcaklık arttıkça 1. atom koordinasyon uzaklığında bulunma olasılığı aza-



Şekil 4.13 : 5 nm boyutta a) Pt_5-Au_1 ve b) Au_5-Pt_1 kor-kabuk nanoparçacıkların çift dağılım fonksiyonun bazı sıcaklıklarda değişimi grafiği.

larken, diğ er koordinasyon konumunda sık ı paketlenmeler kaybolmaktadır. Au-Pt ve Pt-Au parçacıklar ın diğ er karış ım oranlarının da erime sıcaklıkları çiftler dağılım fonksiyonunun sıcaklığ a bağımlılığ ı ilişkisinden bulunmuş ve Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'deki bulguları teyitlemiştir.

4.2.3 Isı kapasitesi

Pt bazlı nanoparçacıklar ın ısı kapasitesi 100 K - 2000 K sıcaklık aralığ ında Denklem (3.2) kullanılarak elde edilmiş ve sıcaklığ a bağılı davranışları incelenmiştir. Daha önce elde edilen erime sıcaklığ ında, beklendiğ i üzere, bu sistemlerin ısı kapasitesi pik yapmıştır. Au-Pt ve Pt-Au nanoparçacıklar ın katı (700 K), sıvı (1800 K) fazında iken ve tam erime noktası esnasında ısı kapasiteleri Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'da listelenmiştir. Pd bazlı nanoparçacıklarda olduğ u gibi, bu nanoparçacıklar da her bir sıvı fazında iken katı fazına göre büyük ısı kapasitesine sahiptirler.

Tablo 4.8 : 5 nm ve 10 nm boyutlarında Au-Pt nanoparçacıklar ının katı (700K) ve sıvı (1800K) fazlarında molar ısı kapasitesi C_V (kJ/mol.K) sonuçları.

| Au-Pt 5 nm | $C_V \times 10^{-02}$ (kJ/mol.K) | | | Au-Pt 10 nm | $C_V \times 10^{-02}$ (kJ/mol.K) | | |
|----------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|
| | Katı (700 K) | Erime noktası | Sıvı (1800 K) | | Katı (700 K) | Erime noktası | Sıvı (1800 K) |
| Au | 3,456 | 11,344 | 4,567 | Au | 3,256 | 9,325 | 4,367 |
| Au ₁ -Pt ₅ | 3,312 | 10,743 | 4,936 | Au ₂ -Pt ₁₀ | 3,299 | 10,012 | 4,129 |
| Au ₂ -Pt ₄ | 4,285 | 10,039 | 5,455 | Au ₄ -Pt ₈ | 2,523 | 9,213 | 4,868 |
| Au ₃ -Pt ₃ | 5,231 | 9,533 | 5,767 | Au ₆ -Pt ₆ | 4,213 | 10,101 | 4,982 |
| Au ₄ -Pt ₂ | 4,725 | 9,260 | 5,577 | Au ₈ -Pt ₄ | 3,753 | 10,982 | 5,016 |
| Au ₅ -Pt ₁ | 2,919 | 10,303 | 4,757 | Au ₁₀ -Pt ₂ | 4,214 | 11,846 | 5,102 |
| Pt | 2,454 | 9,143 | 4,356 | Pt | 3,234 | 10,134 | 6,321 |

Tablolardan anlaşılacağı üzere, nanoparçacığı Au ile kaplayınca sistemin ısı sığası daha da düşmektedir. Çünkü bulk sistemdeki Au'nun yüzey enerjisi (1,506 j/m² [84]) Pt'ninkine göre (2,489 j/m² [84]) daha düşük olduğu için Au ile kaplanan nanoparçacıkları daha düşük enerji ile eritilebilir.

Tablo 4.9 : 5 nm ve 10 nm boyutlarında Au-Pt nanoparçacıklarının katı (700K) ve sıvı (1800K) fazlarında molar ısı kapasitesi C_V (kJ/mol.K) sonuçları.

| Pt-Au 5 nm | $C_V \times 10^{-02}$ (kJ/mol.K) | | | Pt-Au 10 nm | $C_V \times 10^{-02}$ (kJ/mol.K) | | |
|----------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|
| | Katı (700 K) | Erime noktası | Sıvı (1800 K) | | Katı (700 K) | Erime noktası | Sıvı (1800 K) |
| Au | 3,456 | 11,344 | 4,567 | Au | 3,256 | 9,325 | 4,367 |
| Pt ₁ -Au ₅ | 2,747 | 10,392 | 4,377 | Pt ₂ -Au ₁₀ | 4,267 | 10,453 | 8,647 |
| Pt ₂ -Au ₄ | 3,264 | 10,762 | 4,626 | Pt ₄ -Au ₈ | 3,273 | 10,253 | 7,643 |
| Pt ₃ -Au ₃ | 3,212 | 10,005 | 4,645 | Pt ₆ -Au ₆ | 5,271 | 10,053 | 6,662 |
| Pt ₄ -Au ₂ | 2,712 | 6,475 | 3,223 | Pt ₈ -Au ₄ | 2,345 | 10,001 | 5,541 |
| Pt ₅ -Au ₁ | 2,712 | 7,706 | 3,387 | Pt ₁₀ -Au ₂ | 2,345 | 10,423 | 7,349 |
| Pt | 2,454 | 9,143 | 4,356 | Pt | 3,234 | 10,134 | 6,321 |

4.2.4 Difüzyon sabiti

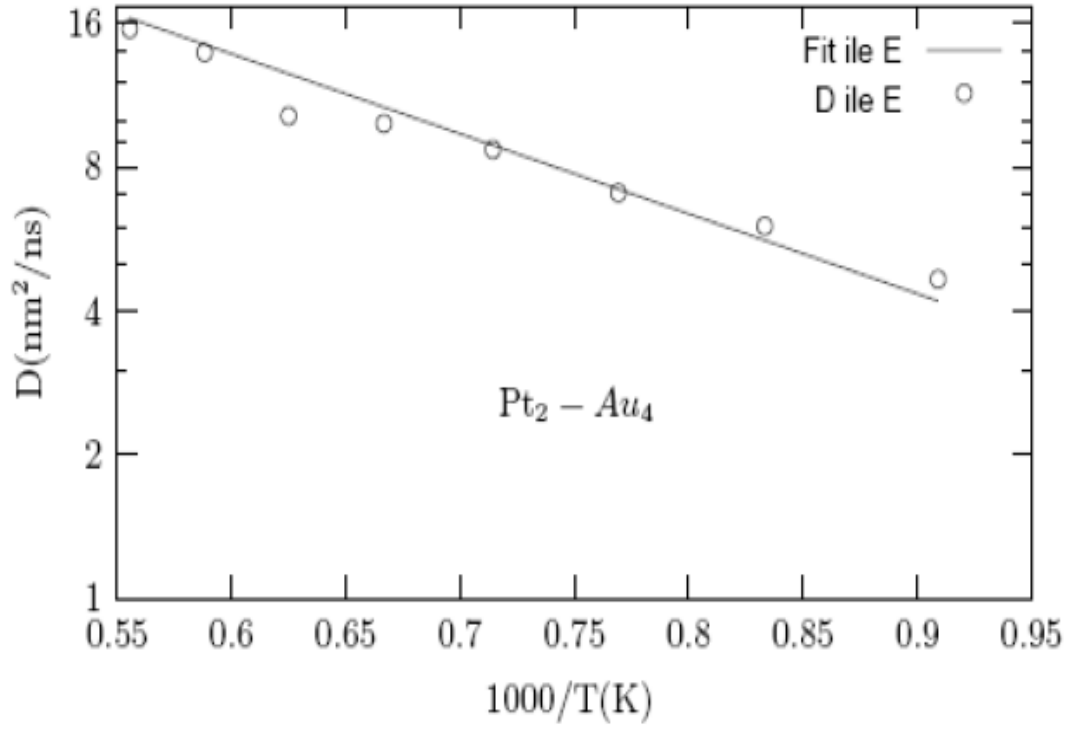
5 nm büyüklüğündeki Au-Pt ve Pt-Au nanoparçacıklarının difüzyon sabitleri, ortalama kare yerdeğiştirme uzun zaman limitinde eğimi elde edilerek bulunmuştur. Bulunan difüzyon sabitleri Arrhenius tipi sıcaklık bağımlılığı göstermektedir. Bu bağımlılık Au₂-Pt₄ ve Pt₄-Au₂ nanoparçacıkları için Şekil 4.14’de görülmektedir. Bu sistemler için (D_0) difüzyon katsayısı ve (E_a) aktivasyon enerji parametreleri Tablo 4.10’da listelenmiştir. Pt₂-Au₄ nanoparçacığının difüzyon sabitleri Au₂-Pt₄ sisteminin difüzyon sabitlerine göre daha büyüktür. Arrhenius denkleminde uyarlanmış difüzyon sabitleri 1900 K sıcaklık için aynı tabloda sergilenmiştir. Tablo 4.5’de verilen Au-Pd nanoparçacıkların difüzyonu, Tablo 4.10’da verilen Au-Pt nanoparçacıklarına göre daha yüksektir. Bunun nedeni, Au-Pd nanoparçacıkları Au-Pt parçacıklarına göre daha erken erimektedir. Tablo 4.10’da görüldüğü üzere kabukta Pt veya Au olması difüzyon sabitini doğrudan etkilediği görülmektedir. Pt-Au nanoparçacıkların difüzyon sabitlerine 1900 K’de bakıldığında kabuktaki Au daha erken eridiği için Pt-Au’nun Au-Pt’ye göre sıvı faza geçtiğini difüzyon sabitleri göstermektedir.

Tablo 4.10 : 5 nm ve 10 nm boyutlarında Au-Pt ve Pt-Au nanoparçacıkların D_0 [nm^2/ns] difüzyon katsayısı, E_a [eV] aktivasyon enerjisi ve 1900 K sıcaklığında D [nm^2/ns] difüzyon sabiti değerleri.

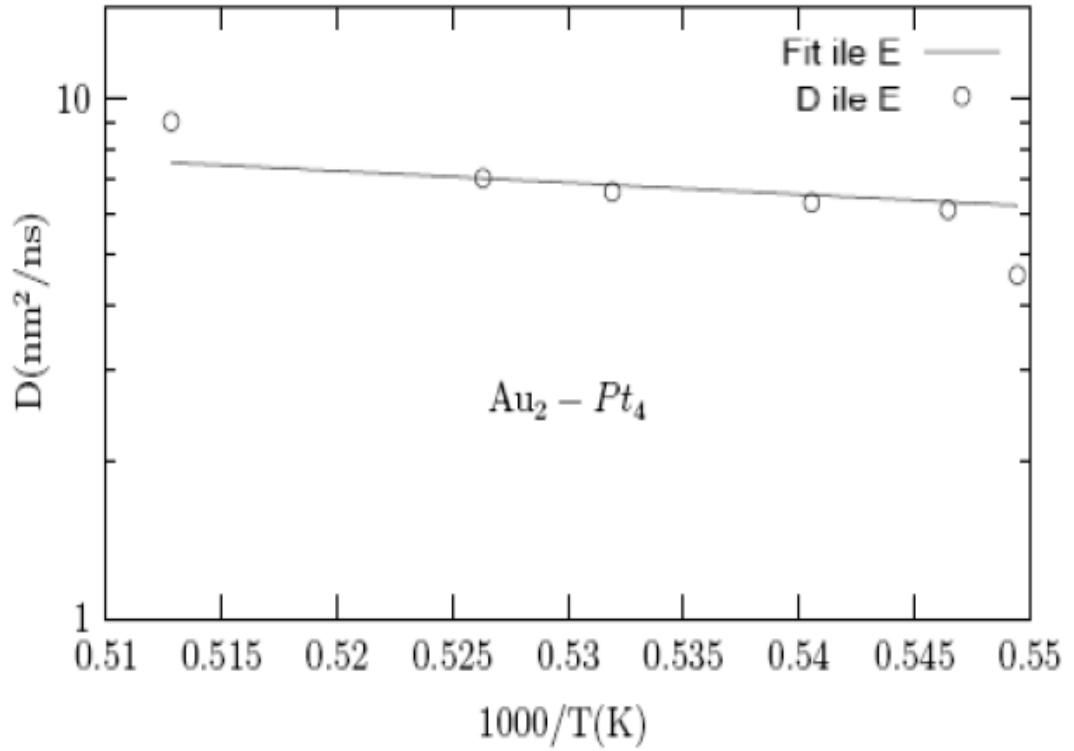
| | Au-Pt | D_0 | E_a | D | Pt-Au | D_0 | E_a | D |
|-----------------------------------|----------------------------------|---------|---------|--------|-----------------------------------|---------|---------|--------|
| 5 nm | Pt | 160,641 | 0,432 | 8,240 | Au | 160,005 | 0,450 | 10,428 |
| | Au ₁ -Pt ₅ | 23928,6 | 0,171 | 7,234 | Pt ₁ -Au ₅ | 88,256 | 0,260 | 12,459 |
| | Au ₂ -Pt ₄ | 15406,6 | 0,103 | 7,109 | Pt ₂ -Au ₄ | 89,486 | 0,272 | 11,579 |
| | Au ₃ -Pt ₃ | 576,590 | 0,660 | 7,063 | Pt ₃ -Au ₃ | 262,313 | 0,468 | 12,132 |
| | Au ₄ -Pt ₂ | 161,005 | 0,440 | 6,984 | Pt ₄ -Au ₂ | 65,164 | 0,226 | 11,894 |
| | Au ₅ -Pt ₁ | 311,003 | 0,554 | 9,765 | Pt ₅ -Au ₁ | 247,506 | 0,102 | 10,925 |
| | Au | 160,005 | 0,450 | 10,428 | Pt | 160,641 | 0,432 | 8,240 |
| | 10 nm | Pt | 160,641 | 0,434 | 10,428 | Au | 160,545 | 0,401 |
| Au ₂ -Pt ₁₀ | | 248,983 | 0,457 | 8,020 | Pt ₂ -Au ₁₀ | 200,450 | 0,371 | 12,681 |
| Au ₄ -Pt ₈ | | 98,856 | 0,299 | 10,444 | Pt ₄ -Au ₈ | 122,716 | 0,310 | 11,848 |
| Au ₆ -Pt ₆ | | 105,765 | 0,315 | 9,907 | Pt ₆ -Au ₆ | 238,369 | 0,405 | 11,350 |
| Au ₈ -Pt ₄ | | 387,859 | 0,459 | 12,308 | Pt ₈ -Au ₄ | 306,713 | 0,443 | 10,912 |
| Au ₁₀ -Pt ₂ | | 338,438 | 0,439 | 12,482 | Pt ₁₀ -Au ₂ | 81,064 | 0,301 | 8,435 |
| Au | | 160,545 | 0,401 | 12,681 | Pt | 160,641 | 0,434 | 10,428 |

4.2.5 Lindeman kriteri

Bölüm 4.1.5’de Au-Pd ve Pd-Au nanoparçacıkların Lindeman kriterleri detaylı bir şekilde irdelendi. Bu alt bölümde, Pt bazlı kor-kabuk nanoparçacıkların Lindeman kriteri davranışı katman şeklinde incelenecektir. Şekil 4.15’de Au metalinin farklı karışım oranlarında Pt metali ile kaplanmasından oluşan nanoparçacıkların farklı sıcaklıklarda Lindeman kriteri davranışı sergilenmektedir. Kordaki Au atomlarının Pd atomları yerine Pt ile kaplanması sistemin daha geç erimesine sebep olmaktadır. Katmanlardaki erime mekanizmasını irdeleyebilmek için Au₁-Pt₅ karışım oranının Lindeman kriterinin sıcaklığa bağlı grafiği Şekil 4.16’da, diğer karışım oranlarının davranışları EKLER A3’te verilmiştir. Kor bölgesindeki Au miktarı beş katına kadar arttırıldığında son katmanın erime noktasının değişmesine çok fazla etki etmezken, son iki veya bir katman Pt ile kaplanınca bu son katmanın erime noktası düşmektedir. Kabuk bölgesinde Pt atomlarının sayısı azaldıkça, iç katmanların erime noktası, dış katmanın erime sıcaklığına yaklaşmaktadır. Diğer bir değişle, Au-Pt nanoparçacık sisteminde Au metali tek katmanlı Pt ile kaplanınca sistemdeki bütün katmanlarda hemen hemen aynı erime noktasıdır. Kor bölgesine Pt atomlarını yerleştirdi-

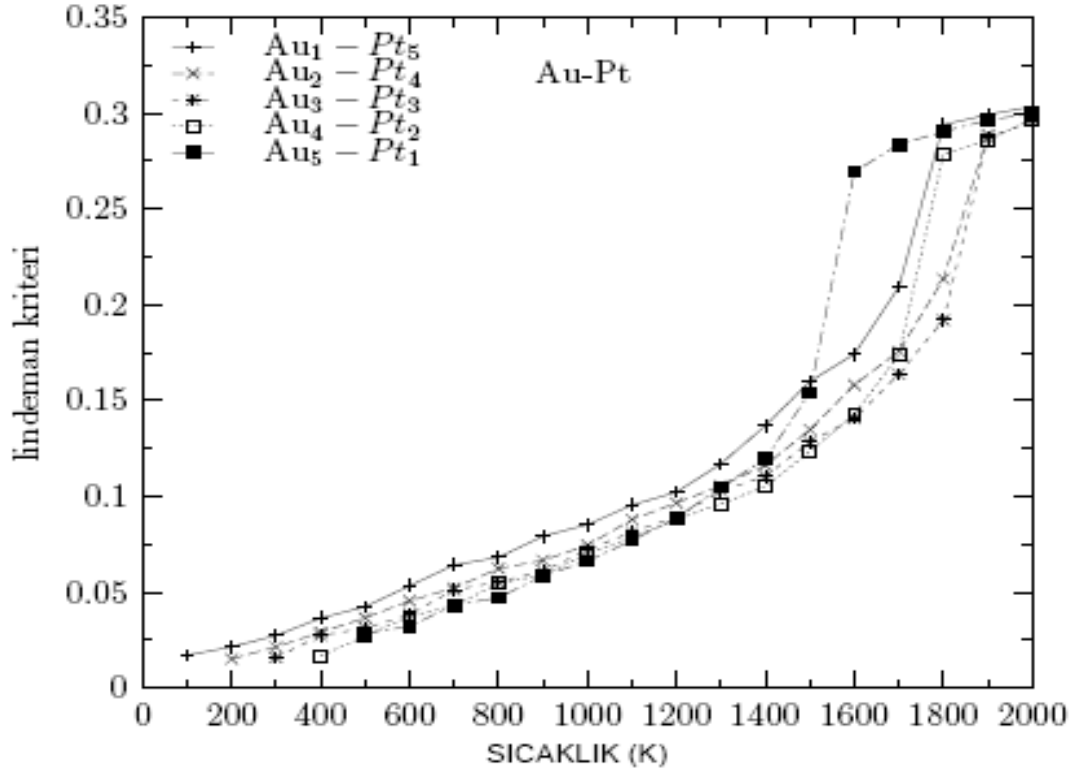


a)

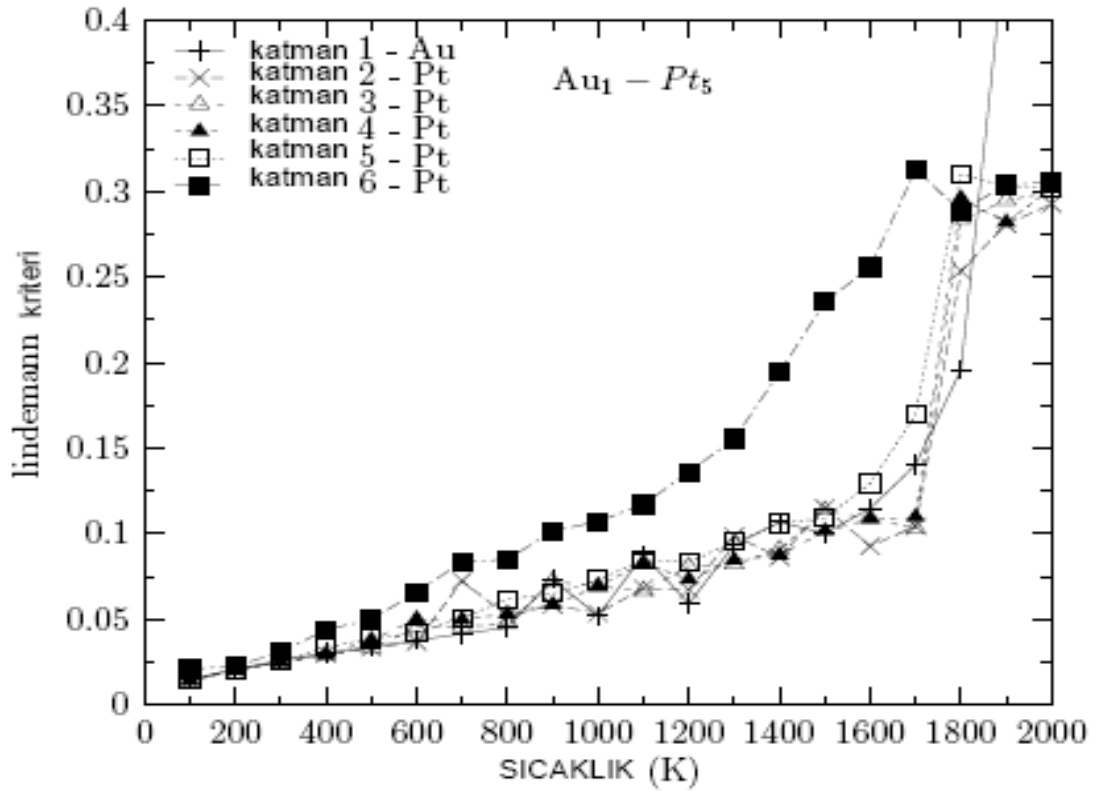


b)

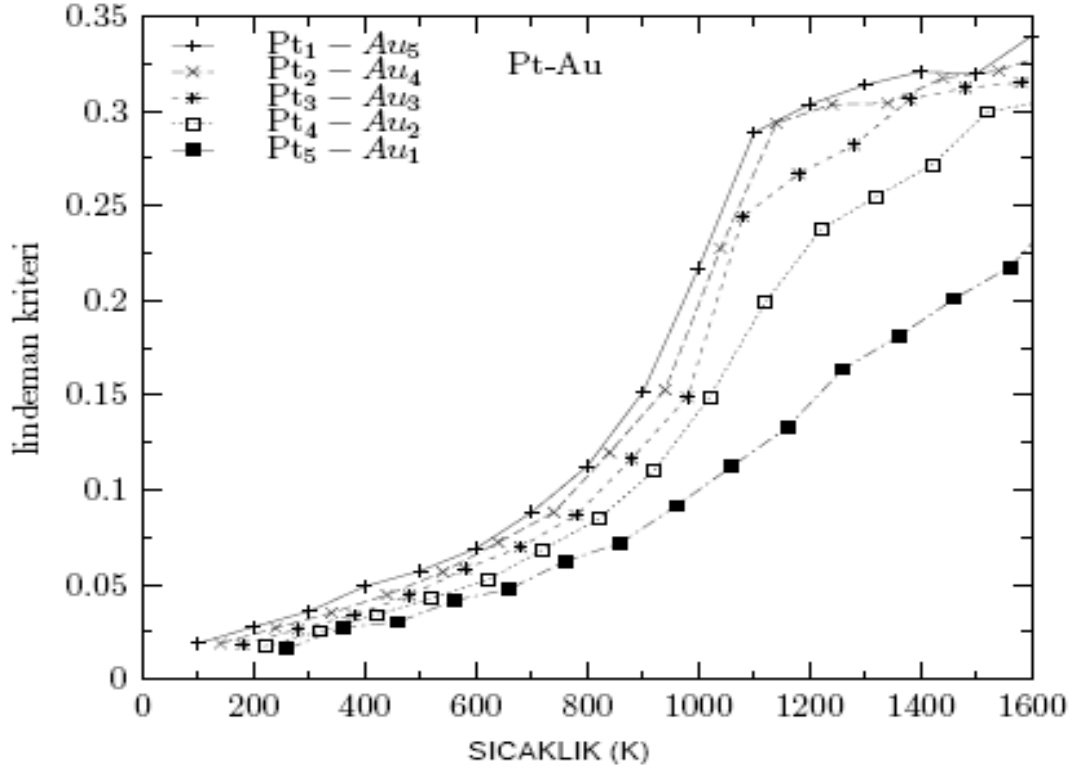
Şekil 4.14 : 5 nm boyutta a) $\text{Pt}_2 - \text{Au}_4$ ve b) $\text{Au}_2 - \text{Pt}_4$ kor-kabuk nano parçacıkların D (nm^2/ns) difüzyonunun T (K) sıcaklığına göre değişimi grafiği.



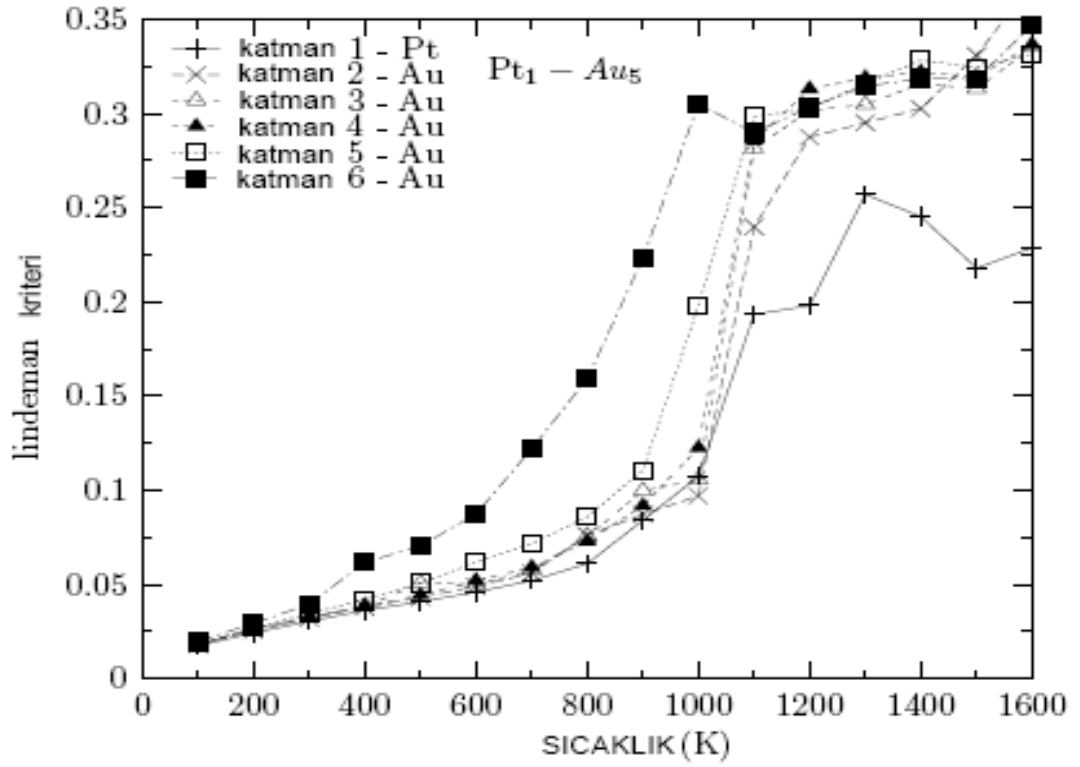
Şekil 4.15 : 5 nm boyundaki Au-Pt kor-kabuk nanoparçacıkların Lindeman kriterinin sıcaklığa göre değişimi grafiği.



Şekil 4.16 : 5 nm boyutundaki Au₁-Pt₅ kor-kabuk nanoparçacığının her katmandaki Lindeman kriterinin sıcaklığa göre değişimi grafiği.



Şekil 4.17 : 5 nm boyundaki Pt-Au kor-kabuk nanoparçacıkların Lindeman kriterinin sıcaklığa göre değişimi grafiği.



Şekil 4.18 : 5 nm boyutundaki Pt₁-Au₅ kor-kabuk nanoparçacığının her katmandaki Lindeman kriterinin sıcaklığa göre değişimi grafiği.

ğimizde Şekil 4.17’de görüldüğü üzere kordaki Pt atomlarının sayısının arttırılması, erime noktasını geciktirmekle birlikte erime noktası civarında Lindeman kriteri geniş sıcaklık aralığında artış göstermektedir. Diğer taraftan, korda Au atomları yer aldığıında, erime noktası civarında Lindeman kriteri hızlı bir şekilde pik değerine ulaşmıştır. Pt-Au nanoparçacığın katmanları incelendiğinde (Şekil 4.18 ve EKLER A4), son bir veya iki katman Au ile donatılınca, bu katmanların diğer içteki katmanlara göre daha erken eridiği belirgindir. İçteki Pt katmanları, Pt₅-Au₁ hariç hemen hemen aynı zamanda erimektedir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, teorik olarak tasarlanan küresel kor-kabuk nanoparçacıkları farklı büyüklük, konsantrasyon ve sıcaklıklarda MD simülasyon yöntemi ile statik, dinamik ve termodinamik özellikleri detaylı bir şekilde incelendi. Küresel kor-kabuk nanoparçacıkları olarak 5 ve 10 nm boyutlarında Au-Pd, Pd-Au, Au-Pt ve Pt-Au sistemleri model olarak ele alınmıştır. Ayrıca, karşılaştırma yapmak için bu alaşımları oluşturan saf küresel Au, Pd ve Pt nanoparçacıkları da simüle edildi. Atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için çok cisimli, kuantum etkileşmeli Sutton-Chen potansiyeli kullanılmıştır. Bu çalışmada elde edilen ana sonuçlar aşağıda belirtilmiştir;

- Nanoparçacığın boyutu küçüldükçe, yani yüzey alanının sistemin hacmine oranı büyüdükçe, erime noktasının değeri düşmekte olup, bulk sistemlerinin erime noktasından uzaklaşmaktadır.
- Kor ve kabuk bölgelerine yerleştirilen atomların cinsi erime noktasının tayininde önemli bir faktördür. Dış kabukta erime noktası düşük olan bir malzemenin seçilmesi nanoparçacığın erime noktasını düşürmektedir.
- Nanoparçacıkların erime mekanizmasında konsantrasyon önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle Pd ve ya Pt bazlı nanoparçacığın dış katmanının tek katman olarak Au ile kaplanması, nanoparçacık yüzey ayrışmasına sebep olmaktadır.
- Lindeman kriteri ile açık bir şekilde ifade edildiği gibi, nanoparçacıklarda erime mekanizmasının dış kabuktan başladığı görülmektedir. Özel olarak dış katmanda erime noktası yüksek olan Pt ile kaplanan Au-Pt nanoparçacığında, dış kabuk erirken kor bölgesindeki Au'nun da eridiği gözlenmektedir.
- Bu çalışmada tasarlanan kor-kabuk küresel nanoparçacıkları için Einstein bağıntısı denkleminde elde edilen difüzyon sabitleri, sıcaklığa bağlı olarak difüzyonun davranışını temsil eden Arrhenius denklemine uymaktadır. Elde

edilen Arrhenius parametreleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda nanoparçacıkların difüzyon sabitleri elde edilebilir.

- Toplam enerji, ısı kapasitesi ve Lindeman kriterinin sıcaklığa bağımlılığında erime sıcaklığı civarında keskin sıçramalar gözlenmektedir. Çift dağılım fonksiyonunda ise ilk tepe yüksekliği düşmekte olup, ikinci ve daha sonraki pikler düzleşmektedir. Toplam enerji , ısı kapasitesi, difüzyon sabiti , çift dağılım fonksiyonu ve Lindeman kriteri ile bulunan erime sıcaklıkları yaklaşık aynı değerlerde elde edilmiştir.
- Isı kapasitesinin değişimi, kor-kabuk nanoparçacık sisteminde malzeme çeşidine bağlıdır. Örneğin, kor bölgesinde Pd, kabukta Au kullanıldığında ısı kapasitesi Au-Pd'nin ısı kapasitesine göre yüksek çıkmaktadır. Öte yandan Pd yerine Pt atomunun seçilmesi ısı kapasitesinin azalmasına sebep olmaktadır.
- Bu çalışmada kullanılan MD yöntemi onbinler mertebesinde atom içeren nano malzemelerin mikroskobik özelliklerinden makroskopik özelliklerinin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca, statik özelliklerin yanında dinamik özelliklerde sıcaklığa bağlı olarak elde edilebilmektedir.
- Au-Pd, Pd-Au, Au-Pt ve Pt-Au küresel nano kor-kabuk yapıların erime mekanizmasının detayları bu çalışmada ilk defa verilmiştir. Elde edilen bulgular deneysel çalışmalara yön vereceği beklenmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] **G. L. Hornyak, J. Dutta, H. F. Tibbals, A. K. Rao**, 2008, Introduction to Nanoscience, CRC Press Taylor & Francis Group, Pp: 342, Newyork.
- [2] **N. Sounderya, Y. Zhang**, 2008, Upconversion Nanoparticles for Imaging Cells, Recent Patents on Biomedical Engineering 1, 34-42.
- [3] **S. U. Son, Y. Jang, J. Park, H. B. Na, H. M. Park, H. J. Yun, J. Lee, T. Hyeon**, 2004, Designed synthesis of atom-economical Pd/Ni bimetallic nanoparticle-based catalysts for sonogashira coupling reactions, J. Am. Chem. Soc. 126, 5026.
- [4] **R. Baer, D. Neuhauser, S. Weiss**, 2004, Enhanced absorption induced by a metallic nanoshell, Nano Lett. 4, 85.
- [5] **J. Xiang, W. Lu, Y. J. Hu, Y. Wu, H. Yan, C. M. Lieber**, 2006, Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors, Nature 441, 489.
- [6] **L. M. Manocha**, 2006, Composites with Nanomaterials, edited by E. Geckeler ER. Kurt, American Scientific Publishers, California.
- [7] **B. S. E. Mihai, N. Chunming, C. S. Erik**, 2007, US20070122101A1.
- [8] **A. Kumar, V. L. Pushparaj, S. Murugeson, A. L. Et**, 2006, Synthesis of silica-gold nanocomposites and their porous nanoparticles by an in-situ approach, Langmuir 22, 8631-8634.
- [9] **P. Botella, A. Corma, M. T. Navarro**, 2007, Single gold nanoparticles encapsulated in monodispersed regular spheres of mesostructured silica produced by pseudomorphic transformation, Chemistry of Materials 19, 1979-1983.
- [10] **S. J. Hwang and J. H. Lee**, 2005, Mechanochemical synthesis of Cu-Al₂O₃ nanocomposites, Mater. Sci. Eng. A 405, 140-146.
- [11] **S. Banerje, S. Roy, J. W. Chen, D. Chakravorty**, 2000, Magnetic properties of oxide-coated iron nanoparticles synthesized by electrodeposition, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 219, 45-52.
- [12] **G. H. Du, Z. L. Liu, X. Xia, Q. Chu, S. M Zhang**, 2006, Characterization and application of Fe₃O₄/SiO₂ nanocomposites, J. Sol-Gel Sci. Tech. 39, 285-291.
- [13] **K. C. Barick, D. Bahadur**, 2006, Assembly of Fe₃O₄ nanoparfcles on SiO₂ monodisperse spheres, Bull. Materia Sci. 29, 595-598.

- [14] **W. Fu, H. B. Yang, Q. J. Yu, J. Xua, X. Yang, G. Zou**, 2007, Preparation and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ nanocomposites with core-shell structure, Materials Lett. **61**, 2187-2190.
- [15] **W. Wu, Q. G. He, H. Chen, J. Tang, L. Nie**, 2007, Sonochemical synthesis, structure and magnetic properties of air-stable Fe₃O₄/Au nanoparticles, Nanotechnology **18**, 145609.
- [16] **B. N. Pal, D. Chakravorty**, 2005, Electrical properties of composites with tin-tin oxide core-shell nanostructure and their sensing behaviour, J. Phys D: Appl Phys. **38**, 4537-3542.
- [17] **X. Wang, J. E. Hall, G. G. A. Bohm, C. J. Lin**, 2006, US20060083926 A1.
- [18] **S. Wang, N. Kristian, S. Jiang, X. Wang**, 2009, Controlled synthesis of dendritic Au@Pt core-shell nanomaterials for use as an effective fuel cell electrocatalyst, Nanotechnology **20**, 025605.
- [19] **Y. L. Fang, J. T. Miller, N. Guo, K. N. Heck, P. J. J. Alvarez, M. S. Wong**, 2011, Structural analysis of palladium-decorated gold nanoparticles as colloidal bimetallic catalysts, Catalysis Today **160**, 96-102.
- [20] **K. Hartl, K. J. J. Mayrhofer, M. Lopez, D. Goia, M. Arenz**, 2010, AuPt core-shell nanocatalysts with bulk Pt activity, Electrochemistry Communications, **12**, 1487-1489.
- [21] **D. Xiong, Z. Li, Y. L. An, R. Ma, L. Shi**, 2010, Novel Au-Pd bimetallic core-shell nanocomplex and its catalytic activity modulation, Journal of Colloid and Interface Science **350**, 260-267.
- [22] **M. O. Nutt, J. B. Hughes, M. S. Wong**, 2005, Designing Pd-on-Au bimetallic nanoparticle catalysts for trichloroethene hydrodechlorination, Environ. Sci. Technol. **39**, 1346.
- [23] **B. Schreder, T. Schmidt, V. Ptatschek, L. Spanhel, A. Matery, W. Kiefer**, 2000, Raman characterization of CdTe/CdS-"core-shell"-clusters in colloids and films, J. Crys Growth **214**, 782-786.
- [24] **S. Jeong, M. Achermann, J. Nanda, S. Lvanov, V. L. Klimov, J. A. Hollingsworth**, 2005, Effect of the thiol-thiolate equilibrium on the photophysical properties of aqueous CdSe/ZnS nanocrystal quantum dots, J. Am. Chem. Soc. **127**, 10126-10127.
- [25] **Z. P. Zhang, Wang, F. E. Chen, G. Shi**, 2006, Preparation of polythiophene coated gold nanoparticles, Materia Lett. **60**, 1039-1042.
- [26] **P. A. Marques, T. Trindade, C. P. Neto**, 2006, Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method, Comp. Sci. Technol. **66**, 1038-1044.
- [27] **X. L. Xie, R. K. Y. Li, Q. X. Liu, Y. W. Mai**, 2004, Structure-property relationships of in-situ PMMA modified nano-sized antimony trioxide filled poly(vinyl chloride) nanocomposites, Polymer **45**, 2793-2802.
- [28] **S. Sao-Joao, S. Giorgio, J. M. Penisson, C. Chapon, S. Bourgeois, C. Henry**, 2005, Structure and deformations of Pd-Ni core-shell nanoparticles, J. Phys. Chem. B **109**, 342.

- [29] **T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi, R. P. Andres**, 1990, Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters, Phys. Rev. B **42**, 8548.
- [30] **F. Ercolessi, W. Andreoni, E. Tosotti**, 1991, Melting of Small Gold Particles-Mechanism and Size Effects, Phys. Rev. Lett. **66**, 911.
- [31] **S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L. H. Allen**, 1996, Size-dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements, Phys. Rev. Lett. **99**, 77.
- [32] **C. E. Bottani, A. L. Bassi, B. K. Tanner, A. Stella, P. Tognini, P. Cheyssac, R. Kofman**, 1999, Melting in metallic Sn nanoparticles studied by surface Brillouin scattering and synchrotron-x-ray diffraction, Phys. Rev. B **59**, R15601.
- [33] **F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando**, 2002, Growth simulations of silver shells on copper and palladium nanoclusters, Phys. Rev. B **66**, 155420.
- [34] **F. Delogu**, 2007, Molecular dynamics study of thermal behavior of Al core/Ni₃Al shell nanometer-sized particles, Phys. Rev. B **76**, 235421.
- [35] **E. E. Zhurkin, T. V. Hoof, M. Hou**, 2007, Nanoscale alloys and core-shell materials: Model predictions of the nanostructure and mechanical properties, Phys. Rev. B **75**, 224102.
- [36] **Z. Kuntova, G. Rossi, R. Ferrando**, 2008, Melting of core-shell Ag-Ni and Ag-Co nanoclusters studied via molecular dynamics simulations, Phys. Rev. B **77**, 205431.
- [37] **Z. Yang, X. N. Yang, Z. J. Xu**, 2008, Molecular dynamics simulation of the melting behavior of Pt-Au nanoparticles with core-shell structure, J. Phys. Chem. C **112**, 4937.
- [38] **Y. Chen, F. Yang, Y. Dai, W. Wang, S. Chen**, 2008, Ni@Pt core-shell nanoparticles: Synthesis, structural and electrochemical properties, Phys. Chem. C **112**, 1645.
- [39] **D. La Hoz, J. M. M., R. C. Tovar, P. B. Balbuena**, 2009, Size effect on the stability of Cu-Ag nanoalloys, Molecular Simulation **35**, 10-11, 785-794.
- [40] **Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima, Y. Maeda**, 2000, Characterization and catalytic activity of core-shell structured gold/palladium bimetallic nanoparticles synthesized by the sonochemical method, J. Phys. Chem. **104**, 6028.
- [41] **P. Wynblatt**, 1999, Modelling and simulation of surface segregation in alloys - Preface, Comput. Mater. Sci. **15**, 119.
- [42] **H. R. Desai, P. D. Hawkins, D. T. Gleiser, M. Kelley**, 1981, Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, Berkley. ; www. Nanotech.net .
- [43] **J. M. Haile**, 1992, *Molecular Dynamics Simulation*, Wiley & Sons Publication, Canada.
- [44] **M. P. Allen and D. J. Tildesley**, 1987, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, New York.

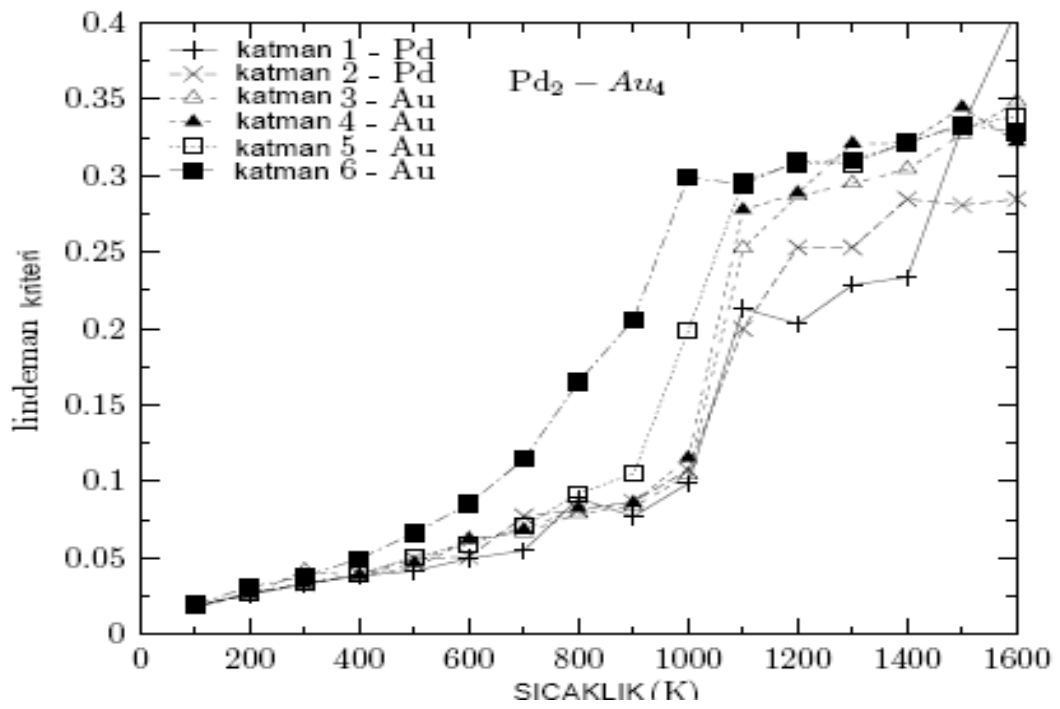
- [45] **D. Frenkel and B. Smit**, 1996, *Understanding Molecular Simulation from Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego.
- [46] **İ. Kara**, 1997, *Moleküler Dinamik Simülasyon Metodu ile Lin, Li-Lin, O-Lin ve H-Lin etkileşmelerinin incelenmesi*, Doktora Tezi.
- [47] **V. G. Mavrantzas**, 2006, Molecular Simulations, Chemical Engineering and Chemical Process Technology, Vol. 1.
- [48] **Ş. Çakmaktepe**, 2001, *Moleküler Dinamik Simülasyon Metodu ile Ni_n klastırlarının yapısal özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Isparta.
- [49] **T. Dumitrica, D. James Richard**, 2007, Objective Molecular Dynamics, Journal of the Mechanics and Physics of Solids 55, 2206-2236.
- [50] **A. Çoruh**, 2003, *Molecular-Dynamics Investigation of the Dynamic Properties of Pd and Al Metals, and Their alloys*, Doktora Tezi.
- [51] **J. P. Hansen, and I. R. McDonald**, (1986), *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London.
- [52] **S. Nose**, 1984, J. Chem Physics 81, 511.
- [53] **W. G. Hoover**, 1985, Phys. Rev. A 31, 1695.
- [54] **L. Jones**, (1924), On the Determination of Molecular Fields, Proc. R. Soc. Lond. A 106, (738): 463–477.
- [55] **Ş. Erkoç**, 1997, Phys Rep. 278, 79-105.
- [56] **M. Finnis**, 2004, Prog. in Mat. Science 49, 1-18.
- [57] **M. S. Daw and M. I. Baskes**, 1984, Phys. Rev. B 29, 6443-6453.
- [58] **Z. Yang, X. Yang, and Z. Xu and S. Liu**, 2009, Structural evolution of Pt-Au nanoalloys during heating process: Comparison of random and core-shell orderings, Supplementary Material (ESI) for PCCP.
- [59] **S. Alavi**, 1994, *Steacie Institute for Molecular Sciences, National Research Council of Canada*, Molecular Dynamics Simulations of the Melting of Aluminum Nanoparticles, Ottawa.
- [60] **M. W. Finnis**, (1984), A simple empirical N-body potential for transition metals, Phil. Mag. A 50, (1): 45.
- [61] **A. P. Sutton and J. Chen**, 1990, Long-range Finnis-Sinclair potentials, Philosophical Magazine Letters 61, pp. 139-146.
- [62] **T. Çağın, Y. Qi, H. Li, Y. Kimura, H. Ilkeda, W. L. Johnson and W. A. Goddard III**, 1999, MRS Symp. Ser. 554, 43.
- [63] **H. Rıfii-Tabar, A. P. Sutton**, 1991, Philos. Mag. Lett. 63, p. 217.
- [64] **H. H. Kart, M. Uludogan, T. Cagin, and M. Tomak**, 2005, Thermodynamical and mechanical properties of Pd-Ag alloys, Comput. Mat. Scie. 32, 107- 117.
- [65] **G. Dereli, T. Çağın, M. Uludoğan and M. Tomak**, 1999, Philos. Mag. Letters 75, 209.

- [66] **V. Molinero, T. Cagin, W.A. Goddard**, 2004, Translational diffusion in concentrated glucose-water mixtures close to the glass transition: a coarse grain molecular simulation study, J. Phys. Chem. A **108**, 3699-3712.
- [67] **Y. Qi, T. Cagin, W. L. Johnson, W. A. Goddard III**, 2001, Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime, J. Chem. Phys. **115**, 385.
- [68] **H. H. Kart, M. Uludogan, T. Cagin, and M. Tomak**, 2004, Comparison of structural and dynamical properties of liquid Pd, Ag and the binary alloys modelled by Sutton-Chen, Pd-Ag metal alloys, Nanoengineering Nanofibrous Materials, pp 485- 92.
- [69] **H. H. Kart, M. Tomak and T. Cagin**, 2005, Thermal and Mechanical Properties of Cu-Au intermetallik alloys, Model. Sim. Mater. Sci. Eng. **13**, 657-669.
- [70] **H. H. Kart, M. Uludogan, T. Cagin, M. Tomak**, 2004, Simulation of Crystallization and Glass Formation of Pd-Ag metal alloys, J. Noncryst. Sol. **342**, 6-11.
- [71] **H. H. Kart, M. Tomak, M. Uludogan, and T. Cagin**, 2004, Structural and dynamical properties of liquid Pd-Ag alloys, Int. J. Mod. Phys. B **18**, 2257.
- [72] **S. Özdemir Kart, M. Tomak, M. Uludogan, and T. Cagin**, 2006, Structural, thermodynamical and transport properties of undercooled binary Pd-Ni alloys, Material Science Engineering A, 435-436.
- [73] **S. Özdemir Kart, M. Uludogan, T. Cagin, and M. Tomak**, 2004, Solid and liquid properties of Pd-Ni alloys using the quantum Sutton-Chen Potential, Nanoengineering Nanofibrous Materials, pp 531-536.
- [74] **S. Özdemir Kart, M. Tomak and T. Çağın**, 2004, Phonon Dispersion and Elastic Constants of Pd-Ni Metal Alloys, Physica B **355**, 382-391.
- [75] **S. Özdemir Kart, M. Tomak, M. Uludogan, and T. Cagin**, 2004, Liquid properties of Pd-Ni alloys, J. Noncryst. Sol. **337**, 101-108.
- [76] **S. Özdemir Kart, M. Tomak, M. Uludogan, and T. Cagin**, 2004, Simulation of crystalization and glass formation of binary Pd-Ag metal alloys, Journal of Non-Crystalline Solids **342**, 6-11.
- [77] **S. Özdemir Kart, A. Erbay, H. Kılıç, T. Cagin and M. Tomak**, 2008, Molecular dynamics study of Cu-Pd ordered alloys, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 31, Issue 1.
- [78] **S. Özdemir KART**, 2004, Physical Properties of Pd, Ni Metals and Their Binary Alloys, Doktora Tezi, Ankara.
- [79] **A. Bagrets, R. Werner, F. Evers, G. Schneider, D. Schooss and P. Wölfle**, 2010, Lowering of surface melting temperature in atomic clusters with a nearly closed shell structure, Physical Rev. B **81**, 075435.
- [80] **M. Bishop**, 1984, The pair correlation function: A probe of molecular order, Americ. Journal Phys. **52**(12).

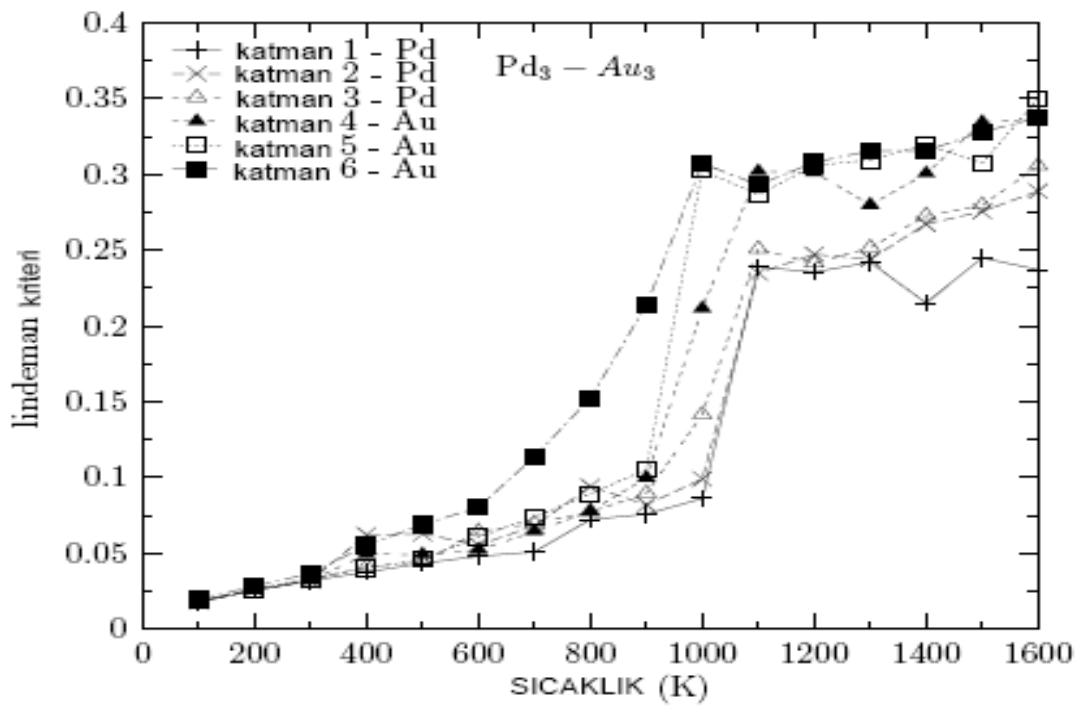
- [81] **E. Matteoli and G. Ali Mansoori**, 1995, A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures, The Journal of chemical physics 11, Vol. 103, 4672.
- [82] **E. G. Noya, C. Rey and L. J. Gallego**, 2002, Amorphization of Ni-Al alloys by fast quenching from the liquid state: a molecular dynamics study, Jour. of Non-crystalline Solids 298, 60-66.
- [83] **F. A. Lindemann**, 1910, The calculation of molecular vibration frequencies, Physik. Z. 11, 609–612.
- [84] **R. Hultgren, D. D. Desai and D. T. Hawkins**, 1973, Selected Values of the Thermodynamic properties of binary alloys, Metal Park OH:ASM.
- [85] **T. Liada and R. I. L. Guthrie**, 1998, *The Physical Properties of Liquid Metals*, Clarendon Press, Oxford.

EKLER

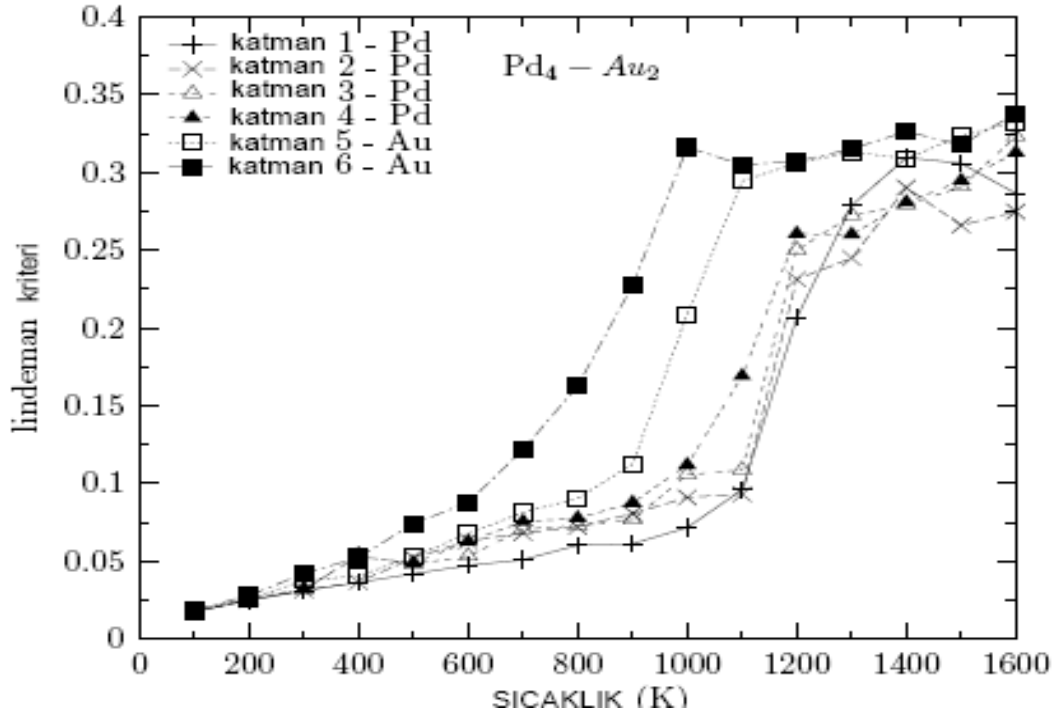
EK A.1 5 nm boyutundaki Pd-Au nanoyapıların Lindeman kriter grafikleri.



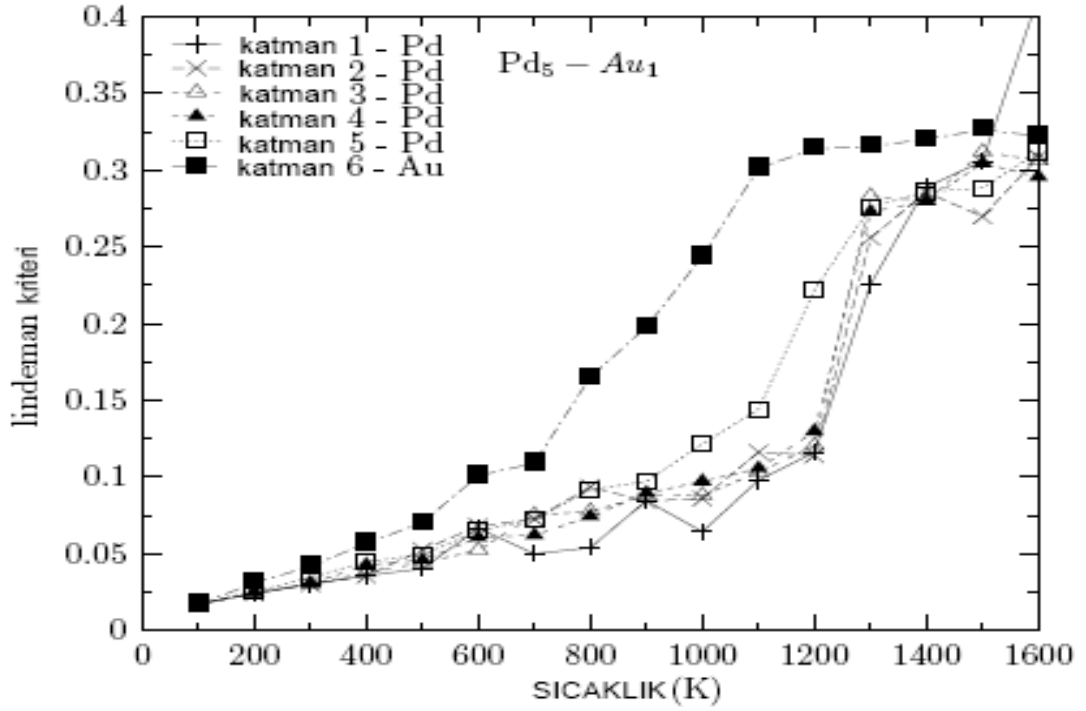
(a)



(b)



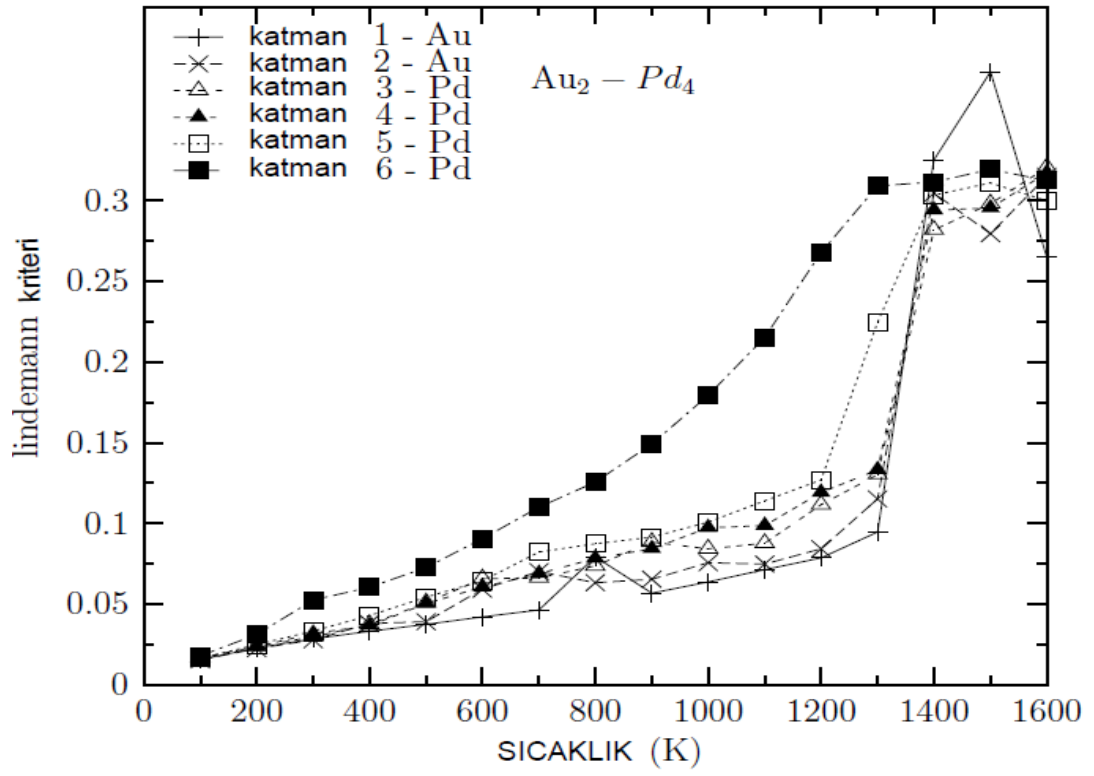
(c)



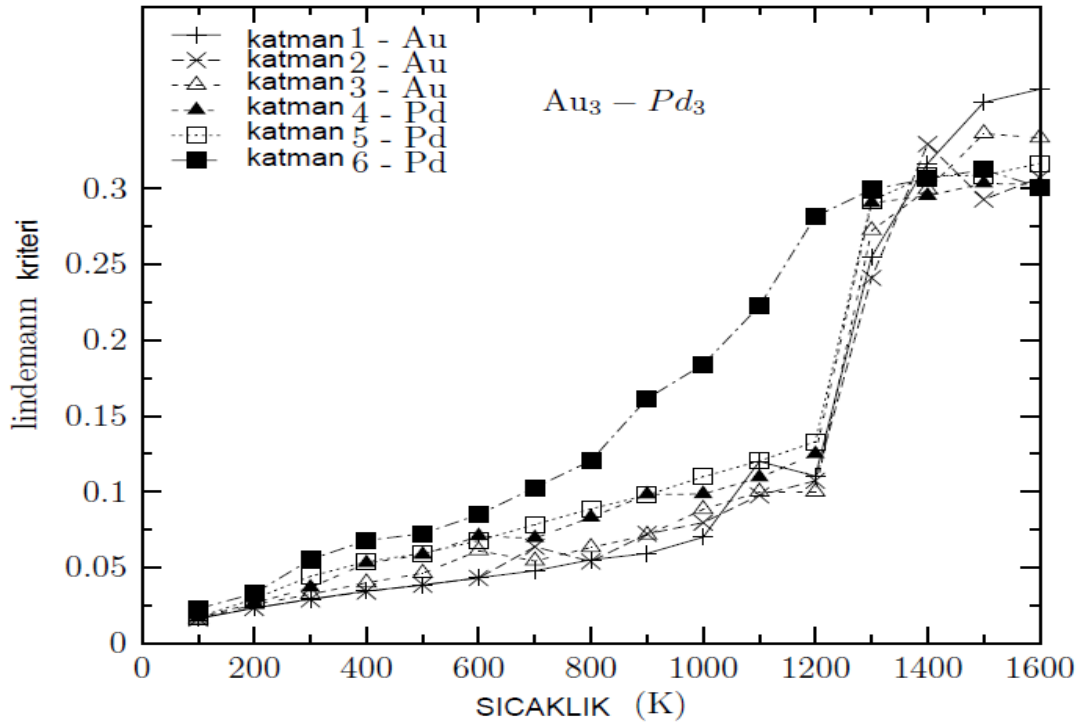
(d)

Şekil A.1 : 5nm boyutundaki Pd-Au kor-kabuk nanoparçacıkların farklı konsantrasyonlarda (a) $Pd_2 - Au_4$, (b) $Pd_3 - Au_3$, (c) $Pd_4 - Au_2$ ve (d) $Pd_5 - Au_1$ yapılarının her bir katmanının Lindeman kriterlerinin sıcaklığa göre değişimi grafiği.

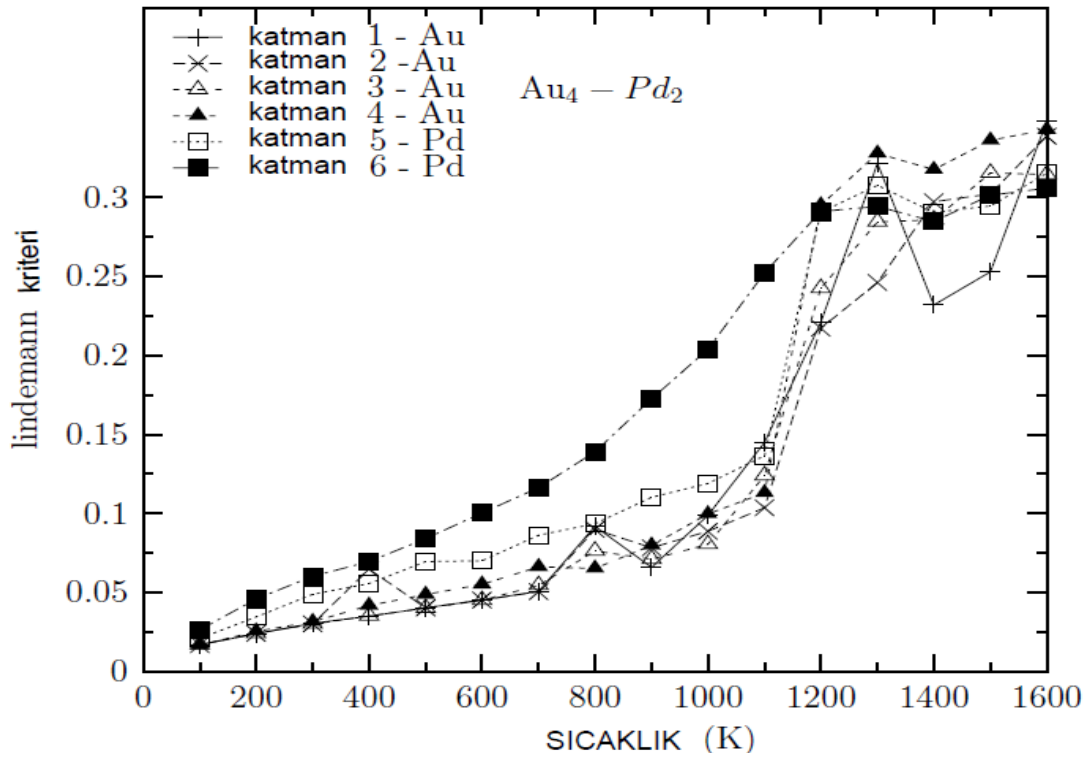
EK A.2 5 nm boyutundaki Au-Pd nanoyapıların Lindeman kriteri grafikleri.



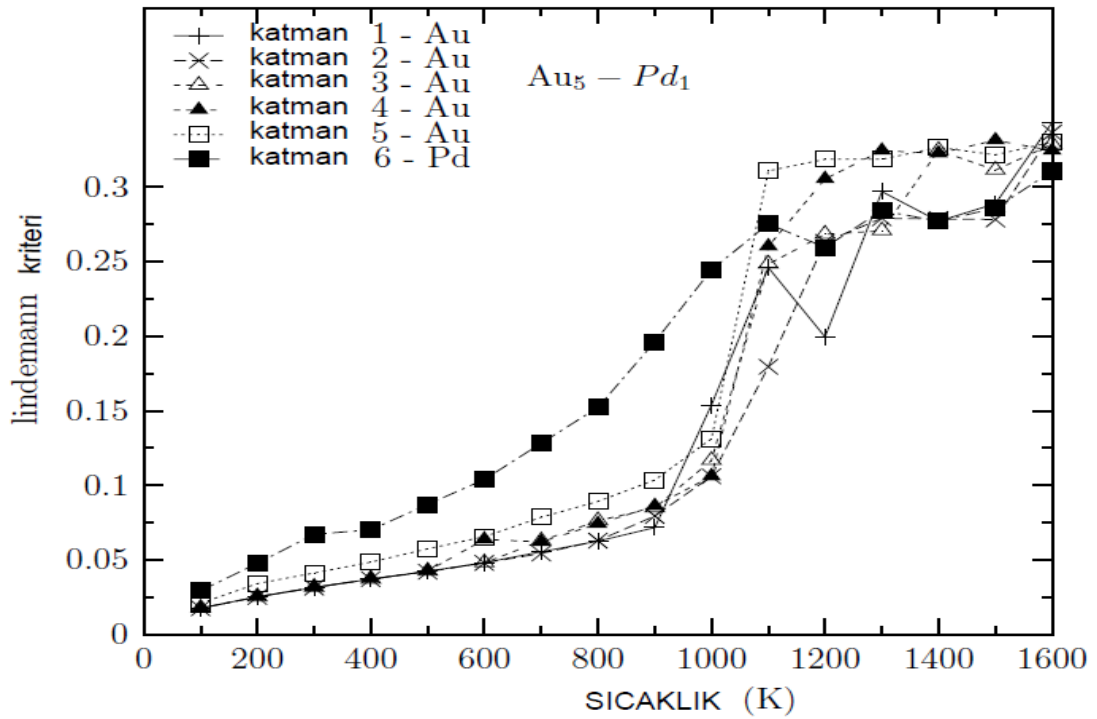
(a)



(b)



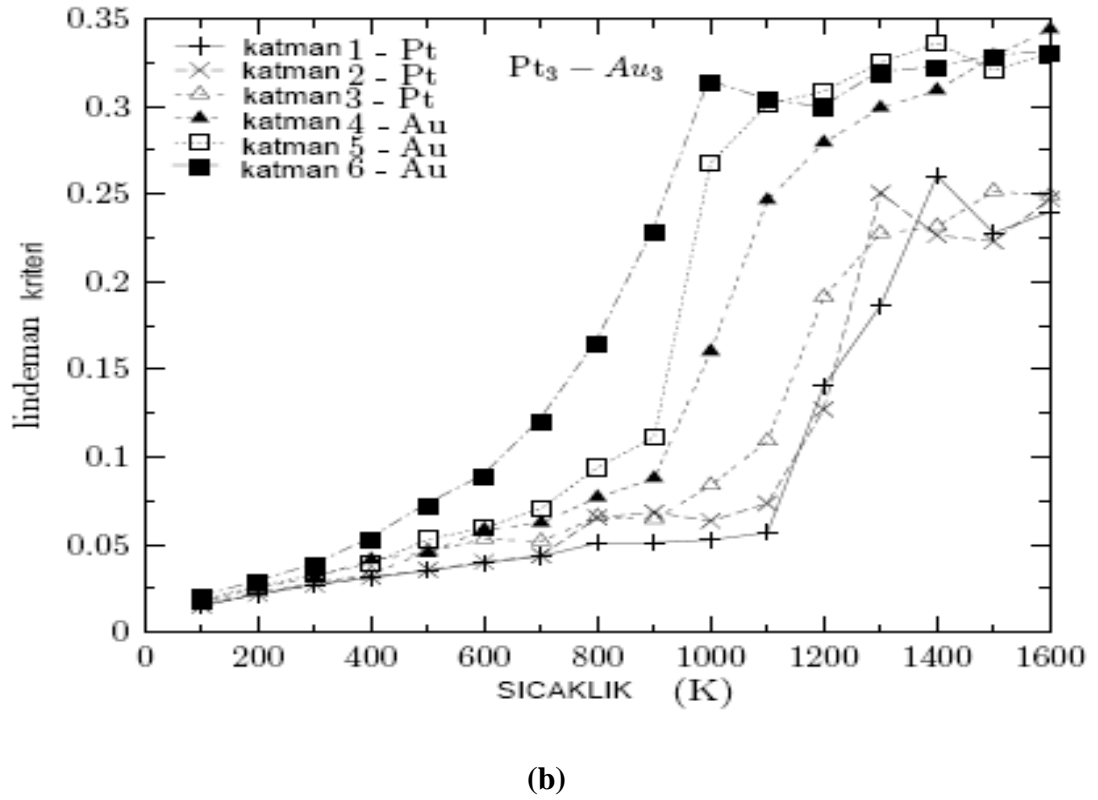
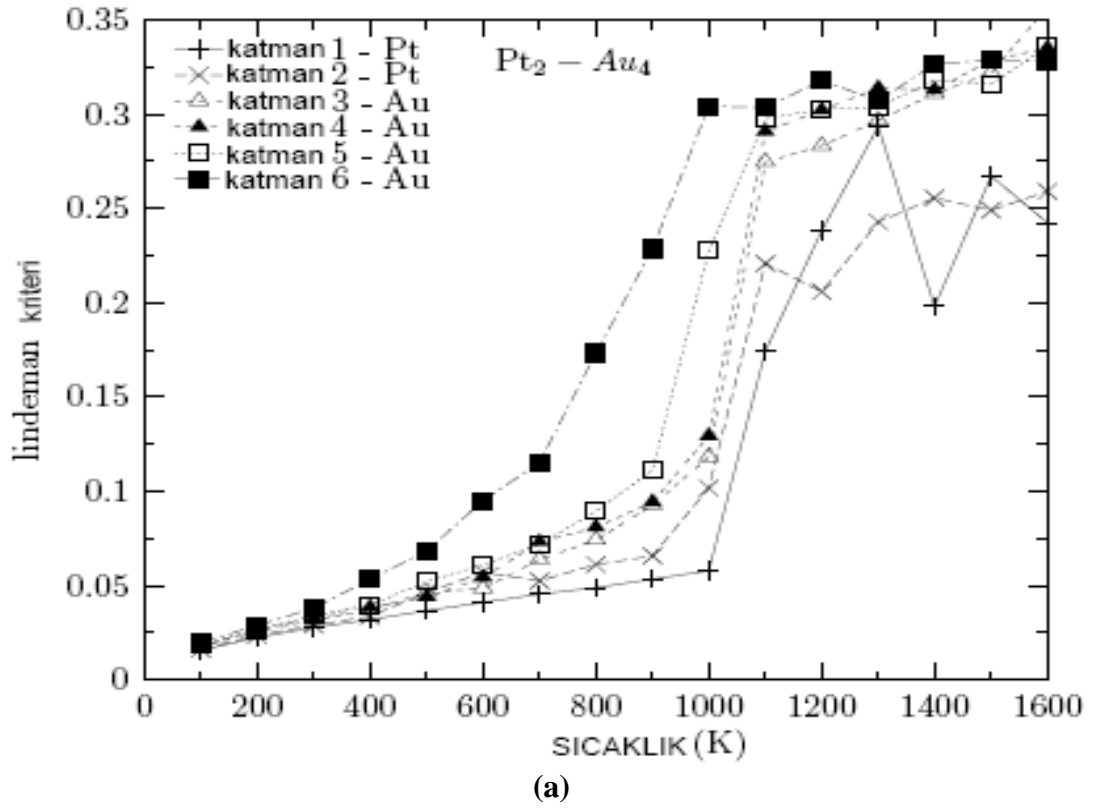
(c)

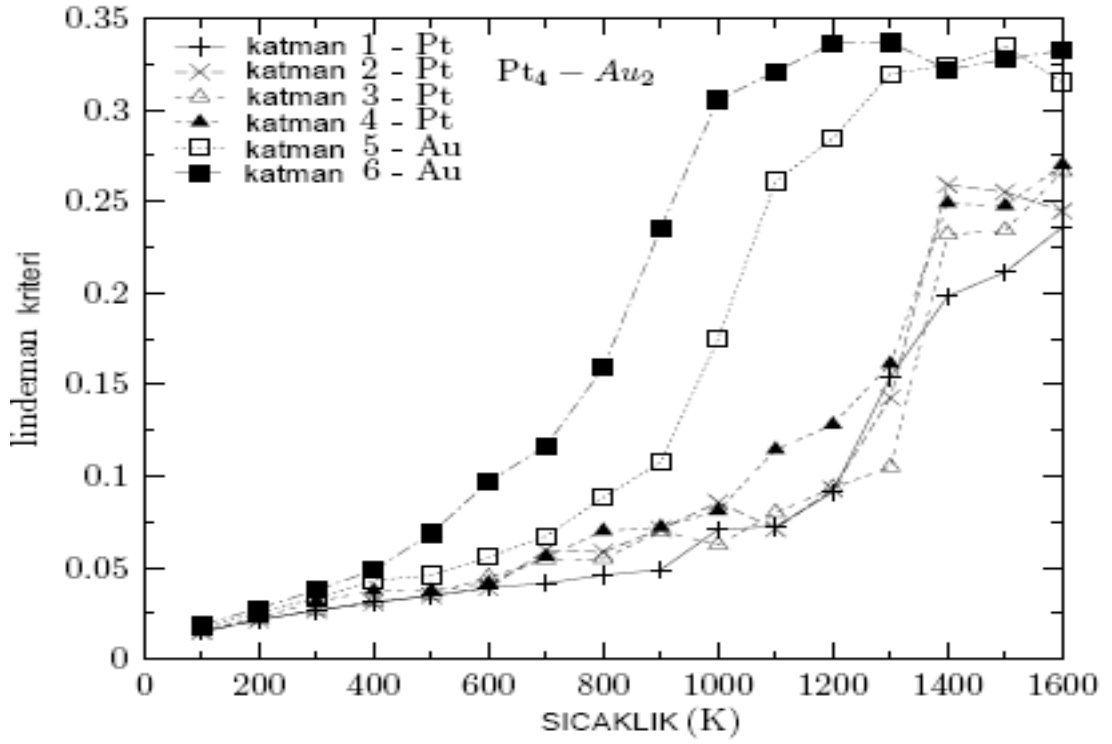


(d)

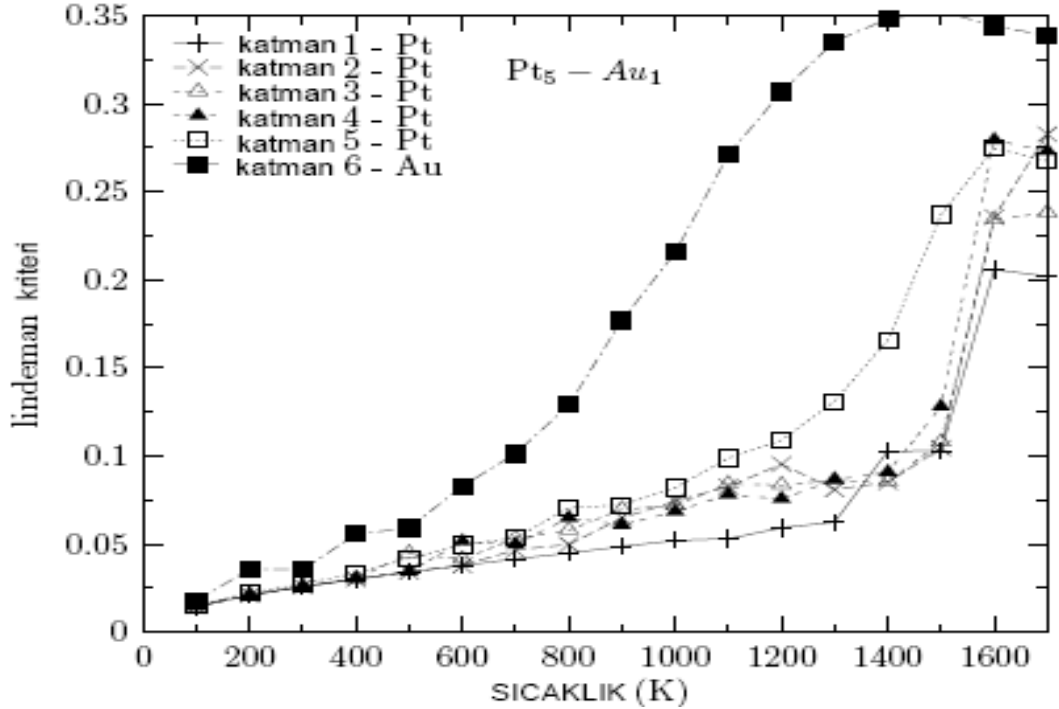
Şekil A.2 : 5 nm boyutundaki Au-Pd kor-kabuk nanoparçacıkların farklı konsantrasyonlarda (a) Au_2-Pd_4 , (b) Au_3-Pd_3 , (c) Au_4-Pd_2 ve (d) Au_5-Pd_1 yapılarının her bir katmanının Lindeman kriterlerinin sıcaklığa göre değişimi grafiği.

EK A.3 5 nm boyutundaki Pt-Au nanoyapıların Lindeman kriteri grafikleri.





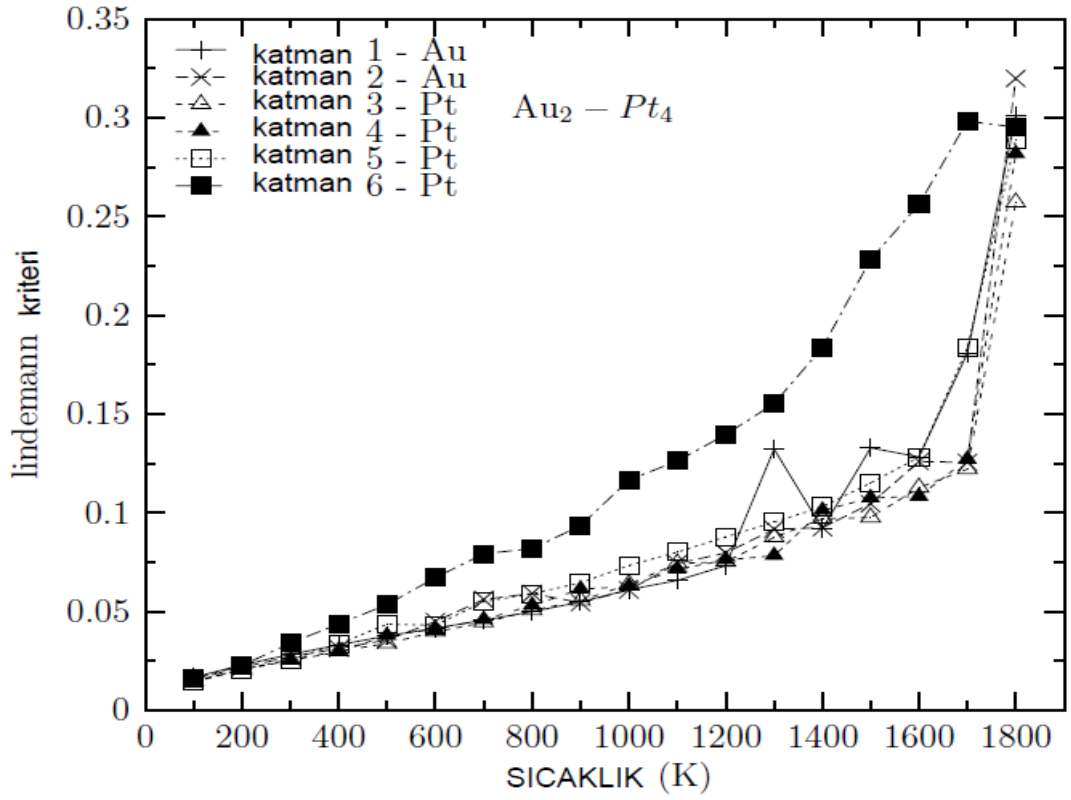
(c)



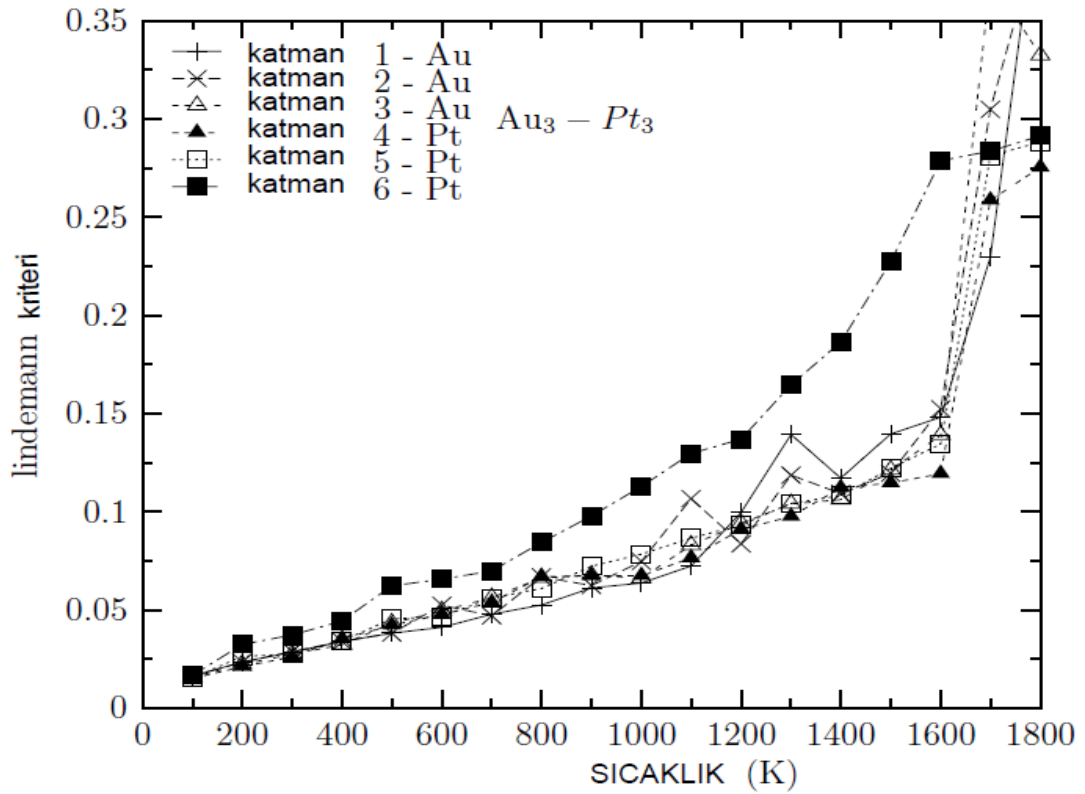
(d)

Şekil A.3 : 5 nm boyutundaki Pt-Au kor-kabuk nanoparçacıkların farklı konsantrasyonlarda (a) Pt₂-Au₄, (b) Pt₃-Au₃, (c) Pt₄-Au₂ ve (d) Pt₅-Au₁ yapılarının her bir katmanının Lindeman kriterlerinin sıcaklığa göre değişimi grafiği.

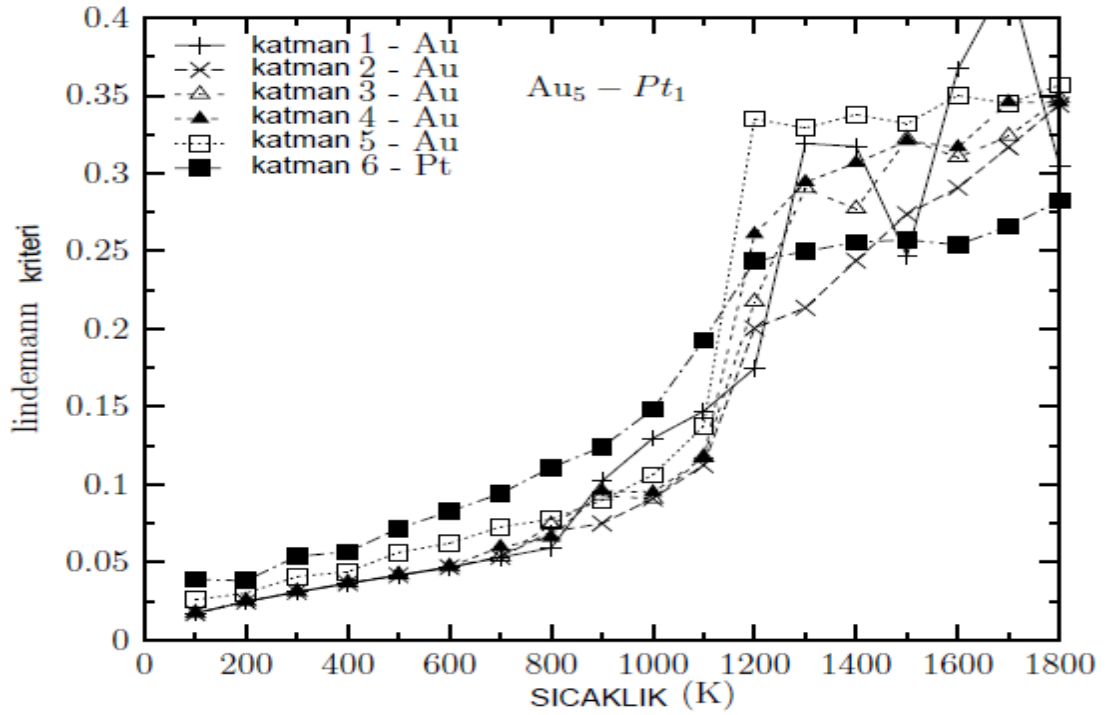
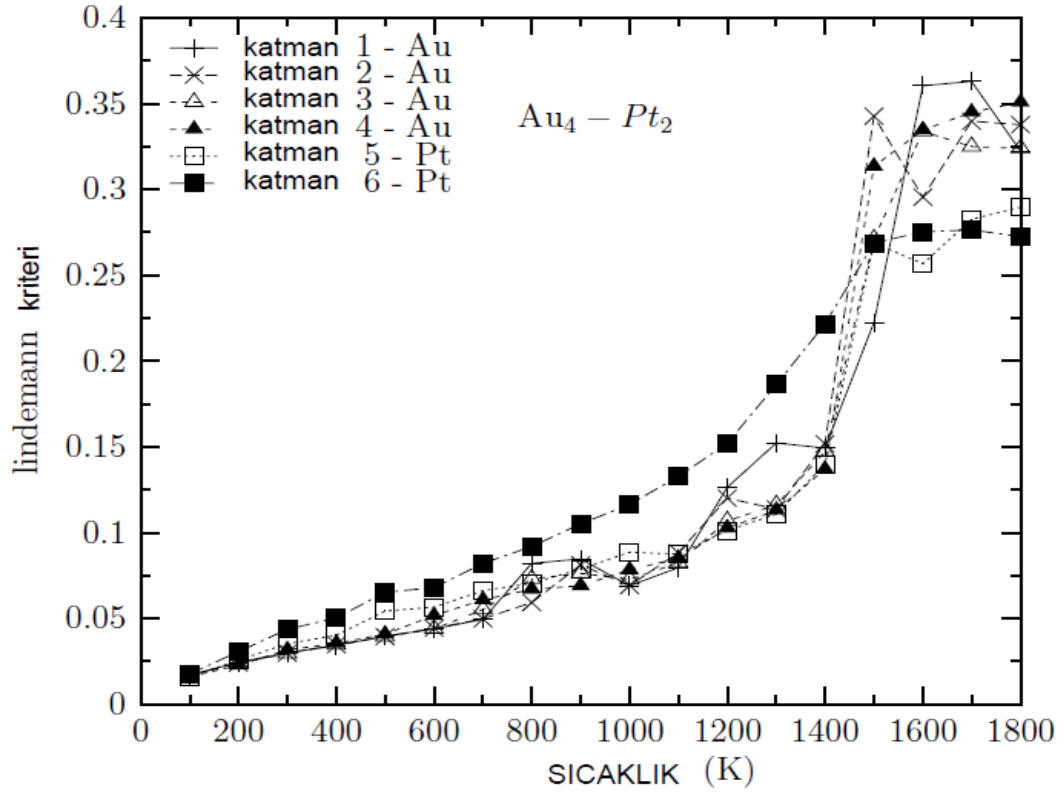
EK A.4 5 nm boyutundaki Au-Pt nanoyapıların Lindeman kriteri grafikleri.



(a)



(b)



(d)

Şekil A.4 : 5 nm boyutundaki Au-Pt kor-kabuk nanoparçacıkların farklı konsantrasyonlarda (a) Au₂-Pt₄, (b) Au₃-Pt₃, (c) Au₄-Pt₂ ve (d) Au₅-Pt₁ yapılarının her bir katmanının Lindeman kriterlerinin sıcaklığa göre değişimi grafiği.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Serkan KAYA

Doğum Yeri ve Tarihi: Denizli – 03.12.1987

Adres: Merkez Efendi mahallesi 226 sokak no:84 K.1 Denizli

Lisans Üniversitesi: Pamukkale Üniversitesi

Yayın Listesi:

- **S. Kaya, S. Özdemir Kart, Adım Fizik Günleri – I, 'Pd-Au çekirdek-kabuk nanoparçacıkların erime özellikleri' başlıklı sözlü sunum, 21-22 Mayıs 2010, Afyon, Türkiye.**
- **S. Kaya, S.Özdemir Kart, ve T. Çağın, İzmir Yüksek Tek. Enstitüsü Nano TR-VI, 'Thermodynamical Properties of Pd-Au and Pt-Au Core-Shell Nanoparticles: A Molecular Dynamics Study' başlıklı poster sunumu , 15-18 Haziran 2010, Çeşme, Türkiye.**
- **S. Kaya, S. Özdemir Kart, Second Bozok Science Workshop – Computational Chemical Physics, 'Pt-Au Çekirdek Kabuk Nanoparçacıklarının Moleküler Dinamik Simülasyonu ile Termal Özelliklerinin Hesaplanması' başlıklı sözlü sunum , 21-23 Nisan 2011, Bozok Üniversitesi, Yozgat, Türkiye.**
- **S. Kaya, S.Özdemir Kart, Sabancı Üniversitesi Nano TR-VII, 'The Melting Behaviour of Pt-Au Core-Shell Nanoparticles with different Structures' başlıklı poster sunumu, 27 Haziran – 1 Temmuz 2011, İstanbul, Türkiye.**