

**METAL NANOALAŞIMLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN HESAPLAMALI
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Songül TARAN

**Bülent Ecevit Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**ZONGULDAK
Haziran 2012**

KABUL :

Songül TARAN tarafından hazırlanan “METAL NANOALAŞIMLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.
12/06/2012

Başkan : Doç. Dr. Haydar ARSLAN (BEÜ)



Üye : Doç. Dr. İnanç ŞAHİN (BEÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali Ekber IRMAK (MÜ)



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. .../.../2012



Prof. Dr. Özden ÖZEL GÜVEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Songül TARAN



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METAL NANOALAŞIMLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİN HESAPLAMALI YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Songül TARAN

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Haydar ARSLAN

Haziran 2012, 87 sayfa

Bu çalışmada, toplam atom sayısı 34 ve 38 olan Co-Pd atomlarından oluşan Co_mPd_n ikili metal nanoalaşımlarının bütün kompozisyonları için gaz fazında global minimum yapıları Monte Carlo simülasyon metodu kullanılarak incelenmiştir. Global optimizasyon için Basin-Hopping algoritması ve atomlar arası etkileşmeyi incelemek için Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu çalışmada MgO(001) yüzeyinde desteklenen 34 ve 38 atomlu Co-Pd atomlarından oluşan Co_mPd_n ikili metal nanoalaşımlarının global minimum yapıları, farklı epitaksiler arasındaki kararlı motifleri belirleyebilmek amacı ile incelenmiştir. Metal-metal etkileşimi sıkı bağlı ikinci moment yaklaşım potansiyeli ile modellenirken, metal-oksit etkileşimi birinci temel hesaplamalı analitik bir fonksiyonla modellenmiştir. Kararlılık yapıları excess enerjisi ve ikinci fark enerjisi analizi yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen global minimum yapılar $\text{Co}_{\text{çekirdek}}\text{Pd}_{\text{kabuk}}$ yerleşimine sahiptir.

Anahtar Sözcükler : Nanoalaşım, simülasyon, optimizasyon, Basin-Hopping, MgO(001)

Bilim Kodu : 404.03.01

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL PROPERTIES OF METAL NANOALLOYS WITH COMPUTATIONAL METHODS

Songül TARAN

Bülent Ecevit Üniversitesi

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Haydar ARSLAN

June 2012, 87 pages

In this study, the global minimum structures of Co-Pd bimetallic Co_mPd_n nanoalloys with all compositions for 34 and 38 atoms have been determined in gas phase with the Monte Carlo simulation method. Basin-Hopping algorithm was used for the global structural optimization and Gupta many body potential energy function was used for the description of the interatomic interactions. In addition to this, the global minimum structures of Co-Pd bimetallic Co_mPd_n nanoalloys for 34 and 38 atoms supported on MgO(001) are investigated by the aim of determining the stable structural motifs between different epitaxies. Metal-metal interactions are modeled by a second moment approximation tight binding potential, while metal-oxide interactions are modeled by an analytic function to the first principles calculations. Stability structures were obtained by the analysis of excess energy and second difference energy calculations. The obtained global minimum structures have $\text{Co}_{\text{core}}\text{Pd}_{\text{shell}}$.

Key Words : Nanoalloys, simulation, optimization, Basin-Hopping, MgO(001).

Science Code : 404.03.01

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca, bana her konuda destek olan çalışmaktan onur duyduğum Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi çok değerli hocam Doç. Dr. Haydar ARSLAN’a (BEÜ) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteklerinden dolayı aileme ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KABUL.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
 BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	 1
 BÖLÜM 2 POTANSİYEL ENERJİ FONKSİYONU.....	 5
2.1 GİRİŞ	5
2.2 GUPTA ÇOK CİSİM POTANSİYELİ.....	6
 BÖLÜM 3 OPTİMİZASYON METODLARI VE ENERJİ ANALİZİ	 11
3.1 GİRİŞ	11
3.2 BASİN–HOPPING ALGORİTMASI.....	12
3.3 MONTE CARLO SİMÜLASYON METODU	12
3.4 ENERJİ ANALİZLERİ.....	13
3.4.1 Bağlanma Enerjisi	14
3.4.2 Fazlalık (Excess) Enerji	14
3.4.3 İkinci Fark Enerji	15

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

BÖLÜM 4 GAZ FAZINDA 34 ve 38 ATOMLU Co-Pd NANOALAŞIMLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	17
4.1 GİRİŞ	17
4.2 34 ATOM Co-Pd NANOALAŞIMLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİ	17
4.3 38 ATOM Co-Pd NANOALAŞIMLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİ	36
BÖLÜM 5 MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE DESTEKLENEN 34 ve 38 ATOMLU Co-Pd NANOALAŞIMLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ	57
5.1 GİRİŞ	57
5.2 MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE DESTEKLENEN 34 ATOM Co-Pd NANOALAŞIMLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİ.....	57
5.3 MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE DESTEKLENEN 38 ATOM Co-Pd NANOALAŞIMLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİ.....	68
BÖLÜM 6 SONUÇLAR	81
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	87

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
4.1 Co_nPd_m ($n + m = 34$) ikili metal atom yığınlarının global minimum (GM) ve ilk beş izomerinin geometrik şekilleri ve bu atom yığınlarına ait nokta grupları.	18
4.2 Co_nPd_m ($n + m = 34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre fazlalık enerji değişimi.	31
4.3 Co_nPd_m ($n + m = 34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre ikinci fark enerji değişimi.	33
4.4 $\text{Co}_7\text{Pd}_{27}$ atom yığınının ait global minimum yapısının (a) üstten görünümü, (b) yandan görünümü.	34
4.5 19 atomlu çift icosahedral yapının ve 15 atomlu Pd atomlarından oluşan kafes yapının (a)yandan ve (b)üstten görünümü.	34
4.6 Co_nPd_m ($n+m = 34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre global minimum ve 1. izomer enerji fark değişimi.	36
4.7 Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili metal atom yığınlarının global minimum (GM) ve ilk beş izomerinin geometrik şekilleri ve bu atom yığınlarına ait nokta grupları.	37
4.8 Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili metal atom yığınlarının atom yığınındaki Co metal atomuna göre excess enerji değişimi.	51
4.9 Gaz fazında 38 atomlu Co-Pd atom yığınlarının bütün kompozisyonlarına ait global minimum yapılar.	53
4.10 Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili metal atom yığınlarının atom yığınındaki Co metal atomuna göre ikinci fark enerji değişimi.	54
4.11 $\text{Co}_6\text{Pd}_{32}$ atom yığınının ait global minimum yapısının (a) üstten görünümü, (b) yandan görünümü.	54
4.12 Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre global minimum ve 1. izomer enerji fark değişimi.	56
5.1 $\text{MgO}(001)$ yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n+m=34$) ikili metal atom yığınlarının global minimum ve 1. izomer yapılarının geometrik şekillerinin üstten ve yandan görünüşü.	58
5.2 $\text{MgO}(001)$ yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n + m = 34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre excess enerji değişimi.	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
5.3 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n + m = 34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre ikinci fark enerji değişimi.....	64
5.4 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n + m = 34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre yüzeye bağlanma enerji değişimi.....	65
5.5 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n + m = 34$) ikili metal atom yığınlarındaki Pd ve Co atomlarının birbirleriyle olan etkileşme enerjilerinin Co atom sayısına göre değişimi.	66
5.6 MgO(001) yüzeyi üzerindeki Co_nPd_m ($n + m = 34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre global minimum ve 1. izomer enerji fark değişimi.....	67
5.7 $\text{Co}_{26}\text{Pd}_8$ atom yığına ait geometrik yapının (a)üstten, (b)yandan ve (c)alttan görünüşleri.....	67
5.8 $\text{Co}_{27}\text{Pd}_7$ atom yığına ait geometrik yapının (a)üstten, (b)yandan ve (c)alttan görünüşleri.....	68
5.9 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili metal atom yığınlarının global minimum ve 1. izomer yapılarının geometrik şekillerinin üstten ve yandan görünüşü.....	69
5.10 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre excess enerji değişimi.....	74
5.11 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre ikinci fark enerji değişimi.....	75
5.12 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre yüzeye bağlanma enerji değişimi.....	76
5.13 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili metal atom yığınlarındaki Pd ve Co atomlarının birbirleriyle olan etkileşme enerjilerinin Co atom sayısına göre değişimi.	77
5.14 $\text{Co}_{30}\text{Pd}_8$ atom yığına ait geometrik yapının (a)üstten, (b)yandan ve (c)alttan görünümü.	78
5.15 $\text{Co}_{31}\text{Pd}_7$ atom yığına ait geometrik yapının (a)üstten, (b)yandan ve (c)alttan görünümü.	78
5.16 MgO(001) yüzeyi üzerindeki Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre global minimum ve 1. izomer enerji fark değişimi.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Co-Pd ikili metal atom yığınları için potansiyel enerji parametreleri.	7
2.2 Co ve Pd atomlarının bağlanma enerjileri, yüzey enerjileri ve atomik yarıçapları.	8
2.3 MgO(001) yüzeyinde destekli Pd atomları için C_{jkl} parametreler.	10
2.4 MgO(001) yüzeyinde destekli Co atomları için C_{jkl} parametreler.	10
4.1 Co_nPd_m ($n + m = 34$) ikili atom yığınlarının tüm kompozisyonlarının global minimum ve ilk beş izomerinin enerji değerleri.	30
4.2 Co_nPd_m ($n + m = 34$) ikili atom yığınlarına ait excess enerji, ikinci fark enerji ve global minimum ve 1. izomer fark enerji değerleri.	32
4.3 Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili atom yığınlarının tüm kompozisyonlarının global minimum ve ilk beş izomerinin enerji değerleri.	50
4.4 Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili atom yığınlarına ait excess enerji, ikinci fark enerji ve global minimum ve 1. izomer fark enerji değerleri.	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

N	:	Atom Sayısı
BH	:	Basin - Hopping
GM	:	Global Minimum
MC	:	Monte Carlo
MD	:	Moleküler Dinamik
PES	:	Potansiyel Enerji Yüzeyi
MgO	:	Magnezyum Oksit
Δ_2E	:	İkinci Enerji Farkı
E_b	:	Bağlanma Enerjisi
E_{top}	:	Toplam Enerji

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Son on yıl içerisinde nanomalzeme üretimi ve nanoteknolojide çok büyük gelişmeler olmuştur. Nanoteknoloji, nanometre boyutunda malzemelerin üretildiği ve bunların uygulamalarının yapıldığı çok yeni bir bilim dalıdır. Maddelerin nano ölçekte üretilmesi ve incelenmesi ile sonlu boyut etkileri kontrol edilebilmektedir (Agulera–Granje et al 2006). İki ya da daha fazla atomun nanoölçekte kümeleşmesi, nanoalaşım ya da alaşımlı yığınlar olarak adlandırılan yapılar oluştururlar (Molayem et al. 2011). Saf veya homojen karşıtlarıyla da benzer olan bu yapılar, geniş yüzey/hacim oranı ve kuantum boyut etkileri nedeniyle anlaşılması zor boyut bağımlılığı ile çok ilginç özellikler göstermektedirler(Ferrando et al. 2008). Çekirdek (core) atomlarının çevre ile etkileşmelerinin zorunlu olmadığı ya da etkileşimlerin sadece yüzey ile sınırlı olduğu uygulamalarda çok pahalı elementlerden üretilen, aktif yüzey nanoparçacıkların maliyetini düşürdükleri için çekirdek-kabuk (core-shell) nanoalaşımlı yapılar ekonomik olarak daha uygundur (Zitoun et al. 2002). Çekirdek-kabuk nanoalaşımlı yapılar, pahalı veya nadir elementlerin saf parçacıklarının kullanımını önleyebilir ve bileşenlerin maliyetini azaltabilir (Agulera – Granje et al. 2006). Bu gibi özelliklerden ötürü, bu yapılar birçok alanda potansiyel uygulamalar açısından önemlidirler. Nanoalaşımlar üzerinde teorik ve deneysel çalışmalar yapıldığı gibi katalitik dönüştürücülerde, elektronikde, manyetik ve biyomedikal alanlarda çok yaygın bir uygulama alanına sahiptir (Ferrando et al. 2008). Atom yığınlarının yüzey/ hacim oranı bulk yapılara göre çok büyük olduğu için elektronik konfigürasyonu ve yüzey enerjisi bulk yapılara göre farklıdır. Atom yığınlarının yüzey alanı çok fazla olduğundan kimyasal tepkimeye çabuk girmekte bu yüzden kataliz olarak kullanılmaktadır (Ferrando et al. 2008). Ayrıca, bulk yapıda iken manyetik özellik göstermeyen bazı metal atom yığınlarının nano ölçekte manyetik özellik gösterdiği görülmüştür. Bu değişimin metaldeki elektronik konfigürasyon değişimiyle ilgili olduğu öngörülmektedir. Manyetik özellikteki bu değişim, atom yığınlarının elektronik cihazlarda kullanılmasını sağlamaktadır. Alaşımlı yığınlar sadece boyut (büyüklük)

değil, bileşimle de değişen özelliklere sahiptirler. Böylece, bu sistemleri nanoaygıtlar için ayarlanabilir yapı blokları olarak kullanmak mümkün olmaktadır (Molayem et al. 2011).

Son yıllarda deneysel olarak Paladyum ve Platin alaşımlarının özellikle katalizör ve yakıt hücresi olarak yaygın bir kullanım alanı olmasından dolayı, Pd bazlı nanoalaşımların yapısal özellikleri teorik olarak incelenmektedir. Pd ve Pt gibi metaller çok pahalı olduğu için genellikle daha ucuz olan Co, Ni, Ag ve Cu gibi elementlerle olan alaşımları kullanılmaktadır.(Barcaro and Fortunelli 2008, Barcora et al. 2010, Ferrando et al. 2009). Örneğin, Pd elementi, atom yığınları ve küçük parçacıklar gibi düşük boyutlu formlarda sık sık görünen ve katalitik işlemlerde yaygın olarak kullanılan pahalı bir element olduğundan düşük maliyet için, farklı olasılıklar ileri sürülmüştür böylece aktif Pd bileşeni parçacıkların sadece küçük bir bölümünü teşkil etmektedir. Tüm 4d geçiş metalleri ile Co alaşımlarının olduğu durum gibi bulk alaşımlarında ayrışma gerçekleştiğinde çekirdek-kabuk konfigürasyonlar nanometre ölçeğinde kolayca sağlanabilir (Diaz-Ortiz et al. 2005) Hem düşük boyutlu hem de alaşımlı etkilerin kontrol edilmesiyle, saf ve karışık her iki malzemenin bulk sistemlerde mevcut olmayan elektronik ve mekanik özellikleri bulunabilir. Bu araştırmaların çoğu, hem deneysel hem de teorik olarak ele alındığında, 3d ve 4d elementlerden yapılmış ikili alaşım atom yığınları ile uyumlu düşük boyutlu etkilerle ilgilidir (Dennler et al. 2003, Berlanga – Ramirez et al. 2004). Bu amaçla bu çalışmada, Co_mPd_n ($m + n = 34,38$) nano alaşımlarının 34, 38 koşulunu sağlayan bütün kompozisyonları incelenmiştir.

Oksit yüzeye tutunmuş metal alaşımları teknolojik uygulamaları açısından, özellikle katalizör uygulamalarında son derece önemlidir (Henry 1998). Oksit yüzey üzerindeki metal sistemleri arasında, $\text{Pd/MgO}(001)$, magnezyumoksit yüzeyinde Paladyum metali en çok çalışılan ve en çok bilinen model katalizördür (Goniakowski 1998). Bu tür çalışmaların amacı, gerçek sistemlerdeki karmaşık olayların aydınlatılmasını sağlamak için ideal durumdaki model sistemler üzerinde yapı-özellik ilişkisini anlayarak kesin bilgiler elde etmektir (Ferrando et al. 2008). Yüzey üzerinde destekli metal nano parçacıkların yapısının kontrol edilmesi, tahmini ve karakterizasyonu bunların oksit tabanla olan epitaksial ilişkisinin belirlenmesinde anahtar rol oynamaktadır ve daha çok teorik ve deneysel çaba gerektirmektedir. Son zamanlarda deneysel tekniklerdeki gelişmelere paralel olarak, destekli metal parçacıkların yapısı ve morfolojisi belirli bir kesinlikte karakterize edilebilmektedir. Teorik kısımda ise hesaplamalı yaklaşımların büyük rol oynadığı anlaşılmıştır, çünkü yeterince kesinlikte bir yaklaşım

yapılırsa, hesaplamalı yaklaşımlar nano alaşımların yapısal bilgilerini veren deneysel sonuçlarla eş bilgiler sağlayabilirler.

Bu çalışmada toplamda 34 ve 38 atomdan oluşan Co-Pd nano alaşımlarının tüm kompozisyonları için geometri optimizasyonları gaz fazında ve MgO(001) yüzeyi üzerinde yapılmıştır. Deneysel çalışmalar bir yüzey üzerinde yapıldığından MgO(001) taban üzerinde gerçekleştirilen geometri optimizasyonları deneysel verilere daha gerçekçi bir yaklaşım yapmaktadır (Ferrando et al. 2009).

Nanoalaşımların özelliklerini anlamada birinci ve temel basamak onların yapılarını belirlemektir (Molayem et al. 2011). Küçük parçacıklı yapılar sadece deneysel verilerden anlaşılamayabilir. Bu yüzden hesaplamalı metodlar önemli bilgiler sağlarlar. Bilgisayar teknolojisindeki gelişme ve hesaplama yöntemlerindeki çeşitlilik ile birlikte alaşımların yapısal özellikleri incelenebilmektedir. Bu hesaplamalı metodlar son yıllardaki bilgisayarların işlem yapabilme kapasitelerinin gelişmesiyle birlikte deney ile teori arasında yer alan bilgisayarlı simülasyon yöntemi çalışma alanının oluşmasını sağlamıştır. Yani bilgisayar simülasyonu teori ile deney arasında köprü vazifesi görmektedir. Bugün birçok alanda bilgisayar simülasyonları araştırma süreçlerinin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır.

Bilimsel olarak ikili metal atom yığınlarının en kararlı yapılarının belirlenmesi için en düşük enerjili yapıları (global minimumları) tespit edilir. Atom yığınlarının en kararlı yapıları çeşitli optimizasyon yöntemleri kullanılarak belirlenir. Her atom yığınının bileşenleri arasındaki temel etkileşmenin bir sonucu olarak ortaya çıkan bir tane global minimum ve çok sayıda lokal minimum ve enerji engellerine sahip olan, kendine has bir potansiyel enerji yüzeyi (PES) vardır. Ancak detaylı hesaplamalar nanolaşımların olası yapıların çokluğuna göre ciddi zorluklarla karşılaşılır. Bu yüzden potansiyel enerji yüzeyi (PES) karmaşıktır. Aslında saf atom yığınlarında toplam lokal minimum enerjisi toplam atom sayısı N ile eksponensiyel olarak artar. İki metalli yığınlar için homotopların varlığına göre ek olarak karmaşıklık oluşur. Homotoplar, aynı atom sayılı ($N=m+n$) ve aynı geometriye fakat atomların farklı kombinasyonuna sahip aynı bileşimli (m/n) A_mB_n yığınlarıdır (Krissinel and Jellinek. 1997).

Pd ve Co atom yığınları ile ilgili olarak daha önceki yıllarda (Aguilera – Granje et al 2006) Gupta potansiyel enerji fonksiyonunu ve Genetik algoritma optimizasyon yöntemini kullanarak teorik bir çalışma yapmışlardır. Arslan (2008), Basin Hopping yöntemini ve Sutton

–Chen çok cisim potansiyelini ele alarak $N=13-20$ Pd ve Co nanoalaşımlarının enerji ve yapısal özelliklerini gaz fazında incelemiştir. Jellinek and Krissinel (1999) atom sayısı 50 atoma kadar değişen birtakım kompozisyonları ele alarak ikili metal atom yığınlarının global optimizasyonunu yarı deneysel potansiyel fonksiyon ve bazı hesaplamalı metodları kullanarak çalışmışlardır. Vervisch et al. (2002), Rossi et al. (2006), Ferrando et al. (2009), Negreiros et al.(2010), Molayem et al. (2011) gibi birçok araştırmacı MgO(001) yüzeyinde destekli çeşitli metallere oluşan atom yığınlarının global minimum yapılarını incelemiştir.

Bu çalışmada Co-Pd ikili metal nanoalaşım atom yığınlarının hem gaz fazında hem MgO(001) yüzeyinde Basin –Hopping optimizasyon yöntemi kullanılarak global minimum yapıları incelenmiştir. Global minimum yapıları incelerken atomlar arası etkileşimleri anlamak için Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. İkili metal atom yığınları toplam 34 ve 38 atom için ele alınmıştır. Hem gaz fazında hem de MgO(001) yüzeyinde ikili metal atom yığınlarının bağlanma enerjileri, excess enerjileri, ikinci fark enerjileri, global minimum ve 1. izomer enerji farkları ele alınarak enerji analizleri yapılmıştır. MgO(001) yüzeyinde bu enerji analizlerine ek olarak yüzeye bağlanma enerjisi ve yığını oluşturan atomlar arası etkileşim enerjisi ele alınmıştır.

BÖLÜM 2

POTANSİYEL ENERJİ FONKSİYONU

2.1 GİRİŞ

Literatürde Pd, Co, Pt, Ag, Ni, Au, Cu, gibi çeşitli atomlardan oluşan homojen ve heterojen (alaşım) atom yığınları gaz fazında (Ferrando et al. 2005) ve metal-oksit yüzeyi üzerinde destekli olarak yaygın bir şekilde çalışılmaya devam edilmektedir (Ferrando et al.2009). Maddenin nano ölçekte modellenmesi, madde içerisindeki parçacıkların ayrıntılı olarak tanımlanmasına dayanır. Bu çalışmalarda farklı potansiyel enerji fonksiyonları ve simülasyon teknikleri kullanılması, elde edilen sonuçların farklılığını açıklamaktadır. Bundan dolayı, yapılacak çalışmada en iyi sonuçları bulabilmek için en uygun potansiyel enerji fonksiyonu ve simülasyon yöntemi kullanılmalıdır. Atomlar arasındaki potansiyel enerji fonksiyonu, atomlar arasındaki etkileşmeyi gösterir. Fiziksel olarak farklı durumlar için dinamik hesaplamalar yapılmadan önce atomlar arası potansiyel modellenmelidir.

Metal atom yığınlarının çalışılmasında en büyük engel bu sistemler için doğru ve kesin potansiyel enerji fonksiyonlarının bilinmemesidir. Geçiş metal atom yığınları üzerine yapılan birkaç dinamik çalışmada, potansiyel enerji fonksiyonu parametrelerinin büyük bir kısmı bulk özelliğine uygun hale getirilen yarı deneysel (ampirik) potansiyel enerji fonksiyonları kullanılmıştır (Goniakowski 1998). Çünkü atom yığınlarının farklı kompozisyonları için yapısal ve elektronik özelliklerinin farklılaşma ihtimali de vardır. Bu yüzden bu etkileri de hesaba katan yarı deneysel potansiyel enerji fonksiyonları kullanılmaktadır. Ampirik potansiyel enerji fonksiyonları kullanımı oldukça kolay ve basit olan, deneysel verilerin potansiyel enerji fonksiyona uygun hale getirilmesiyle elde edilmektedir. Bu veriler seçilen fonksiyonel şekle doğru yönlendirilir, fakat sistematik olarak geliştirilemez. Buna ek olarak, araştırmacıların tercihine, bakış açısına ve farklı moleküller için, eldeki verilerden çok sayıda farklı fonksiyonel şekil kullanılabilir. Bir potansiyel fonksiyonunun fit parametreleriyle oynanarak daha doğru sonuçlar vermesi sağlanabilir. Bu çalışmada, Paladyum ve Kobalt geçiş metallerinden oluşan

nanoalaşımların yapısal özellikleri Gupta potansiyel enerji fonksiyonu kullanılarak atom yığını büyüklüğüne bağlılığı incelenmiştir.

Oksit yüzeyindeki metal atomları, heterojen katalizden optoelektronik ve manyetik aygıtlar gibi çeşitli alanlardaki teknolojik uygulamalar nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir(Freund 2009). Bu nedenle seri olarak temel çalışmalar yapılmıştır (Cerbalaud et al. 2012). Destekli metalik nanoalaşımlar atom yapısı ve morfolojisi üzerine yapılan bir çalışma, sistemin toplam enerjisini minimize eden atom konfigürasyonlarının belirlenmesini gerektirmektedir.

Metalik, yarı iletken ya da oksit yüzeyler, teorik çalışmaların yapılmasını oldukça fazla artırırken, farklı karaktere sahip malzemeler arasındaki ara yüzleri modellemek için, özellikle metal-oksit yüzeyler için standart ve güvenilir bir yöntem bulunmamaktadır. Gerçekten de, elektronik yapıyla ilgili en temel soru, bu sistemlerde yük yoğunluğu dağıtılması veya ara yüzey etkileşmesi hala cevaplanmamış bulunmaktadır ve ara yüz etkileşimlerin karakteri hala çok az bilinmektedir (Henrich and Cox 1994), Noguera (1995). Bu nedenle, farklı düzeyde yaklaşımlar ve deneysel araştırmalara dayalı sistematik teorik çalışmalar, metal-oksit ara yüzlerde kohezyondan sorumlu mikroskopik mekanizmaları anlamak için gereklidir(Henrich and Cox (1994), Didier and Jupille (1994), Noguera (1995), Finnis (1996), Freund et al.(1996). MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen metal atom yığınlarının yapılarını düzenli yapı motifleri ve farklı epitaksiler arasındaki olası geçiş boyutları hesaplamalı yaklaşımlarla incelenmektedir. Bu sistemler arasında, reaktif olmayan metal oksit ara yüzeylerin yaygın olarak kullanılan modellerinden biri Pd-MgO(001) olup birçok ayrıntılı deneysel (Fornander et al. 1996a,b, 1998), (Haas et al. 2000) ve teorik (Duffy et al. 1993), Goniakowski(1998, 1999) çalışmaya konu olmuştur. Bunlardan bazıları kaplanmış metalin spesifik katalitik özellikleri kullanılarak analiz edilmesine rağmen, daha temel düzeyde, atom yığını morfolojisi ve atom yapısında indüklenmiş değişikliklerin analizi metal-oksit ara yüzeydeki etkileşimi daha iyi bir şekilde anlamayı sağlayan başlıca araç olarak bulunmaktadır (Henry 1998), (Henry et al. 1992), (Goyhenex et al. 1996), (Piccolo and Henry 2000).

2.2 GUPTA ÇOK CİSİM POTANSİYELİ

Atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılarak Co-Pd atom yığınlarının global optimizasyon çalışması yapılmıştır. Gupta potansiyel enerji fonksiyonu bir bulk maddenin bağlanma enerjisinin Gupta ifadesinden

türetilmiştir. Bu potansiyel enerji fonksiyonu beş parametreye bağlı çok basit bir analitik forma sahip olup itici çift bileşen ve çekici çok cisim bileşen terimlerinin toplamı şeklinde aşağıda verilen formda ifade edilir.

$$V = \sum_i^N (V_i^r - V_i^m) \quad (2.1)$$

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

$$V_i^r = \sum_{j \neq i}^N A(a, b) \exp \left[-p(a, b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a, b)}{r_0(a, b)} \right) \right] \quad (2.2)$$

$$V_i^m = \left(\sum_{j \neq i}^N \xi^2(a, b) \exp \left[-2q(a, b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a, b)}{r_0(a, b)} \right) \right] \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

Gupta potansiyelinde a ve b , i ve j atomlarının türlerini ifade ederken, r_{ij} , i . ve j . atomlar arası uzaklıktır. A , r_0 , ξ , p ve q kohesif (bağlılık oluşturan) enerji, örgü parametreleri ve referans bulk yapı için bağımsız elastik sabitlerin deneysel değerlerine fit edilerek belirlenir. V ise toplam yığın potansiyel enerjisidir.

Bu çalışmada hem gaz fazında ve hem MgO(001) yüzeyinde Co ve Pd atomlarının potansiyel enerji parametreleri için %50-%50 oran referans alınmıştır. Gaz fazında ele alınan Co-Pd ikili metal atom yığınları için potansiyel enerji parametreleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Pd ve Co atomlarına ait bağlanma enerjileri, yüzey enerjileri ve atomik yarıçapları ile deneysel bilgiler Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.1 Co-Pd ikili metal atom yığınları için potansiyel enerji parametreleri.

	A (eV)	ξ (eV)	p	q	r_0 (Å)
Pd - Pd	0.1746	1.718	10.867	3.742	2.75
Co - Co	0.1757	1.843	9.210	2.975	2.50
Pd - Co	0.1751	1.780	10.038	3.358	2.62

Çizelge 2.2 Co ve Pd atomlarının bağlanma enerjileri, yüzey enerjileri ve atomik yarıçapları.

	$E_{\text{bağlanma}}(\text{eV/Atom})$	$E_{\text{yüzey}}(\text{meV/Å}^2)$	$r_{\text{atom}}(\text{Å})$
Pd	3.89	131	1.38
Co	4.38	169	1.25

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

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (2.4)$$

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

$$E_i = E_i^{mm} + E_i^{mo} \quad (2.5)$$

E_i^{mm} fonksiyonel formu sıkı bağlı ikinci moment yaklaşım(tight binding-second-moment approximation, SMA) potansiyel modeli alınarak incelenmektedir Gupta (1985), Rosato et al. (1989), Cyrot–Lackmann and Ducastelle (1971). SMA çok cisim potansiyeli yaygın olarak metalik yüzeyler ve atom yığınları çalışmaları için kullanılmıştır (Guillope and Legrand 1989), (Ferrando and Treglia 1994), (Mottet et al. 1997), (Montalenti and Ferrando 1999), (Baletto et al. 2000). Bu model içinde, her bir metal atomun band enerjisi, potansiyelin çok cisim karakterine yol açan durumların yerel yoğunluğu ikinci momentin kare kökü ile orantılıdır (Rosato et al. 1984).

E_i^{mo} enerjisi elde edilirken metal–MgO(001) etkileşimlerindeki çok cisim potansiyel enerji yüzeyi(PES), reaktif olmayan ara yüzeylerdeki metal–oksit etkileşiminin enerjilerini hesaplayabilmek için birinci temel hesaplamalara fit edilmiştir (Goniakowski et al. 2006). Bu, prensipte polarizasyon etkileri ve kovalent metal–oksijen bağından gelen küçük katkıya sahip van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanan interdifüzyon ve küçük arayüzeyssel yük transferinin olmadığı zayıf metal–oksit etkileşimdir. Bu etkileşim, çok cisim karakteri sunar.

Değişmez bir metal oksit potansiyel enerji yüzeyi düşünürsek, metal atom yığını ve MgO(001) yüzeyi arasındaki etkileşim enerjisi, her metal atomun yüzeyle etkileşiminin toplamını alarak elde edilmektedir. Bir periyodik kosinüs fonksiyonu x ve y koordinatları üzerinde etkileşim enerjisine bağımlılığı modellemek için kullanılırken, yüzeyle olan mesafe üzerindeki bu etkileşimin bağımlılığı (Z), Morse benzeri bir işlev üzerinden yeniden elde edilir (Ferrando et al. 2009). E_i^{mo} ifadesinin fonksiyonel yapısı aşağıdaki gibidir (Vervisch et al. 2002).

$$E_i^{mo}(x_i, y_i, z_i, Z_i) = a_1(x_i, y_i, Z_i) \left\{ \begin{array}{l} \exp(-2a_2(x_i, y_i, Z_i)[z_i - a_3(x_i, y_i, Z_i)]) \\ - 2 \exp(-a_2(x_i, y_i, Z_i)[z_i - a_3(x_i, y_i, Z_i)]) \end{array} \right\} \quad (2.6)$$

$$a_j(x_i, y_i, Z_i) = b_{j1}(x_i, y_i) + b_{j2}(x_i, y_i) \exp\left(\frac{Z_i}{b_{j3}(x_i, y_i)}\right) \quad (2.7)$$

$$b_j(x_i, y_i) = \left(\begin{array}{l} c_{jk1} + c_{jk2} \{ \cos(\chi x_i) + \cos(\chi y_i) \} \\ + c_{jk3} \{ \cos(\chi(x_i + y_i)) + \cos(\chi(x_i - y_i)) \} \end{array} \right) \quad (2.8)$$

Yukarıdaki eşitlikte Z_i , i. atomun en yakın komşu metal atom sayısını ve yüzeydeki oksijenler arasındaki mesafe a ile ifade edilirken $\chi = 2\pi/a$ olarak tanımlanmaktadır. x ve y koordinatları (110) yönüne paraleldir. E_i^{mo} metal-oksit etkileşim enerjisi 27 tane c_{jkl} parametresi içerir.

Ab initio hesaplama sonuçları MgO yüzeyi ile Pd adatoms etkileşiminin Pd kapsamına bağlı olduğunu açıkça göstermektedir (Goniakowski 1998). Beklenildiği gibi, bu izole adatoms adsorpsiyonu durumunda güçlü ve Pd-Pd komşu sayısının artan bir fonksiyonu olarak giderek azalır (Vervisch et al. 2002). MgO(001) yüzeyi birim hücre başına iki atomlu bir kare örgü yapısına sahiptir. Yüzeyin simetrisi nedeniyle, periyodik yüzey birim hücresi, bir yüzey oksijeni, bir yüzey magnezyumu ve bir yüzey boşluğu bölgesi üzerinde olmak üzere, her biri genişletilmiş sekiz üçgenden oluşturulabilir (Vervisch et al. 2002). Ab initio hesaplamalar, metal kapsamına bakılmaksızın Pd atomunun adsorpsiyonu için oksijen bölgesinin enerjik olarak en uygun olduğunu yani potansiyel enerji yüzeyinde minimumu, magnezyum bölgesinin en az uygun olduğunu yani potansiyel enerji yüzeyinde maksimumu ve boş bölgenin potansiyel enerji yüzeyinde geçiş durumu olarak ortaları ifade ettiğini

göstermektedir (Vervisch et al. 2002). Periyodik ab initio hesaplamalarında epitaksiyel geometri modelini koruyarak, özel yüzey adsorpsiyon bölgeleriyle hesaplanan adsorpsiyon enerjileri ilişkilendirilmiştir (Vervisch et al. 2002).

Ab initio hesaplamalarından çıkarılan adsorpsiyon enerjileri kurulan sistem ve iki ayrı bileşenleni arasındaki toplam enerji farkına karşılık gelir. Bu işlem, sadece doğrudan Pd-MgO etkileşim enerjisi değil aynı zamanda alt tabaka ve adsorbantla uyumlu adsorpsiyona bağlı değişiklikler nedeniyle olan katkıyı içeren avantaja sahiptir (Vervisch et al. 2002). MgO(001) yüzeyinde destekli Pd ve Co atomları için parametreler Çizelge 2.3 ve Çizelge 2.4’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.3 MgO(001) yüzeyinde destekli Pd atomları için C_{jkl} parametreler.

0.27857939	0.08645705	0.00536636
1.82047016	-0.04070631	0.07214182
2.71091108	-0.22078504	0.05642284
0.73090061	0.13573795	-0.02050136
-0.06613622	0.06564012	-0.03467251
-0.54399108	0.11906004	-0.00044284
1.90290546	-0.14698596	0.04200432
-4.95718788	2.65318893	-1.39292331
6.58536351	-1.11406558	0.43558062

Çizelge 2.4 MgO(001) yüzeyinde destekli Co atomları için C_{jkl} parametreler.

0.249878	0.101084	0.098683
1.124889	0.395303	0.098981
5.309036	-1.422528	-0.801730
0.378106	0.049532	-0.146583
-0.041743	-0.248380	-0.040102
-2.937017	1.269242	0.810096
5.886429	-1.119863	1.355949
3.051154	-1.008445	-0.409993
52.362370	23.759243	5.310973

BÖLÜM 3

OPTİMİZASYON METODLARI VE ENERJİ ANALİZİ

3.1 GİRİŞ

Bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler, bilgisayar ve bilgisayar yöntemlerinin önemini artırmıştır. Bu gelişmelerle birlikte teorik ve deneysel çalışmaların bilgisayar ortamında simülasyonlarla yapılması yolu açılmış ve bununla birlikte bilgisayar simülasyonlarına dayalı hesaplama yöntemleri geliştirilmiştir. Böylece bilimsel araştırmalarda simülasyon hesaplama teknikleri kullanılarak nanoölçekteki olayların ve özelliklerin incelenebilmesi kolaylaşmıştır. Deney ve teorinin yeterli olmadığı bazı durumlarda da bilgisayar simülasyonundan faydalanılmıştır. Moleküler Dinamik (MD), Monte Carlo (MC) ve Moleküler İstatistik literatürde kullanılan simülasyon metodlarıdır.

Atom yığınları çeşitli sayıda, aynı ya da farklı cins atom veya moleküllerin bir araya gelerek oluşturdukları kararlı yapılardır. Atomlar bir araya geldiklerinde aralarında bağlar yaparlar ve enerji olarak daha düşük kararlı bir duruma geçerler. Atomların oluşturduğu en düşük enerjili durum o atom topluluğu için en kararlı yapı olarak bilinir.

Optimizasyon, mutlak sıfır sıcaklığında en kararlı yapıların elde edilmesi işlemidir. En kararlı yapıların elde edilebilmesi için de en düşük enerjili yapıları yani global minimum yapıları tespit etmek gerekmektedir. Atom yığınlarının en kararlı yapılarını da çeşitli optimizasyon yöntemlerini kullanarak elde edebiliriz. Literatürde geometri optimizasyonları genelde Basın Hopping, Steepest Descent, Thermal Quenching, Eigenvector Following ve Genetik Algoritma yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilir (Paz-Borbon et al. 2008). Bu çalışmada, atom yığınlarının geometri optimizasyonu için Basın Hopping yöntemi kullanılmıştır.

3.2 BASIN-HOPPING ALGORİTMASI

En iyi motifler ve en iyi homotoplar araştırması Basın-Hopping(BH) algoritması kullanılarak yapılmıştır. Co-Pd ikili metal atom yığınlarının global minimum yapılarını belirleyebilmek için kullandığımız Basın-Hopping (BH) algoritması, Monte Carlo simülasyonlarına dayalı stokastik global optimizasyon yöntemidir ve Wales grubu tarafından geliştirilmiştir (Wales and Doye 1997). Bu metodu kullanarak atom ve molekül yığınlarının hem saf (Wales and Doye 1997) hem de ikili yığınları içeren birçok farklı türdeki sistemin global minimum enerji yapılarını tespit edebilmek mümkündür (Doye and Meyer 2005), (Hristova et al. 2008), (Munro et al. 2002), (Calvo and Yurtsever 2004).

BH algoritması, ele alınan konfigürasyonların lokal minimizasyonu ile Metropolis Monte Carlo yaklaşımını birleştirir. Bu yüzden BH algoritması aynı zamanda Monte Carlo Plus minimizasyonu olarak da adlandırılır ve faz uzayı araştırmalarında Monte Carlo rasgele yürüme hareketini kullanır. Her boyut ve kompozisyon için, 10^5 mertebesinde basamak sayısı kullanılarak en az dört Monte Carlo (MC) çalışması uygulanmıştır. Çekici çukurlar arasındaki zıplamaya benzeyen BH gradiyent metodunu kullanarak bir çekici çukur yakınında gevşer ve genel Monte Carlo hareketi ile enerji minimumu araştırıldığı için ‘basin hopping’ algoritması olarak adlandırılır. BH’de atom yığını içindeki bütün parçacıkların ani yerdeğiştirmelerini meydana getiren hareket Monte Carlo hareketidir.

Basin Hopping yöntemi ile üzerinde çalışılan sistemlerin karmaşık potansiyel enerji yüzeyi (PES), enerji kademeli bir sabit olduğu için basit bir yüzeye eşleştirilir. Böylece, belirli bir yapı için enerji değeri en yakın toplam minimum enerji yapısının rahatlamasından sonra elde edilen toplam enerji olarak alınır. Daha sonra, bu dönüştürülmüş toplam enerji yüzeyinde Monte Carlo simülasyonu yapılır. Sonra, her Monte Carlo adımında eğer E_{new} (yeni enerji) enerjisi bir önceki E_{old} (eski enerji) enerjisinden daha düşükse ya da $\exp [(E_{old} - E_{new})/ k_B T]$ ile verilen bir olasılık ile ifade edilebiliyorsa yeni bir adım kabul edilir (Molayem et al. 2011).

3.3 MONTE CARLO SİMÜLASYON METODU

Rastgele üretilen sayılardan faydalanılarak istatistiksel simülasyonlar Monte Carlo metoduyla yapılır. Monte-Carlo, Nicholas Constantine Metropolis tarafından bulunmuştur ve Atom bombasının geliştirildiği Los Alamos Ulusal Laboratuvarında, bombanın patlamasından sonra

dağılan nötronlara karşı kalkan modellemek için Stanislaw Ulam tarafından günümüze taşınmıştır.

Sistemi tanımlayan konfigürasyonlar rasgele sayı üretici kullanılarak üretildiği için hesaplamaların sonuçları, büyük ölçüde kullanılan rasgele sayı üreticinin kalitesine bağlıdır. Algoritma Boltzman dağılımına uygun olacak şekilde ayarlanmaktadır. Deney girdilerinin belirli olmayan ve rasgele bir şekilde gelmesi bekleniyorsa ve dağılım bir fonksiyonla hesaplanabilecek ise Monte Carlo kullanılır. Sıcaklık programda bir giriş parametresi olarak kullanılmakta ve bilgisayar belirli bir sıcaklıktaki ısı deposu gibi davranmaktadır. Monte Carlo simülasyonu, fiziksel ve matematiksel bazı sistemlerin benzetiminde kullanılır. Genelde Monte Carlo simülasyonu, yapılacak değişkenler belli bir istatistiksel dağılıma uyacak şekilde üretilebilir. Bunun için olasılık dağılım fonksiyonunun tersi kullanılır. Bilgisayar tarafından belirli bir aralıkta [0-1] düzenli olarak üretilen rastgele sayılar olasılık dağılım fonksiyonlarının tersi kullanılarak kolaylıkla herhangi bir dağılıma dönüştürülebilir.

Monte Carlo simülasyon metodu aşağıda verilen adımlardan oluşmaktadır.

- Probleme ait önemli değişkenler belirlenip, bu değişkenlerin ihtimal dağılımları saptanır.
- Her bir değişken için kümülatif ihtimal dağılımı belirlenir.
- Rasgele sayılar seçilir veya üretilir.
- Seçilen veya üretilen sayılar kullanılarak denemeler gerçekleştirilir.

3.4 ENERJİ ANALİZLERİ

Atom yığınlarının global minimum yapılarını elde ederken kararlılıkları incelenmektedir. Bu amaçla, bağlanma enerjisi, excess enerjisi (fazlalık enerji) ve ikinci fark enerjisi gibi birçok farklı enerji analizi yapılmaktadır. Kararlı geometrik yapılar bu enerji hesaplamalarının yapılması üzerine grafik yardımıyla elde edilmiştir.

3.4.1 Bağlanma Enerjisi

Atom yığınının E_b bağlanma enerjisi yığının V toplam potansiyel enerjisinin N atom sayısına bölümü ile elde edilir.

$$E_b = -\frac{V}{N} \quad (3.1)$$

3.4.2 Fazlalık (Excess) Enerji

Excess enerjinin küçük değerleri, kompozisyonun bir fonksiyonu olarak en kararlı yapı hakkında bilgi vermektedir. Fazlalık enerji bulk yapılar için aşağıdaki eşitlik kullanılarak gösterilmektedir.

$$E_{exc}(A_m B_n) = E(A_m B_n) - m\epsilon_A^{coh} - n\epsilon_B^{coh} \quad (3.2)$$

$E_{exc}(A_m B_n)$ bir yığının bağlanma enerjisine, (m, ϵ_A^{coh}) ve (n, ϵ_B^{coh}) nicelikleri her elementin atom sayısına ve bağlı bulk enerjilerine karşılık gelir (Ferrando et al. 2005, Rapallo et al. 2005).

Bu yöntem yığının toplam enerjisi $E(A_m B_n)$ ile, aynı cins atomlardan oluşan saf yığınların atom başına bağlanma enerjileri arasındaki farkı bulmaya dayanmaktadır. İkili yığınlar için geçerli olan bu ifade tek cins atomdan oluşan saf yığın yapıları için sıfır değerini verecektir. İkili yığın yapıları için fazlalık enerjinin negatif değerler alması avantajlıdır. Toplam atom sayısı N olan Co-Pd yığınları fazlalık enerji hesabı için (3.3) eşitliği kullanılmıştır.

$$\Delta_N^{Gupta} = E_{top}^{Gupta}(Co_n Pd_m) - n \frac{E_{top}^{Gupta}(Co_N)}{N} - m \frac{E_{top}^{Gupta}(Pd_N)}{N} \quad (3.3)$$

3.4.3 İkinci Fark Enerji

Yığın yapılarının bağıl kararlılıklarını belirlemek için diğer bir kriter de ikinci enerji farklarıdır ($\Delta_2 E$). $\Delta_2 E$ niceliği N atomlu saf yığının ilgili komşu yığınla kararlılık durumlarını karşılaştırmak için kullanılır.

$$\Delta_2 E(N) = 2E_b(N) - E_b(N-1) - E_b(N+1) \quad (3.4)$$

Burada $E_b(N)$, N atomlu yığının bağlanma enerjisine, $E_b(N-1)$ ve $E_b(N+1)$ komşu yığınların bağlanma enerjilerine karşılık gelmektedir. Toplam atom sayısı sabit ancak yığını oluşturan atom konsantrasyonu değişen ikili atom yığınlarında ise ikinci enerji farkı aşağıdaki gibidir.

$$\Delta_2 E(A_m B_n) = 2E(A_m B_n) - E(A_{m+1} B_{n-1}) - E(A_{m-1} B_{n+1}) \quad (3.5)$$

N= 34 ve 38 atomlu Co-Pd atom yığınlarının global minimum enerjilerinden elde edilen ikili atom yığınının toplam atom sayısı sabit kalmak üzere, yığını oluşturan Pd ve Co sayılarının değişiminin kararlılığa etkisi bu eşitlik ile incelenmiştir.

BÖLÜM 4

GAZ FAZINDA 34 ve 38 ATOMLU Co–Pd NANOALAŞIMLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

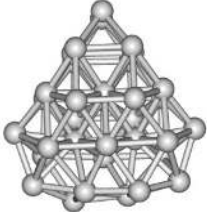
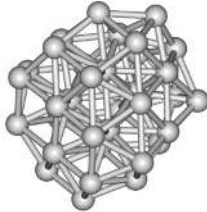
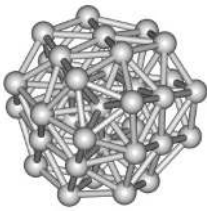
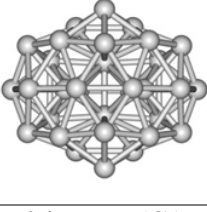
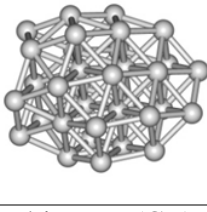
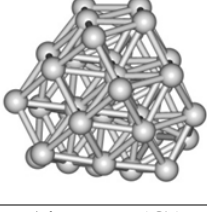
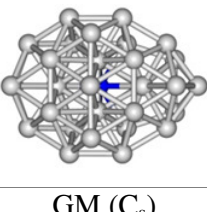
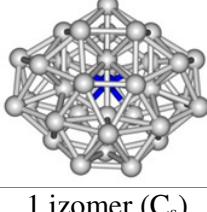
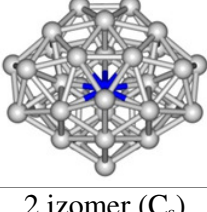
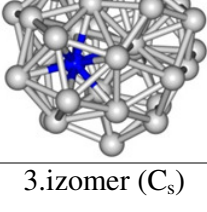
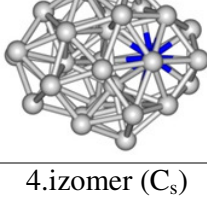
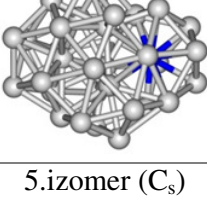
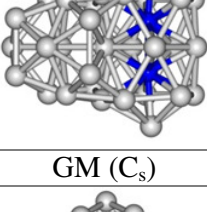
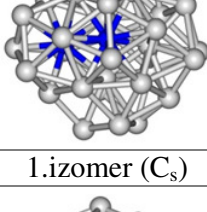
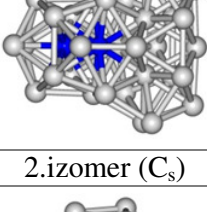
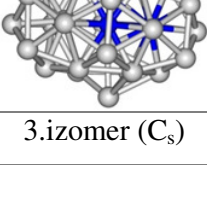
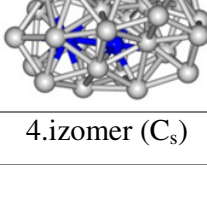
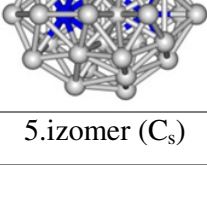
4.1 GİRİŞ

Atom yığınlarının özelliklerini anlamak için öncelikle atom yığınlarının yapılarını belirlemek gerekmektedir. Atom yığınlarının kimyasal, fiziksel ve elektronik gibi özellikleri bu atom yığınının oluşturan atomlara bağlıdır. Atom yığınlarını oluşturan atomlar aralarında bağlar yaparlar ve enerji olarak daha düşük kararlı bir duruma geçerler. Atom yığınları için en kararlı durum en düşük enerjili durumdur. Bu yüzden atom yığınlarının en kararlı yapılarını belirleyebilmek için en düşük enerjili yapılarını elde etmek gerekmektedir. En düşük enerjili yapılar global minimum yapılardır. Atom yığınlarını oluşturan atomların cinsi, sayısı ve bu atomların yerleşme yerleri kararlı yapıların oluşmasını etkilemektedir.

Atom yığınları potansiyel enerji yüzeyinde global minimum yapının yanında birçok lokal minimum yapıya sahip olabilirler. Lokal minimum yapılar ise kararlı yapının izomerleridir. İzomerler aynı kimyasal bileşime sahiptirler fakat atomların geometrileri ve yerleşim yerleri farklıdır.

4.2 34 ATOM Co–Pd NANOALAŞIMLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

Toplam atom sayısı 34 olan Co_nPd_m ($n + m = 34$) atom yığınlarının gaz fazındaki geometri optimizasyonu sonucunda en kararlı yapıları yani global minimum yapıları elde edilmiştir. 34 atomlu Co–Pd atomlarından oluşan tüm kompozisyonların global minimum yapılarının yanı sıra dikkat çeken lokal minimum yapıları da incelenmiştir. Bu atom yığınlarının tüm kompozisyonlarına ait global minimum ve ilk beş izomerinin geometrik şekilleri ve nokta grupları Şekil 4.1’de verilmektedir.

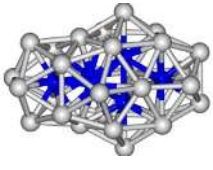
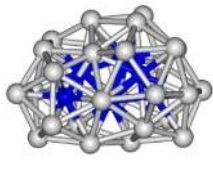
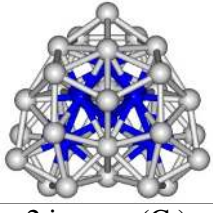
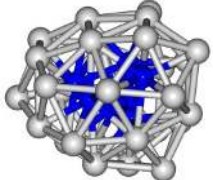
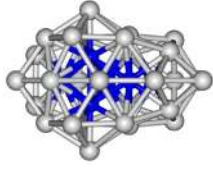
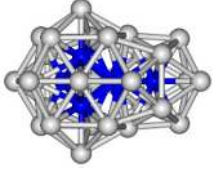
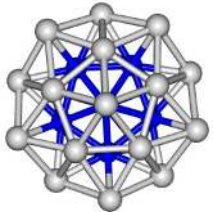
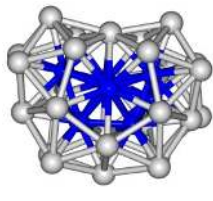
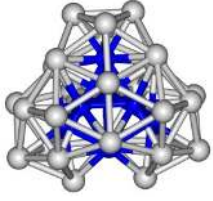
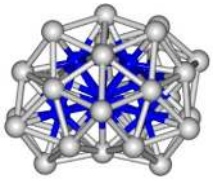
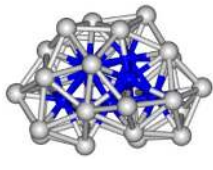
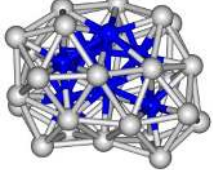
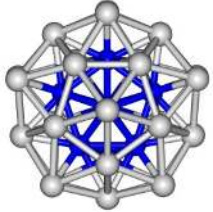
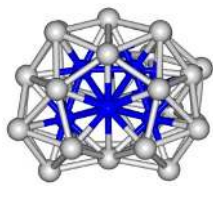
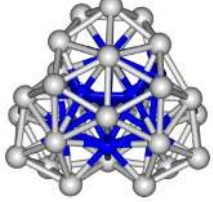
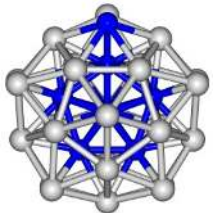
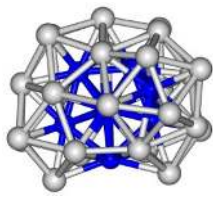
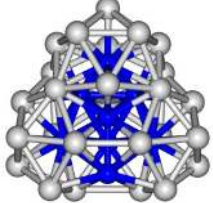
Co₀Pd₃₄			
	GM (C ₂)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C ₃)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _{2v})	5.izomer (C _s)
Co₁Pd₃₃			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₂Pd₃₂			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

Şekil 4.1 Co_nPd_m (n + m = 34) ikili metal atom yığınlarının global minimum (GM) ve ilk beş izomerinin geometrik şekilleri ve bu atom yığınlarına ait nokta grupları.

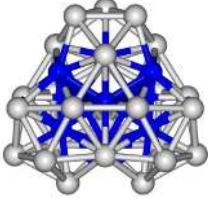
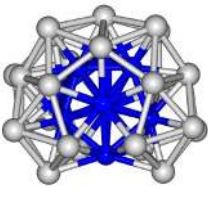
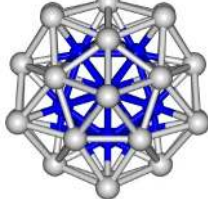
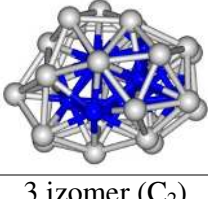
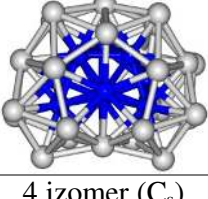
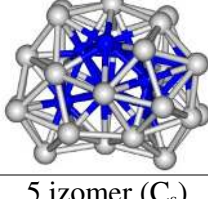
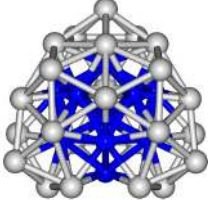
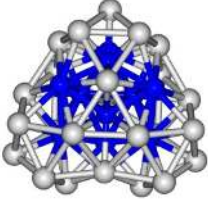
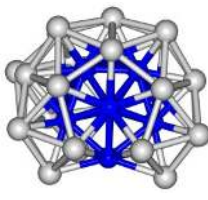
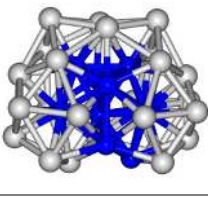
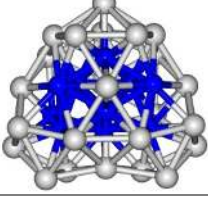
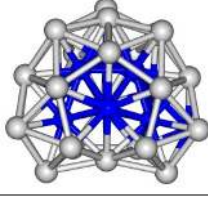
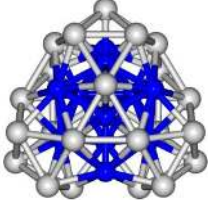
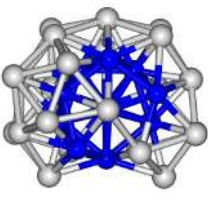
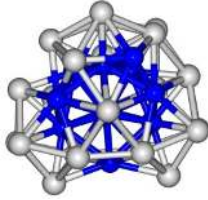
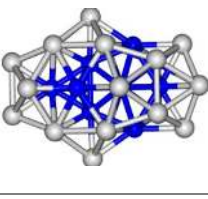
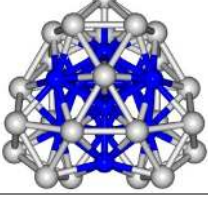
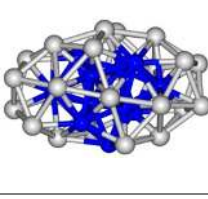
Şekil 4.1 (devam ediyor)

Co₃Pd₃₁			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₄Pd₃₀			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₅Pd₂₉			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

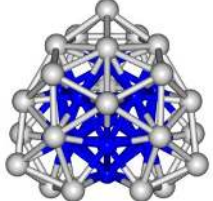
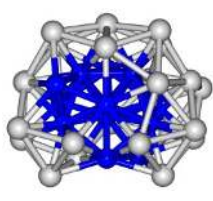
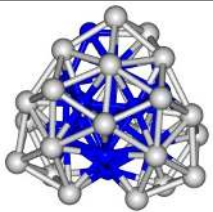
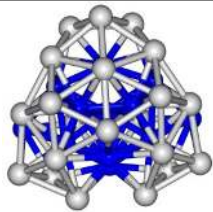
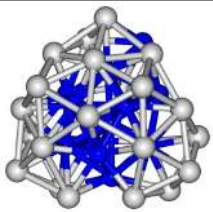
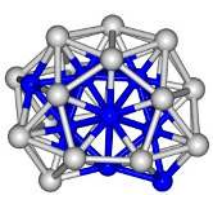
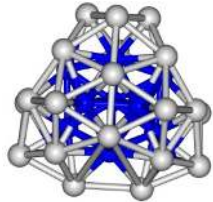
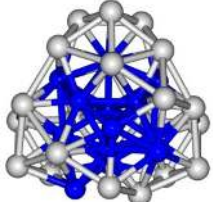
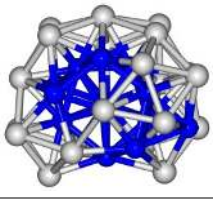
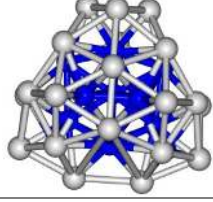
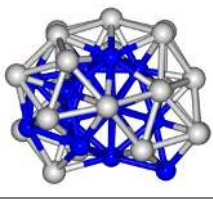
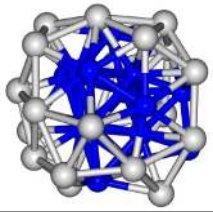
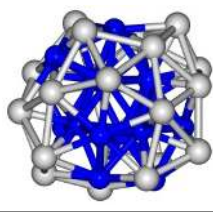
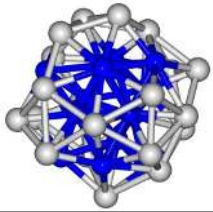
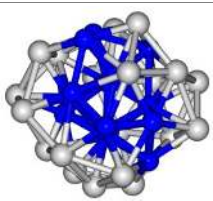
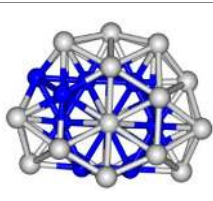
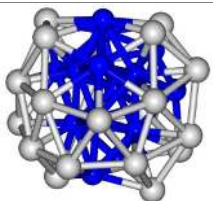
Şekil 4.1 (devam ediyor)

Co₆Pd₂₈			
	GM (C ₂)	1.izomer (C ₂)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C ₂)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
			
	GM (D _{5h})	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
Co₇Pd₂₇			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₈Pd₂₆			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)

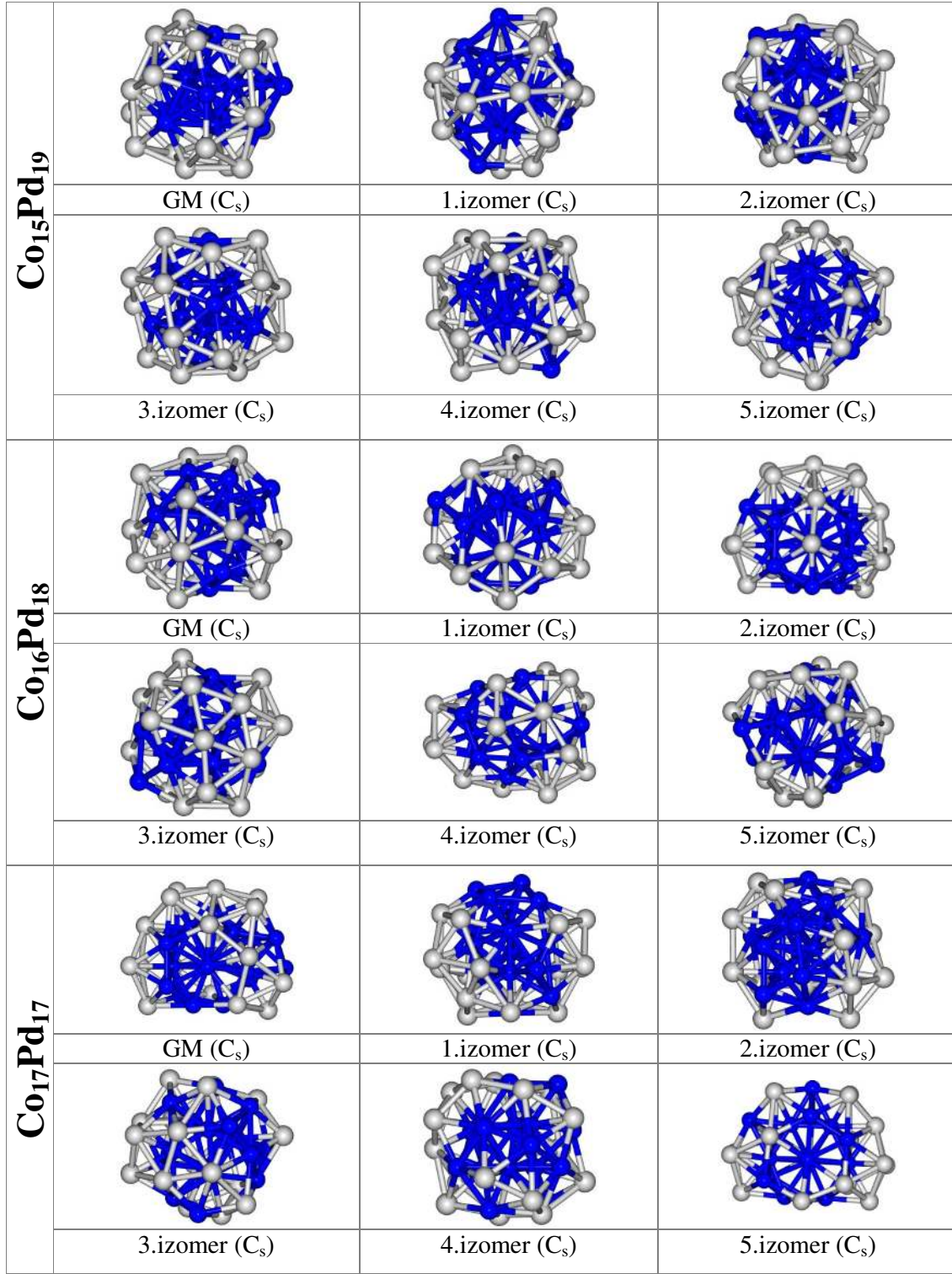
Şekil 4.1 (devam ediyor)

Co₉Pd₂₅			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C ₂)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₁₀Pd₂₄			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C ₂)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₁₁Pd₂₃			
	GM (C _s)	1.izomer (C ₂)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C ₂)

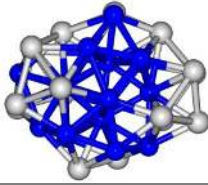
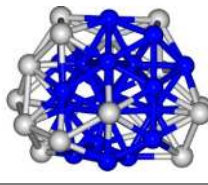
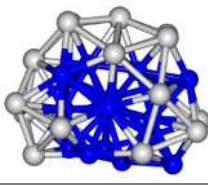
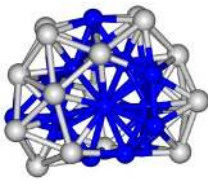
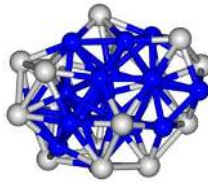
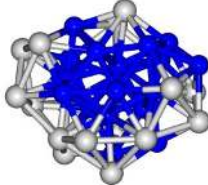
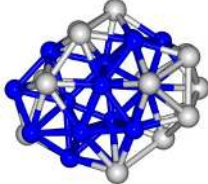
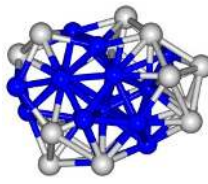
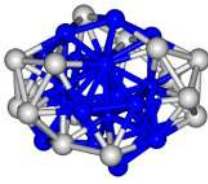
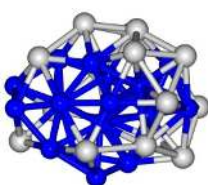
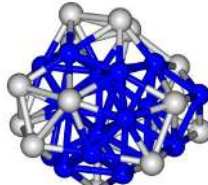
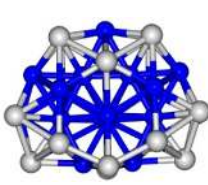
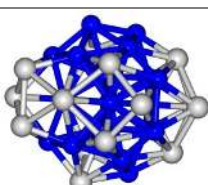
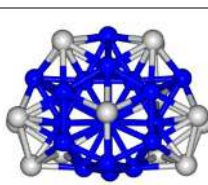
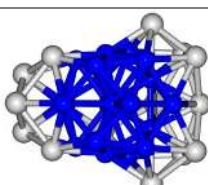
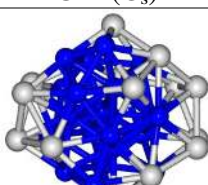
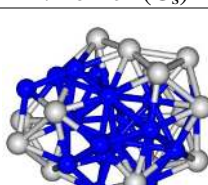
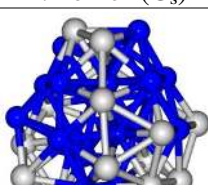
Şekil 4.1 (devam ediyor)

Co₁₂Pd₂₂			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₁₃Pd₂₁			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C ₂)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₁₄Pd₂₀			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

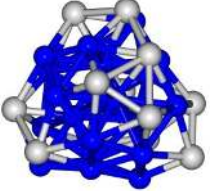
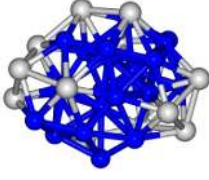
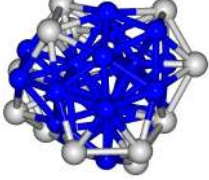
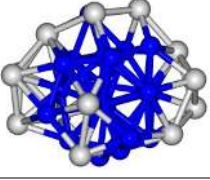
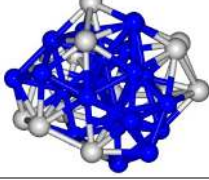
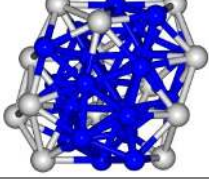
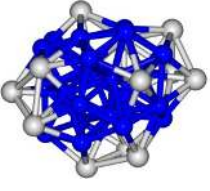
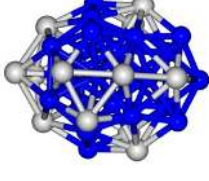
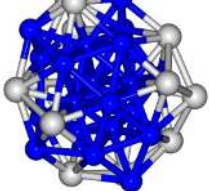
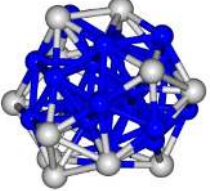
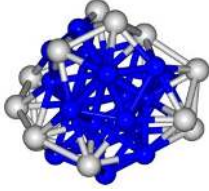
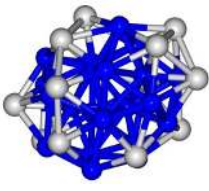
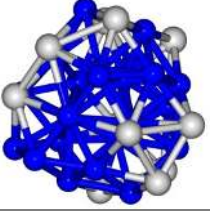
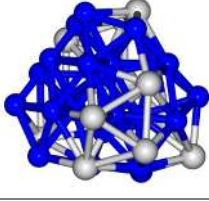
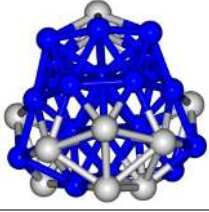
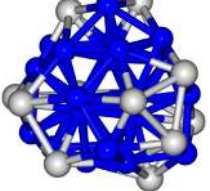
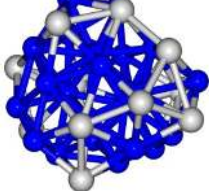
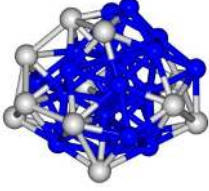
Şekil 4.1 (devam ediyor)



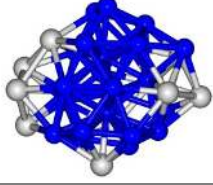
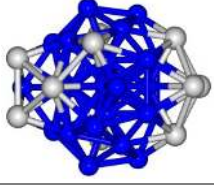
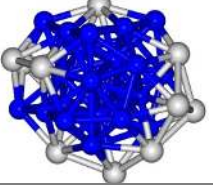
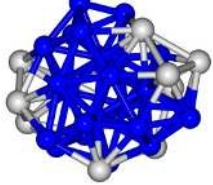
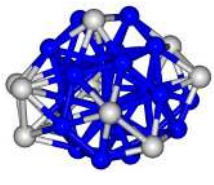
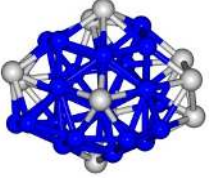
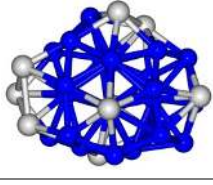
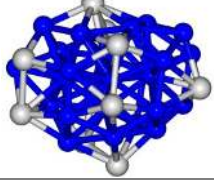
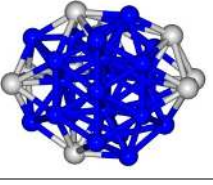
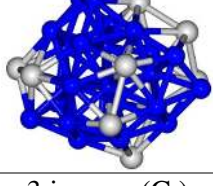
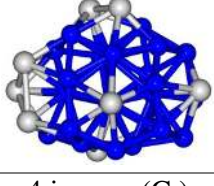
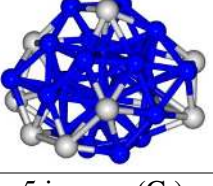
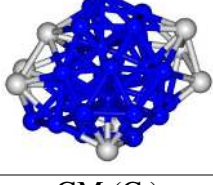
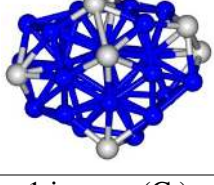
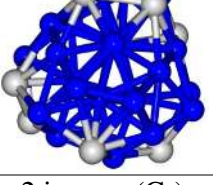
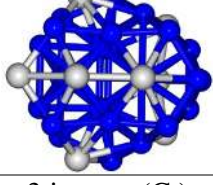
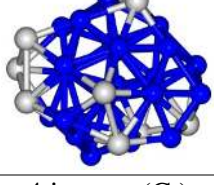
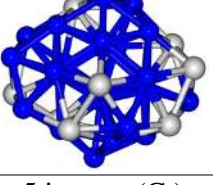
Şekil 4.1 (devam ediyor)

Co₁₈Pd₁₆			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₁₉Pd₁₅			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₂₀Pd₁₄			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

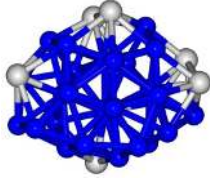
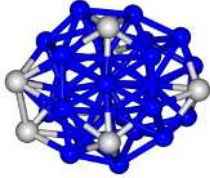
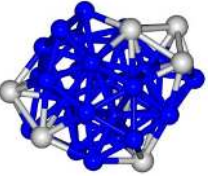
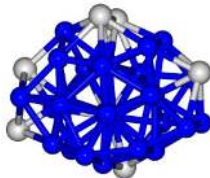
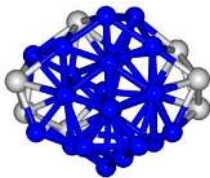
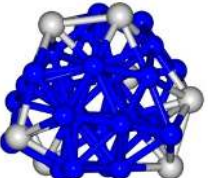
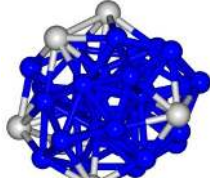
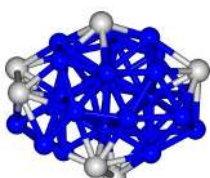
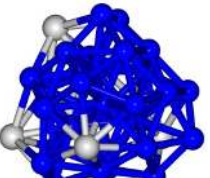
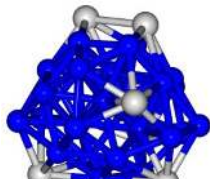
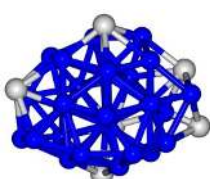
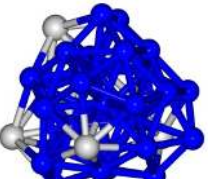
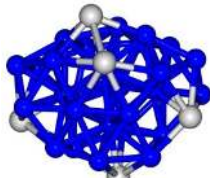
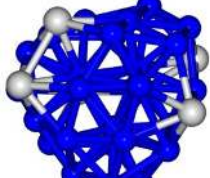
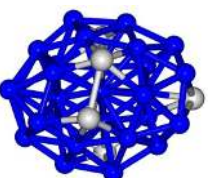
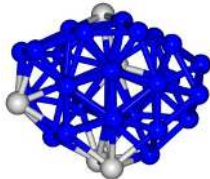
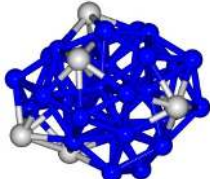
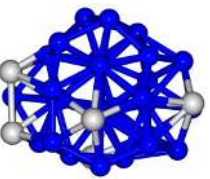
Şekil 4.1 (devam ediyor)

Co₂₁Pd₁₃			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₂₂Pd₁₂			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₂₃Pd₁₁			
	GM (C ₂)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

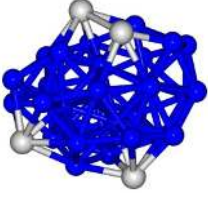
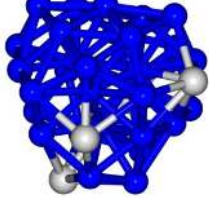
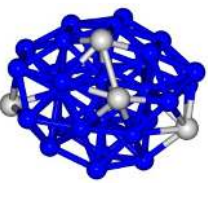
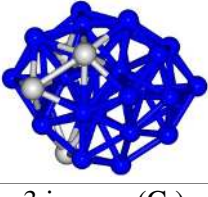
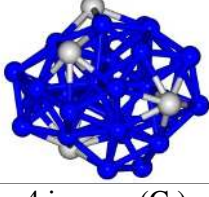
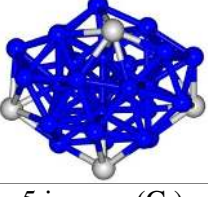
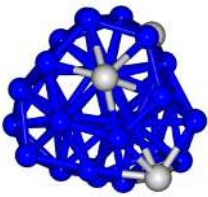
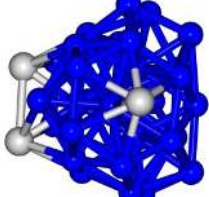
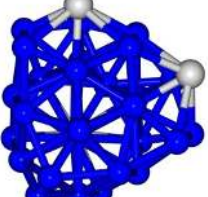
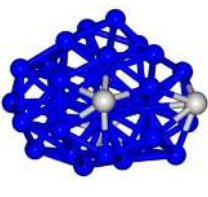
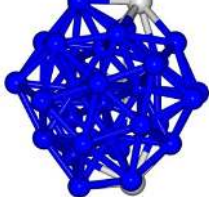
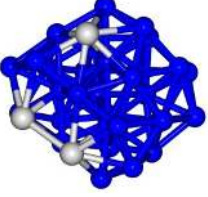
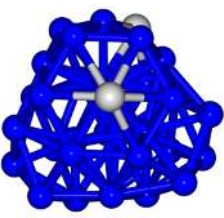
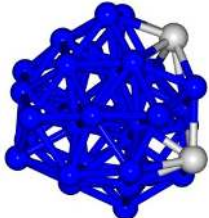
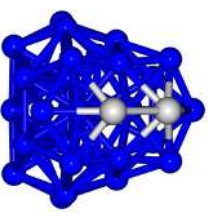
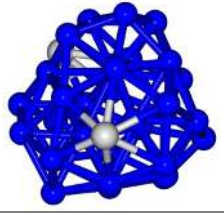
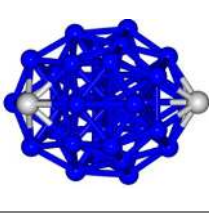
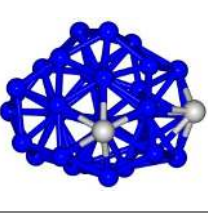
Şekil 4.1 (devam ediyor)

Co₂₄Pd₁₀			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₂₅Pd₉			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₂₆Pd₈			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C ₂)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

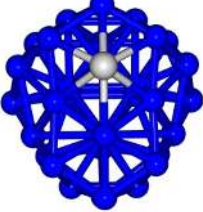
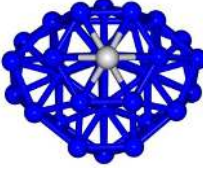
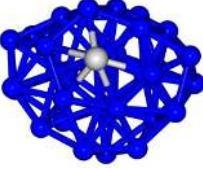
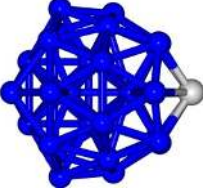
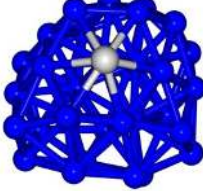
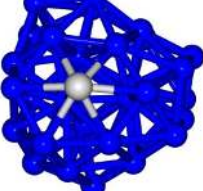
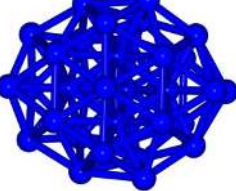
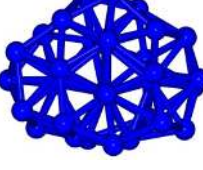
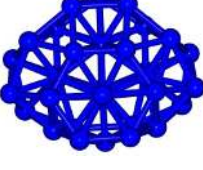
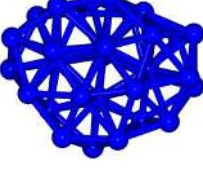
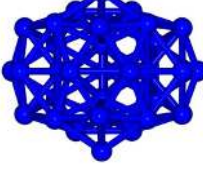
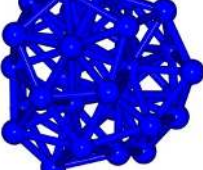
Şekil 4.1 (devam ediyor)

$\text{Co}_{27}\text{Pd}_7$			
	GM (C_s)	1.izomer (C_s)	2.izomer (C_s)
			
	3.izomer (C_s)	4.izomer (C_s)	5.izomer (C_s)
$\text{Co}_{28}\text{Pd}_6$			
	GM (C_2)	1.izomer (C_s)	2.izomer (C_s)
			
	3.izomer (C_s)	4.izomer (C_s)	5.izomer (C_s)
$\text{Co}_{29}\text{Pd}_5$			
	GM (C_s)	1.izomer (C_s)	2.izomer (C_s)
			
	3.izomer (C_s)	4.izomer (C_s)	5.izomer (C_s)

Şekil 4.1 (devam ediyor)

Co₃₀Pd₄			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₃₁Pd₃			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C ₈)
Co₃₂Pd₂			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

Şekil 4.1 (devam ediyor)

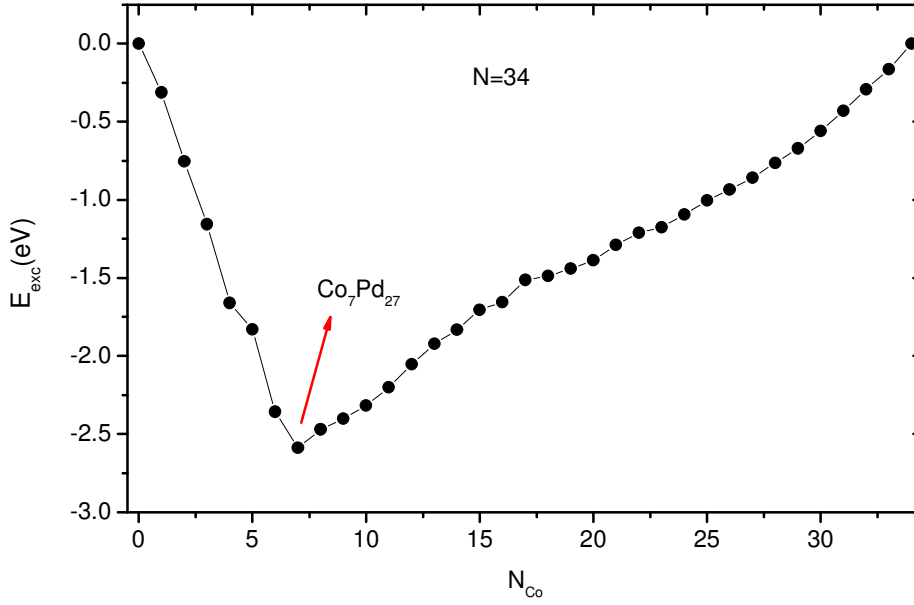
Co₃₃Pd₁			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₃₄Pd₀			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C ₂)

Geometrik şekilleri ve nokta grupları elde edilen N = 34 olan Co–Pd atom yığınlarının bütün kompozisyonlarının global minimum ve ilk beş izomerinin enerjileri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Toplam atom sayısı 34 olan Co_nPd_m (n + m = 34) atom yığınlarının gaz fazındaki geometri optimizasyonu sonucunda en kararlı yapılarını yani global minimum yapılarını inceleyebilmek üzere Çizelge 4.1’deki enerji değerleri kullanılarak excess enerji, ikinci fark enerji ve global minimum - 1.izomer fark enerji grafikleri çizilmiştir. 34 atomlu Co–Pd atom yığınlarına ait (3.3) ifadesinden elde edilen excess enerji değerlerinin bu atom yığınındaki Co atomlarına göre değişimi Şekil 4.2 de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Co_nPd_m ($n+m=34$) ikili atom yığınlarının tüm kompozisyonlarının global minimum ve ilk beş izomerinin enerji değerleri.

Atom Yığını	GM Enerji (eV)	1. izomer Enerji (eV)	2. izomer Enerji (eV)	3. izomer Enerji (eV)	4. izomer Enerji (eV)	5. izomer Enerji (eV)
Pd_{34}	-116.9526	-116.9003	-116.8652	-116.8553	-116.8486	-116.7872
$\text{Co}_1\text{Pd}_{33}$	-117.6605	-117.6296	-117.6286	-117.6286	-117.5795	-117.5631
$\text{Co}_2\text{Pd}_{32}$	-118.4982	-118.4562	-118.4562	-118.4562	-118.3909	-118.3879
$\text{Co}_3\text{Pd}_{31}$	-119.2950	-119.2748	-119.2405	-119.2205	-119.2087	-119.1663
$\text{Co}_4\text{Pd}_{30}$	-120.1940	-120.1939	-120.1916	-120.0415	-120.0361	-119.9873
$\text{Co}_5\text{Pd}_{29}$	-120.7591	-120.7360	-120.7194	-120.7125	-120.6940	-120.6823
$\text{Co}_6\text{Pd}_{28}$	-121.6811	-121.6098	-121.5710	-121.4397	-121.4385	-121.4385
$\text{Co}_7\text{Pd}_{27}$	-122.3082	-122.1917	-122.1670	-122.0680	-122.0608	-122.0608
$\text{Co}_8\text{Pd}_{26}$	-122.5850	-122.5608	-122.5441	-122.5382	-122.5315	-122.5174
$\text{Co}_9\text{Pd}_{25}$	-122.9101	-122.8792	-122.8772	-122.8760	-122.8744	-122.8602
$\text{Co}_{10}\text{Pd}_{24}$	-123.2219	-123.1938	-123.1815	-123.1758	-123.1727	-123.1703
$\text{Co}_{11}\text{Pd}_{23}$	-123.4995	-123.4811	-123.4782	-123.4744	-123.4683	-123.4666
$\text{Co}_{12}\text{Pd}_{22}$	-123.7481	-123.7397	-123.7352	-123.7331	-123.7327	-123.7307
$\text{Co}_{13}\text{Pd}_{21}$	-124.0124	-124.0039	-124.0028	-123.9975	-123.9969	-123.9943
$\text{Co}_{14}\text{Pd}_{20}$	-124.3172	-124.3022	-124.2856	-124.2782	-124.2724	-124.2689
$\text{Co}_{15}\text{Pd}_{19}$	-124.5842	-124.5799	-124.5714	-124.5699	-124.5675	-124.5623
$\text{Co}_{16}\text{Pd}_{18}$	-124.9300	-124.9255	-124.9172	-124.9146	-124.9048	-124.8953
$\text{Co}_{17}\text{Pd}_{17}$	-125.1836	-125.1779	-125.1751	-125.1708	-125.1632	-125.1615
$\text{Co}_{18}\text{Pd}_{16}$	-125.5528	-125.5417	-125.5247	-125.5168	-125.5093	-125.5031
$\text{Co}_{19}\text{Pd}_{15}$	-125.9012	-125.8891	-125.8731	-125.8634	-125.8581	-125.8564
$\text{Co}_{20}\text{Pd}_{14}$	-126.2426	-126.2135	-126.2119	-126.1962	-126.1838	-126.1731
$\text{Co}_{21}\text{Pd}_{13}$	-126.5395	-126.5386	-126.5170	-126.5156	-126.5084	-126.5075
$\text{Co}_{22}\text{Pd}_{12}$	-126.8565	-126.8494	-126.8449	-126.8417	-126.8369	-126.8341
$\text{Co}_{23}\text{Pd}_{11}$	-127.2180	-127.1844	-127.1826	-127.1816	-127.1807	-127.1717
$\text{Co}_{24}\text{Pd}_{10}$	-127.5315	-127.5272	-127.5218	-127.5203	-127.5159	-127.5145
$\text{Co}_{25}\text{Pd}_9$	-127.8355	-127.8337	-127.8256	-127.8226	-127.8200	-127.8200
$\text{Co}_{26}\text{Pd}_8$	-128.1613	-128.1540	-128.1533	-128.1497	-128.1463	-128.1448
$\text{Co}_{27}\text{Pd}_7$	-128.4797	-128.4718	-128.4669	-128.4646	-128.4603	-128.4572
$\text{Co}_{28}\text{Pd}_6$	-128.7810	-128.7809	-128.7761	-128.7746	-128.7733	-128.7611
$\text{Co}_{29}\text{Pd}_5$	-129.0818	-129.0635	-129.0629	-129.0599	-129.0545	-129.0520
$\text{Co}_{30}\text{Pd}_4$	-129.3667	-129.3505	-129.3416	-129.3382	-129.3365	-129.3331
$\text{Co}_{31}\text{Pd}_3$	-129.6334	-129.6244	-129.6196	-129.6113	-129.6109	-129.6079
$\text{Co}_{32}\text{Pd}_2$	-129.8887	-129.8823	-129.8816	-129.8804	-129.8770	-129.8756
$\text{Co}_{33}\text{Pd}_1$	-130.156	-130.1296	-130.1181	-130.1179	-130.1151	-130.1133
Co_{34}	-130.3877	-130.3572	-130.3567	-130.3338	-130.3281	-130.3023



Şekil 4.2 Co_nPd_m ($n + m = 34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre fazlalık enerji değişimi.

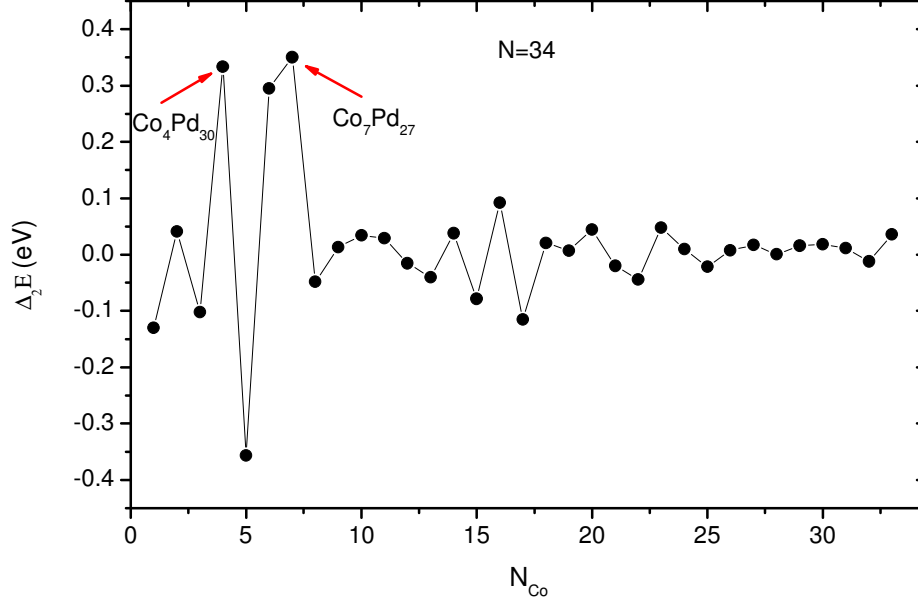
Bu değişimi veren grafik incelendiğinde Co_7Pd_{27} kompozisyonuna ait enerji değerinin en düşük olduğu görülmektedir. Bu atom yığınlarının tüm kompozisyonlarına ait yapısal özellikleri inceleyebilmek üzere, excess enerji değerleri, ikinci fark enerji değerleri ve global minimum ve 1. izomer fark enerjileri Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2’deki değerler incelendiğinde excess enerji değerlerindeki büyük değişimler kobalt atom sayısının birden dörde kadar değiştiği kompozisyonlarda ve kobalt atom sayısının altı olduğu kompozisyonda daha belirgindir.

(3.5) ifadesindeki ikinci fark enerji hesabından elde edilen 34 atomlu Co-Pd atom yığınlarına ait enerji değerlerinin, bu yığındaki değişen Co atom sayısına göre oluşturulan ve Şekil 4.3’de verilen grafik incelendiğinde ise Co_4Pd_{34} , Co_7Pd_{27} kompozisyonları diğerlerine göre daha kararlı olduğu fakat bunlar arasında da en kararlı yapının Co_7Pd_{27} kompozisyonuna ait olduğu açıkça görülmektedir. Çünkü ikinci fark enerji grafiğinde maksimum değere sahip olan kompozisyon en kararlı yapıya sahiptir.

Çizelge 4.2 Co_nPd_m ($n + m = 34$) ikili atom yığınlarına ait excess enerji, ikinci fark enerji ve global minimum ve 1. izomer fark enerji değerleri.

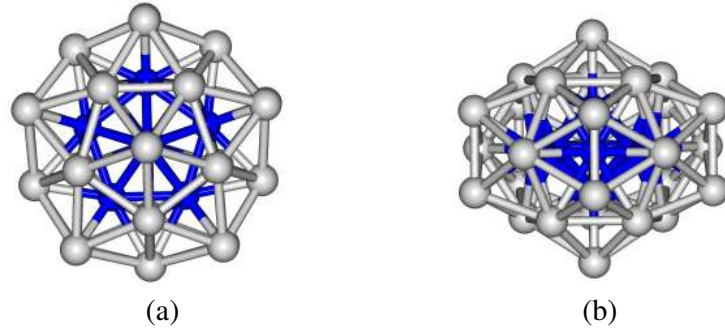
Atom Yığını	Excess Enerji (eV)	İkinci Fark Enerji (eV)	GM ve 1. İzomer Fark Enerji (eV)
Pd_{34}	0.0000	-	0.0523
$\text{Co}_1\text{Pd}_{33}$	-0.3127	-0.1298	0.0308
$\text{Co}_2\text{Pd}_{32}$	-0.7553	0.0409	0.0420
$\text{Co}_3\text{Pd}_{31}$	-1.1570	-0.1021	0.0202
$\text{Co}_4\text{Pd}_{30}$	-1.6608	0.3338	0.0001
$\text{Co}_5\text{Pd}_{29}$	-1.8307	-0.3569	0.0231
$\text{Co}_6\text{Pd}_{28}$	-2.3576	0.2949	0.0713
$\text{Co}_7\text{Pd}_{27}$	-2.5895	0.3502	0.1164
$\text{Co}_8\text{Pd}_{26}$	-2.4712	-0.0483	0.0241
$\text{Co}_9\text{Pd}_{25}$	-2.4011	0.0132	0.0308
$\text{Co}_{10}\text{Pd}_{24}$	-2.3178	0.0342	0.0281
$\text{Co}_{11}\text{Pd}_{23}$	-2.2002	0.0289	0.0184
$\text{Co}_{12}\text{Pd}_{22}$	-2.0537	-0.0156	0.0084
$\text{Co}_{13}\text{Pd}_{21}$	-1.9229	-0.0405	0.0085
$\text{Co}_{14}\text{Pd}_{20}$	-1.8325	0.0378	0.0150
$\text{Co}_{15}\text{Pd}_{19}$	-1.7043	-0.0788	0.0042
$\text{Co}_{16}\text{Pd}_{18}$	-1.6550	0.0920	0.0045
$\text{Co}_{17}\text{Pd}_{17}$	-1.5135	-0.1155	0.0057
$\text{Co}_{18}\text{Pd}_{16}$	-1.4875	0.0207	0.0111
$\text{Co}_{19}\text{Pd}_{15}$	-1.4408	0.0070	0.0121
$\text{Co}_{20}\text{Pd}_{14}$	-1.3870	0.0444	0.0290
$\text{Co}_{21}\text{Pd}_{13}$	-1.2887	-0.0201	0.0008
$\text{Co}_{22}\text{Pd}_{12}$	-1.2106	-0.0445	0.0070
$\text{Co}_{23}\text{Pd}_{11}$	-1.1770	0.0480	0.0335
$\text{Co}_{24}\text{Pd}_{10}$	-1.0953	0.0095	0.0043
$\text{Co}_{25}\text{Pd}_9$	-1.0041	-0.0218	0.0018
$\text{Co}_{26}\text{Pd}_8$	-0.9348	0.0073	0.0072
$\text{Co}_{27}\text{Pd}_7$	-0.8581	0.0172	0.0079
$\text{Co}_{28}\text{Pd}_6$	-0.7642	0.0004	0.0000
$\text{Co}_{29}\text{Pd}_5$	-0.6698	0.0158	0.0182
$\text{Co}_{30}\text{Pd}_4$	-0.5596	0.0182	0.0162
$\text{Co}_{31}\text{Pd}_3$	-0.4312	0.0113	0.0089
$\text{Co}_{32}\text{Pd}_2$	-0.2914	-0.0121	0.0064
$\text{Co}_{33}\text{Pd}_1$	-0.1637	0.0360	0.0265
Co_{34}	0.0000	-	0.0304



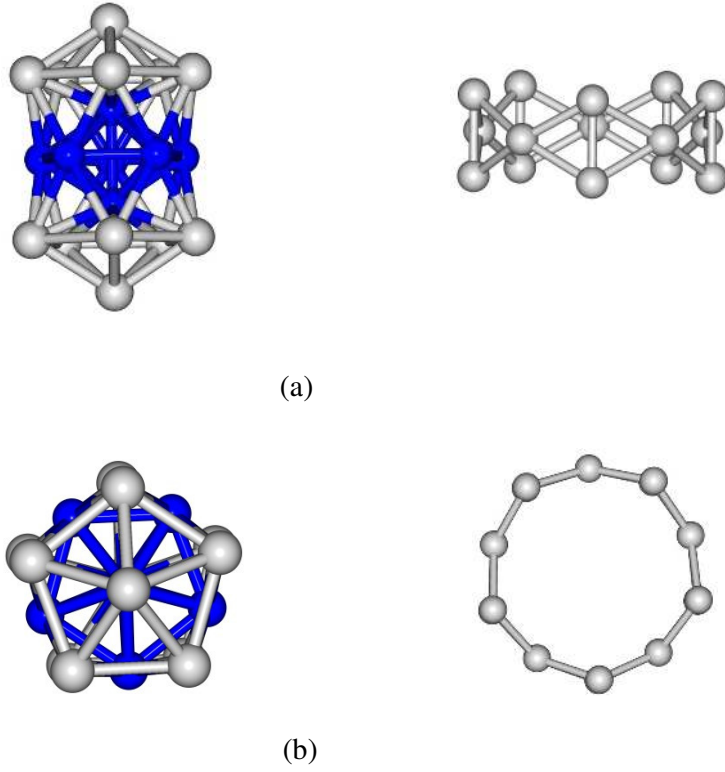
Şekil 4.3 Co_nPd_m ($n + m = 34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre ikinci fark enerji değişimi.

Gaz fazında optimizasyonu yapılan 34 atomlu Co-Pd atom yığınları için düşük simetrlili çok farklı yapılardan bahsetmek mümkündür. Excess enerji grafiğinin minimum, ikinci fark enerji grafiğinin maksimum olduğu enerji değeri bize 34 atomlu Co-Pd ikili metal atom yığınlarının en kararlı yapısının $\text{Co}_7\text{Pd}_{27}$ kompozisyonuna ait olduğunu ifade etmektedir. $\text{Co}_7\text{Pd}_{27}$ atom yığını, D_{5h} nokta grubuna sahip yüksek simetrlili bir yapıdır. 55 atomlu Mackay icosahedral yapının tamamlanmamış bir haline sahiptir. Bu global minimum yapının merkezi 7 Co atomundan oluşan C_{5v} simetrlili beşgen çift piramit yapısındadır. Kararlı olan $\text{Co}_7\text{Pd}_{27}$, merkezdeki 7 Co atomu ve 12 tane Pd atomundan oluşan 19 atomlu çift icosahedral yapının ekvator bölgesi 15 tane Pd atomunun yerleşmesiyle oluşmuş simetrik bir yapıdır. 15 tane Pd atomu kafes yapıyı oluşturmaktadır.

$\text{Co}_7\text{Pd}_{27}$ atom yığına ait global minimum yapısının üstten ve yandan görünümü Şekil 4.4’de gösterilmektedir. 19 atomlu çift icosahedral yapıya ve 15 atomlu Pd atomlarından oluşan kafes yapının üstten ve yandan görünümü de Şekil 4.5’de gösterilmektedir.



Şekil 4.4 $\text{Co}_7\text{Pd}_{27}$ atom yığınının global minimum yapısının (a) üstten görünümü, (b) yandan görünümü.



Şekil 4.5 19 atomlu çift icosahedral yapının ve 15 atomlu Pd atomlarından oluşan kafes yapının (a)yandan ve (b)üstten görünümü.

Paz-Borbon et al. (2007) 34 atomlu Pd-Pt atom yığınlarını Gupta çok cisim potansiyelini kullanarak Genetik algoritma ile kararlı yapılarını incelemiştir. Excess ve ikinci fark enerji analizlerini kullanarak bu atom yığınlarının tüm kompozisyonları için global minimum

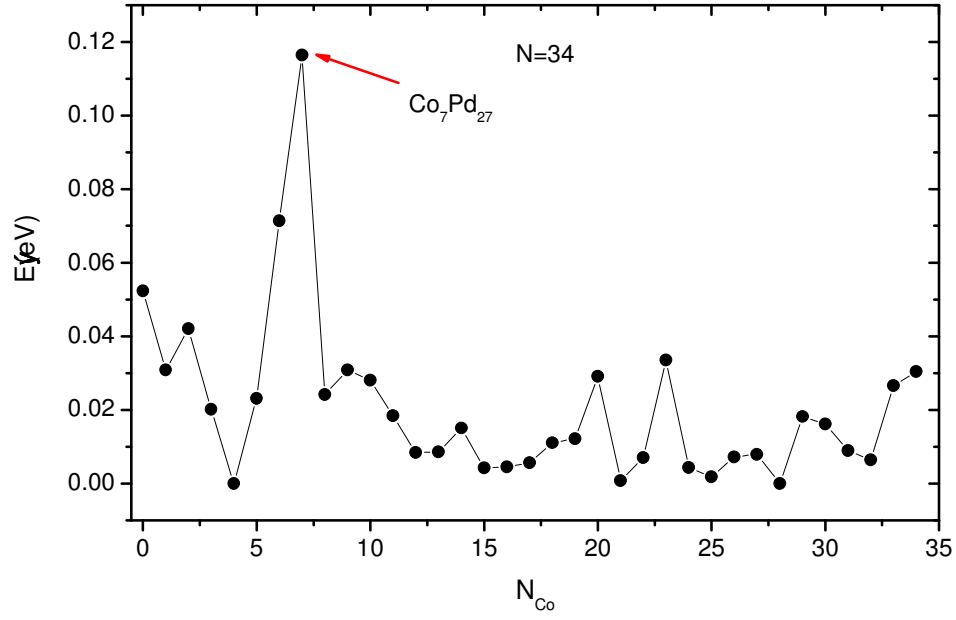
yapıları elde etmiştir. Atom yığınınındaki Pd atom sayısına göre elde ettiği excess enerji grafiğinden $Pd_{21}Pt_{13}$ ve $Pd_{24}Pt_{10}$ atom yığınlarının, ikinci fark enerji grafiğinden ise $Pd_{21}Pt_{13}$, $Pd_{24}Pt_{10}$ ve $Pd_{30}Pt_4$ atom yığınlarının en kararlı yapı özelliğine sahip olduğunu bulmuştur. Bu global minimum yapılar yüksek simetrlili çekirdek-kabuk şeklinde ayrılmışlardır. Çekirdek Pt atomlarından oluşan polyhedral yapıdadır. $Pd_{21}Pt_{13}$ atom yığını C_{5v} simetrlili incomplete 5-fold plh yapısına sahip iken $Pd_{24}Pt_{10}$ atom yığını T_d simetrlili olup Dh-cp(T) yapısına sahiptir. $Pd_{30}Pt_4$ kompozisyonuna sahip atom yığını ise D_{2h} simetrlili incomplete 6-fold plh yapısındadır.

Nunez ve Johnston'ın (2010) yaptığı çalışmaya göre Cu ve Ag atomlarından oluşan 34 atomlu Cu_mAg_n atom yığınlarının excess enerji analizi yapılarak en düşük enerjili kompozisyonun Cu_7Ag_{27} olduğu bulunmuştur. Global minimum enerjili yapı, daha düşük yüzey enerjisine sahip olan Ag atomlarının yüzeyde bulunduğu maksimum ekzotermik Cu-Ag karışımından oluşmaktadır. Minimum excess enerjiye sahip Cu_7Ag_{27} , D_{5d} simetrlili çekirdek-kabuk atom yığınıdır. Bu atom yığını, Ag atomundan oluşan tek katmanlı kabukla örtülen Cu atomlarından oluşan beşgen çift piramit çekirdeğe sahiptir.

Molayem et al. de (2011). 34 atomlu Cu-Ag atomlarından oluşan nanoalaşımların global minimum yapıları konusunda bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışma, hem excess hem de ikinci fark enerji analizine göre en kararlı yapının Cu_7Ag_{27} kompozisyonuna ait olduğunu ifade etmektedir. Kararlı olan bu atom yığınınına ait geometrik şekil 5-fold c-pc5 yapısına sahiptir. Cu atomları beşgen çift piramit şeklinde çekirdek yapıyı oluşturmaktadır. Cu atomlarından oluşan çekirdek Ag atomları tarafından bir kabuk katmanla sarılmıştır.

Ni-Ag atomlarından oluşan 34 atomlu Ni_mAg_n ikili metal nanoalaşımların en kararlı yapısı Basin-hopping algoritması kullanılarak elde edilmiştir(Molayem et al. 2011). Bu çalışmaya göre Ni atom sayısının 7 olduğu Ni_7Ag_{27} en kararlı yapı olarak elde edilmiştir. Ni_7Ag_{27} , D_{5h} nokta grubuna sahip 5-fold pancakes yapısındadır.

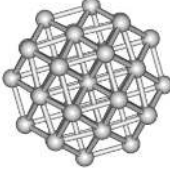
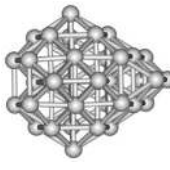
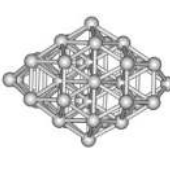
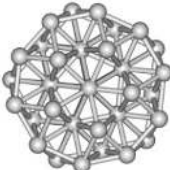
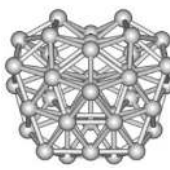
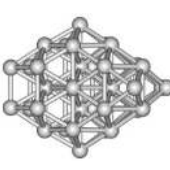
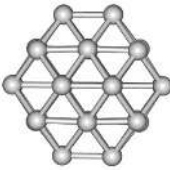
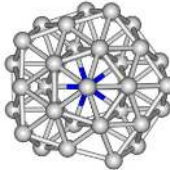
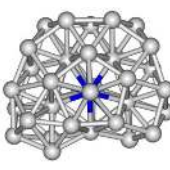
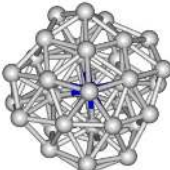
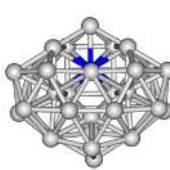
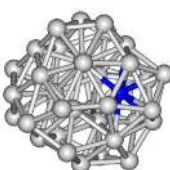
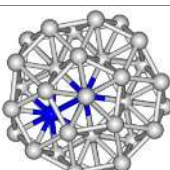
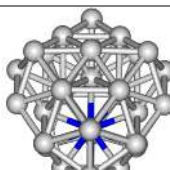
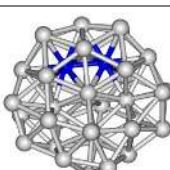
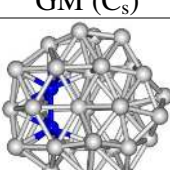
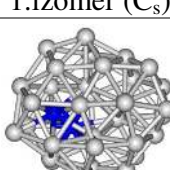
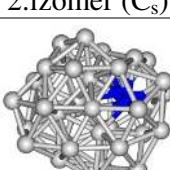
34-atomlu Co-Pd atom yığınlarında artan Co atom sayısına göre elde edilen global minimum ve 1. izomer enerji farkı grafiği kobalt atom sayısının 7 olduğu Co_7Pd_{27} kompozisyon değerinde en büyük değeri almıştır. Global minimum (GM) ve 1. izomer fark enerji değerlerine bakılarak kobalt atom sayısının birçok farklı değerinde değişimler daha belirgin olarak dikkat çekmektedir.



Şekil 4.6 Co_nPd_m ($n+m = 34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre global minimum ve 1. izomer enerji fark değişimi.

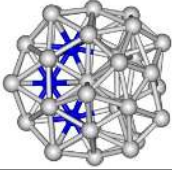
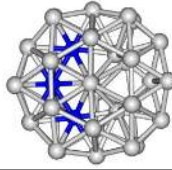
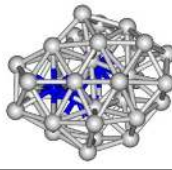
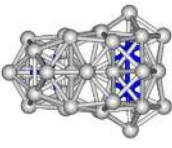
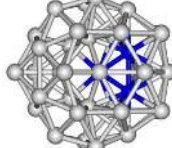
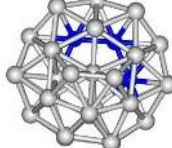
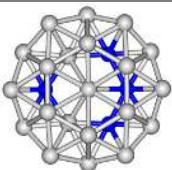
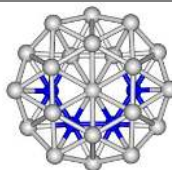
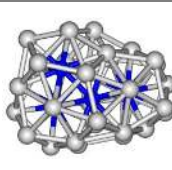
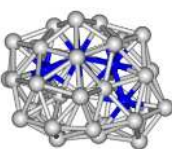
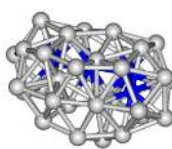
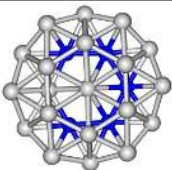
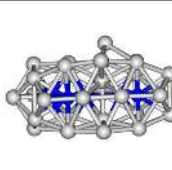
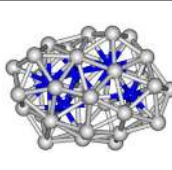
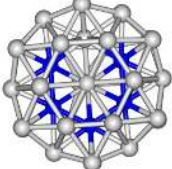
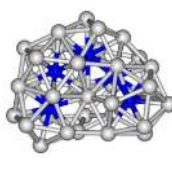
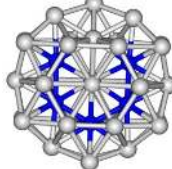
4.3 38 ATOM Co–Pd NANOALAŞIMLARIN YAPISAL ÖZELLİKLERİ

38 atomlu Co–Pd ikili metal atom yığınlarının yapısal özelliklerini inceleyebilmek üzere tüm kompozisyonlara ait global minimum ve ilk beş izomerinin geometrik şekilleri ve nokta grupları Şekil 4.7’de verilmektedir.

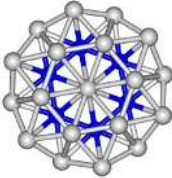
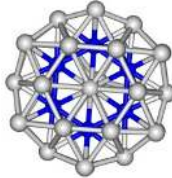
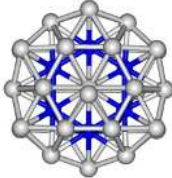
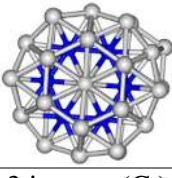
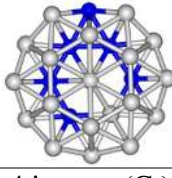
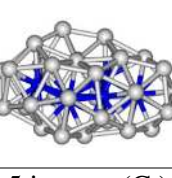
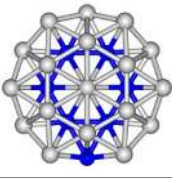
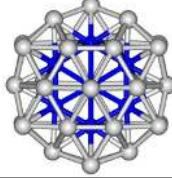
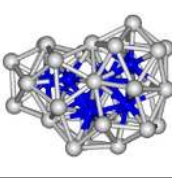
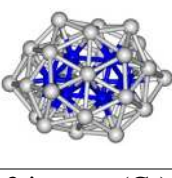
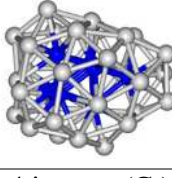
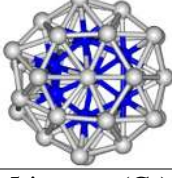
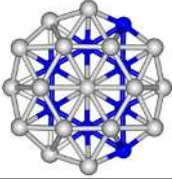
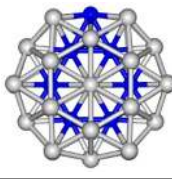
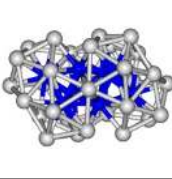
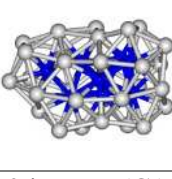
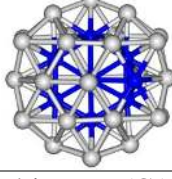
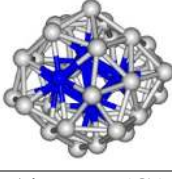
Co₀Pd₃₈			
	GM (C _i)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _{5v})	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₁Pd₃₇			
	GM (C _{4v})	1.izomer (C ₂)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C ₂)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C ₂)
Co₂Pd₃₆			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

Şekil 4.7 Co_nPd_m (n + m = 38) ikili metal atom yığınlarının global minimum (GM) ve ilk beş izomerinin geometrik şekilleri ve bu atom yığınlarına ait nokta grupları.

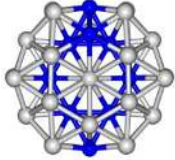
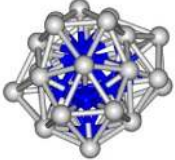
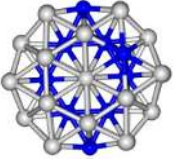
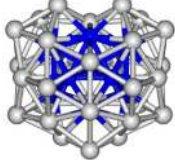
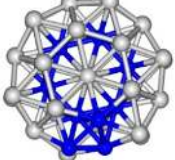
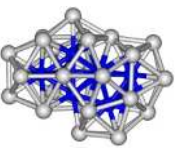
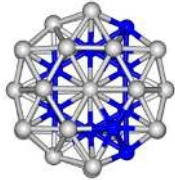
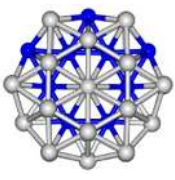
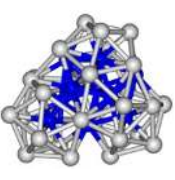
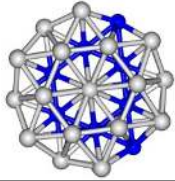
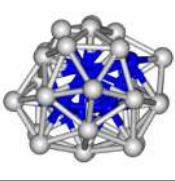
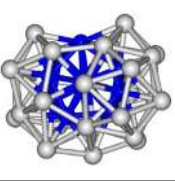
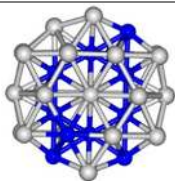
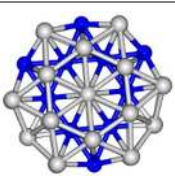
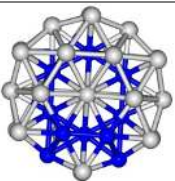
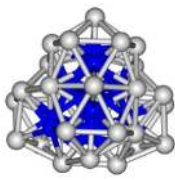
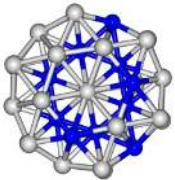
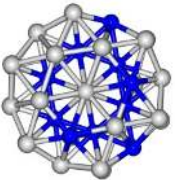
Şekil 4.7 (devam ediyor)

Co₃Pd₃₅			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₄Pd₃₄			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C ₂)	5.izomer (C _s)
Co₅Pd₃₃			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C ₂)	5.izomer (C _s)

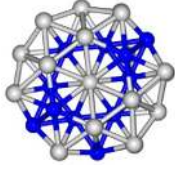
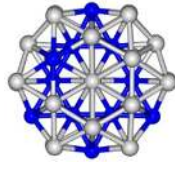
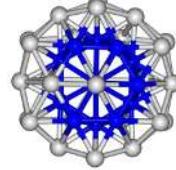
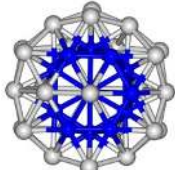
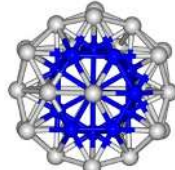
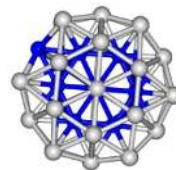
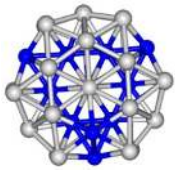
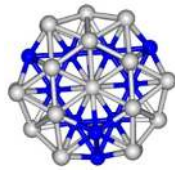
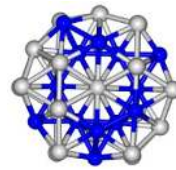
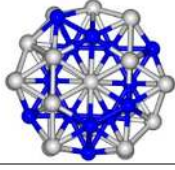
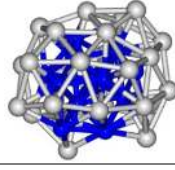
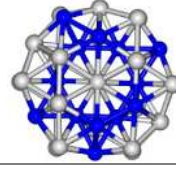
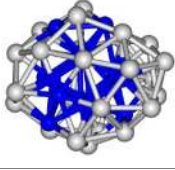
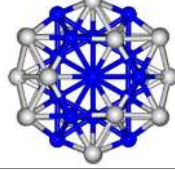
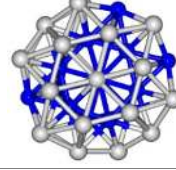
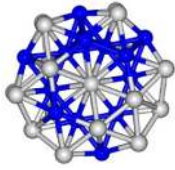
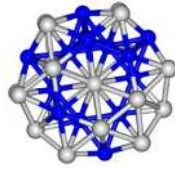
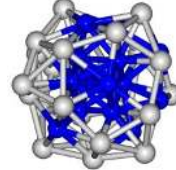
Şekil 4.7 (devam ediyor)

Co₆Pd₃₂			
	GM (D _{2h})	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₇Pd₃₁			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C ₂)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C ₂)
Co₈Pd₃₀			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C ₂)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

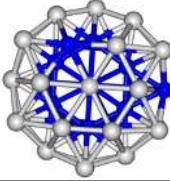
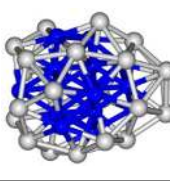
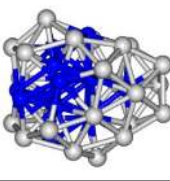
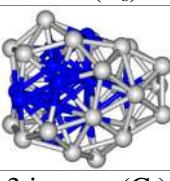
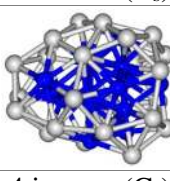
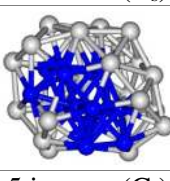
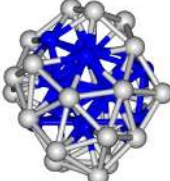
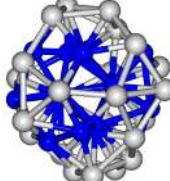
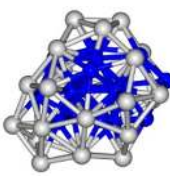
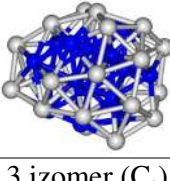
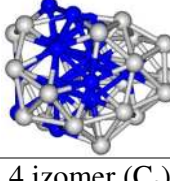
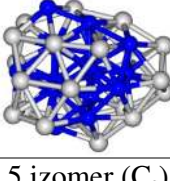
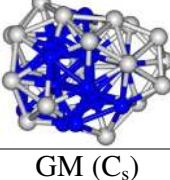
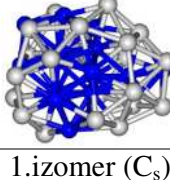
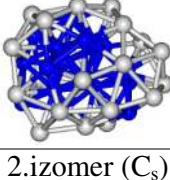
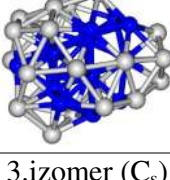
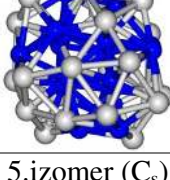
Şekil 4.7 (devam ediyor)

Co₉Pd₂₉			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C ₂)	5.izomer (C _s)
Co₁₀Pd₂₈			
	GM (C ₂)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₁₁Pd₂₇			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

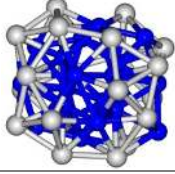
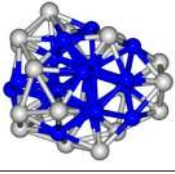
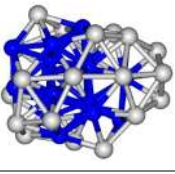
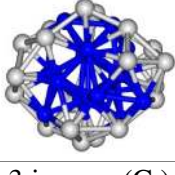
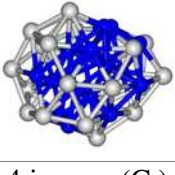
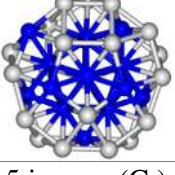
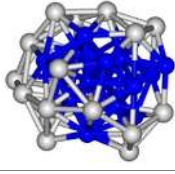
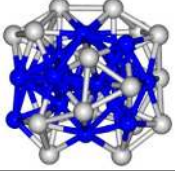
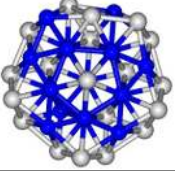
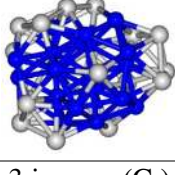
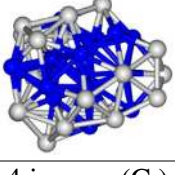
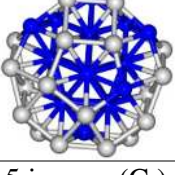
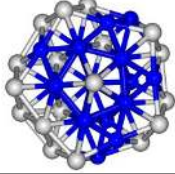
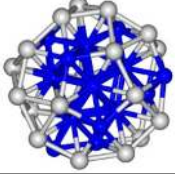
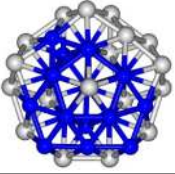
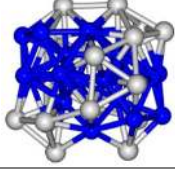
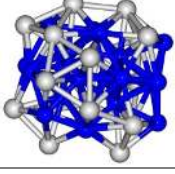
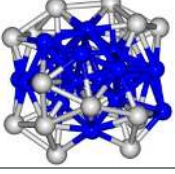
Şekil 4.7 (devam ediyor)

Co₁₂Pd₂₆			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₁₃Pd₂₅			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₁₄Pd₂₄			
	GM (D ₃)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

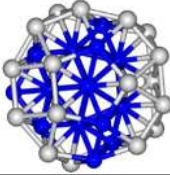
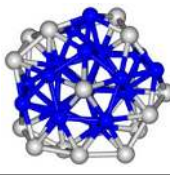
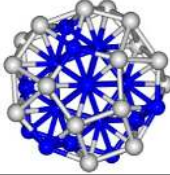
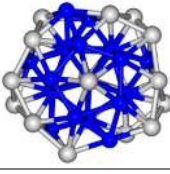
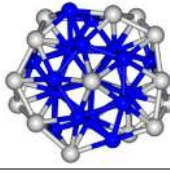
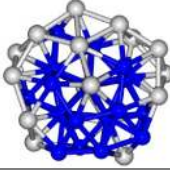
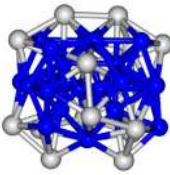
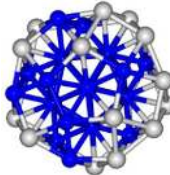
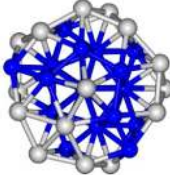
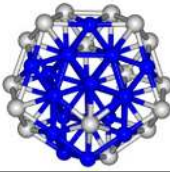
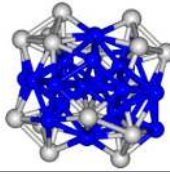
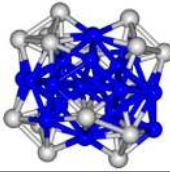
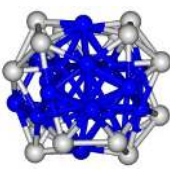
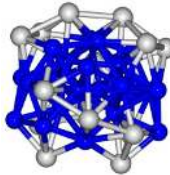
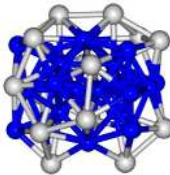
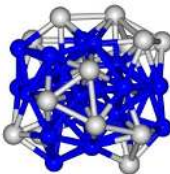
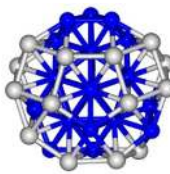
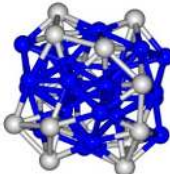
Şekil 4.7 (devam ediyor)

Co₁₅Pd₂₃			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₁₆Pd₂₂			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₁₇Pd₂₁			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

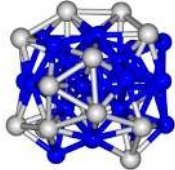
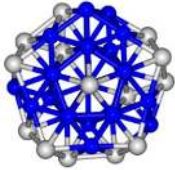
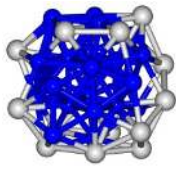
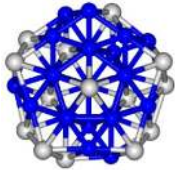
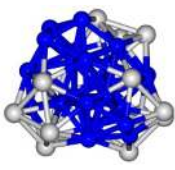
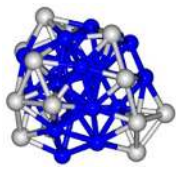
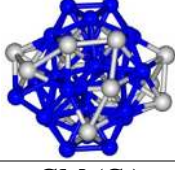
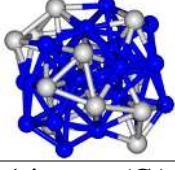
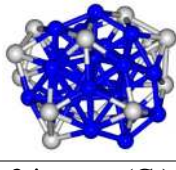
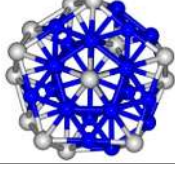
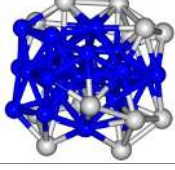
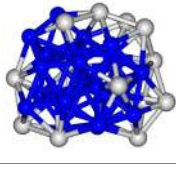
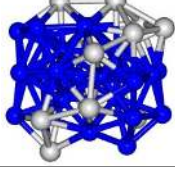
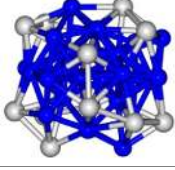
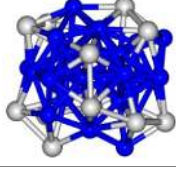
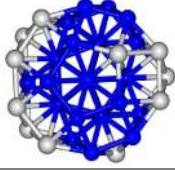
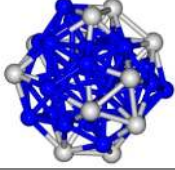
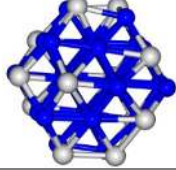
Şekil 4.7 (devam ediyor)

Co₁₈Pd₂₀			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₁₉Pd₁₉			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₂₀Pd₁₈			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

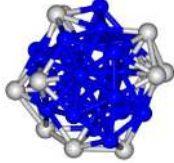
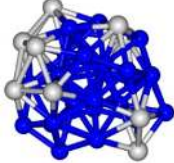
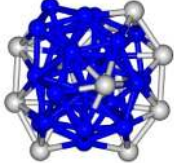
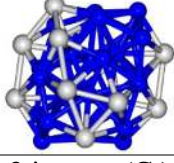
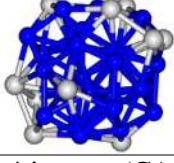
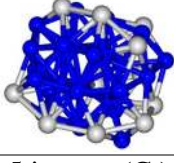
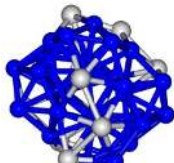
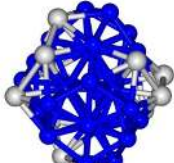
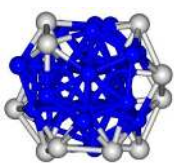
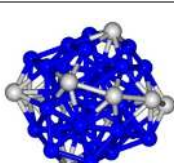
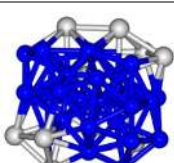
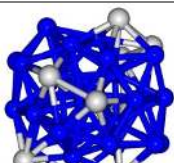
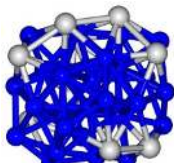
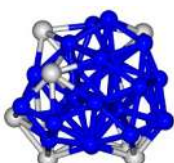
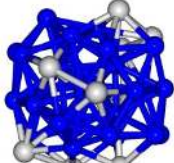
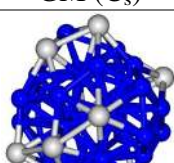
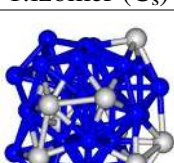
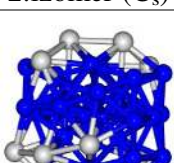
Şekil 4.7 (devam ediyor)

Co₂₁Pd₁₇			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₂₂Pd₁₆			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₂₃Pd₁₅			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

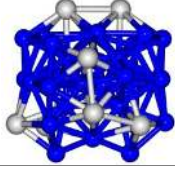
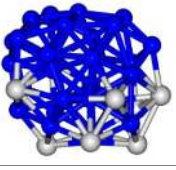
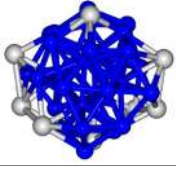
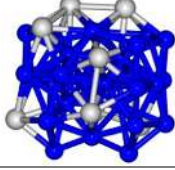
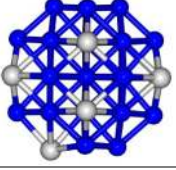
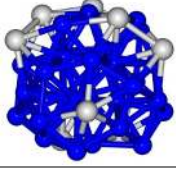
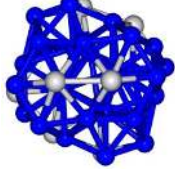
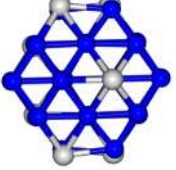
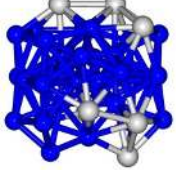
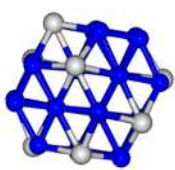
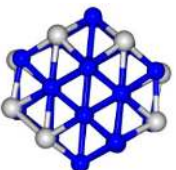
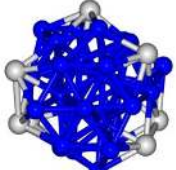
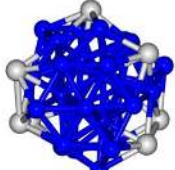
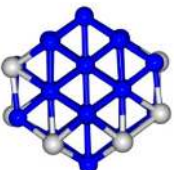
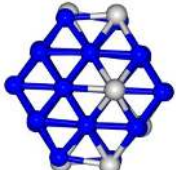
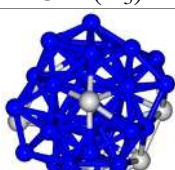
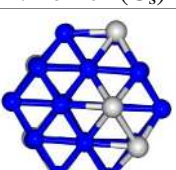
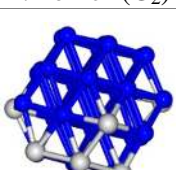
Şekil 4.7 (devam ediyor)

Co₂₄Pd₁₄			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₂₅Pd₁₃			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₂₆Pd₁₂			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C ₂)	5.izomer (C _s)

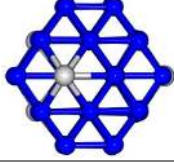
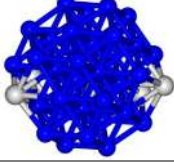
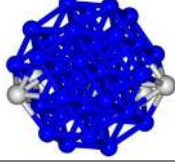
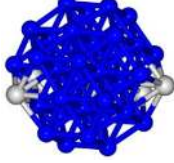
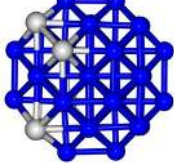
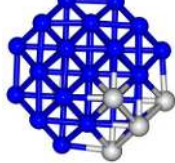
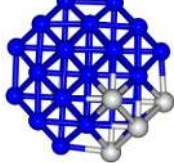
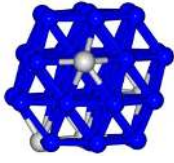
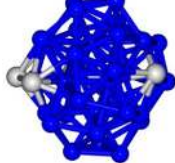
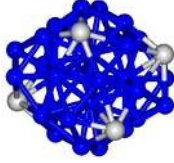
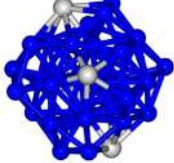
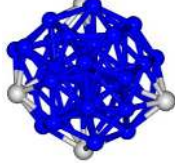
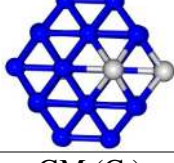
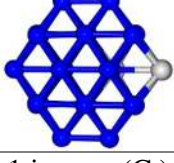
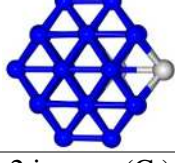
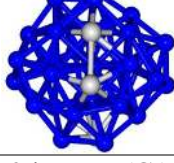
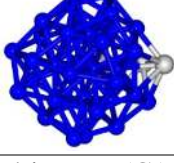
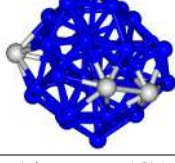
Şekil 4.7 (devam ediyor)

Co₂₇Pd₁₁			
	GM (C ₂)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₂₈Pd₁₀			
	GM (C _s)	1.izomer (C ₂)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _i)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₂₉Pd₉			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

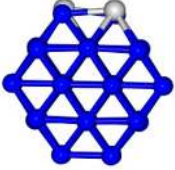
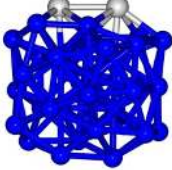
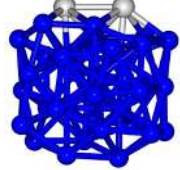
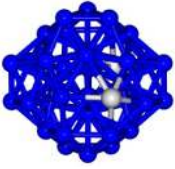
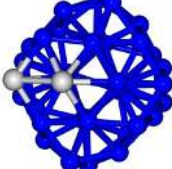
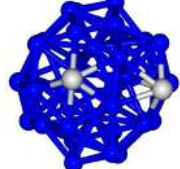
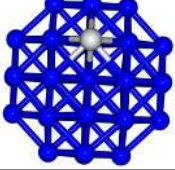
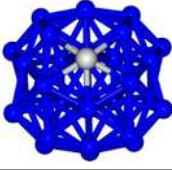
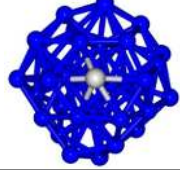
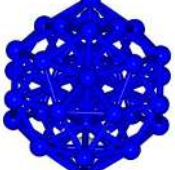
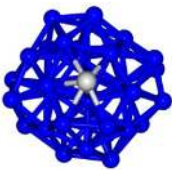
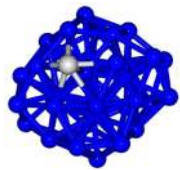
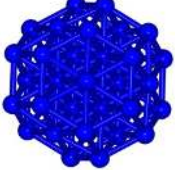
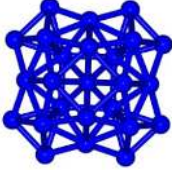
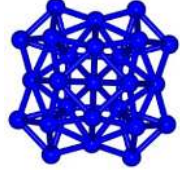
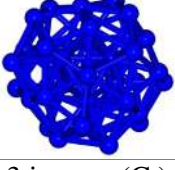
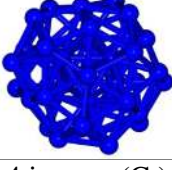
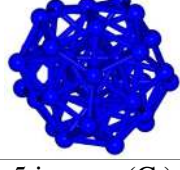
Şekil 4.7 (devam ediyor)

Co₃₀Pd₈			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₃₁Pd₇			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
Co₃₂Pd₆			
	GM (D ₃)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C ₂)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

Şekil 4.7 (devam ediyor)

C₀₃₃Pd₅			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
C₀₃₄Pd₄			
	GM (D _{2h})	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)
C₀₃₅Pd₃			
	GM (C _s)	1.izomer (C _s)	2.izomer (C _s)
			
	3.izomer (C _s)	4.izomer (C _s)	5.izomer (C _s)

Şekil 4.7 (devam ediyor)

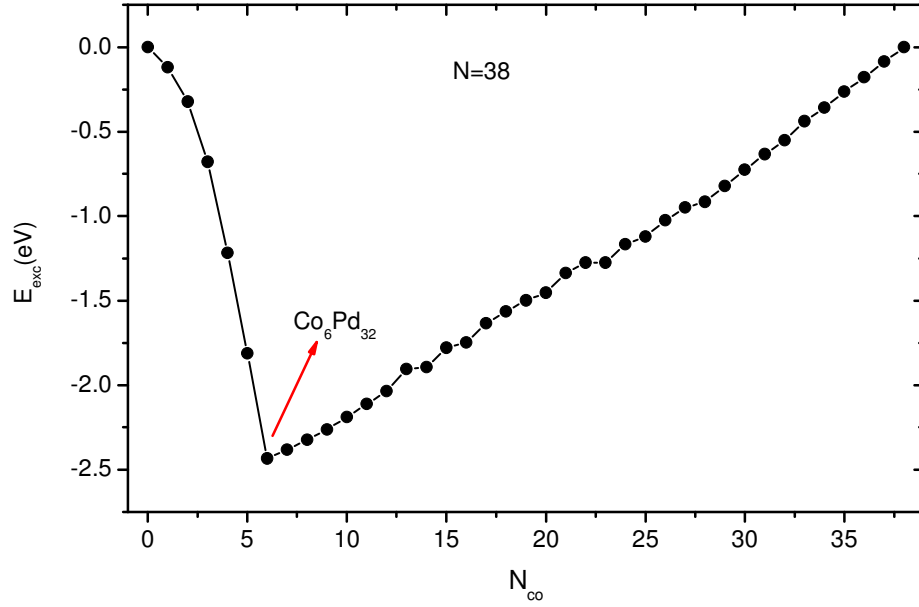
$\text{Co}_{36}\text{Pd}_2$			
	GM (C_s)	1.izomer (C_s)	2.izomer (C_s)
			
	3.izomer (C_2)	4.izomer (C_s)	5.izomer (C_s)
$\text{Co}_{37}\text{Pd}_1$			
	GM (C_s)	1.izomer (C_s)	2.izomer (C_s)
			
	3.izomer (C_s)	4.izomer (C_s)	5.izomer (C_s)
$\text{Co}_{38}\text{Pd}_0$			
	GM (T_h)	1.izomer (C_2)	2.izomer (C_s)
			
	3.izomer (C_s)	4.izomer (C_s)	5.izomer (C_s)

N = 38 olan Co–Pd atom yığınlarının bütün kompozisyonlarının global minimum ve ilk beş izomerinin enerjileri Çizelge 4.3’de verilmektedir.

Çizelge 4.3 Co_nPd_m ($n+m=38$) ikili atom yığınlarının tüm kompozisyonlarının global minimum ve ilk beş izomerinin enerji değerleri.

Atom Yığını	GM Enerji (eV)	1. izomer Enerji (eV)	2. izomer Enerji (eV)	3. izomer Enerji (eV)	4. izomer Enerji (eV)	5. izomer Enerji (eV)
Pd_{38}	-131.7257	-131.4601	-131.4298	-131.4080	-131.4078	-131.4023
$\text{Co}_1\text{Pd}_{37}$	-132.2447	-132.0919	-132.0815	-132.0749	-132.0530	-131.9141
$\text{Co}_2\text{Pd}_{36}$	-132.8482	-132.8442	-132.8399	-132.8235	-132.8074	-132.7667
$\text{Co}_3\text{Pd}_{35}$	-133.6054	-133.5785	-133.5766	-133.5721	-133.5682	-133.5389
$\text{Co}_4\text{Pd}_{34}$	-134.5457	-134.4621	-134.4425	-134.3936	-134.3761	-134.3423
$\text{Co}_5\text{Pd}_{33}$	-135.5404	-135.2589	-135.2223	-135.1971	-135.1893	-135.1604
$\text{Co}_6\text{Pd}_{32}$	-136.5620	-136.0421	-136.0384	-135.9555	-135.8865	-135.8098
$\text{Co}_7\text{Pd}_{31}$	-136.9098	-136.6487	-136.5129	-136.5014	-136.4896	-136.4721
$\text{Co}_8\text{Pd}_{30}$	-137.2512	-137.2500	-137.2308	-137.0602	-137.0188	-136.9750
$\text{Co}_9\text{Pd}_{29}$	-137.5908	-137.5623	-137.5610	-137.5348	-137.5320	-137.5097
$\text{Co}_{10}\text{Pd}_{28}$	-137.9178	-137.9046	-137.8785	-137.8732	-137.8554	-137.8362
$\text{Co}_{11}\text{Pd}_{27}$	-138.2409	-138.2302	-138.2064	-138.1800	-138.1654	-138.1543
$\text{Co}_{12}\text{Pd}_{26}$	-138.5651	-138.5273	-138.5144	-138.5057	-138.4965	-138.4796
$\text{Co}_{13}\text{Pd}_{25}$	-138.8343	-138.8314	-138.8285	-138.8225	-138.8149	-138.8061
$\text{Co}_{14}\text{Pd}_{24}$	-139.2230	-139.1939	-139.1832	-139.1756	-139.1602	-139.1600
$\text{Co}_{15}\text{Pd}_{23}$	-139.5093	-139.4973	-139.4911	-139.4807	-139.4473	-139.4450
$\text{Co}_{16}\text{Pd}_{22}$	-139.8781	-139.8465	-139.8225	-139.7889	-139.7828	-139.7827
$\text{Co}_{17}\text{Pd}_{21}$	-140.1654	-140.1453	-140.1407	-140.1404	-140.1287	-140.1122
$\text{Co}_{18}\text{Pd}_{20}$	-140.4952	-140.4691	-140.4655	-140.4526	-140.4514	-140.4512
$\text{Co}_{19}\text{Pd}_{19}$	-140.8292	-140.8150	-140.8147	-140.7768	-140.7644	-140.7615
$\text{Co}_{20}\text{Pd}_{18}$	-141.1846	-141.1748	-141.1581	-141.1390	-141.1317	-141.1267
$\text{Co}_{21}\text{Pd}_{17}$	-141.4686	-141.4624	-141.4609	-141.4525	-141.4383	-141.4196
$\text{Co}_{22}\text{Pd}_{16}$	-141.8078	-141.7977	-141.7877	-141.7874	-141.7867	-141.7824
$\text{Co}_{23}\text{Pd}_{15}$	-142.2082	-142.2054	-142.1557	-142.1530	-142.1466	-142.1327
$\text{Co}_{24}\text{Pd}_{14}$	-142.4997	-142.4977	-142.4941	-142.4751	-142.4693	-142.4693
$\text{Co}_{25}\text{Pd}_{13}$	-142.8542	-142.8516	-142.8442	-142.8384	-142.8255	-142.8235
$\text{Co}_{26}\text{Pd}_{12}$	-143.1593	-143.1533	-143.1302	-143.1272	-143.1244	-143.1153
$\text{Co}_{27}\text{Pd}_{11}$	-143.4840	-143.4703	-143.4680	-143.4465	-143.4430	-143.4418
$\text{Co}_{28}\text{Pd}_{10}$	-143.8501	-143.8484	-143.8090	-143.8053	-143.7933	-143.7925
$\text{Co}_{29}\text{Pd}_9$	-144.1554	-144.1220	-144.1162	-144.1158	-144.1141	-144.1103
$\text{Co}_{30}\text{Pd}_8$	-144.4607	-144.4403	-144.4336	-144.4212	-144.4193	-144.4190
$\text{Co}_{31}\text{Pd}_7$	-144.7677	-144.7406	-144.7378	-144.7367	-144.7358	-144.7354
$\text{Co}_{32}\text{Pd}_6$	-145.0866	-145.0579	-145.0562	-145.0445	-145.0369	-145.0265
$\text{Co}_{33}\text{Pd}_5$	-145.3737	-145.3670	-145.3566	-145.3504	-145.3492	-145.3334
$\text{Co}_{34}\text{Pd}_4$	-145.6943	-145.6785	-145.5784	-145.5762	-145.5584	-145.5562
$\text{Co}_{35}\text{Pd}_3$	-146.0006	-145.9945	-145.9815	-145.8840	-145.8834	-145.8829
$\text{Co}_{36}\text{Pd}_2$	-146.3148	-146.1906	-146.1746	-146.1631	-146.1516	-146.1511
$\text{Co}_{37}\text{Pd}_1$	-146.6223	-146.4647	-146.4559	-146.4470	-146.4193	-146.4181
Co_{38}	-146.9372	-146.7598	-146.7205	-146.6840	-146.6076	-146.6024

38 atomlu Co–Pd ikili metal atom yığınlarının yapısal özelliklerini inceleyebilmek üzere tüm kompozisyonlara ait enerji hesaplamaları yapılmıştır ve bu hesaplamalar sonucunda excess enerji, ikinci fark enerji ve global minimum-1.izomer fark enerji grafikleri elde edilmiştir. Excess enerji hesaplama ifadesinden elde edilen değerler doğrultusunda atom yığınınındaki artan Co atom sayısına göre oluşturulan grafik Şekil 4.8’da gösterilmektedir.



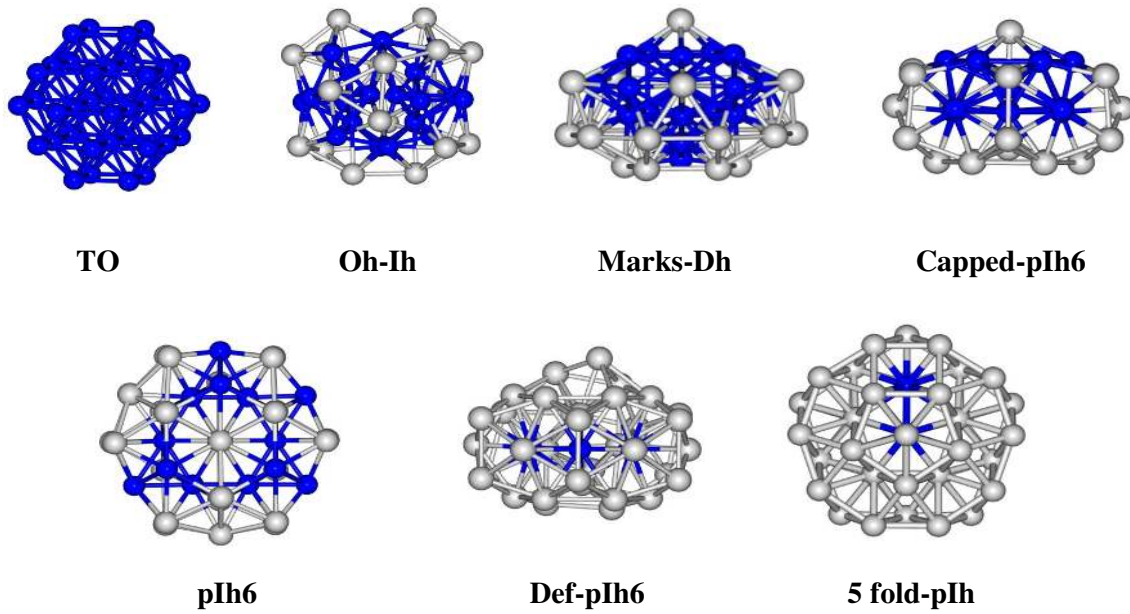
Şekil 4.8 Co_nPd_m ($n+m=38$) ikili metal atom yığınlarının atom yığınınındaki Co metal atomuna göre excess enerji değişimi.

Bu grafik en düşük enerjili yapının yani en kararlı yapının kobalt atom sayısının 6 olduğu Co_6Pd_{32} kompozisyonuna ait olduğunu net olarak göstermektedir. Toplam atom sayısı 38 olan bu atom yığınlarının tüm kompozisyonlarına ait excess enerji değerleri, ikinci fark enerji değerleri ve global minimum ve 1. izomer fark enerjileri Çizelge 4.4’de verilmektedir.

Çizelge 4.4 Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili atom yığınlarına ait excess enerji, ikinci fark enerji ve global minimum ve 1. izomer fark enerji değerleri.

Atom Yığını	Excess Enerji (eV)	İkinci Fark Enerji (eV)	GM ve 1. İzomer Fark Enerji (eV)
Pd_{38}	0.0000	-	0.2655
$\text{Co}_1\text{Pd}_{37}$	-0.1188	-0.0843	0.1528
$\text{Co}_2\text{Pd}_{36}$	-0.3219	-0.1537	0.0040
$\text{Co}_3\text{Pd}_{35}$	-0.6788	-0.1831	0.0268
$\text{Co}_4\text{Pd}_{34}$	-1.2188	-0.0544	0.0836
$\text{Co}_5\text{Pd}_{33}$	-1.8132	-0.0268	0.2814
$\text{Co}_6\text{Pd}_{32}$	-2.4345	0.6737	0.5198
$\text{Co}_7\text{Pd}_{31}$	-2.3820	0.0063	0.2610
$\text{Co}_8\text{Pd}_{30}$	-2.3231	0.0018	0.0012
$\text{Co}_9\text{Pd}_{29}$	-2.2624	0.0126	0.0285
$\text{Co}_{10}\text{Pd}_{28}$	-2.1891	0.0038	0.0131
$\text{Co}_{11}\text{Pd}_{27}$	-2.1119	-0.0010	0.0107
$\text{Co}_{12}\text{Pd}_{26}$	-2.0358	0.0549	0.0378
$\text{Co}_{13}\text{Pd}_{25}$	-1.9046	-0.1195	0.0028
$\text{Co}_{14}\text{Pd}_{24}$	-1.8930	0.1023	0.0290
$\text{Co}_{15}\text{Pd}_{23}$	-1.7791	-0.0824	0.0120
$\text{Co}_{16}\text{Pd}_{22}$	-1.7476	0.0815	0.0316
$\text{Co}_{17}\text{Pd}_{21}$	-1.6346	-0.0424	0.0201
$\text{Co}_{18}\text{Pd}_{20}$	-1.5641	-0.0042	0.0260
$\text{Co}_{19}\text{Pd}_{19}$	-1.4977	-0.0214	0.0142
$\text{Co}_{20}\text{Pd}_{18}$	-1.4528	0.0713	0.0097
$\text{Co}_{21}\text{Pd}_{17}$	-1.3366	-0.0550	0.0062
$\text{Co}_{22}\text{Pd}_{16}$	-1.2754	-0.0612	0.0100
$\text{Co}_{23}\text{Pd}_{15}$	-1.2756	0.1090	0.0028
$\text{Co}_{24}\text{Pd}_{14}$	-1.1667	-0.0630	0.0019
$\text{Co}_{25}\text{Pd}_{13}$	-1.1209	0.0494	0.0025
$\text{Co}_{26}\text{Pd}_{12}$	-1.0257	-0.0196	0.0059
$\text{Co}_{27}\text{Pd}_{11}$	-0.9501	-0.0414	0.0137
$\text{Co}_{28}\text{Pd}_{10}$	-0.9160	0.0608	0.0017
$\text{Co}_{29}\text{Pd}_9$	-0.8209	-0.0001	0.0334
$\text{Co}_{30}\text{Pd}_8$	-0.7259	-0.0017	0.0204
$\text{Co}_{31}\text{Pd}_7$	-0.6326	-0.0118	0.0271
$\text{Co}_{32}\text{Pd}_6$	-0.5512	0.0317	0.0287
$\text{Co}_{33}\text{Pd}_5$	-0.4380	-0.0334	0.0067
$\text{Co}_{34}\text{Pd}_4$	-0.3583	0.0142	0.0157
$\text{Co}_{35}\text{Pd}_3$	-0.2643	-0.0078	0.0060
$\text{Co}_{36}\text{Pd}_2$	-0.1782	0.0066	0.1241
$\text{Co}_{37}\text{Pd}_1$	-0.0853	-0.0074	0.1575
Co_{38}	0.0000	-0.0843	0.1773

Çizelge 4.4'deki excess enerji değerlerine bakılarak Co atom sayısının 3, 4, 5 ve 6 olduğu durumlardaki enerji değişimi daha belirgindir. Fakat bunlar arasında en belirgin enerji değişimi $\text{Co}_6\text{Pd}_{32}$ kompozisyonuna aittir. 38 atomlu bu atom yığınlarının tüm kompozisyonlarına ait global minimumlar için yapıların 7 farklı türleri elde edilmiştir. Bu yedi farklı yapı Şekil 4.9 ile gösterilmektedir. Excess enerji grafiğindeki değişimlere sahip $\text{Co}_3\text{Pd}_{35}$ kompozisyonu Def-plh6 yapısına sahiptir. $\text{Co}_4\text{Pd}_{34}$ ve $\text{Co}_5\text{Pd}_{33}$ kompozisyonlarının her ikisi de plh6 yapısına sahiptir. Global minimum enerjili $\text{Co}_6\text{Pd}_{32}$ kompozisyonu ise kararlı plh6 yapısına sahiptir. Merkezinde 6 Co atomundan oluşan düzgün bir altıgen yapı vardır. Diğer atomların hepsi yüzeydedir.

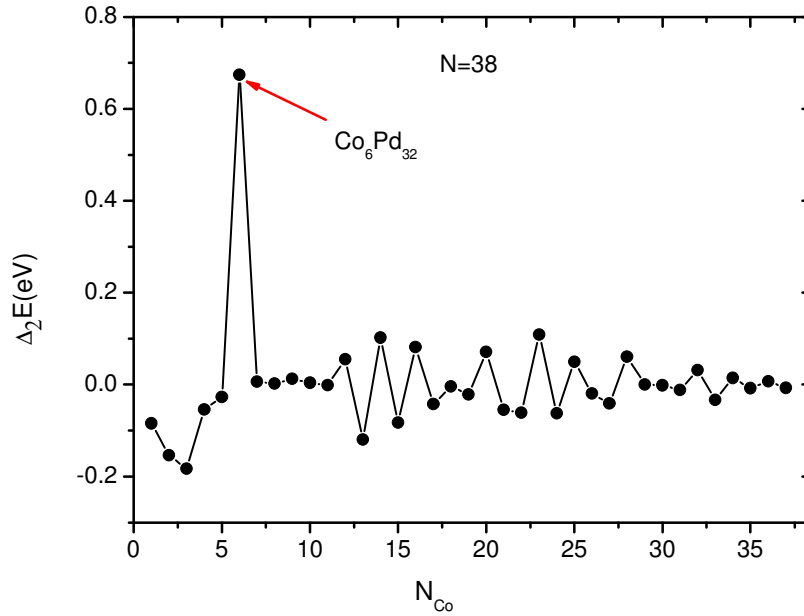


Şekil 4.9 Gaz fazında 38 atomlu Co-Pd atom yığınlarının bütün kompozisyonlarına ait global minimum yapılar.

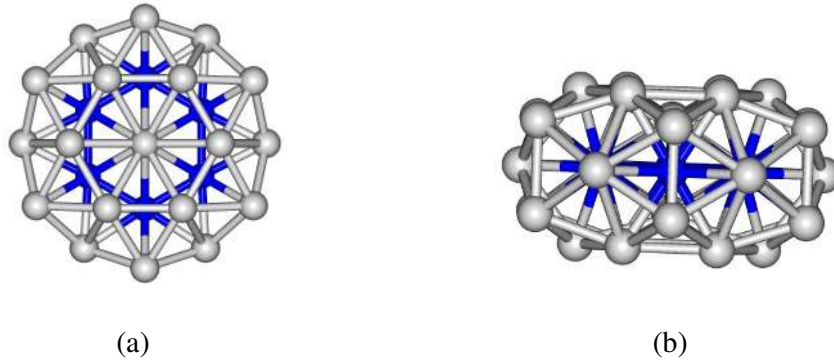
İkinci fark enerji hesabından elde edilen 38 atomlu Co-Pd atom yığınlarına ait enerji değerlerinin bu yığındaki değişen Co atom sayısına göre oluşturulan Şekil 4.10'da verilen grafiği incelendiğinde ise kararlı yapı kompozisyonu excess enerji grafiğinde elde edilen kararlı yapıya sahip $\text{Co}_6\text{Pd}_{32}$ kompozisyonu ile aynıdır.

Excess enerji grafiğinin minimum, ikinci fark enerji grafiğinin maksimum olduğu kompozisyon en kararlı yapı hakkında bilgi verir. Dolayısıyla 38 atomlu Co-Pd atomlarından

oluşan atom yığınları için en kararlı yapı $\text{Co}_6\text{Pd}_{32}$ atom yığına aittir. $\text{Co}_6\text{Pd}_{32}$ kararlı atom yığına ait geometrik şeklin üstten ve yandan görünümü Şekil 4.11’de verilmektedir.



Şekil 4.10 Co_nPd_m ($n+m=38$) ikili metal atom yığınlarının atom yığındaki Co metal atomuna göre ikinci fark enerjisi değişimi.



Şekil 4.11 $\text{Co}_6\text{Pd}_{32}$ atom yığına ait global minimum yapısının (a) üstten görünümü, (b) yandan görünümü.

Çizelge 4.4’deki ikinci fark enerjisi değerlerindeki en büyük değişimler kobalt atom sayısının 6 ve 7 olduğu atom yığınları başta olmak üzere kobalt atom sayısı 13 ile 28 arasında olan birçok kompozisyona ait değişimler de dikkat çekmektedir. Co atom sayıları arttıkça global minimum yapılarında farklı türlerin oluştuğu göze çarpmaktadır. Atomların cinsi ve sayısı

kararlılık özelliği taşıyan bu yapılarda farklı yerleşimlere sebep olmuştur. Co atom sayısının 6, 7 ve 13 olduğu kompozisyonlar pIh6 yapısındadır. Co atom sayısı 14 ve 16 dahil olmak üzere bu aralıktaki motifler Capped-pIh6 yapısındadır. Co atom sayısı 17 iken Marks–Dh yapısı gözlemlenirken, 20 ve 28 dahil olmak üzere bu aralıktaki kompozisyonlar Oh-Ih yapısına sahiptirler.

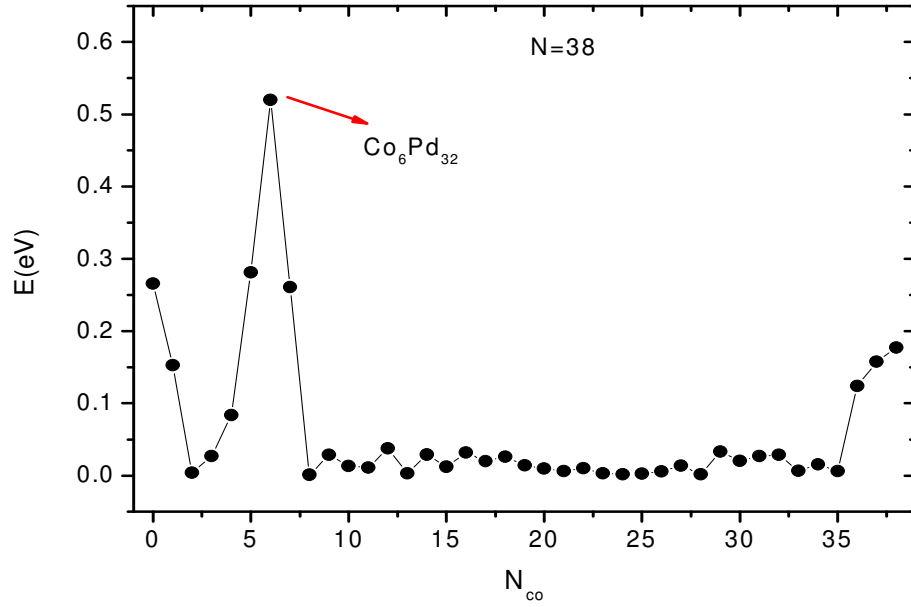
Literatürde 38 atomlu Pd-Pt, Ag-Au, Ag-Pt ve Pd-Au ikili metal atom yığınlarının en düşük enerjili yapısal motifleri incelenmiştir ve bu atom yığınlarına ait farklı yapısal gruplar arasında enerji karşılaştırılması yapılmıştır(Paz-Barbon et al. 2008). Bu çalışmada toplam atom sayısı 38 olan Pd-Pt atomlarından oluşan atom yığınları arasında en kararlı yapı $Pd_{24}Pt_{14}$ kompozisyonuna aittir. Excess enerji grafiğindeki global minimum enerjili $Pd_{24}Pt_{14}$, TO yapısına sahiptir. Pt atomu, Pd atomuna göre daha yüksek bağlanma ve yüzey enerjisine sahip olduğu için Pt atomları çekirdeği oluşturmaktadır. Ag-Au ikili metal atom yığınlarından en düşük enerjiye TO yapılı $Ag_{24}Au_{14}$ kompozisyonu sahiptir. Ag ve Pt atomlarından oluşan 38 atomlu atom yığınlarına ait en kararlı yapı $Ag_{25}Pt_{13}$ atom yığınınına ait inc-Ih-Antimackay'dır. Pd ve Au ikili metal atomlarının en düşük enerjili yapısı TO olup bu yapıya $Pd_{14}Au_{24}$ atom yığını sahiptir.

Nunez ve Johnston'ın (2010) yaptığı çalışmaya göre 38 atomlu Cu ve Ag atomlarından oluşan Cu_mAg_n atom yığınlarının excess enerji analizi sonucunda elde edilen en düşük enerjiye Cu_9Ag_{29} kompozisyonu sahiptir. Cu_9Ag_{29} , Ag atomlarının yüzeyde bulunmayı tercih ettiği incomplete anti-Mackay Ih yapısına sahiptir.

Molayem et al. de (2011). 38 atomlu Cu-Ag atomlarından oluşan nanoalaşımların global minimum yapıları konusunda bir çalışma yapmışlardır. Yapılan bu çalışmada en düşük enerjili yapıya ikinci fark enerji analizine göre Cu_8Ag_{30} sahip iken excess enerji analizine göre $Cu_{10}Ag_{28}$ sahiptir.

Ni-Ag atomlarından oluşan 34 atomlu Ni_mAg_n ikili metal nanoalaşımların en kararlı yapısı Basin-hopping algoritması kullanılarak elde edilmiştir(Molayem et al. 2011). Bu çalışmaya göre Ni_8Ag_{30} atom yığını en kararlı yapısal özelliklere sahiptir. Ni_8Ag_{30} pIh6 yapısına sahiptir.

38 atomlu bu atom yığınlarının tüm kompozisyonlarının GM ve 1. izomer enerji farklarına ait grafik Şekil 4.12’de verilmektedir.



Şekil 4.12 Co_nPd_m ($n + m = 38$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre global minimum ve 1. izomer enerji fark değışimi.

Bu grafikte en büyük enerji değışimi diğ er enerji analiz sonuçlarına uygun olarak yine Co_6Pd_{32} kompozisyonunu göstermektedir.

Bu ikili metal atom yığınlarının global minimum yapıları yedi farklı nokta grubu olan C_i , C_{4v} , C_s , D_{2h} , C_2 , D_3 , T_h iç erisinden bir tanesine sahiptir. En kararlı geometrik yapıya sahip Co_6Pd_{32} atom yığınının nokta grubu ise D_{2h} dir.

BÖLÜM 5

MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE DESTEKLENEN 34 ve 38 ATOMLU Co-Pd NANOALAŞIMLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

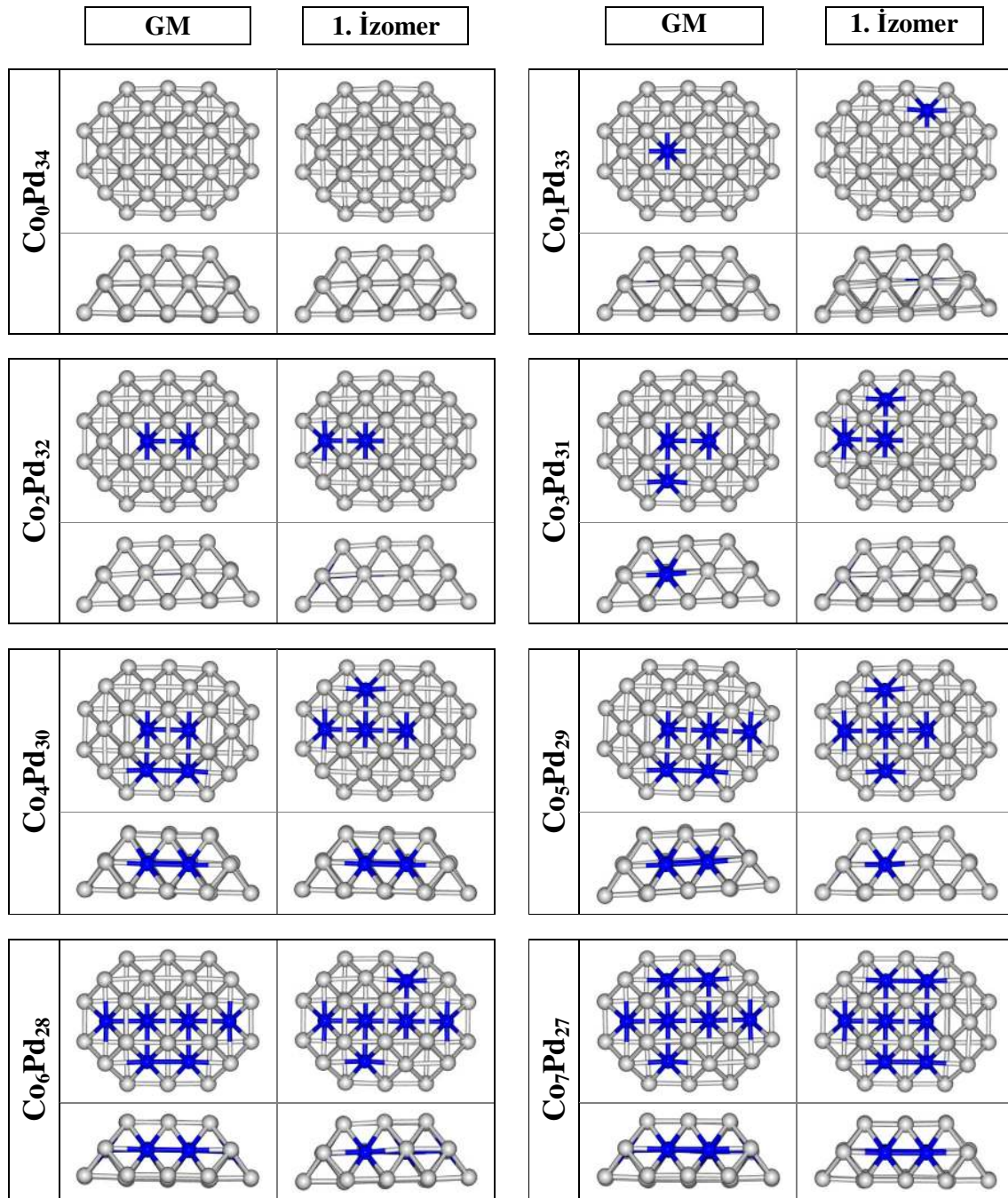
5.1 GİRİŞ

MgO(100) yüzeyi üzerinde desteklenen atom yığınlarına ait yapı-özellik ilişkisinin anlaşılması için geometri optimizasyonu yapılması gerekmektedir. Geometri optimizasyonu sonucunda kararlı yapıları veren global minimum yapılar ve lokal minimum yapıları veren izomer yapılar elde edilir. Yüzey üzerinde destekli nanoalaşımların yapıları bu atom yığınlarını oluşturan atomların sayısı, cinsi ve yerleşme yerlerinin yanı sıra arayüzeyin oksit tabanla olan ilişkisi ele alınarak tahmin edilebilmektedir.

5.2 MgO(001) YÜZEYİ ÜZERİNDE DESTEKLENEN 34 ATOM Co-Pd NANOALAŞIMLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİ

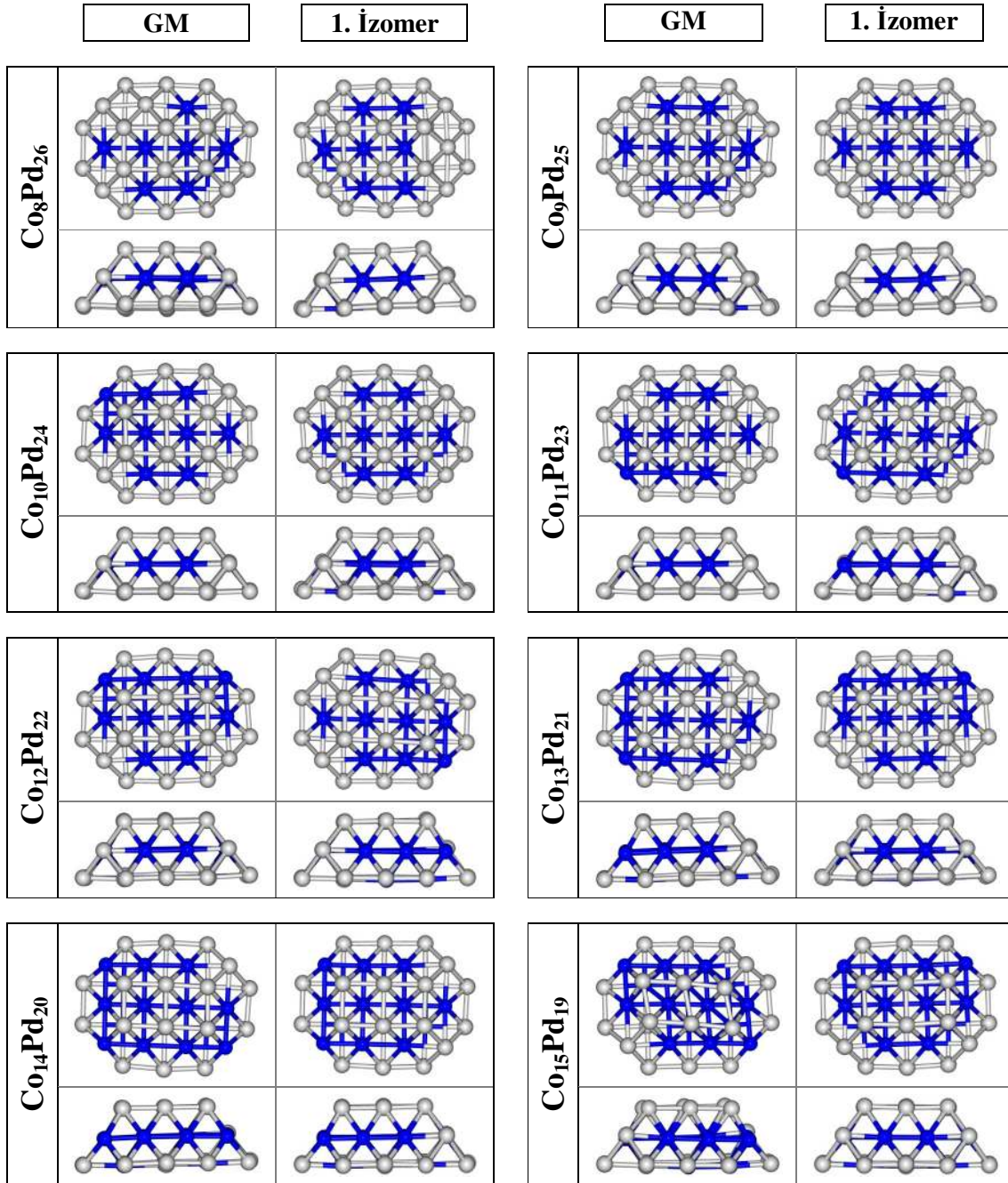
MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen 34 atomlu Co ve Pd metal atomlarından oluşan atom yığınlarının düzenli yapı motiflerini inceleyebilmek için bu atom yığınlarının tüm kompozisyonlarına ait global minimum ve 1. izomer yapıları ele alınmıştır. Global minimum ve 1.izomer yapılarının üstten ve yandan görünümü Şekil 5.1’de verilmektedir. Şekildeki ilk sıra geometrik yapıların üstten görünümünü ifade ederken alt sırada geometrik yapıların yandan görünümü gösterilmektedir.

MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen 34 atomlu Co ve Pd metal atomlarından oluşan atom yığınlarının düzenli yapı motiflerini inceleyebilmek için yapılan enerji analizlerinden olan excess enerji hesaplama ifadesi kullanılarak oluşturulan Şekil 5.2’de gösterilen grafik değişen kobalt atom sayısına göre ele alınmıştır.

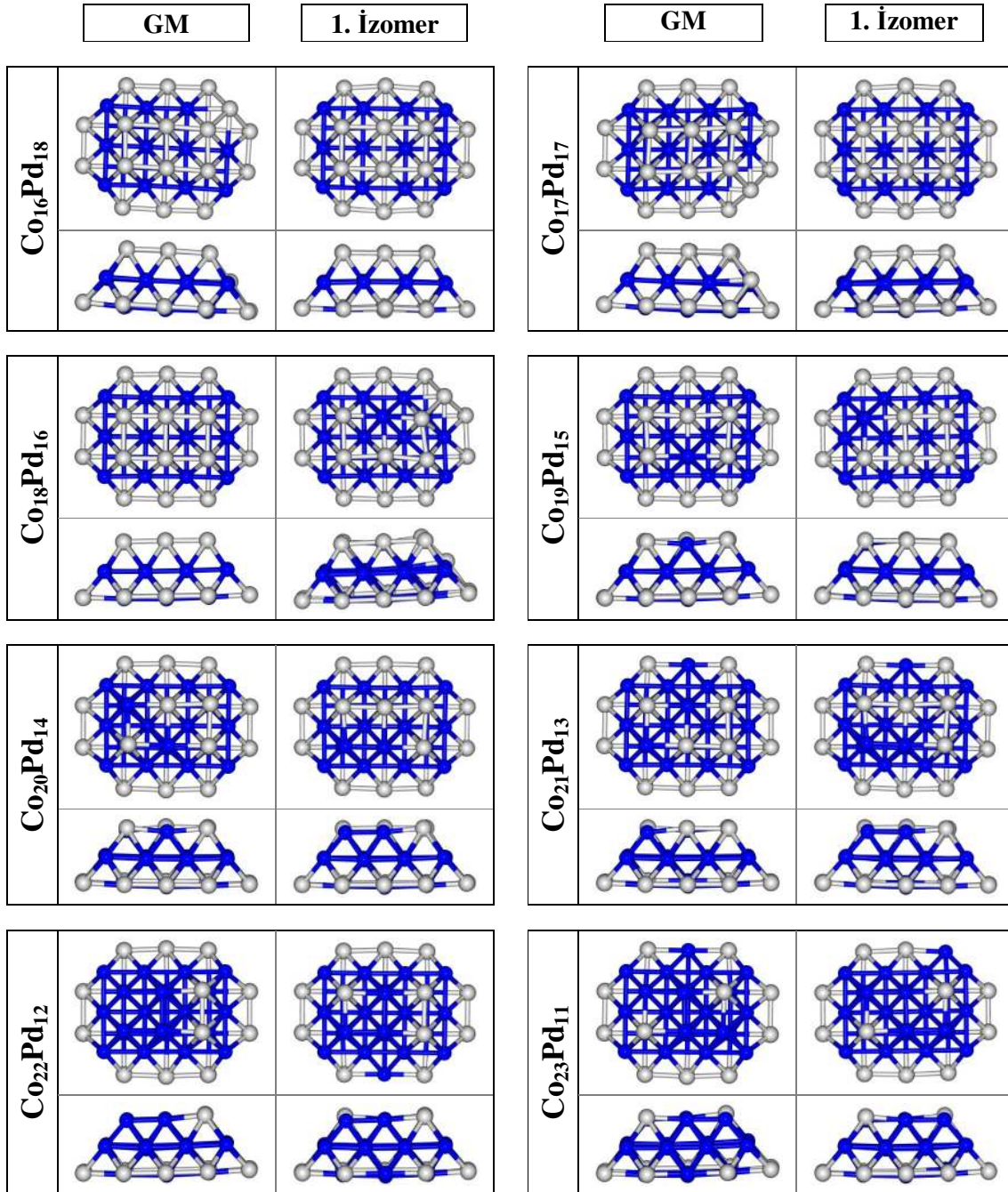


Şekil 5.1 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen ConPdm ($n+m=34$) ikili metal atom yığınlarının global minimum ve 1. izomer yapılarının geometrik şekillerinin üstten ve yandan görünüşü.

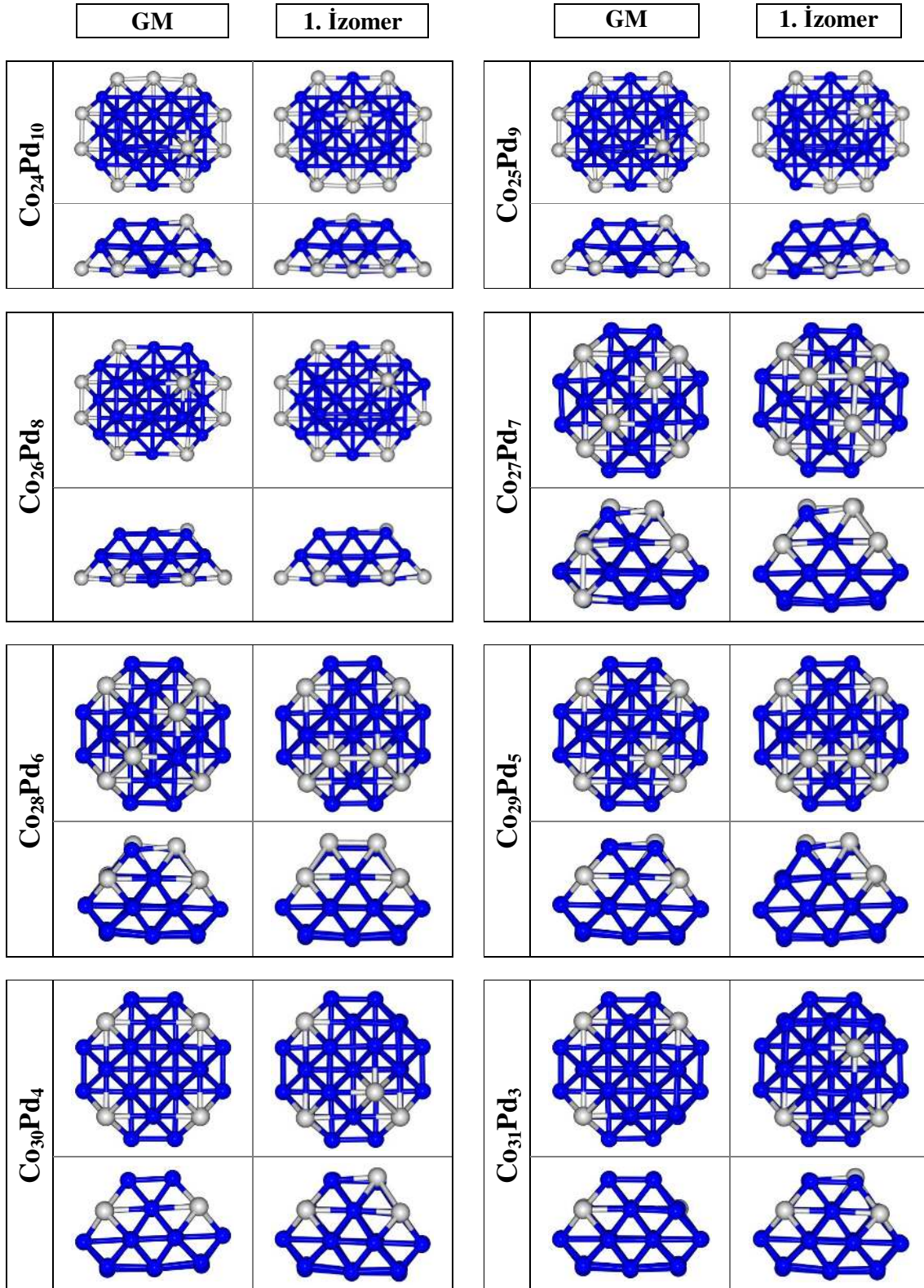
Şekil 5.1 (devam ediyor)



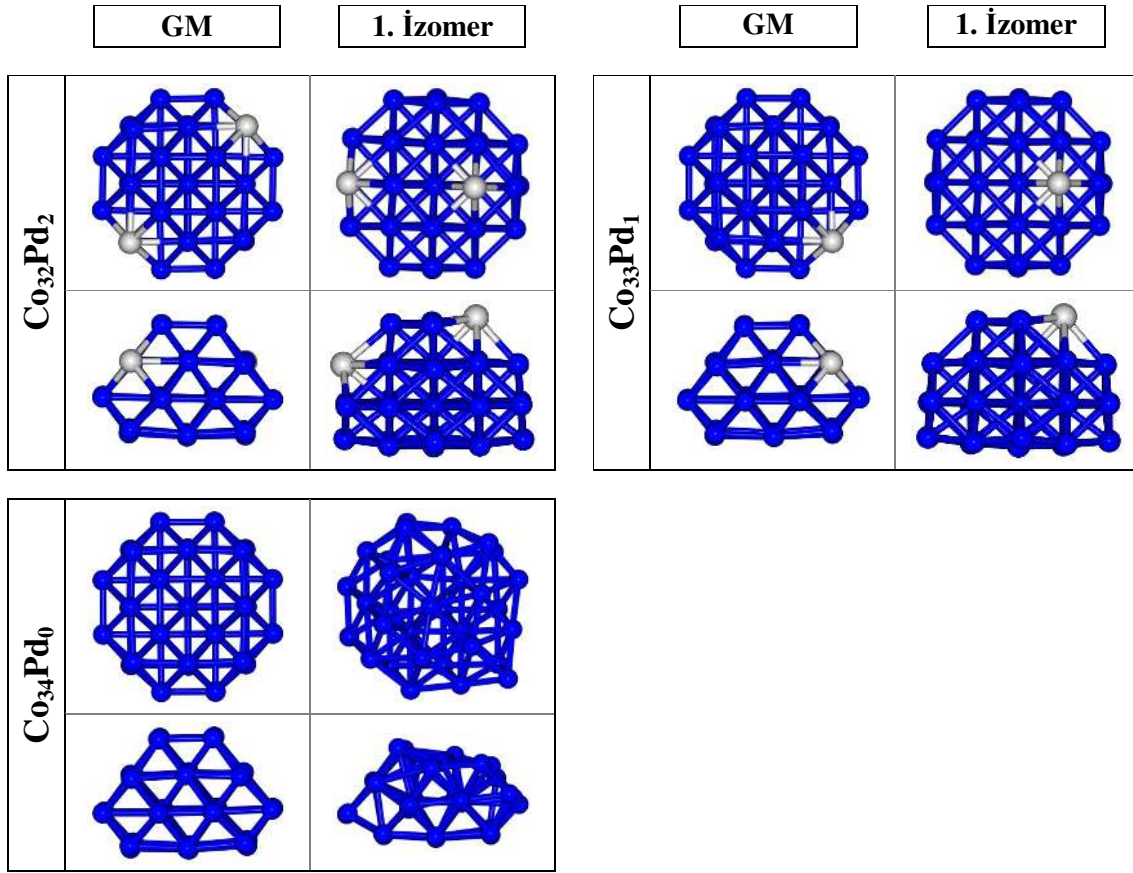
Şekil 5.1 (devam ediyor)

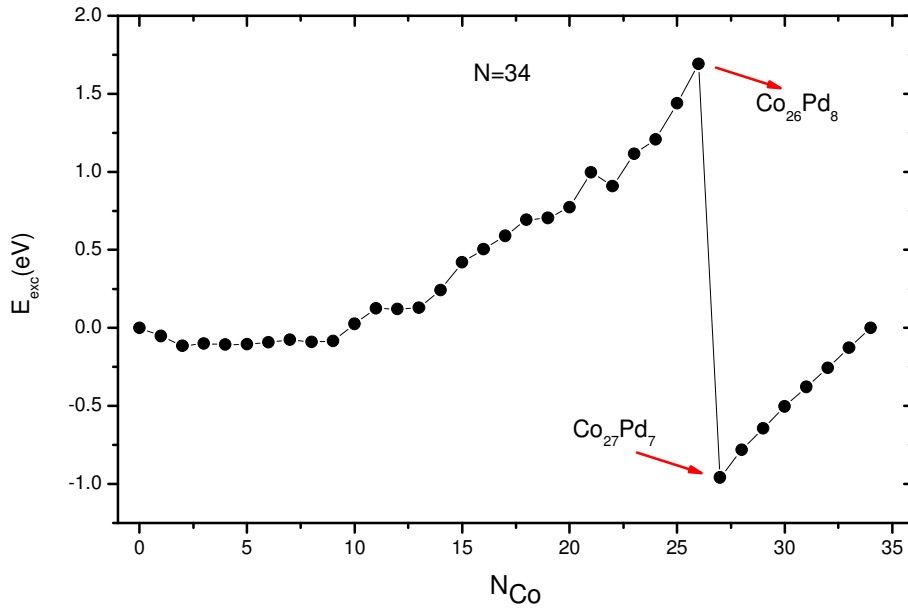


Şekil 5.1 (devam ediyor)



Şekil 5.1 (devam ediyor)

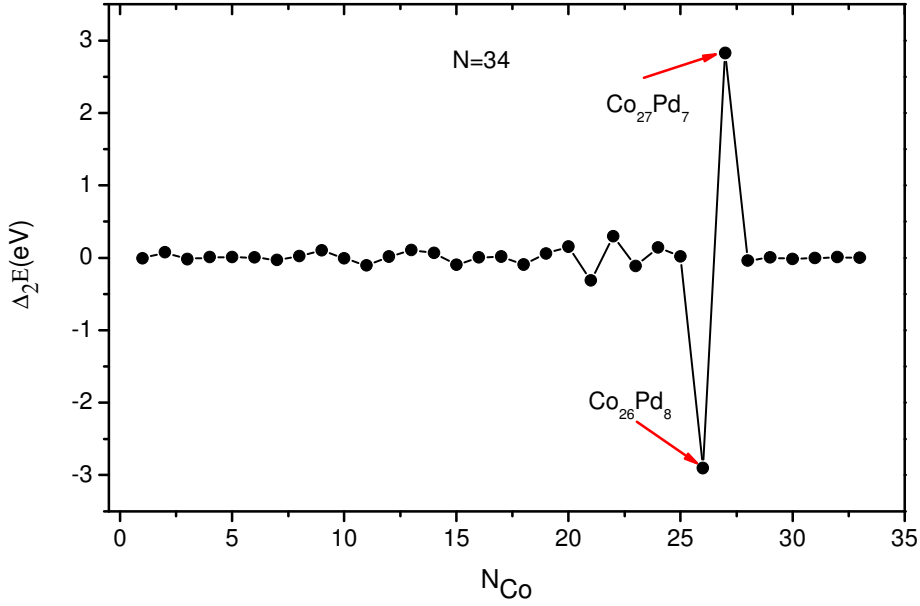




Şekil 5.2 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n+m=34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre excess enerji değişimi.

Bu grafikten net olarak $\text{Co}_{27}\text{Pd}_7$ kompozisyonunun en düşük enerjiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu da bize bu yapının en kararlı yapıda olduğunu göstermektedir. Çünkü en düşük enerjili yapı en kararlı yapıdır. Co atom sayısı 26 iken atom sayısının bir artırılması sonucunda oluşan kompozisyonda önemli bir enerji değişimi meydana gelmiştir. Meydana gelen bu enerji değişimi sonucunda $\text{Co}_{26}\text{Pd}_8$ atom yığınının yapısı üç katmanlı iken $\text{Co}_{27}\text{Pd}_7$ atom yığınının yapısı dört katmanlı hale gelmiştir. $\text{Co}_{26}\text{Pd}_8$ atom yığınının geometrik şekli incelendiğinde bu kompozisyona ait arayüzeyde 7 tane Pd ve 9 tane Co atomu olduğu görülmektedir. Arayüzeyde bulunan toplam 16 atom MgO(001) yüzeyine uygun olarak yine (001) epitaksi şeklinde yerleşmiştir. Diğer artı kalan bir Pd atomu ise en üst katmandadır. Co atom sayısının 27 olduğu atom yığına ait arayüzeyde ise 8 tane Co atomu ve 1 tane Pd atomu da MgO(001) yüzeyine uygun olarak (001) epitaksi şeklinde yerleşmiştir. Diğer Pd atomları ise en üstteki katmanlara yerleşmiştir.

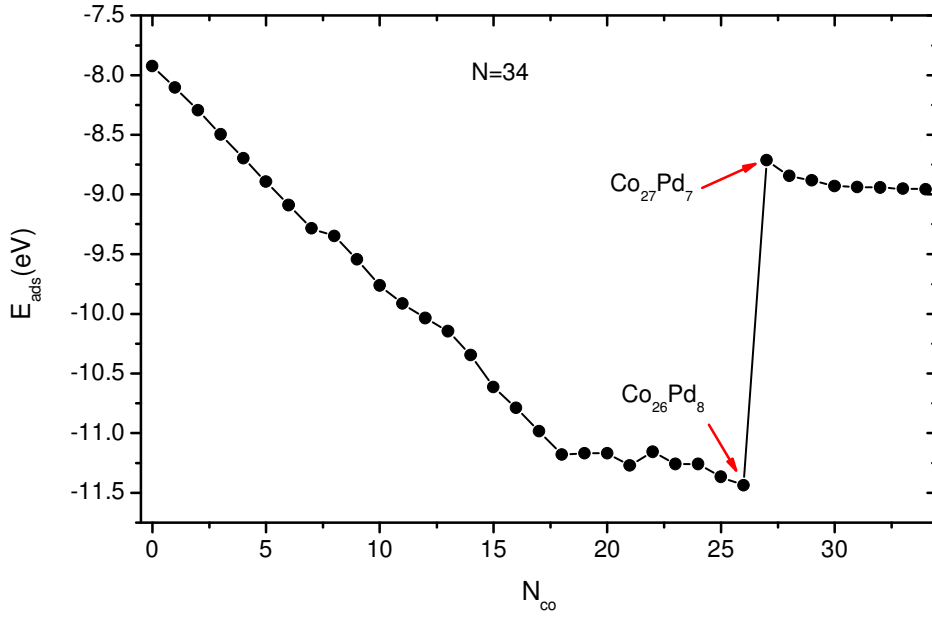
Co atom sayısının 1 ve 33 dahil olmak üzere bu aralıktaki bütün sayılarda oluşturulan atom yığınlarının bu atom sayılarına göre ikinci fark enerji grafiği Şekil 5.3’de verilmektedir.



Şekil 5.3 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n+m=34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre ikinci fark enerji değişimi.

Bu grafikten elde edilen veriler atom sayısı 27 iken sahip olunan kompozisyonun enerjisinin maksimum olduğunu göstermektedir. Bu grafik excess enerji analiziyle uyumluluk göstererek $\text{Co}_{27}\text{Pd}_7$ atom yığınının diğer atom yığınlarına göre daha kararlı yapıda olduğunu göstermektedir. Kobalt atom sayısı 25 de dahil olmak üzere bu kompozisyonlarda enerji değişiminden kaynaklı belirgin bir fark göze çarpmamaktadır. Fakat yığındaki Co atom sayısı 25 in üzerine çıktıktan sonra grafikteki enerji değerlerinde net bir değişim oluşmaktadır. Bu değişim atom sayısı 27 olduğunda en belirgin olarak gözlemlenmektedir.

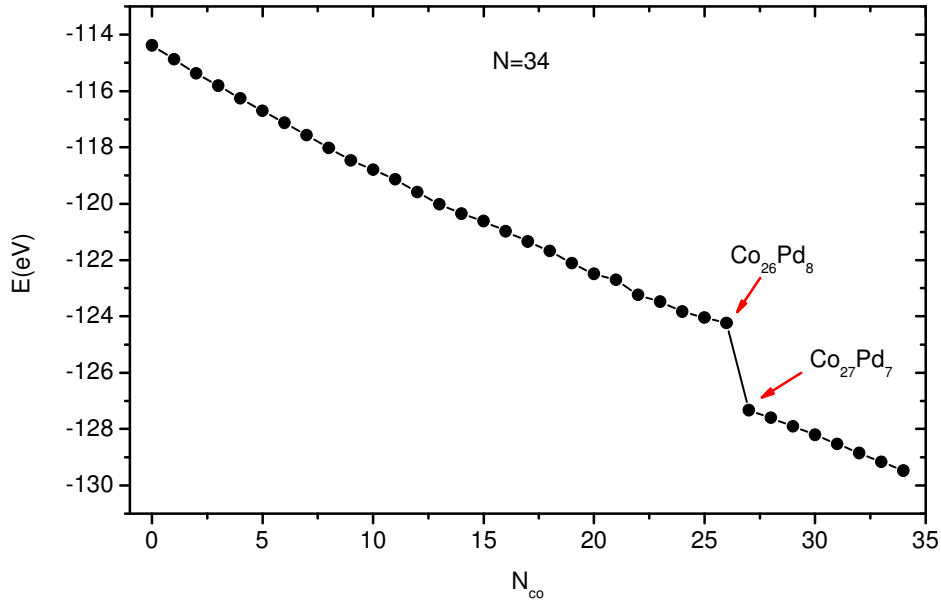
34-atomlu ve yüzey üzerinde destekli atom yığınlarının global minimum enerjileri, yüzeye bağlanma enerjileri ve alaşımı oluşturan Pd ve Co atomlarının birbiriyle olan etkileşme enerjilerinin toplamına eşittir. Bu iki enerjinin değişen kobalt atomlarına göre enerji grafikleri de Co-Pd atom yığınlarının kompozisyonlarına ait önemli bilgiler vermektedir. Tüm kompozisyonlara ait yüzeye bağlanma enerjileri grafiği Şekil 5.4’de verilmektedir.



Şekil 5.4 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n+m=34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre yüzeye bağlanma enerji değişimi.

Bu verilen grafikten Co atom sayısı 26 iken sahip olunan yüzeye bağlanma enerjisinde kobalt atom sayısı bir artırıldığında yani Co atom sayısı 27 olduğunda belirgin değişiklik olduğu net olarak anlaşılmaktadır. Bu kompozisyonun geometrik yapısı sebebiyle Pd atomlarının dışarıda Co atomlarının içeride bulunma eğilimleri dikkat çeken bir konu haline gelmektedir. Co atomlarının bağlanma enerjisi ve yüzey enerjisi Pd atomlarına göre çok daha fazla olduğundan Co atomlarının merkezde toplanmaya eğilim göstermekte olduğu anlaşılmaktadır. Pd atomlarının atom yığnında dışarıda bulunmak istemesi de yüzey enerjisinden kaynaklanmaktadır.

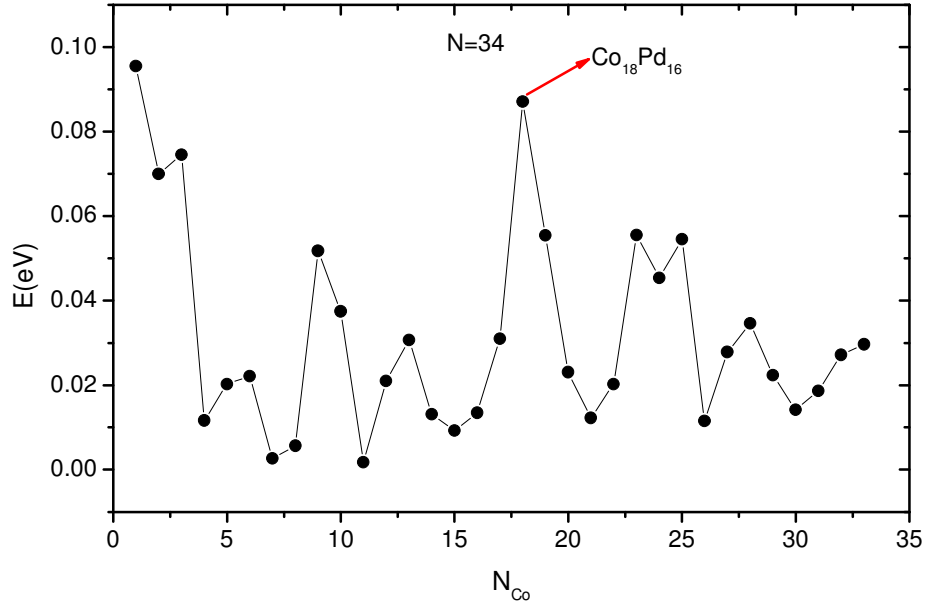
Aynı şekilde yine tüm kompozisyonların sahip olduğu Pd ve Co atom yığınlarının birbiriyle olan etkileşme enerjilerinin değişen Co atom ayısına göre grafiği de bu iki kompozisyon arasında önemli bir değişikliğin olduğunu aradaki belirgin farkla vurgulamaktadır. Bu grafik Şekil 5.5’de gösterilmektedir.



Şekil 5.5 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n+m=34$) ikili metal atom yığınlarındaki Pd ve Co atomlarının birbirleriyle olan etkileşme enerjilerinin Co atom sayısına göre değişimi.

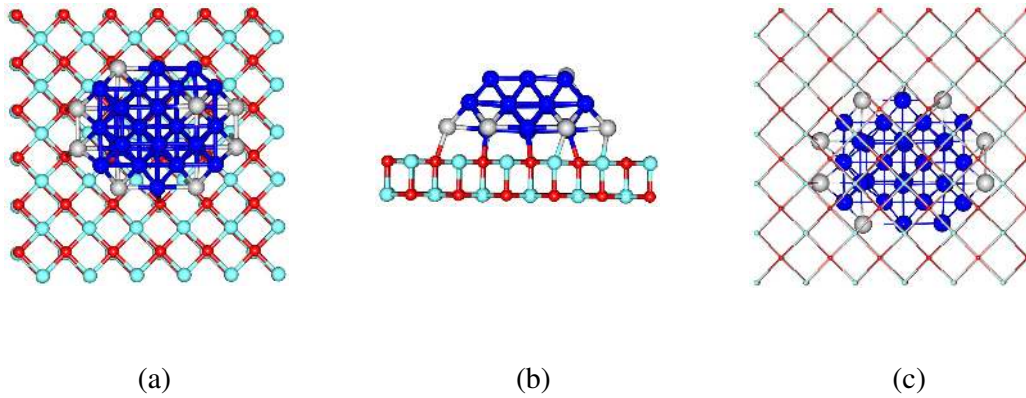
Geometrik yapılar tüm kompozisyonlar için incelenecek olursa atom yığınınındaki Co atom sayısı arttıkça atomların birbirleriyle bağlanma şekilleri değişmektedir. Co atom sayısı 8 olana kadar Co atomları ara katmanda dizilirken 8 sayısına ulaşıncaya bir Co atomu arayüzeye sıçramaktadır. Arayüzeydeki Co atom sayıları artan Co atom sayısına göre değişiklik gösterip $Co_{26}Pd_8$ kompozisyonunda en fazla değerine ulaşmıştır ve bir atom daha eklenip kompozisyon $Co_{27}Pd_7$ olduğunda yani yapı en kararlı hale geldiğinde arayüzeydeki bir atom diğer katmanlara doğru geçiş yapmaktadır.

Yüzey üzerinde çalışılan 34 atomlu atom yığınlarının en düşük enerjileri olan global minimum enerjileri ile 1.izomer enerjileri farkının Co atomuna göre değişimini veren Şekil 5.6'daki grafik incelendiğinde birçok kompozisyonda bu fark belirginliği dikkat çekerken Co atom sayısının 18 olduğu $Co_{18}Pd_{20}$ kompozisyonunda en belirgin enerji farkı gözlenmiştir. Bu fark bu atom yığınının global minimum enerjisinin 1. izomerinin sahip olduğu enerjiden çok daha düşük olduğu anlamına gelmektedir.

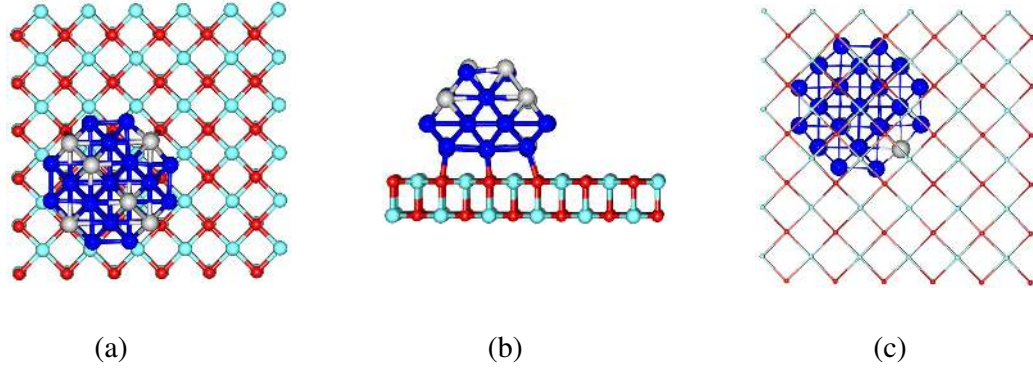


Şekil 5.6 MgO(001) yüzeyi üzerindeki Co_nPd_m ($n+m=34$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre global minimum ve 1. izomer enerji fark değişimi.

Co-Pd atomlarından oluşan 34 atomlu atom yığınının kararlı yapısı olan $Co_{27}Pd_7$ ve bu kompozisyonun bir Co atomu eksik durumu olan $Co_{26}Pd_8$ kompozisyonu arasındaki belirgin yapısal değişiklik MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenerek $Co_{26}Pd_8$ atom yığınının ait geometrik yapının üç farklı, üstten, yandan ve alttan görünüşleri Şekil 5.7 ve $Co_{27}Pd_7$ atom yığınının ait geometrik yapının üstten, yandan ve alttan görünüşleri ise Şekil 5.8 ile gösterilmektedir.



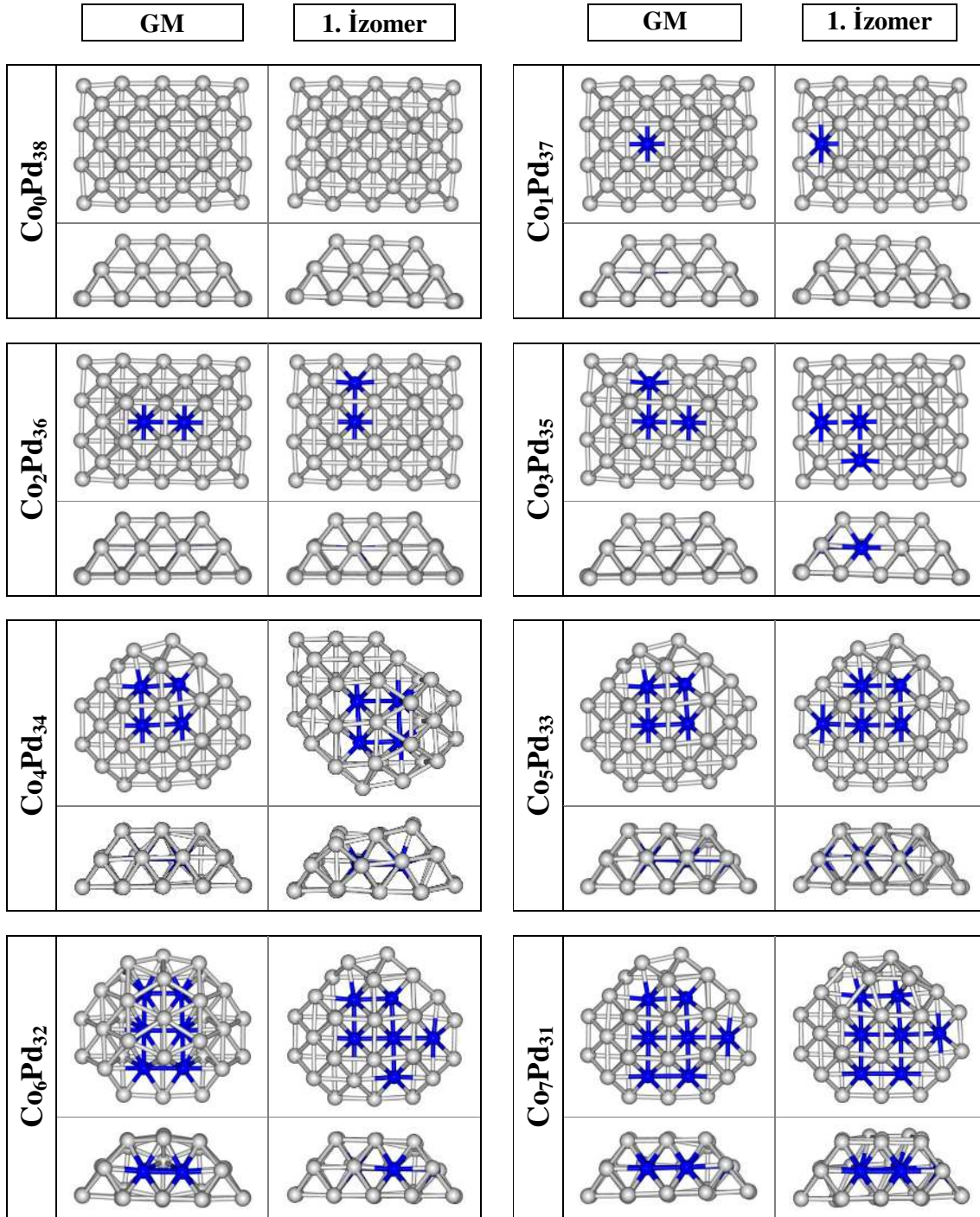
Şekil 5.7 $Co_{26}Pd_8$ atom yığınının (a)üstten, (b)yandan ve (c)alttan görünüşleri



Şekil 5.8 $\text{Co}_{27}\text{Pd}_7$ atom yığınının (a)üstten, (b)yandan ve (c)alttan görünümü

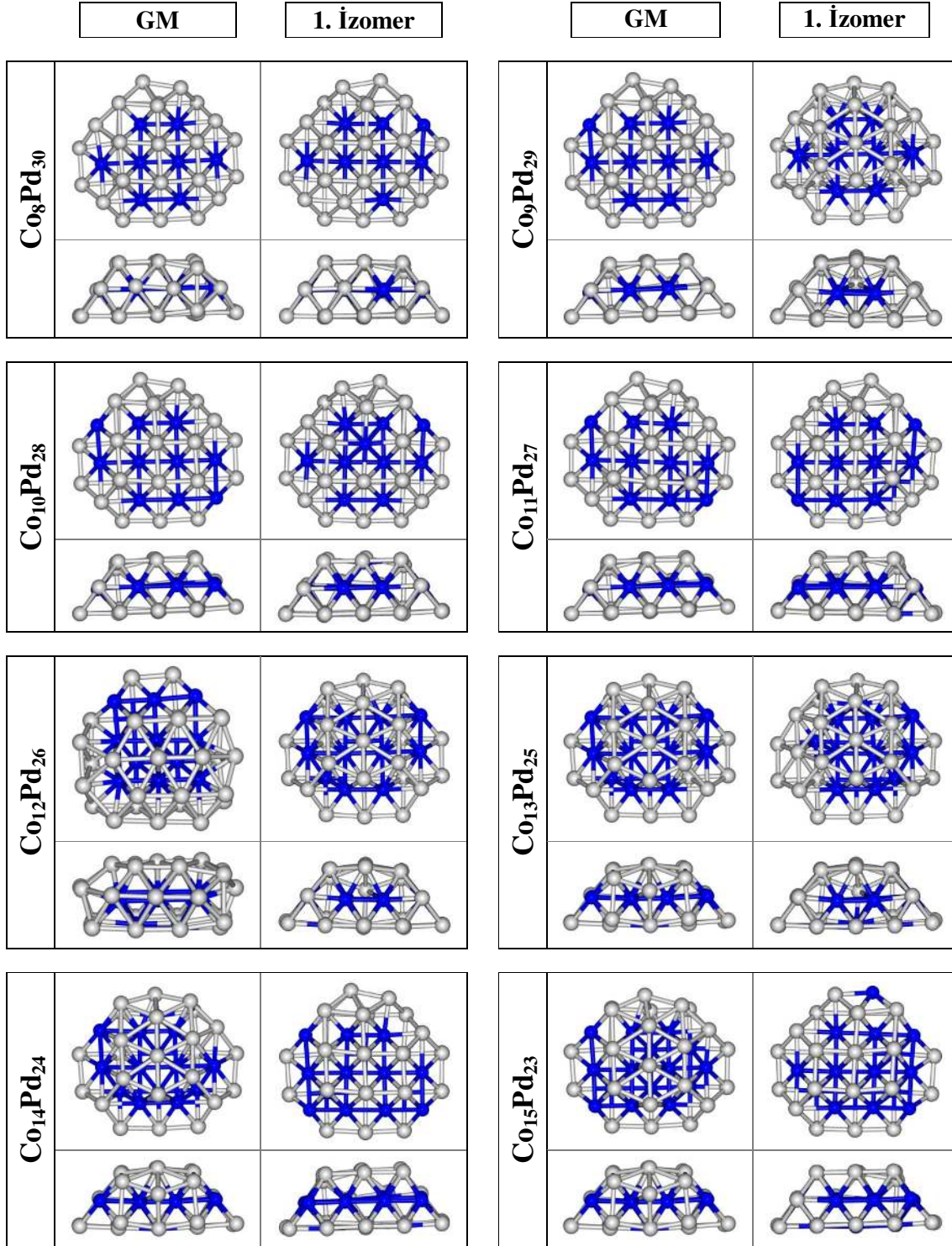
5.3 $\text{MgO}(001)$ YÜZEYİ ÜZERİNDE DESTEKLENEN 38 ATOM Co-Pd NANOALAŞIMLARININ YAPISAL ÖZELLİKLERİ

$\text{MgO}(001)$ yüzeyi üzerinde desteklenen 38 atomlu Co ve Pd metal atomlarından oluşan atom yığınlarının tüm kompozisyonlarına ait yapısal özellikleri incelenmiştir. Bu yapısal özellikler geometrik şekiller oluşturularak ele alınmıştır. Toplam atom sayısı 38 olan $\text{MgO}(001)$ yüzeyi üzerindeki nanoalaşımların global minimum ve 1. izomer yapılarına ait geometrik şekilleri Şekil 5.9’da gösterilmektedir. Şekildeki üst sıra geometrik şekillerin üstten alt sıra ise geometrik şekillerin yandan görünümünü vermektedir.

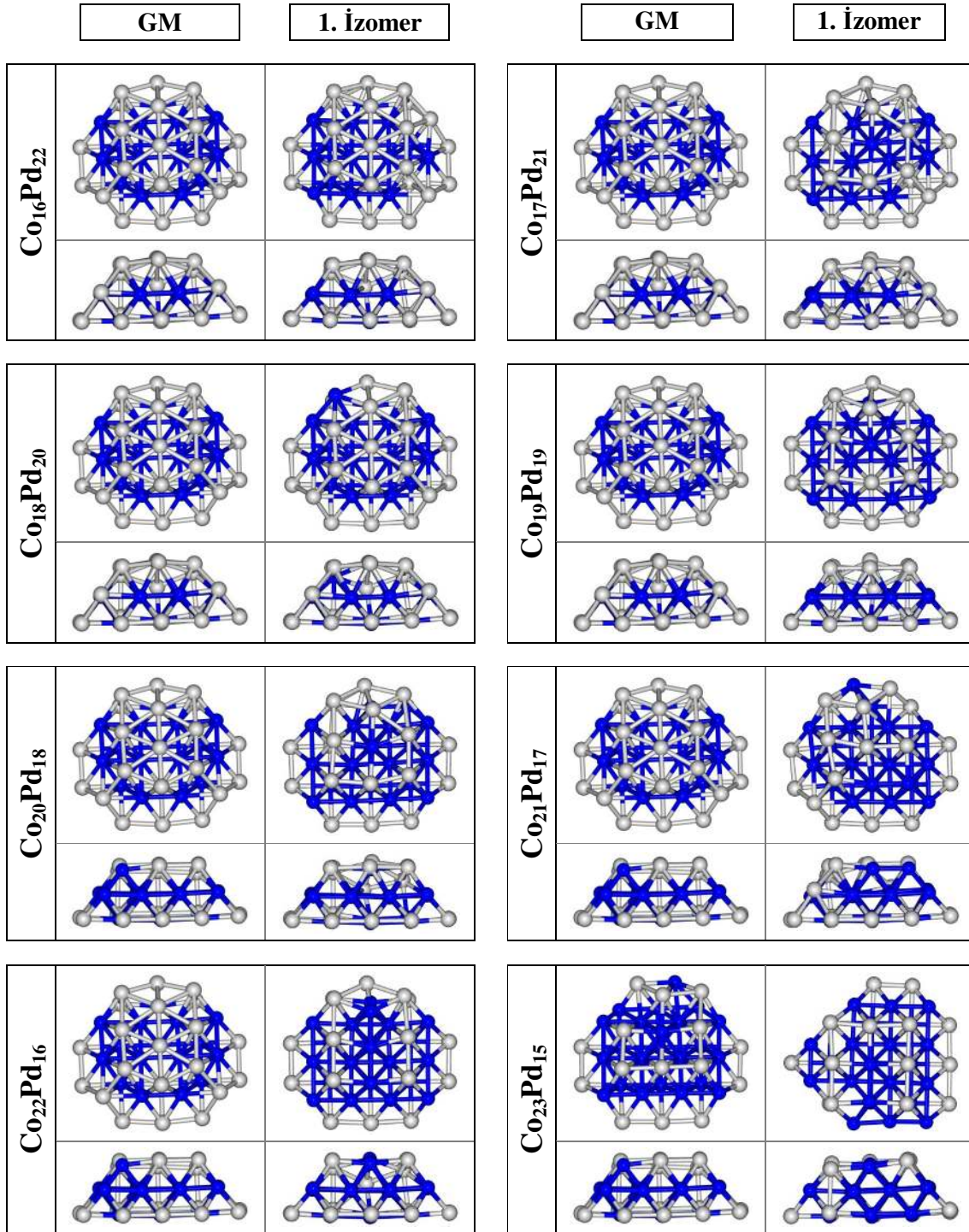


Şekil 5.9 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n+m=38$) ikili metal atom yığınlarının global minimum ve 1. izomer yapılarının geometrik şekillerinin üstten ve yandan görünüşü.

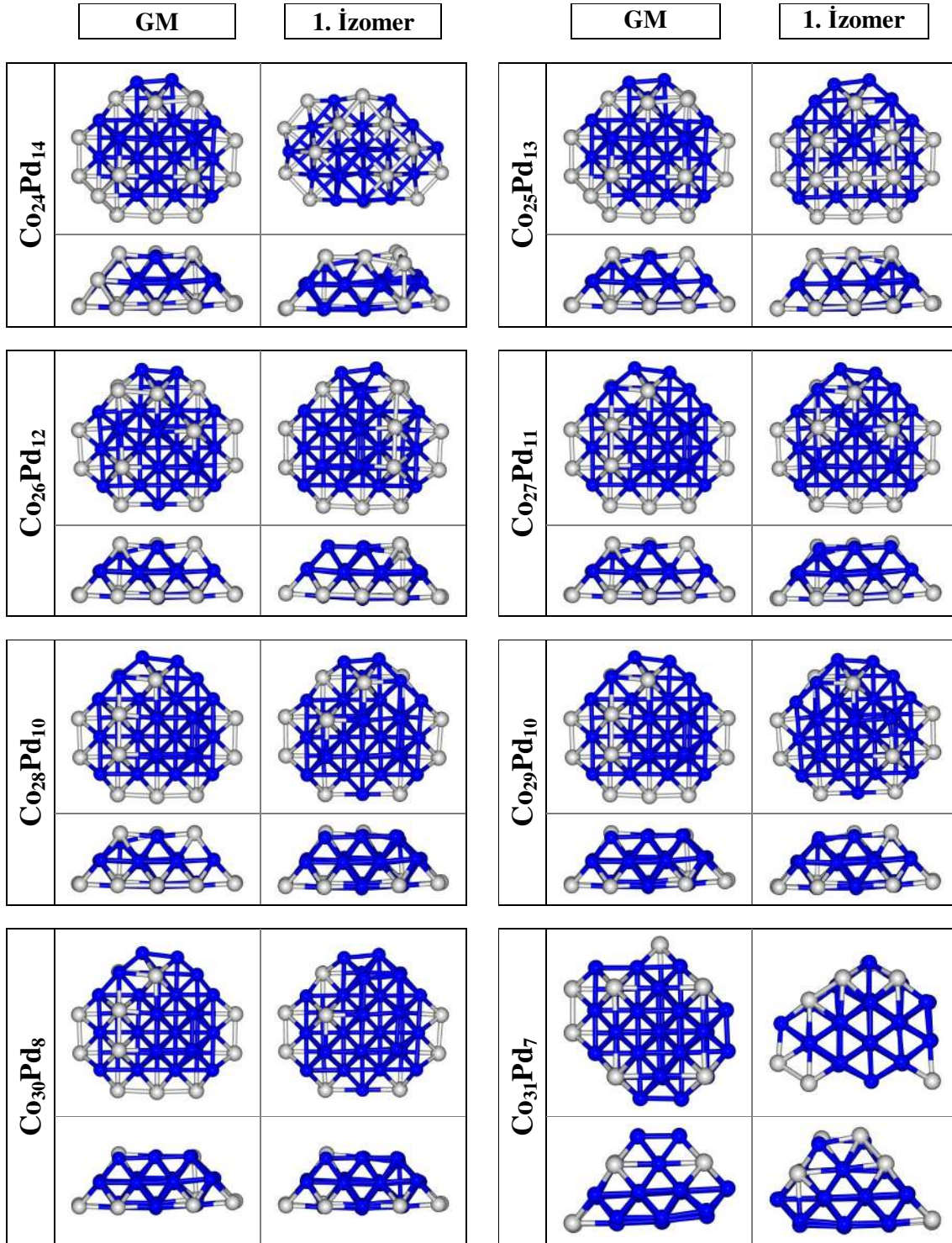
Şekil 5.9 (devam ediyor)



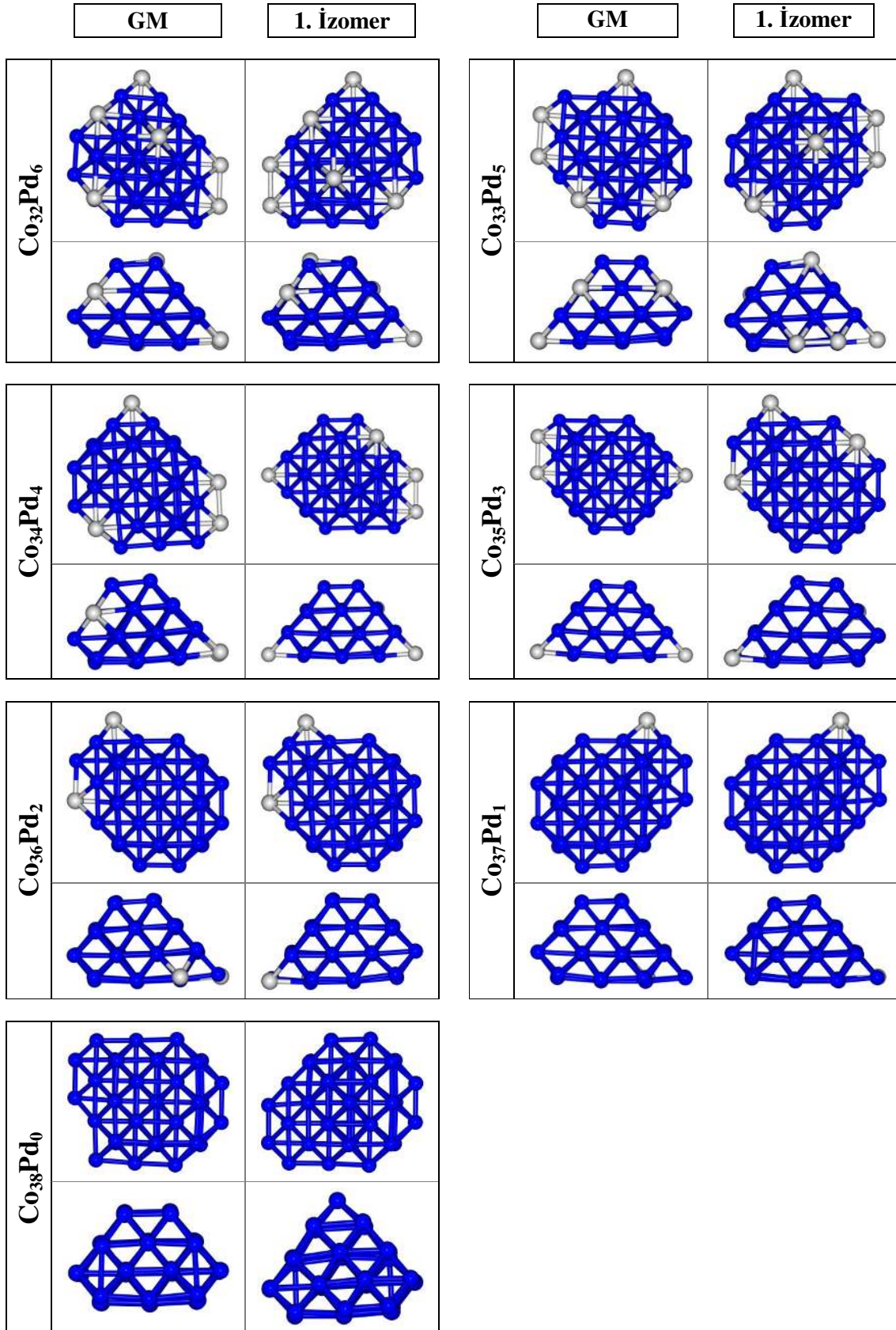
Şekil 5.9 (devam ediyor)



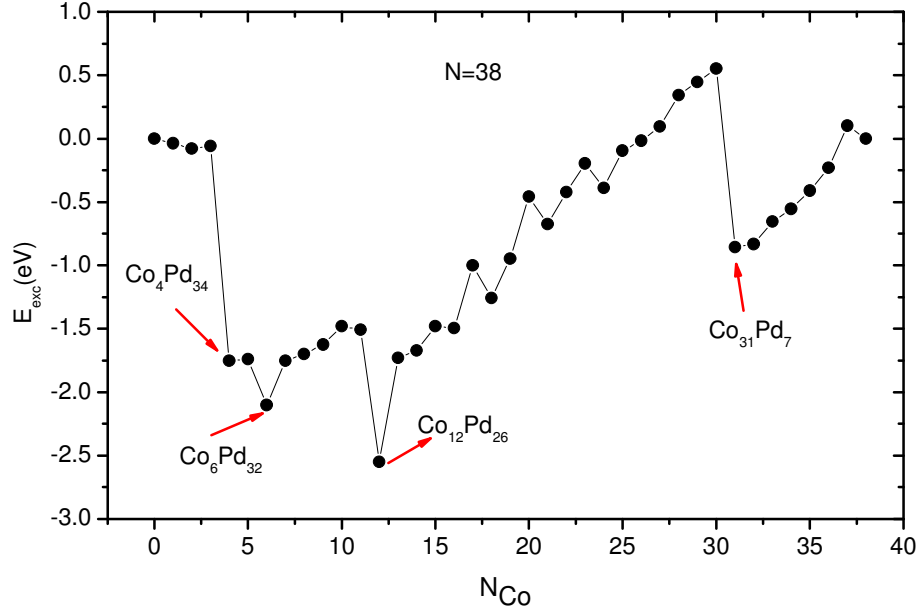
Şekil 5.9 (devam ediyor)



Şekil 5.9 (devam ediyor)



MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen 38 atomlu Co ve Pd metal atomlarından oluşan atom yığınlarının tüm kompozisyonlarına ait yapısal özellikleri incelemek üzere (3.3) ifadesinden elde edilen excess enerji hesaplama verileri sonucunda Şekil 5.10'daki grafik oluşturulmuştur.

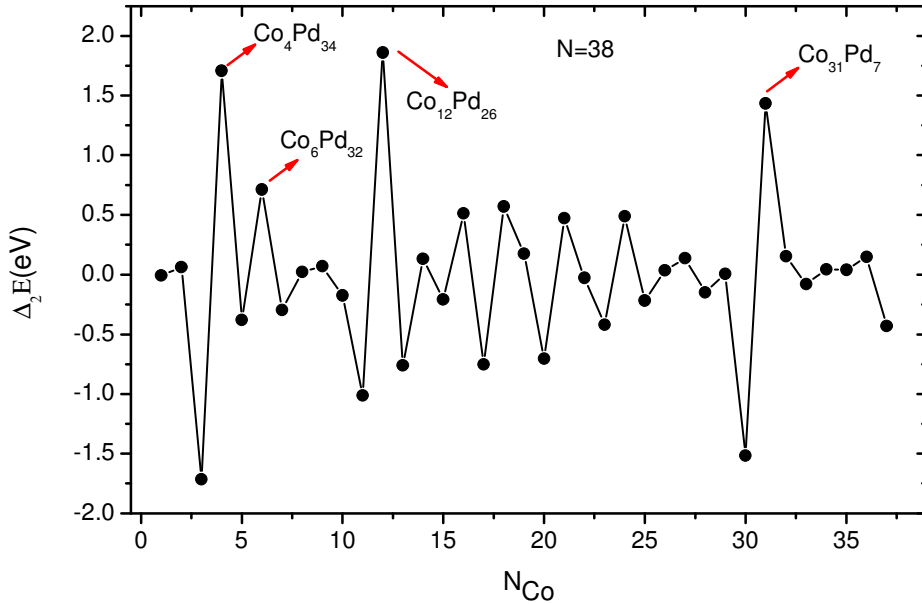


Şekil 5.10 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n+m=38$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre excess enerji değişimi.

Bu grafik excess enerjinin artan Co atom sayısı göz önüne alınarak çizilmiştir. Çizilen bu grafik incelendiğinde birden fazla yapının kararlılık özelliği gösterdiği fark edilmektedir. Bu kararlı yapılar Co_6Pd_{32} , $Co_{12}Pd_{26}$ ve $Co_{31}Pd_7$ atom yığınlarına aittir. Bu atom yığınları kararlılık özelliğini diğer kompozisyon dağılımlarına göre daha düşük enerjide olarak kazanmışlardır. Fakat bu atom yığınları arasında en kararlı yapısal özelliğe $Co_{12}Pd_{26}$ kompozisyonu sahiptir. Co atom sayısı 4 olduğunda oluşan atom yığınının geometrik şekil incelendiğinde bu yapıda deformeler olduğu göze çarpmaktadır. Sırasıyla 1, 2, ve 3 tane Co atom sayısı eklenerek elde edilen yapılar daha düzenli iken Co atom sayısını bir artırdığımızda yani Co_4Pd_{34} kompozisyonunun yapısında bozulmalar oluşmaktadır. Bu yapısal bozukluğun sebebi de Co_3Pd_{35} atom yığınının enerjisi ile Co_4Pd_{34} atom yığını arasındaki enerji farklılığıdır. Bu enerji değişiminin yol açtığı yapı değişikliği Co atom sayısının 6 olduğu kompozisyonda daha düzenli hale gelmiştir. Co_6Pd_{32} atom yığınının ara yüzeyi sadece Pd atomlarından oluşmaktadır. Ara yüzeyde 16 tane Pd atomu bulunmakta iken Co atomlarının tümü orta katmanda düzenli bir şekilde dağılım göstererek toplanmaktadır. Bu

kararlı yapı motifi üç katmandan oluşmaktadır. Bir diğer kararlı yapıya sahip olan $\text{Co}_{31}\text{Pd}_7$ kompozisyonunun geometrik yapısı ele alındığında bu motifin katman sayısının dört olduğu dikkat çekmektedir. Bu atom yığınının arayüzeyinde 9 tane Co ve 3 tane Pd atomu bulunmaktadır. Bu atomlar ara yüzeyde $\text{MgO}(001)$ yüzeyine uygun olarak (001) epitaksi şeklinde yerleşmişlerdir. Co atomları arayüzeyin iç kısmını oluştururken Pd atomları dış kısımda bulunma eğilimi göstermişlerdir. Excess enerji grafiğine göre en kararlı yapıya sahip $\text{Co}_{12}\text{Pd}_{26}$ kompozisyonu üç katmanlı bir yapıya sahiptir ve 11 Pd ve 3 Co atomu $\text{MgO}(001)$ yüzeyine uygun olarak (001) epitaksi şeklinde yerleşmiş dizilimi ile oluşan bir ara yüzeyine sahiptir. Bu motif yapısının en üst katmanı sadece Pd atomlarından oluşmakta iken ara katman sadece Co atomlarından oluşmaktadır.

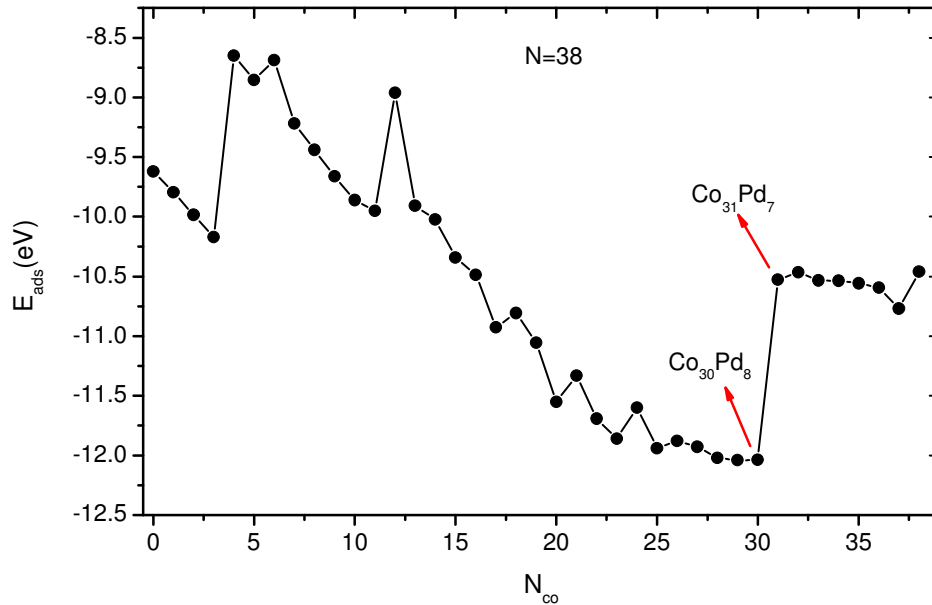
38 atomlu Co–Pd atomlarından oluşan ikili metal atom yığınlarının yapısal kararlılığı hakkında bilgi veren bir diğer analiz ikinci fark enerjilerinin hesaplanması doğrultusunda oluşturulan grafiklerdir. Bu grafik oluşturulurken Co_{38} ve Pd_{38} kompozisyonları dikkate alınmamıştır.



Şekil 5.11 $\text{MgO}(001)$ yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n+m=38$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre ikinci fark enerji değişimi.

Şekil 5.11’de verilen bu grafik incelendiğinde Co atom sayısının 4, 6, 12 ve 31 olduğu kompozisyonların enerjileri dikkat çekmektedir. Bu atom yığınlarının ikinci fark enerji değerleri diğerlerine göre daha yüksektir. Bu dört kompozisyon excess enerji hesaplamaları ile uyumluluk göstermektedir. $\text{Co}_3\text{Pd}_{35}$ kompozisyonu da dahil olmak üzere Co atom sayısı birer birer artırılarak oluşturulan yapılar düzgün bir geometrik yapıya sahipken Co atom sayısı dört olduğunda bu kompozisyona ait geometrik yapıda önemli bir değişim söz konusudur ve oluşan deforme yapı göze çarpmaktadır. Bu deforme yapı oluşumu $\text{Co}_6\text{Pd}_{32}$ kararlı motif yapısının oluşması ile ortadan kalkmaktadır. İkinci fark enerjileri kıyaslanacak olursa $\text{Co}_{31}\text{Pd}_7$ kompozisyon enerjisi ile kendisinden bir önce ele alınan $\text{Co}_{30}\text{Pd}_8$ kompozisyon enerjisi arasında büyük bir fark olduğu gözlenmektedir. Bu enerjideki büyük fark da $\text{Co}_{31}\text{Pd}_7$ atom yığınının daha kararlı yapmıştır. Excess enerji analizine göre en kararlı yapı kompozisyonu olan $\text{Co}_{12}\text{Pd}_{26}$ ikinci fark enerji analizine göre tekrar ele alınınca sahip olduğu büyük enerji değişimi ile tekrardan kararlı yapı özelliği kazanmıştır.

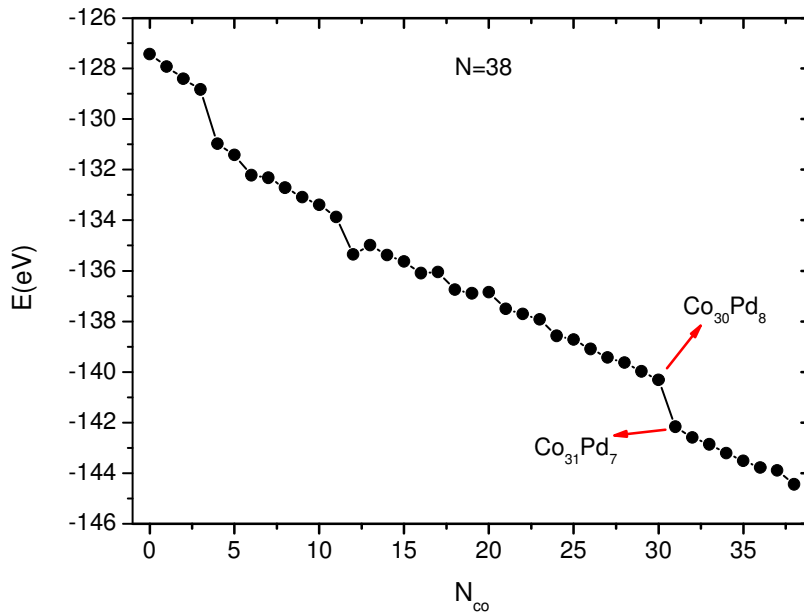
Yüzeye bağlanma enerjisi değişen atom sayısının türüne ve sayısına göre değişiklik gösterdiği için atom yığınlarının yapısal özelliklerini betimlemede önem teşkil etmektedir.



Şekil 5.12 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n+m=38$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre yüzeye bağlanma enerjisi değişimi.

Artan Co atom sayısına göre bu enerji analizi yapıldığında Co atom sayısı 4, 12 ve 31 olduğunda elde edilen enerjilerde önemli bir değişim göze çarpmaktadır. Bu değişimler Şekil 5.12’de açıkça görülmektedir. Bu enerji analizi de diğer analizlerle benzerlik göstermektedir. Pd atomları bu kararlı yapılarda yüzeyde olmayı tercih etmişlerdir. Bunun muhtemel sebebi Pd atomlarının yüzeye bağlanma enerjisinin Co atomlarına göre daha küçük olmasıdır. Co atomlarının yüzey enerjisi daha yüksek olduğu için merkeze doğru yönelim göstermeleri de kaçınılmaz bir sonuçtur çünkü Co atomları çok bağ yapma eğilimindedirler.

Toplam atom sayısı 38 olan Pd ve Co atomlarından oluşan atom yığınlarının yapısal özelliğini inceleyebilmek için oluşturulan bir diğer enerji analizi de bu yığını oluşturan atomlar arasındaki etkileşmeden kaynaklı oluşan enerjinin artan Co atom sayısına göre değişimidir. Bu değişim Şekil 5.13’de grafiksel olarak ele alınmıştır.

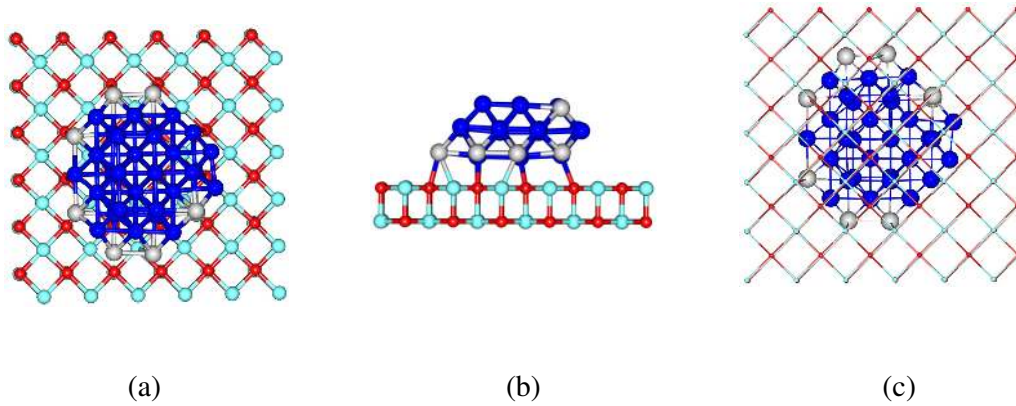


Şekil 5.13 MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen Co_nPd_m ($n+m=38$) ikili metal atom yığınlarındaki Pd ve Co atomlarının birbiriyle olan etkileşme enerjilerinin Co atom sayısına göre değişimi.

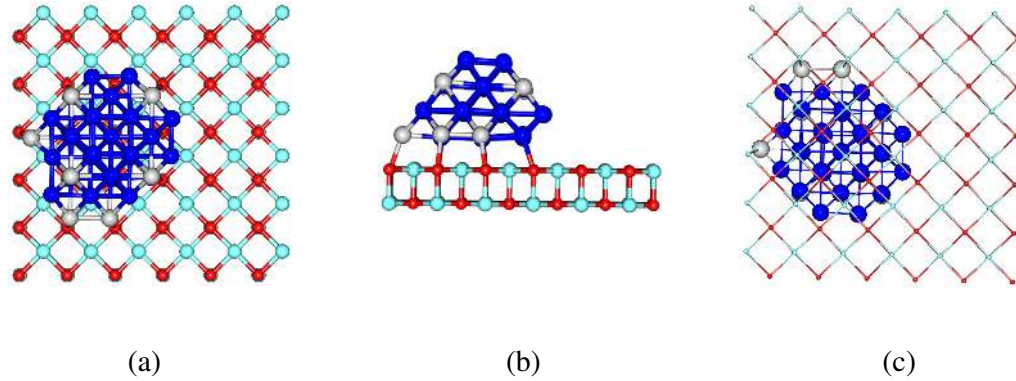
Bu grafik dikkatli bir şekilde incelendiğinde üç farklı kompozisyondaki enerji değişimi göze çarpmaktadır. Bu değişimden kaynaklı elde edilen geometrik şekillere dikkat edilecek olursa bu üç yapıdaki atomların birbiriyle bağlanma eğilimleri diğer yapılara oranla daha farklıdır. Pd ve Co atomlarının kararlı yapılarda gösterdiği eğilimler bu enerji analizinde de

gözlenmektedir. Bu eğilimler sonucunda ara yüzeydeki atom tür ve sayılarında aynı zamanda da bu atomların yerleştikleri yerlerde değişiklikler olmuştur.

$\text{Co}_{30}\text{Pd}_8$ ve bu kompozisyonundaki Co atom sayısı bir artırıldığında yani kompozisyon $\text{Co}_{31}\text{Pd}_7$ olduğunda bu iki atom yığını arasındaki belirgin yapısal değişiklik $\text{MgO}(001)$ yüzeyi üzerinde desteklenerek $\text{Co}_{30}\text{Pd}_8$ atom yığınının üstten, yandan ve alttan görünüşleri Şekil 5.14 ve $\text{Co}_{31}\text{Pd}_7$ atom yığınının üstten, yandan ve alttan görünüşleri ise Şekil 5.15 ile gösterilmektedir.

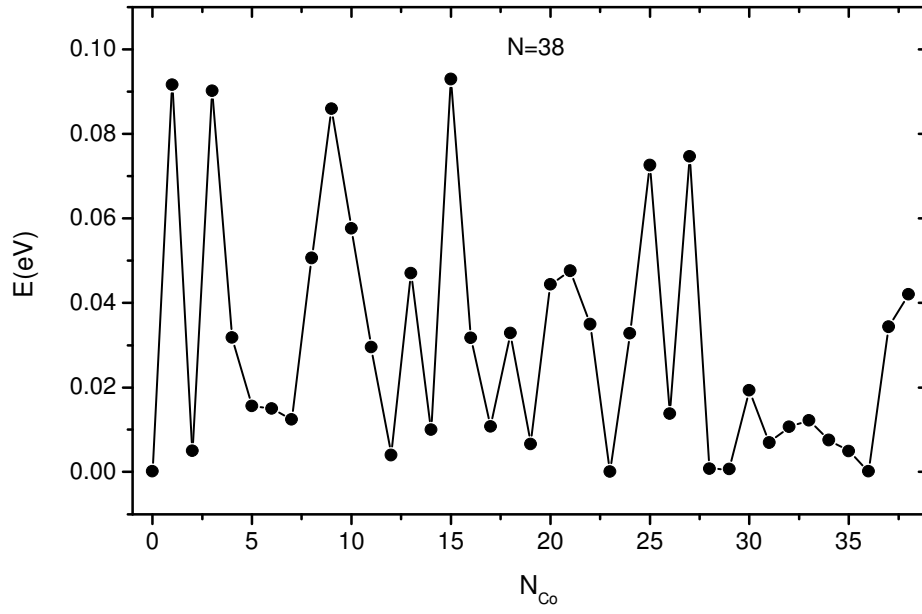


Şekil 5.14 $\text{Co}_{30}\text{Pd}_8$ atom yığınının (a)üstten, (b)yandan ve (c)alttan görünümü.



Şekil 5.15 $\text{Co}_{31}\text{Pd}_7$ atom yığınının (a)üstten, (b)yandan ve (c)alttan görünümü.

Yüzey üzerinde desteklenen 38 atomlu atom yığınlarının tüm kompozisyonlarının global minimum enerjisi ile 1. izomer enerji farkının alınmasıyla oluşturulan grafik incelendiğinde bu iki enerji arasındaki farkın oldukça fazla olduğu birden fazla kompozisyon olduğu hemen fark edilmektedir. Bu grafik Şekil 5.16'de gösterilmektedir.



Şekil 5.16 MgO(001) yüzeyi üzerindeki Co_nPd_m ($n+m=38$) ikili metal atom yığınlarının Co atom sayısına göre global minimum ve 1. izomer enerji fark değişimi.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR

Bu çalışmada 34 ve 38 atomdan oluşan Co-Pd ikili metal nanoalaşımlarının gaz fazındaki global minimum yapıları Basin-Hopping algoritması kullanılarak Monte Carlo simülasyon yöntemi ile incelenmiştir. Atomlar arası etkileşimde Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. Buna ek olarak, MgO(001) yüzeyinde 34 ve 38 atomdan oluşan Co_mPd_n ikili nanometal alaşımlarının global minimum yapıları farklı epitaksiler arasındaki kararlı motifleri belirleyebilmek amacıyla incelenmiştir. Hem gaz fazında hem de MgO(001) yüzeyinde ikili metal atom yığınlarının bağlanma enerjileri, excess enerjileri, ikinci fark enerjileri, global minimum ve 1. izomer enerji farkları ele alınarak enerji analizleri yapılmıştır. MgO(001) yüzeyinde bu enerji analizlerine ek olarak yüzeye bağlanma enerjisi ve yığını oluşturan atomlar arası etkileşme enerjisi ele alınmıştır.

Gaz fazında optimizasyonu yapılan toplam atom sayısı 34 olan Co-Pd atom yığınları, düşük simetrik birçok farklı yapıya sahiptir. 34 atomdan oluşan bu atom yığınlarının kararlılık durumu, excess enerji ve ikinci fark enerji değerlerine bakılarak değerlendirilmiştir. Excess enerji grafiğinin minimum, ikinci fark enerji grafiğinin maksimum olduğu kompozisyon en kararlı yapı hakkında bilgi verir. 34 atomlu Co-Pd atom yığınlarının gaz fazındaki geometri optimizasyonu sonucunda, global minimum yapılarının arasında en kararlı yapıya $\text{Co}_7\text{Pd}_{27}$ atom yığını sahiptir. $\text{Co}_7\text{Pd}_{27}$ global minimum yapısı yüksek simetriye sahiptir ve çekirdek-kabuk şeklinde ayrılmıştır. Co atomunun bağlanma ve yüzey enerjisi, Pd atomuna göre daha fazla olduğu için merkezde olma eğilimi göstermiştir ve Co atomları merkezi, Pd atomları yüzeyi oluşturmuşlardır. 7 Co atomundan oluşan çekirdek, C_{5v} simetrik beşgen çift piramit yapısındadır. $\text{Co}_7\text{Pd}_{27}$, merkezdeki 7 Co atomu ve 12 tane Pd atomundan oluşan 19 atomlu çift icosahedral yapının ekvator bölgesi 15 tane Pd atomunun yerleşmesiyle oluşmuş D_{5h} nokta grubuna sahip simetrik bir yapı özelliği göstermektedir.

Gaz fazında optimizasyonu yapılan 38 atomlu Co-Pd atom yığınları içinde en kararlı yapının $\text{Co}_6\text{Pd}_{32}$ olduğu görülmektedir. En kararlı yapı hakkında excess ve ikinci fark enerji hesaplamaları sonucunda oluşturulan grafikler bilgi vermektedir. 38 atomlu bu atom yığınlarının tüm kompozisyonlarına ait global minimumlar için TO, Oh-Ih, Marks-Dh, Capped-Ih6, pIh, Def-pIh6 ve 5-fold pIh olmak üzere yedi farklı türde yapılar elde edilmiştir $\text{Co}_6\text{Pd}_{32}$ kompozisyonu pIh yapısına sahiptir ve pIh global minimum geometrisinde merkez atomlarını Co, yüzey atomlarını ise Pd atomları oluşturmaktadır. Merkezinde 6 Co atomundan oluşan düzgün bir altıgen yapı vardır. Diğer atomların hepsi yüzeydedir. Global minimum yapı D_{2h} nokta grubundadır. 34- ve 38-atomlu Co-Pd atom yığınlarının gaz fazında optimizasyonları sonucunda Co atomlarının merkezde Pd atomlarının yüzeyde olduğu gözlenmiştir.

MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen 34 atomlu Co ve Pd metal atomlarından oluşan atom yığınlarının global minimum yapıları arasında en kararlı yapı $\text{Co}_{27}\text{Pd}_7$ atom yığınınadır. Bu atom yığınının kararlılığı, nanoalaşımı oluşturan atomların türü, sayısı ve bu atomların yerleşme yerlerine bağlıdır. Co atom sayısı 26 iken atom sayısının bir artırılması sonucunda oluşan kompozisyonda önemli bir yapı değişimi meydana gelmiştir. Meydana gelen bu yapı değişimi sonucunda $\text{Co}_{26}\text{Pd}_8$ atom yığınının yapısı üç katmanlı iken $\text{Co}_{27}\text{Pd}_7$ atom yığını dört katmanlı bir yapıya dönüşmüştür. Bu geometrik yapıda merkezde Co atomları, yüzeyde Pd atomları bulunma eğilimine sahiptir. Arayüzeyde bulunan atomlar MgO(001) yüzeyine uygun olarak (001) epitaksi şeklinde yerleşmişlerdir.

MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen 38 atomlu Co ve Pd metal atomlarından oluşan atom yığınlarının en kararlı yapısı $\text{Co}_{12}\text{Pd}_{26}$ atom yığınıdır. En kararlı yapı excess enerji ve ikinci fark enerji grafiklerine bakılarak değerlendirilmiştir. $\text{Co}_{12}\text{Pd}_{26}$ kompozisyonu üç katmanlı bir geometri yapısına sahiptir. Bu geometrik yapının en üst katmanı sadece Pd atomlarından oluşmakta iken ara katman sadece Co atomlarından oluşmaktadır. Yüzeye bağlanma enerjisi ve atom yığınını oluşturan atomlar arasındaki etkileşme enerjisine de bakılarak değerlendirilme yapıldığında $\text{Co}_{12}\text{Pd}_{26}$ atom yığınının yanında $\text{Co}_{31}\text{Pd}_7$ yapısı da kararlılık özelliği göstermektedir. $\text{Co}_{30}\text{Pd}_8$ ve bu atom yığını sonrasında ele alınan $\text{Co}_{31}\text{Pd}_7$ atom yığını arasındaki belirgin yapısal değişiklik dikkat çekmektedir. Bu yapısal değişiklik, atom sayılarının türüne, sayısına ve bu atomların atom yığınındaki yerleşim yerlerinden kaynaklanmaktadır. $\text{Co}_{31}\text{Pd}_7$ kompozisyonunun geometrik yapısı ele alındığında bu motifin katman sayısının dört olduğu ve MgO(001) yüzeyine uygun olarak (001) epitaksi şeklinde yerleşmiş atomlardan oluşan bir ara yüzeye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ara yüzeyin iç kısmını Co atomları, dış kısmını ise Pd atomları oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- Aguilera – Granja F, Vega A, Rogan J, Andrade X and Garcia G** (2006) Theoretical investigation of free-standing CoPd nanoclusters as a function of cluster size and stoichiometry in the Pd-rich phase: Geometry, chemical order, magnetism, and metallic behavior. *Physical Review B*, 74(22): 224405 (1 -12).
- Arslan H** (2008) Structures and Energetic of Palladium-Cobalt Binary Clusters. *International Journal of Modern Physics C*, 19(8): 1243-1255.
- Baletto F, Mottet C and Ferrando R** (2000) Molecular dynamics simulations of surface diffusion and growth on silver and gold clusters. *Surface Science*, 446(1-2): 31-45.
- Barcaro G and Fortunelli A** (2008) A study of bimetallic Cu-Ag, Au-Ag and Pd-Ag clusters adsorbed on a double-vacancy-defected MgO(100) terrace. *Faraday Discussions*, 138:37-47.
- Barcaro G, Ferrando R, Fortunelli A and Rossi G** (2010) Exotic Supported CoPt Nanostructures: From Clusters to Wires. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(1): 111-115.
- Berlanga – Ramirez E O, Aguilera – Granja F, Montejano – Carrizales J, Diaz – Ortiz A and Vega A** (2004) Structural and magnetic properties of CoRh nanoparticles. *Physical Review B*, 70(1): 014410.
- Calvo F and Yurtsever E** (2004) Composition-induced structural transitions in mixed rare-gas clusters. *Physical Review B*, 70(4): 045423.
- Cerbelaud M, Barcaro G, Fortunelli A and Ferrando R** (2012) Theoretical study of AuCu nanoalloys adsorbed on MgO(001). *Surface Science*, 606(11-12): 938-944.
- Cyrot – Lackmann F and Ducastelle F** (1971) Binding Energies of Transition-Metal Atoms Adsorbed on a Transition Metal. *Physical Review B*, 4(8): 2406-2412.
- Dennler S, Ricardo – Chavez J L, Morillo J and Pastor G M** (2003) Density functional calculations on small bimetallic magnetic clusters. *European Physical Journal*, 24(1-3): 237-240.
- Diaz – Ortiz A, Aguilera – Granja F, Berlanga – Ramirez E O, Montejano – Carrizales J M, Michaelian K and Vega A** (2005) Tight-binding and evolutionary search approach for nanoscale CoRh alloys . *Physica B-Condensed Matter* 370(1-4): 200-214.
- Didier F and Jupille J** (1994) The Van-Der-Waals Contribution To The Adhesion Energy at Metal-Oxide Interfaces. *Surface Science*, 314(3):378-384.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Doye J P K and Meyer L** (2005) Mapping the magic numbers in binary Lennard-Jones clusters, *Physical Review Letters*, 95(6): 06340.
- Duffy D M, Harding J H and Stoneham A M** (1993) Atomistic Modeling Of Metal-Oxide Interfaces With Image Interactions. *Philosophical Magazine A-Physics Of Condensed Matter Structure Defects And Mechanical Properties*, 67(4): 865-882.
- Ferrando R, Jellinek J, Johnstom R L** (2008) Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles . *Chemical Reviews*, 108(3): 845-910.
- Ferrando R, Rossi G, Levi A C, Kuntova Z, Nita F, Jelea A, Mottet C, Barcaro G, Fortunelli A and Goniakowski J** (2009) Structures of metal nanoparticles adsorbed on MgO(001). I. Ag and Au. *Journal of Chemical Physics* 130(7): 174702.
- Ferrando R, Fortunelli A and Rossi G** (2005) Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters. *Physical Review B*, 72: 085449.
- Ferrando R and Treglia G** (1994) Anisotropy of Diffusion Along Steps on the (111)Faces of Gold and Silver. *Physical Review B*, 50(16): 12104-12117.
- Finnis M W** (1996) The theory of metal-ceramic interfaces. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 8(32): 5811-5836.
- Freund H J, Kuhlbeck H and Staemmler** (1996) Oxide surfaces. *Reports on Progress in Physics*, 59(3): 283-347.
- Fornander H, Birch J, Hultman L, Petersson L G and Sundgren J E** (1996) Grazing incidence x-ray diffraction studies of the initial growth of Pd on MgO(001). *Applied Physics Letters*, 68(19): 2636-2638.
- Fornander H, Birch J, Sandstrom P and Sundgren J E** (1999) Structure evolution of epitaxial Pd grown on MgO(001): a comparison between sputtering and electron-beam evaporation. *Thin Solid Films*, 349(1-2): 4-9.
- Fornander H, Hulman L, Birch J and Sundgren J E** (1998) Initial growth of Pd on MgO(001). *Journal of Crystal Growth*, 186(1-2): 189-202.
- Goniakowski J** (1998) Adsorption of palladium on the MgO(100) surface: Dependence on the metal coverage. *Physical Review B*, 58(3): 1189-1192.
- Goniakowski J** (1998) Electronic structure of MgO-supported palladium films: Influence of the adsorption site . *Physical Review B*, 57(3): 1935-1941.
- Goniakowski J** (1999) Transition metals on the MgO(100) surface: Evolution of adsorption characteristics along the 4d series. *Physical Review B*, 59(16): 11047-11052.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Goniakowski J, Mottet C and Noguera C** (2006) Non-reactive metal/oxide interfaces: from model calculations towards realistic simulations. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 243(11): 2516-2532.
- Goyhenex C, Croci M, Claeys C and Henry C. R** (1996) FTIR studies of the adsorption of CO on supported metallic clusters Pd/MgO(100). *Surface Science* 352: 475-479.
- Guillope M and Legrand B** (1989) (110)Surface Stability in Noble-Metals. *Surface Science*, 215(3): 577-595.
- Gupta R P** (1985) Electronic-Structure Of Crystalline And Amorphous-Silicon Dioxide. *Physical Review B*, 32(12): 8278-8292.
- Haas G, Menck A, Brune H, Barth J V, Venables J A and Kern K** (2000) Nucleation and growth of supported clusters at defect sites: Pd/MgO(001). *Physical Review B*, 61(16): 111015-11108.
- Henrich V E and Cox P A** (1994) *The surface science of metal oxides*. Cambridge University press, Cambridge,
- Henry C R** (1998) Surface studies of supported model catalysts. *Surface Science Reports*, 31(7-8): 235-325.
- Henry C R, Chapon C, Goyhenex C and Monot R** (1992) Size Effect In The Co Chemisorption On Palladium Clusters Supported On Magnesium-Oxide. *Surface Science*, 272(1-3): 283-288.
- Hristova E, Grigoryan V G and Springborg M** (2008) Structure and energetics of equiatomic K-Cs and Rb-Cs binary clusters. *Journal Of Chemical Physics*, 128(24): 244513.
- Krissinel E R and Jellinek J** (1997) 13 atom Ni-Al alloy clusters: Structures and dynamics. *International Journal of Quantum Chemistry*, 62(2): 185-197.
- Krissinel E R and Jellinek J** (1999) *Theory of Atomic and Molecular Clusters*, Springer, Berlin
- Molayem M, Grigoryan V G, Springborg M** (2011) Global minimum structures and magic clusters of Cu_mAg_n nanoalloys. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115: 22148-22162.
- Montalenti F and Ferrando R** (1999) Jumps and concerted moves in Cu, Ag, and Au(110) adatom self-diffusion. *Physical Review B*, 59(8): 5881-5891.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mottet C, Treglia G and Legrand B** (1997) New magic numbers in metallic clusters: an unexpected metal dependence . *Surface Science*, 383(1): L719-L727.
- Munro L J, Tharrington A and Jordan K D** (2002) Global optimization and finite temperature simulations of atomic clusters: Use of Xe_nAr_m clusters as test systems. *Computer Physics Communications*, 145(1): 1-23.
- Negreiros F R, Barcaro G, Kuntova Z and Rossi G** (2010) Structures of AgPd nanoclusters adsorbed on MgO(100): *A computational study*. *Surface Science*, 605: 483-488.
- Noguera C** (1995) *Physics and Chemistry at Oxide Surfaces*. Cambridge University press, Cambridge
- Paz-Borbon L O, Johnston R L, Barcaro G and Fortunelli A** (2007) A Mixed Structural Motif in 34-atom Pd-Pt Clusters. *J.Phys. Chem. C*, 111: 2936-2941.
- Paz-Borbon L O, Johnston R L, Barcaro G and Fortunelli A** (2008) Structural motifs, mixing and segregation effects in 38-atom binary clusters. *Journal of Chemical Physics*, 128(13): 134517.
- Piccolo L and Henry C R** (2000) Molecular beam study of the adsorption and dissociation of NO on Pd clusters supported on MgO(100). *Surface Science*, 452(1-3): 198-206.
- Rapallo A, Rossi G, Ferrando R, Fortunelli A, Curley B C, Lloyd L D, Tarbuck G M and Johnston R L** (2005) Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems. *J. Chem. Phys.*, 122: 194308-12.
- Rosato V, Guillope M and Legrand B** (1989) Thermodynamical And Structural-Properties of Fcc Transition-Metals Using A Simple Tight-Binding Model. *Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 59(2): 321-336.
- Rossi G, Mottet C, Nita F and Ferrando R** (2006) Global optimization study of small ($10 \leq N \leq 120$) Pd clusters supported on MgO(100). *J. Phys. Chem. B*, 110: 7436-7442.
- Vervisch W, Mottet C and Goniakowski J** (2002) Theoretical study of the atomic structure of Pd nanoclusters deposited on a MgO(100) surface. *Physical Review B*, 65(24): 245411(1-12).
- Wales D J and Doye J P K** (1997) Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. *Journal Of Physical Chemistry A*, 101(28): 5111-5116.
- Zitoun D, Respaud M, Fromen M C, Casonove M J, Lecante P, Amiens C and Chaudret B** (2002) Magnetic enhancement in nanoscale CoRh particles. *Physical Review Letters*, 89(3): 037203.

ÖZGEÇMİŞ

Songül TARAN 1986 yılında Zonguldak’ ta doğdu; ilk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2005–2009 yılları arasında Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü (ing)’ nde lisans programını tamamladı. 2010 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda yüksek lisans programına başladı ve halen yüksek lisans programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Demetevler Mah.
7. Ada 2.Cadde 10A/2 Daire:2
81630 Dünya Bankası/ DÜZCE

Tel: 0530 922 00 10
E-posta: songultaran@gmail.com