

Nikel-Kobalt (Ni_xCo_y) Nano Kümelerinin Yapısal, Elektronik ve Manyetik Özelliklerinin Teorik İncelenmesi

Murat KALKANLI¹, Fethi Mehmet AKİS¹, Isil Ilgaz AYSAN¹, Fatih ERSAN^{1*}

¹Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, Türkiye

Geliş: 15.11.2024, Kabul: 9.12.2024, Yayınlanma: 29.12.2024

ÖZ

Bu çalışmada Ni_xCo_y ($1 \leq x \leq 3$; $1 \leq y \leq 6$) nano kümeleri için kuantum mekaniğinin temel yasalarından yola çıkarak yoğunluk fonksiyoneli teorisini temel alan paket programlar kullanılarak enerjistik olarak en kararlı olduğu geometrik yapılar belirlendi. Enerjistik olarak kararlı bulunan Ni_xCo_y nano kümelerinin orbital enerji seviyeleri, atomlar arası bağ uzunlukları, kümelerin toplam manyetik moment değerleri ve seçili nano kümeler için CO ve H₂ molekülü ile olan etkileşimleri hesaplandı. Nano küme içerisindeki Ni ve Co atomlarının bulunduğu konumun nano kümenin sahip olduğu toplam manyetik moment değerini değiştirdiği, fakat değişen manyetik moment değerlerinde azalma olsa da, incelenen Ni_xCo_y nano kümelerin hiç birisinin manyetik olmayan bir düzene sahip olmadığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlar nikel ve kobalt atomlarından yeni nano kümelerin elde edilebilir olduğunu ve bu nano kümelerin seçili moleküller ile yapmış oldukları etkileşimler sonucu yeni kullanım alanlarına sahip olabileceklerini göstermiştir. CO ve H₂ molekülleri NiCo₄, Ni₂Co₄ ve Ni₃Co₃ nano kümelerine Ni atomu üzerinden bağlanmaktadır. H₂ molekülünün nano kümelere görece güçlü bağlandığı ve Ni_xCo_y nano kümelerinin hidrojen depolamada kullanılabilir nano yapılar olduğu sonucu ortaya çıkartılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Nano kümeler; HOMO-LUMO; Gaz seçimi; manyetik özellikler

Theoretical Investigation of Structural, Electronic and Magnetic Properties of Nickel-Cobalt (Ni_xCo_y) Nanoclusters

ABSTRACT

In this study, the most energetically stable geometric structures were determined for Ni_xCo_y ($1 \leq x \leq 3$; $1 \leq y \leq 6$) nanoclusters using the basic laws of quantum mechanics and using package programs based on density functional theory. Orbital energy levels, interatomic bond lengths, total magnetic moment values of the clusters and interactions with CO and H₂ molecules for the selected nanoclusters were calculated for the energetically stable Ni_xCo_y nanoclusters. It was observed that the position of Ni and Co atoms in the nanocluster changed the total magnetic moment value of the nanocluster, but although there was a decrease in the changing magnetic moment values, none of the Ni_xCo_y nanoclusters examined had a non-magnetic order. The obtained results showed that new nanoclusters can be obtained from nickel and cobalt atoms and that these nanoclusters may have new areas of use as a result of their interactions with the selected molecules. The results show that CO and H₂ molecules bind to NiCo₄, Ni₂Co₄ and Ni₃Co₃ nanoclusters via Ni atom. It has been revealed that the H₂ molecule binds relatively strongly to the nanoclusters and Ni_xCo_y nanoclusters are usable nanostructures for hydrogen storage.

Keywords: Nano cluster; HOMO-LUMO; Gas selection; magnetic properties

1. GİRİŞ

Nano kümeler, nanoteknolojinin en ilgi çekici ve hızla gelişen alanlarından biridir. Atomların veya moleküllerin belirli bir düzende toplanmasıyla oluşan nano kümeler, genellikle birkaç nanometre çapında olup farklı özelliklere sahip yapı taşları olarak öne çıkar. Kimya, fizik, malzeme bilimi ve biyoteknoloji gibi çeşitli disiplinlerde araştırma konusu olan nano kümeler, özellikleri sayesinde elektronik, enerji, çevre ve tıp gibi birçok alanda yenilikçi uygulamaların önünü açmaktadır. Nano boyutlarda bu yapıların yüzey alanlarının büyük olması ve kuantum boyut etkileri göstermesi, onları geleneksel malzemelerden ayıran en önemli özelliklerindedir. Bu özellikler, nano kümeleri katalizörler, sensörler, manyetik malzemeler ve optik bileşenler gibi yüksek performanslı uygulamalarda vazgeçilmez hale getirmiştir.

Nikel nano kümeler ile ilgili yapılan “Ni nano kümelerin atomik karbon adsorpsiyonu” adlı çalışmada; Wang ve arkadaşları, karbon atomlarının küçük Ni nano kümeler üzerinde yüksek koordinasyon bölgelerinde adsorbe edildiğini ve yüksek enerjiye sahip olduklarını bulmuşlar. Bu sonuçlar bize Karbon nanotüp mekanizmasının büyütülmesinde Ni nano kümeler ile üst ve alt tabakada bulunan karbon atom çiftleniminin yeniden yapılandırılmasını içermekte olduğunu göstermektedir (Qiang Wang, 2010).

Rad ve çalışma grubu, $Al_{12}P_{12}$ nano kafes yapısının Ni nano kümeler ile olan etkileşiminin elektronik ve geometrik özelliklerini incelemiştir. İncelenen üç farklı yönde Ni atomundan $Al_{12}P_{12}$ nano kafes yapısına elektron transferi gerçekleşirken, tek bir yönde tersine bir elektron transferi gözlemlenmiştir. AIP nano kafes yapısı üzerindeki farklı bağlanma noktalarında bulunan Ni atomlarının bağlanma enerjileri sırasıyla -136.7, 108.5, 102.7 ve 99.4 kcal/mol dir. Oluşan yeni Al-Ni ve P-Ni bağları ile nano kafes yapısında bulunan bazı Al-P bağlarının ayrışması gözlemlenmektedir (Ali Shokuhi Rad, 2016).

Ni nano kümelerin ilgi çekici özelliklerden biri olan katalitik reaksiyonlar oldukça umut vaat edici olup, hava kirliliğine sebep olan karbon, nitrojen ve kükürt dioksit gibi gazların doğrudan veya dolaylı olarak hava kirliliğine yol açtığı gözlemlenmiştir. Ni nano kümeler ile NO, SO ve CO gazları arasındaki etkileşimi inceleyen Amorim ve çalışma grubu, elde ettiği sonuçlar neticesinde, SO gazı ile olan etkileşimin NO ve CO gazına göre daha yoğun olduğu tespit etmişler. Güçlü bir şekilde bağlanan S-Ni bağı, SO gazının nano küme üzerindeki kimyasal bağlanmasıyla açıklanır (R. V. de Amorim, 2020).

Rad ve çalışma grubunun incelemiş olduğu diğer bir çalışma ise; Ni atomları dahil edilmiş $B_{12}P_{12}$ nano kümesinin asetilen ve etilen molekülleri ile olan etkileşimidir. Elde edilen sonuçlar neticesinde Asetilen molekülü saf $B_{12}P_{12}$ nano kümesiyle zayıf fiziksel bağlanma gerçekleştirmiş, bağlanma enerjisi -34.1 kJ/mol bulunmuştur. Asetilen için bulunan en yüksek bağlanma enerjisi, Ni atomları dahil edilmiş $B_{12}P_{12}$ nano kümesiyle olan etkileşimi sonucunda bulunmuştur. Ni atomları dahil edilmiş olan $B_{12}P_{12}$ nano kümesinde

bant aralığı azalırken, asetilen ve etilen molekülleri ile yüzey etkileşimi yapması sonucu bant aralığı tekrardan artar (A. S. Rad, 2017).

Ni nano kümelerin yanı sıra farklı malzemeler ile oluşturulan nano kümeler ile ilgili olan çalışmalar literatürde mevcuttur. Kadioğlu ve çalışma grubu tarafından yapılan araştırmada; Pt_n ($n=2-5, 18, 22, 24$) tabanlı nano kümeler ile NH_3 ve H_2 moleküller arası etkileşim araştırılmıştır. Pt-N atomları arasında güçlü bir etkileşim olduğu tespit edilmiş olup, NH_3 ayrışması Pt_{14} kümesinde meydana gelmiştir. H_2 molekülü ise, Pt_3 kümesi hariç tüm kümelerde farklı adsorpsiyon bölgelerinde ayrılmıştır. Ptn kümelerinin metalik ve iletkenlik özellikleri, NH_3 ve H_2 molekülleri ile olan etkileşimi sonucu değişmiştir. Pt_2 kümesi ile NH_3 molekülü etkileşimi yarı metalik özellik göstermiştir (Y. Kadioğlu, 2014).

Bimetalik nano alaşımların geniş uygulama alanları nedeniyle tercih edilen bir araştırma konusu olmasından ötürü Ag_mAu_n ($m+n=2-8$) nano alaşımlar Ranjan ve çalışma grubu tarafından fiziko-kimyasal özellikleri açısından araştırılmıştır. Yapının sertlik, elektronegatiflik, yumuşaklık ve elektrofilité indeksi açısından değerlendirilmiştir. Herhangi bir niceliksel karşılaştırmanın yokluğunda olduğu gibi, Ag-Au nano kümesinin optik özelliği HOMO-LUMO boşluğunun tam olarak eşdeğer olduğu varsayılmıştır. Değerlendirilen veriler ile bu bileşiklerin optik özelliklerinin sertlik ile doğrudan bir ilişki içinde olduğunu ve yumuşaklıkla ters orantılı ilişkide olduğunu ortaya koymaktadır (Prabhat Ranjan, 2014). Au_xCu_y nano kümelerin MoS_2 tek tabaka yüzeyleri ile olan adsorpsiyon özellikleri ve adsorbe edilen CO ve H_2O molekülleri ile olan etkileşimlerini araştıran Kadioğlu ve çalışma grubu, ilk prensipler yöntemini kullanmıştır. Au_xCu_y nano kümelerin MoS_2 tek tabasına güçlü bir şekilde bağlandığını ve bunun neticesinde yalın haldeki MoS_2 tek katmanına kıyasla CO ve H_2O moleküllerine karşı kimyasal aktivitenin ve duyarlılığın arttığı bulunmuştur (Y. Kadioğlu, 2017).

Hekzagonal AlN tel tabaka yüzeyi ile Pt nano kümeleri etkileşimlerini inceleyen Fersan ve çalışma grubu, PtO ve Pt_2O nano kümelerinin h-AlN tek yüzeyi ile adsorpsiyonu sonucu ferromanyetik taban durumunda olduğunu ve 2 μB manyetik momente sahip olduğunu elde edilmiştir. Çeşitli ikame bölgelerinde yer alan Alo (yarı iletken), Npt(metalik), Alpt (yarı metalik) taban durumuna sahip olan yapılar ferromanyetik taban durumuna sebep olur (F. Ersan, 2015).

Netskina ve ekibi Nikel katalizörüne kobalt eklenmesi durumunda hidrojen üretim oranını arttırdığını çalışmaları ile göstermiştir. Bimetalik katalizörlerdeki kobalt içeriğinin artmasıyla birlikte hidrojen üretim hızında da artış olur ve belirli Co/Ni oranlarında kobalt katalizörüyle elde edilen değeri bile aşabilmektedir (O. V. Netskina, 2021).

Yang ve ekibi sentezlenen nikel sülfür ve kobalt sülfür ince filmleri elektrokimyasal yöntemler ile karakterize ederek Pt püskürtmeye karşı elektrotlar olarak katalitik aktivitelerde artış olduğunu çalışmalarında göstermiştir (Jie Yang, 2014).

On platin atomundan oluşan nano küme ile alüminyum yapısı üzerine etkileşimi yoğunluk fonksiyoneli teorisi ve x-ışını spektroskopisi ile incelenmiş ve bağ uzunlukları ile yapısal bozunmaların ortaya çıktığı sıcaklık değeri belirlenmiştir (Vila, 2008). Altın nanokümeleler sentezlenmiş moleküler nanokristal malzemeler arasında son zamanlarda araştırma odağı olmuştur. Bu, izole edilmiş ve pasifleştirilmiş altın kümelerinin yapısal, dinamik, elektronik ve diğer fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ilgili teorik ve deneysel çalışmaların ve bunların boyut bağımlılığının küme biliminin ön saflarında yer almasının nedenlerinden biridir (Garzon, 1998). Bunların yanı sıra $(\text{IrO})_n$ ve $(\text{IrO}_2)_n$ ($n=1-5$) nano kümelerin Grafen yüzeyi ile olan etkileşimlerini araştıran Aysan ve çalışma arkadaşları elde ettikleri sonuçlar doğrultusunda koordinasyon sayısındaki artışın, artan sayıda doymuş bağ ile daha kararlı bir nano küme ile sonuçlandığını bulmuşlar. HOMO-LUMO boşluk değerleri, kümenin boyutuna ve dolayısıyla bağ doygunluğuna bağlı olarak büyük farklılıklar göstermiştir (I. I. Aysan, 2020).

S. Aslanzadeh'nin yaptığı çalışmada saf ve Sc, Ti, V, Cr, Mn ve Fe katkılı $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ nano kümelerinin CO gazına karşı elektronik duyarlılığı, yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesaplamaları kullanılarak elde edilmiştir. Bir Zn atomunun bir Sc veya Ti atomuyla değiştirilmesinin kümenin duyarlılığını değiştirmediği, ancak V ve Cr atomlarının eklenmesinin duyarlılığı önemli ölçüde artırdığı gözlenmiştir (Aslanzadeh, 2016). Son çalışmalar, fulleren benzeri nano kümelerin hücre duvarlarından geçebildiğini ve hedef bölgede ilaçları taşıyabildiğini ve salılabildiğini ortaya koydu. Chen ve ekibi $\text{Be}_{12}\text{O}_{12}$, $\text{Mg}_{12}\text{O}_{12}$ ve $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ nano kümelerinin reaktivitesi ve elektronik duyarlılığı, gaz fazı ve sulu çözeltide yoğunluk fonksiyoneli teorisi hesaplamaları kullanılarak hidroksiüre (HU) anti kanser ilacına karşı araştırdı. Sonuçlar, $\text{Mg}_{12}\text{O}_{12}$ ve $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ nano kümelerinin elektronik özelliklerinin HU varlığına önemli ölçüde duyarlı olduğunu ve nano kümelerin bu ilacın adsorpsiyonu için umut verici bir aday olabileceğini göstermişlerdir (Chen, 2019). Flor-karbon alaşımli nano kümeler hakkında teorik bilgi sağlamak için yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılarak hesaplamaları yapıldı. Çalışmalar sonucunda flor atomları kararlı bir nano küme yapılandırması göstermedi. Ancak karbon atomları güçlü F-C bağıyla flor-karbon nano kümelerinin oluşumunu etkiledi ve kararlı ve güçlü bir şekilde bağlanmış F_xC_y kümeleri oluşturdu. Nano kümelerin kohezif enerji değerleri karbon atomu sayısının artmasıyla arttı. Minimum enerji bileşimleri karbon kümeleri hariç FC_2 (3 atom), FC_3 (4 atom), FC_4 (5 atom) kümeleri için elde edildi. Bu nedenle tek flor sistemleri F_xC_y alaşımları için en uygun nano kümeler olarak bulundu. HOMO-LUMO değerlerine göre, tetraflorometan adı verilen F_4C molekülü, yapılan çalışmadaki nano kümeler arasında en düşük kimyasal aktiviteyi gösteren en yüksek HLG (enerji aralığı) değerini gösterdi (Y. Kadioğlu, 2021).

Ranjan ve ekibi DFT metodolojisini kullanarak (Cu–Ag)_{n=1-7} nano-alaşım kümelerinin deneysel özelliklerini analiz etmiştir. Bu analiz sonucunda bimetalik nano alaşımların optik özelliği ile küresel sertlik değerleri arasında doğru bir ilişki olduğunu göstermiştir. Bu orantının deneysel verilerle tutarlı olduğunu göstermiştir. Sertlik ile HOMO-LUMO boşluğu arasındaki regresyon katsayısının yüksek değeri, yaklaşımlarını desteklemektedir. Cu₂, Ag₂ ve CuAg gibi türler için hesaplanan bağ uzunlukları, deneysel değerlere sayısal olarak çok yakın değerler tespit etmiştir (P. Ranjan, 2015).

Shamlouei ve ekibi yoğunluk fonksiyoneli teorisini kullanarak geçiş metali katkılanması Mg₁₂O₁₂ nano kümesinin yapısal, elektronik, enerjistik, doğrusal ve doğrusal olmayan özellikleri üzerindeki etkilerini araştırdı. Sonuç olarak geçiş metali atomlarının katkılanması E_g'yi azaltmaya ve dipol momentinin artmasına yol açtığı görüldü. Yanı sıra polarize edilebilirlik değerleri, atom numarasının artması sonucu azaldığı görüldü (Shamlouei, 2015).

Bu çalışmada Ni_xCo_y nano kümelerin (1 ≤ x ≤ 3; 1 ≤ y ≤ 6) farklı geometrik optimizasyonları için yapılan hesaplamalarda ilk prensipler yöntemi kullanılmış ve enerjistik olarak en kararlı durumlar elde edilmiştir. Elde edilen taban durumu ile CO ve H₂ gazları ile olan etkileşimleri incelenmiştir.

2. HESAPLAMA METODU

Bu çalışmada, nikel ve kobalt atomlarından oluşan çeşitli nano kümelerin geometrik optimizasyonları Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) paket programı kullanılarak yapılmıştır (Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996), (Hafner, J., & Kresse, G. (1997)). Geometrik optimizasyon öncesi her bir stokiyometri için olası atom dizilimleri belirlenmiştir. Bu nano kümeler AVOGADRO paket programı kullanılarak 30x30x30 Å³ luk bir hücrede oluşturulmuş ve her birisi basit bir optimizasyona tabi tutulmuştur (Hanwell, M. D., 2012). Elde edilen atomik koordinatlar VASP paket programı hesaplamalarında incelenecek olan sistemin hücre büyüklüğü, atomların cinsi, sayısı ve atomların konumları için girdi olarak kullanılmıştır. Tüm hesaplamalar spin nonpolarize ve spin polarize olacak şekilde düzlem dalga baz setleri yardımıyla yapılmıştır (Blöchl, P. E. (1994)). Atomların psödo potansiyelleri için projector augmented wave metot (PAW) potansiyelleri, elektronlar arasındaki değiş-tokuş-korelasyon etkilerini hesaba katmak için ise genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) kullanılmıştır (Blöchl, P. E. (1994), (Perdew, J. P. 1996), (Grimme, S. (2006)). İncelenecek olan nano kümelerin izole moleküller gibi göz önünde bulundurulması için yukarıda da bahsedildiği üzere büyük kübik bir hücre oluşturulmuştur. Dolayısıyla sadece gamma yüksek simetri noktası için hesaplamalar yapılmıştır (Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976)). Ayrıca, serbest elektronun kinetik enerjisine eşit ve küçük olması gereken sistemin kesme kinetik enerji değeri için 600 eV belirlenmiştir. Hesaplamalar conjugate gradient optimization (CG) algoritması kullanılarak incelenen

sistemlerin taban durum enerjileri ve nano kümeleri oluşturan atomlar üzerindeki kuvvetin minimum olması gerekir ilkesi göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır (Shewchuk, J. R. (1994)). Minimum enerjiyi bulmak için yapılan hesaplamalarda, öz-uyumlu alan iterasyonlarında her bir iterasyon sonrası sistem enerjisi bulunur (Roothaan, C. C. J. (1960)). Bu enerjiler arasındaki fark 10^{-5} eV mertebesine erişinceye kadar geometrik optimizasyonun yapılmasına izin verildi. Optimize edilerek enerjistik olarak en kararlı yapıya sahip nano küme belirlendikten sonra, nikel ve kobalt atomları arasındaki yük geçişlerini hesaplamak için Bader yük analizi yöntemi kullanıldı (Henkelman, G. , 2006). Nano küme ve seçili gaz molekülleri arasındaki olası zayıf etkileşimleri de tespit edebilmek için Grimme vdW (van der Waals) düzeltme terimi hesaplamalarda girdi olarak kullanıldı (Grimme, S. (2006)).

İncelenen nano kümelerin atom başına bağlanma enerjileri ($E_{bağ}$) için aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$E_{bağ} = (E_{toplam} - nE_{Co} - mE_{Ni}) / (n + m) \quad (1)$$

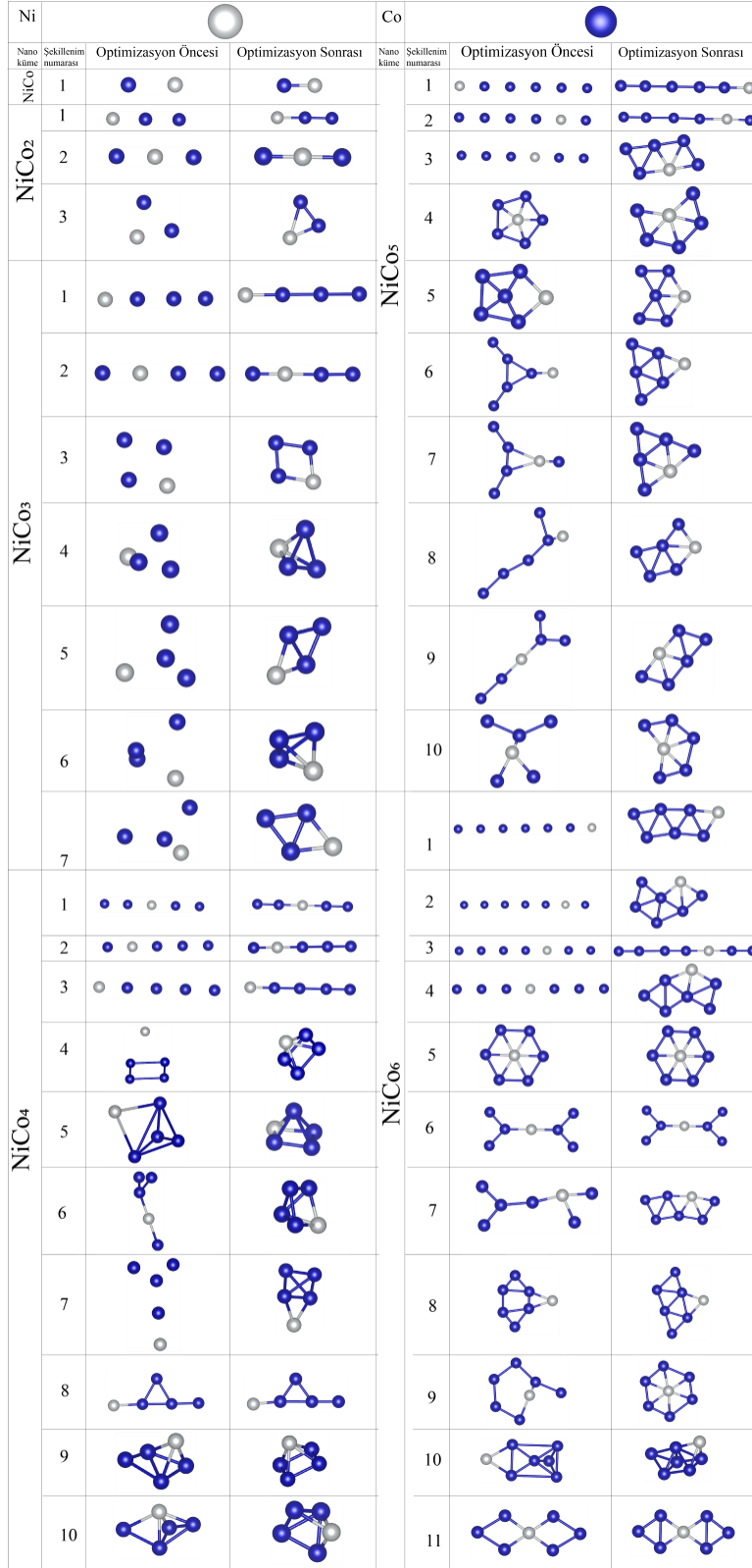
Burada, E_{toplam} nano kümenin toplam enerjisini, E_{Co} ve E_{Ni} sırasıyla kobalt ve nikel atomlarının spin polarize durumları için izole atom enerjilerini, n ve m ise nano küme içerisinde bulunan kobalt ve nikel atom sayısını temsil etmektedir. Enerjistik olarak en kararlı Ni_xCo_y nano kümelerinin CO ve H₂ gibi gaz molekülleri ile olan etkileşimleri ve bu moleküllerin nano kümeye tutunma enerjilerini ($E_{t.e}$) hesaplamak için aşağıdaki eşitlik kullanıldı.

$$E_{t.e.} = E_{(nano + gaz)} - E_{nano} - E_{gaz} \quad (2)$$

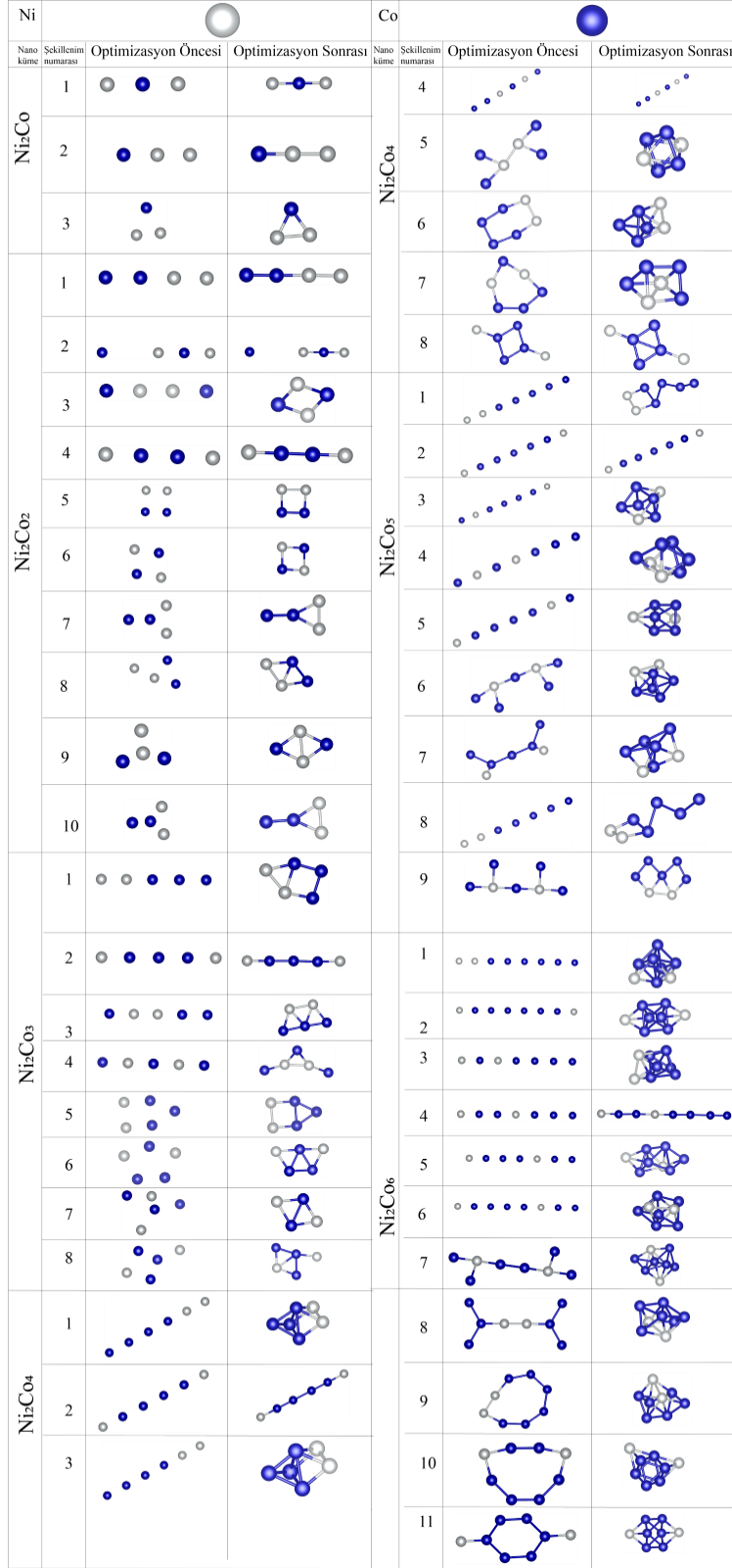
3. SONUÇLAR

Ni_xCo_y nano kümelerinde Ni atom sayısını belirleyen x değeri 1, 2 ve 3 olarak, Co atom sayısını belirleyen y değeri ise 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 olarak belirlenmiştir. İlk olarak Ni atom sayısını belirleyen x, 1 seçilerek nano kümedeki Co atom sayısı 1'den 6'ya kadar artırılmıştır. Sonrasında x=2 ve x=3 için Co atom sayıları yine 1'den 6'ya kadar artırılarak işlemler yapılmıştır. Bu işlemler yapılırken her bir stokiyometri için olası kombinasyonlar ilk atom konumlarını belirlemek için AVOGADRO programı ile oluşturulmuş ve optimize edilmiştir. İlk optimizasyon sonrasında dağılan veya benzer başlangıç konfigürasyonuna dönüşen nano kümeler için VASP paket programı yardımıyla hesaplamalar yapılmamıştır.

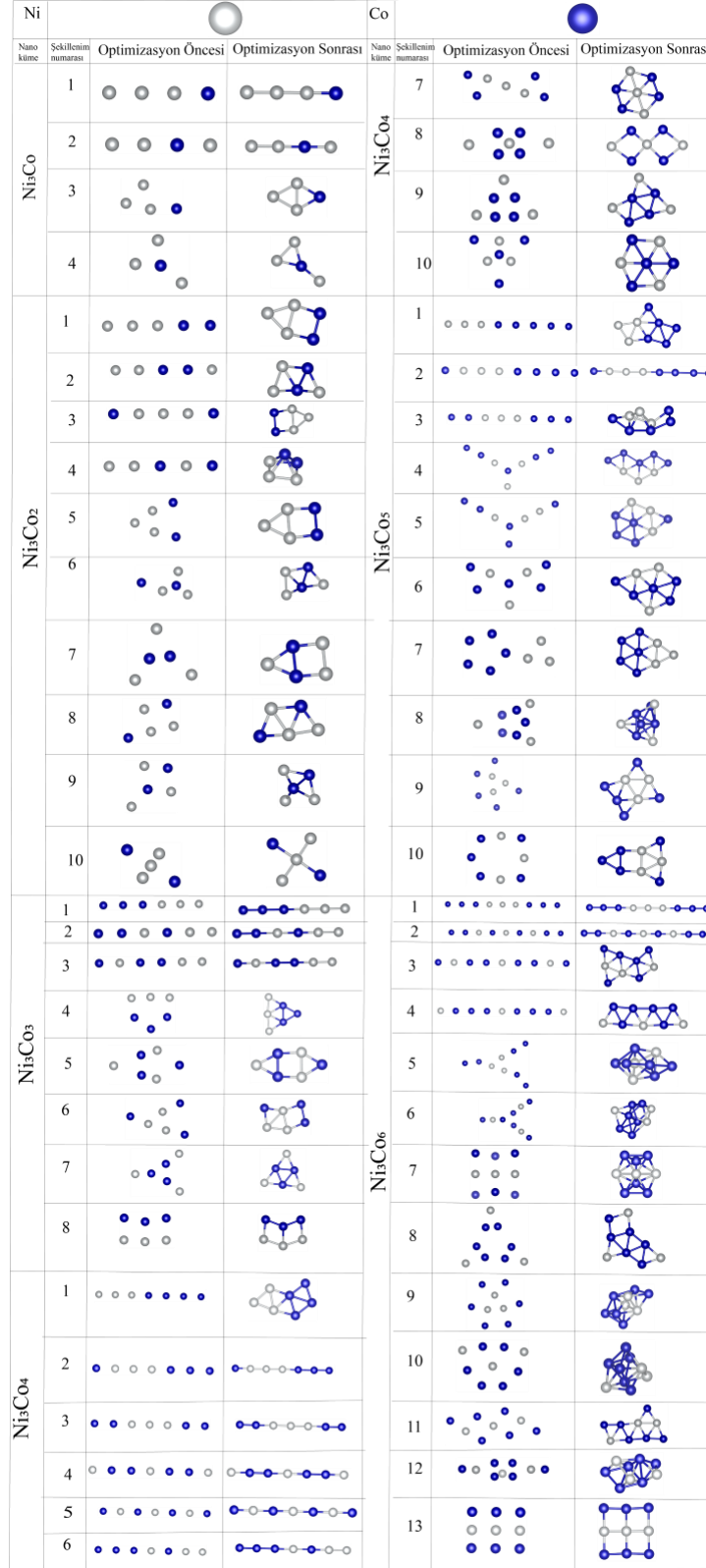
Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3'te Ni_xCo_y nano kümeleri için belirlenen ilk geometrik yapılar ile VASP paket programı kullanılarak yapılan optimizasyon hesaplamaları sonrasında elde edilen geometrik yapılara ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 1: $NiCo_y$ ($1 \leq y \leq 6$) nano kümelerinin bu tez çalışmasında ele alınan tüm optimizasyon öncesi ve optimizasyon sonrası geometrik yapıları.



Şekil 2: Ni_2Co_y ($1 \leq y \leq 6$) nano kümelerinin bu tez çalışmasında ele alınan tüm optimizasyon öncesi ve optimizasyon sonrası geometrik yapıları.



Şekil 3: Ni_3Co_y ($1 \leq y \leq 6$) nano kümelerinin bu tez çalışmasında ele alınan tüm optimizasyon öncesi ve optimizasyon sonrası geometrik yapıları.

Çizelge 1'de izole tek atom Ni, Co ve bunların ikisinin oluşturmuş olduğu dimer yapıya ait enerjiler, bağ uzunlukları ve toplam manyetik moment değerleri verilmiştir. İzole Nikel ve Kobalt atomları için elde edilen manyetik moment değerleri sırasıyla 2 ve 3 μB 'dir. Hesaplanan bu değerler Hund kuralına göre hesaplanan manyetik moment değerleri ile de uyumludur.

3.1. NiCo_y ($1 \leq y \leq 6$) nano kümelerinin geometrik yapıları ve en kararlı durumlarının manyetik özellikleri

Çizelge 1'de NiCo_y ($1 \leq n \leq 6$) nano kümeleri için yapılan VASP hesaplama sonuçları verilmiştir. NiCo₂ için 3 farklı, NiCo₃ için 7 farklı, NiCo₄ ve NiCo₅ için 10 farklı ve NiCo₆ için ise toplam 11 farklı başlangıç şekillenimi göz önüne alınmıştır. Çizelge 1'de toplam enerjisi ya da atomlar arası bağlanma enerjisi mutlak değer içerisinde en büyük olan nano küme enerjistik olarak en kararlı nano küme olarak belirlenmiş ve sarı renk ile vurgulanmıştır. Ni ve Co atomlarının birbiri ile bağlanmasıyla oluşan NiCo dimerin toplam manyetik moment değeri 3 μB 'dir. NiCo dimerin atom başına bağlanma enerjisi $-1,540$ eV ve atomlar arasındaki bağ uzunluğu da $2,071$ Å olarak hesaplanmıştır. Bader yüz analizi sonuçlarına göre kobalt atomundan Ni atomuna $0,060$ e⁻ yük transferi olmuştur. Literatürde NiCo ikili metalleri ve CO₂ indirgeme reaksiyonlarında ve süper kapasitör oluşturmada kullanılmaktadır ve elde edilen bu değerler literatürde elde edilen deneysel ve teorik sonuçlar ile de uyumludur (Nwaji, 2024; Huang, 2019). NiCo₂ için belirlenen 3 farklı şekillenimden geometrik optimizasyon hesaplamaları sonrasında Çizelge 1'de belirtilen 3 numaralı şekillenim olan üçgen yapı enerjistik olarak en kararlı nano küme olduğu tespit edilmiştir. Bu nano kümede Ni atomu Co atomlarından toplamda $0,094$ e⁻ almıştır ve oluşan Ni-Co bağ uzunluğu dimer NiCo bağ uzunluğuna göre çok küçük bir miktar artmasına ($2,120$ Å) rağmen atom başına düşen bağlanma enerjisi dimer NiCo ya göre yaklaşık %30 daha büyüktür.

Çizelge 1: Geometrik optimizasyonu yapılan NiCo_y nano kümelerinin toplam enerjisi, toplam manyetik momentleri ve atomlar arası ortalama bağ uzunlukları.

Nano Küme	Şekillenim Numarası	Toplam Enerji (eV)	Toplam Manyetik Moment (μB)	E _{bağ} (eV)	Ni-Co bağ uzunluğu (Å)	Ni-Ni bağ uzunluğu (Å)	Co-Co bağ uzunluğu (Å)
Ni		-0,61391961	2				
Co		-1,71098501	3				
NiCo		-5,40554926	3	-1,540	2,071		
NiCo ₂	1	-9,58743023	6	-1,850	2,143		

	2	-9,40877259	6	-1,791	2,118		
	3	-9,9693564	6	-1,978	2,120		
NiCo ₃	1	-13,19790015	9	-1,862	2,086		2,360
	2	-13,21559268	9	-1,867	2,222		2,039
	3	-15,25948869	9	-2,378	2,197		2,098
	4	-15,00398534	7	-2,314	2,192		2,283
	5	-15,31935606	7	-2,393	2,243		2,172
	6	-15,00414677	7	-2,314	2,351		2,282
	7	-15,32178466	7	-2,394	2,242		2,175
NiCo ₄	1	-17,68443533	10	-2,045	2,233		2,020
	2	-17,34669893	10	-1,977	2,085		2,219
	3	-17,51332136	10	-2,011	2,08		2,157
	4	-21,13952588	10	-2,736	2,308		2,241
	5	-21,11661519	10	-2,731	2,303		2,182
	6	-21,11653182	10	-2,731	2,303		2,183
	7	-20,77749572	10	-2,663	2,228		2,344
	8	-18,86066098	10	-2,280	2,094		2,064
	9	-21,13955456	10	-2,736	2,311		2,139
	10	-21,11700846	10	-2,731	2,252		2,218
NiCo ₅	1	-21,17868597	13	-2,001	2,115		2,096
	2	-20,52990415	13	-1,893	2,135		2,409
	3	-24,77631428	13	-2,601	2,296		2,127
	4	-25,11363016	11	-2,657	2,239		2,269
	5	-25,45090765	11	-2,713	2,376		2,132
	6	-25,79063841	11	-2,770	2,244		2,165
	7	-25,34646568	11	-2,696	2,284		2,24
	8	-25,33833881	11	-2,694	2,28		2,177
	9	-24,77581951	13	-2,601	2,213		2,126
	10	-24,42558436	-1,2097	-2,542	2,361		2,069
NiCo ₆	1	-29,45689892	14	-2,653	2,207		2,319
	2	-30,11033478	14	-2,747	2,215		2,135
	3	-25,2033957	15	-2,046	2,261		2,02
	4	-30,16084419	14	-2,754	2,296		2,588

	5	-29,98974383	14	-2,729	2,286		2,278
	6	-25,81961195	14	-2,134	2,299		2,115
	7	-29,85013948	14	-2,710	2,221		2,104
	8	-29,58082356	4	-2,671	2,265		2,12
	9	-29,5137717	4	-2,661	2,276		2,154
	10	-32,23294051	14	-3,050	2,34		2,253
	11	-29,45689892	14	-2,653	2,206		2,138
Ni ₂ Co	1	-8,39647704	5	-1,819	2,096		
	2	-8,17879953	5	-1,746	2,086	2,143	
	3	-8,80668767	3	-1,955	2,169	2,241	
Ni ₂ Co ₂	1	-11,98170172	7	-1,832	2,208	2,158	2,043
	2	-10,33967339	8	-1,422	2,097		
	3	-13,61683442	6	-2,241	2,177		
	4	-12,10058802	6	-1,862	2,109		2,039
	5	-13,97420899	8	-2,331	2,139	2,242	2,109
	6		8	1,162	2,175		
	7	-13,44250546	6	-2,198	2,279	2,16	2,025
	8	-13,90905016	6	-2,314	2,223	2,276	2,122
	9	-13,52624424	6	-2,219	2,226	2,29	
	10	-13,41444524	6	-2,191	2,275	2,179	2,032
Ni ₂ Co ₃	1	-19,07028964	9	-2,541	2,213	2,236	2,11
	2	-16,23527417	9	-1,974	2,072		2,215
	3	-18,86584272	9	-2,501	2,234	2,344	2,169
	4	-17,21081873	9	-2,170	2,11	2,4	
	5	-19,13882539	9	-2,555	2,157	2,251	2,172
	6	-19,34075362	9	-2,595	2,22		2,267
	7	-18,39070341	3	-2,405	2,207	2,479	
	8	-18,57560261	9	-2,442	2,179		2,239
Ni ₂ Co ₄	1	-25,4018289	12	-2,888	2,231		2,391
	2	-20,11891404	12	-2,007	2,126		2,391
	3	-25,40182894	12	-2,888	2,231	2,276	2,319
	4	-20,07265455	12	-2,000	2,228		2,043
	5	-26,2412625	12	-3,028	2,332		2,218
	6	-25,55370513	12	-2,913	2,268	2,295	2,253

	7	-25,01867256	10	-2,824	2,263	2,263	2,215
	8	-22,76555403	12	-2,448	2,097		2,176
Ni ₂ Co ₅	1	-3,7430995	13	0,62	2,28	2,217	2,161
	2	-24,06926168	13	-2,040	2,111		2,112
	3	-31,7899118	13	-3,143	2,267		2,206
	4	-31,31248514	13	-3,075	2,283	2,523	2,199
	5	-31,93244824	13	-3,164	2,32		2,325
	6	-31,67750711	13	-3,127	2,329	2,439	2,292
	7	-29,40557418	13	-2,803	2,295		2,226
	8	-27,12219	13	-2,477	2,241	2,382	2,213
	9	-29,05935209	11	-2,753	2,199	2,379	2,107
Ni ₂ Co ₆	1	-37,73071406	14	-3,279	2,309	3,142	2,256
	2	-37,36465799	14	-3,233	2,319		2,326
	3	-37,20781015	14	-3,214	2,271	2,352	2,278
	4	-28,09846032	16	-2,075	2,097		2,117
	5	-36,25170307	16	-3,094	2,391		2,31
	6	-37,45591797	14	-3,245	2,334	2,42	2,273
	7	-36,99839454	14	-3,188	2,33		2,196
	8	-37,21295838	14	-3,214	2,291	2,363	2,304
	9	-36,87790664	14	-3,173	2,443	2,533	2,232
	10	-37,74672937	14	-3,281	2,332		2,306
	11	-36,90273885	14	-3,176	2,296		2,393
Ni ₃ Co	1	-10,68053386	5	-1,781	2,071	2,135	
	2	-10,94723284	5	-1,848	2,103	2,133	
	3	-12,5048937	5	-2,238	2,207	2,208	
	4	-12,22682893	5	-2,168	2,079	2,255	
Ni ₃ Co ₂	1	-17,68215774	8	-1,374	2,16	2,226	2,104
	2	-18,02796722	8	-1,443	2,207	2,278	2,233
	3	-17,6825854	8	-1,374	2,158	2,221	2,104
	4	-18,37254867	8	-1,512	2,314	2,276	2,158
	5	-17,68281325	8	-1,374	2,16	2,227	2,104
	6	-18,02927067	8	-1,443	2,343	2,276	2,235
	7	-17,88353442	8	-1,414	2,227	2,255	2,19
	8	-17,54523839	8	-1,346	2,304	2,247	

	9	-15,0483506	8	-0,847	2,34		2,261
	10	-15,25803143	8	-0,889	2,38	2,132	
Ni ₃ Co ₃	1	-18,79167139	11	-0,429	2,185	2,124	2,05
	2	-18,97560845	11	-0,459	2,122	2,137	2,031
	3	-18,69309237	11	-0,412	2,081	2,147	2,151
	4	-23,26294706	9	-1,174	2,327	2,268	2,191
	5	-21,90526254	11	-0,948	2,191	2,309	2,148
	6	-22,35720681	9	-1,023	2,165	2,204	2,099
	7	-23,46464175	9	-1,207	2,238		2,28
	8	-22,65243839	9	-1,072	2,197	2,288	2,094
Ni ₃ Co ₄	1	-27,61398046	12	-0,855	2,297	2,334	2,108
	2	-22,77047401	12	-0,164	2,071	2,09	2,185
	3	-22,96676137	12	-0,192	2,19	2,195	2,031
	4	-22,89905358	12	-0,182	2,126		2,077
	5	-22,60333613	12	-0,140	2,101		
	6	-22,84078599	12	-0,174	2,183	2,132	2,184
	7	-27,7689085	10	-0,878	2,213		2,123
	8	-24,12455488	-0,9484	-0,357	2,362		
	9	-27,17774299	6	-0,793	2,222		2,419
	10	-27,23455979	0	-0,801	2,419		2,358
Ni ₃ Co ₅	1	-32,71132064	13	-0,710	2,196	2,425	2,216
	2	-26,73117798	15	0,037	2,077	2,199	2,087
	3	-29,61083293	13	-0,322	2,220	2,388	2,118
	4	-20,58670568	13	0,805	2,417	2,366	2,193
	5	-33,07224679	13	-0,755	2,323	2,353	2,225
	6	-32,55900101	9	-0,691	2,347	2,378	2,358
	7	-33,1409728	13	-0,764	2,3	2,312	2,242
	8	-35,84591377	13	-1,102	2,32		2,35
	9	-32,55819183	13	-0,691	2,377	2,395	2,137
	10	-31,81642407	13	-0,598	2,23	2,209	2,223
Ni ₃ Co ₆	1	-30,59880243	16	0,203	2,197	2,16	2,049
	2	-30,78182911	16	0,183	2,181		2,021
	4	-37,22299786	16	-0,532	2,348	2,415	2,111
	5	-36,74363166	16	-0,478	2,232		2,287

6	-41,10897193	16	-0,963	2,301	2,372	2,269
7	-40,66667339	16	-0,914	2,265	2,421	2,441
8	-40,99034118	14	-0,950	2,388	2,569	2,28
9	-37,78746314	14	-0,594	2,200	2,35	
10	-41,07680314	16	-0,960	2,293	2,489	2,178
11	-41,7316825	14	-1,033	2,337	2,33	2,246
12	-36,9463365	14	-0,501	2,38	2,387	2,176
13	-40,8582123	16	-0,936	2,339	2,365	2,189

NiCo₃ için belirlenen 7 farklı şekillenimden geometrik optimizasyon hesaplamaları sonrasında Çizelge 1’de belirtilen 7 numaralı şekillenim olan paralelkenar yapı enerjistik olarak en kararlı nano küme olduğu tespit edilmiştir. Bu nano kümede Co atomları üçgen bir yapı oluşturmuş ve Ni atomu da bu üçgenin tabanının ortasına gelecek şekilde her iki Co atomuna bağlanmıştır. Ni atomuna Co atomlarından toplamda 0,252 e⁻luk bir yük transferi olmuştur. Göz önünde bulundurulan şekillenimlerde Ni ve Co atomlarının bulunduğu konuma göre nano kümenin toplam manyetik moment değeri de 9 veya 7 μ_B ’lik değerler almıştır. Atom başına bağlanma enerjisi değerlerine göre en kararlı geometrik yapıdaki NiCo₃ nano kümesinin -2,394 eV/atom’luk bağlanma enerjisi değerine ve toplamda 7 μ_B ’lik manyetik moment değere sahip olduğu hesaplanmıştır. Bu nano yapıdaki ortalama Ni-Co ve Co-Co bağ uzunluğu değerleri sırasıyla 2,242 ve 2,175 Å olarak bulunmuştur. NiCo₄ için belirlenen 10 farklı şekillenimden geometrik optimizasyon hesaplamaları sonrasında Çizelge 1’de belirtilen 4 numaralı şekillenimin en düşük bağlanma enerjisine (-2,736 eV/atom) sahip olduğu belirlenmiştir. Bu nano kümede dört Co atomu birbirine bağlanarak düzlemde bir kare oluşturmuş ve Ni atomu da bu karenin merkezinde ve yukarıda konumlanarak aşağıda bulunan dört Co atomu ile bağ oluşturmuştur. Göz önünde bulundurulan tüm NiCo₄ nano kümelerinin toplamda 10 μ_B ’lik manyetik moment değere sahip olduğu hesaplanmıştır. Böylece NiCo₄ nano kümesinin düzlemde değil üç boyutlu yapısının daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bader yüz analizi sonuçlarına göre Ni ve Co atomları arasında ihmal edilebilir miktarda yük transferi olduğu yapıdaki atomların kovalent bağ ile birbirlerine bağlandığı bulunmuştur. Bu nano yapıdaki ortalama Ni-Co ve Co-Co bağ uzunluğu değerleri sırasıyla 2,308 ve 2,241 Å’dur. NiCo₅ için belirlenen 10 farklı şekillenimden geometrik optimizasyon hesaplamaları sonrasında Çizelge 1’de belirtilen 6 numaralı şekillenimin enerjistik olarak en kararlı nano kümeyi oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu nano kümede beş Co atomu ve bunlardan ikisine bağlı Ni atomu ile oluşan üçgen bir

yapı düzlemde olacak şekilde oluşmuştur. Ni ve Co atomlarının oluşturmuş oldukları nano kümeler 11 ve 13 μ_B 'lik toplam manyetik moment değerlerine sahiptir ve elde edilen en kararlı NiCo₅'in 11 μ_B 'lik manyetik moment değeri vardır. Elde edilen bu nano kümede atomlar birbirlerine -2,770 eV/atom'luk enerji ile bağlanmaktadır. Üçgenin köşesinde bulunan Ni atomuna üçgenin iç Co atomlarından toplamda 0,233 e⁻luk bir yük transferi olmuştur. Üçgenin diğer iki köşesinde bulunan Co atomlarının her birisi de iç Co atomlarından 0,12 e⁻ yük transfer etmişlerdir. Bu nano yapıdaki ortalama Ni-Co ve Co-Co bağ uzunluğu değerleri sırasıyla 2,244 ve 2,165 Å olarak bulunmuştur.

NiCo₆ için belirlenen 11 farklı şekillenimden geometrik optimizasyon hesaplamaları sonrasında Çizelge 1'de belirtilen 10 numaralı şekillenimin enerjistik olarak en kararlı nano kümeyi oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu nano küme tıpkı NiCo₄ deki gibi düzlemde kalmayarak üç boyutlu bir yapı oluşturmuştur. Ni atomu dört Co atomu ile düzlemde kalırken, diğer iki Co atomu bunların üzerinde ve alttaki üçer atom ile üçlü bağ yapacak şekilde konumlanmışlardır. Bu nano yapıdaki ortalama Ni-Co ve Co-Co bağ uzunluğu değerleri sırasıyla 2,340 ve 2,253 Å olarak bulunmuştur. Nano kümenin toplam 14 μ_B 'lik manyetik moment değeri vardır ve atom başına düşen bağlanma enerjisi -3,050 eV/atom olarak hesaplanmıştır.

3.2. Ni₂Co_y (1 ≤ y ≤ 6) nano kümelerinin geometrik yapıları ve en kararlı durumlarının manyetik özellikleri

Bu kısımda nano küme içerisindeki Ni atom sayısı sabit iki olarak tutulurken, Co atom sayısı 1'den 6'ya kadar kademeli olarak artırılmış ve her bir Ni₂Co_y durumu için olası farklı atomik pozisyonlarda yapı

geometrik optimizasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen toplam enerji ve atom başına bağlanma enerjisi hesaplamalarından enerjistik olarak en kararlı Ni₂Co_y nano kümesine karar verilmiştir.

Ni₂Co için belirlenen 3 farklı şekillenimden geometrik optimizasyon hesaplamaları sonrasında Çizelge 1'de belirtilen 3 numaralı şekillenimin enerjistik olarak en kararlı nano kümeyi oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu nano küme, NiCo₂ nano kümesinde de olduğu gibi üç atomdan oluşan bir üçgen şekline sahiptir ve her bir Ni atomu Co atomundan 0,062 e⁻ yük almıştır. Ni ve Co atomlarının birbirlerine göre konumu nano kümenin toplam manyetik momentine de etki etmiştir ve incelenen Ni₂Co nano kümeleri 3 ve 5 μ_B 'lik toplam manyetik moment değerlerine sahiptir.

Bunlardan kararlı olan üçgen yapı $3 \mu_B$ 'lik toplam manyetik moment değerine sahiptir ki bu da doğrusal Ni_2Co zincirlerinin dışındaki atomlarda kalan paylaşılmamış elektronların kümenin toplam manyetik moment değerini artırdığını göstermektedir. Elde edilen bu nano kümede atomlar birbirlerine $-1,956$ eV/atom'luk enerji ile bağlanmaktadır ve bu enerji değeri $NiCo_2$ nano kümesindeki atom başına bağlanma enerjisi değerine ($-1,978$ eV/atom) oldukça yakındır. Bu nano yapıdaki ortalama Ni-Co ve Ni-Ni bağ uzunluğu değerleri sırasıyla $2,169$ ve $2,241$ Å olarak belirlenmiştir.

Ni_2Co_2 için 10 farklı şekillenim belirlenmiş ve her biri için ayrı ayrı geometrik optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalar sonrasında Çizelge 1'de belirtilen 5 numaralı şekillenimin, enerjistik olarak en kararlı Ni_2Co_2 nano kümesini oluşturduğu tespit edilmiştir. Elde edilen Ni_2Co_2 nano kümesi, karşılıklı Co_2 ve Ni_2 dimerlerinin birleşmesinden oluşan dikdörtgen bir yapıdır. Bu yapıda, Co dimer bağ uzunluğu $2,109$ Å, Ni dimer bağ uzunluğu $2,242$ Å ve Ni-Co bağ uzunlukları da $2,139$ Å olarak hesaplanmıştır. Küme içerisinde bulunan Ni atomlarına Co atomlarından $0,600 e^-$ 'luk yük transferi gerçekleşmiştir. Göz önünde bulundurulan 10 farklı Ni_2Co_2 nano küme için 6, 7 ve $8 \mu_B$ 'lik toplam manyetik moment değere sahip yapı elde edilmiş ve enerjistik olarak en kararlı ($-2,331$ eV/atom bağlanma enerjisi) Ni_2Co_2 nano kümesinin $8 \mu_B$ 'lik manyetik moment değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Beş atomdan oluşan Ni_2Co_3 nano kümesi için başlangıçta 8 farklı şekillenim belirlenmiş ve geometrik optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Bu şekillenimlerin görünümleri Şekil 2'de ve elde edilen enerji değerleri, toplam manyetik moment değerleri ile atomlar arasındaki bağ uzunlukları Çizelge 1'de verilmiştir. Yapılan hesaplamalar Ni_2Co_3 nano kümesi için 6 numaralı geometrik düzenin enerjistik olarak en kararlı olduğu ve atomların birbirlerine en sıkı şekilde bağlandıklarını ($-2,596$ eV/atom bağlanma enerjisi) göstermektedir. Bu yapıda Co atomları $Co-Co=2,267$ Å bağ uzunluğu ile üçgen oluştururken, Ni atomları bu üçgene üçgenin iki farklı kenarından $2,220$ Å bağ Ni-Co bağ uzunluğu ile bağlanmaktadır ve

nano küme $9 \mu_B$ 'lik manyetik moment değerine sahiptir. Bader yük analizi sonuçlarına göre yapı içerisindeki Ni atomlarının her birine Co atomlarından $0,195 e^-$ 'luk yük geçişi olmuştur.

Dokuz farklı başlangıç şekillenimi için geometrik optimizasyon hesaplamaları yapılan altı atomlu Ni_2Co_4 nano kümesi için enerjistik olarak en kararlı yapı Şekil 2'de gösterilen ve Çizelge 1'de özellikleri verilen 5 numaralı yapı olarak belirlenmiştir. Görüldüğü üzere Ni_2Co_4 nano kümesinde

Co atomları 2,218 Å kenara sahip bir kare yapı oluşturmuş ve Ni atomları da bu düzlemdeki karenin üst ve alt yüzeylerinden Co atomlarına 2,332 Å'luk bağ uzunluğu ile bağlanmışlardır. Bu nano küme için hesaplanan bağlanma enerjisi değeri atom başına -3,028 eV'tur.

Ni₂Co₅ için 9 farklı şekillenim belirlenmiş ve her biri için ayrı ayrı geometrik optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalar sonrasında Çizelge 1'de ve Şekil 2'de belirtilen 5 numaralı şekillenimin, enerjistik olarak en kararlı Ni₂Co₅ nano kümesini oluşturduğu tespit edilmiştir. Elde edilen Ni₂Co₅ nano kümesi düzlemde kalmayıp üç boyutta geometrik bir yapı oluşturmuştur. Bu yapıda, Co-Co bağ uzunluğu 2,325 Å ve Ni-Co dimer bağ uzunluğu da 2,320 Å olarak hesaplanmıştır. Küme içerisinde bulunan Ni atomlarına Co atomlarından 0,150 e⁻ yük transferi gerçekleşmiştir. Göz önünde bulundurulan 9 farklı Ni₂Co₅ nano küme için 11 ve 13 μ_B 'lik toplam manyetik moment değere sahip yapı elde edilmiş ve enerjistik olarak en kararlı (-3,164 eV/atom bağlanma enerjisi) Ni₂Co₅ nano kümesinin 13 μ_B 'lik manyetik moment değerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Ni₂Co₆ için toplamda 11 farklı başlangıç nano kümesi belirlenmiş ve geometrik optimizasyon hesaplamaları koşturtulmuştur. Hesaplamalar sonrasında Çizelge 1 ve Şekil 2'de belirtilen 10 numaralı şekillenimin en düşük enerjili duruma karşılıklı geldiği bulunmuştur. Elde edilen Ni₂Co₆ nano kümesinde atom başına bağlanma enerjisi -3,282 eV olarak bulunmuştur ve toplam 14 μ_B 'lik manyetik moment değere sahip bu yapıda Ni-Co arası bağ uzunluğu 2,332 Å, Co-Co arası bağ uzunluğu da 2,306 Å olarak ölçülmüştür.

3.3. Ni₃Co_y (1 ≤ y ≤ 6) nano kümelerinin geometrik yapıları ve en kararlı durumlarının manyetik özellikleri

Nano küme içerisinde nikel sayısının üç olarak sabit tutulduğu ve kobalt sayısının birden altıya kadar artırılarak farklı başlangıç atomik pozisyonları için yapılan Ni₃Co_y nano kümelerine ait hesaplama sonuçları ve optimizasyon sonrası şekillenimler sırasıyla Çizelge 1'de ve Şekil 3'te verilmiştir.

Ni₃Co nano kümesi için yapılan geometrik optimizasyon hesaplamaları sonrasında üç Ni ve bir Co atomundan oluşan paralelkenar yapının (Şekil 3) enerjistik olarak en kararlı yapı olduğu ve Co atomunun tam karşısında bulunan Ni atomunun 0,142 e⁻ yük aldığı bulunmuştur. Nano küme

toplamda 5 μ_B 'lik manyetik moment değere sahiptir ve atomlar birbirlerine $-2,238$ eV/atom'luk bir enerji ile bağlanmaktadır. Ni-Co arası bağ uzunluğu 2,207 Å, Ni-Ni arası bağ uzunluğu ise 2,208 Å olarak ölçülmüştür. Ni₃Co₂ nano kümesi için 10 farklı başlangıç şekillenimi belirlenmiştir ve yapılan geometrik optimizasyon hesaplamaları sonrasında üç Ni ve bir Co atomundan oluşan kare yapı üzerine tutunan Co yapısından oluşan üç boyutlu yapının (Şekil 3) enerjistik olarak en kararlı yapı olduğu ve yapıdaki her bir Ni atomunun 0,106 e⁻ yük aldığı bulunmuştur. Nano küme toplamda 8 μ_B 'lik manyetik moment değere sahiptir ve atomlar birbirlerine $-1,512$ eV/atom'luk bir enerji ile bağlanmaktadır. Ni-Co arası bağ uzunluğu 2,314 Å, Ni-Ni arası bağ uzunluğu 2,276 Å ve Co-Co arası bağ uzunluğu 2,158 Å olarak ölçülmüştür.

Ni₃Co₃ nano kümesi için başlangıçta 8 farklı şekillenim belirlenmiştir. Yapılan geometrik optimizasyon hesaplamaları sonrasında Çizelge 1'de ve Şekil 3'te gösterilen 7 numaralı şekillenimin taban durum olduğu belirlenmiştir. Bu yapı üç Co atomunun oluşturduğu üçgen yapının kenarlarından bağlanan Co atomlarının oluşturduğu düzlemde kalan üçgen bir yapı olarak karşımıza çıkmaktadır. Yapı içerisindeki her bir Ni atomuna Co atomlarından 0,213 e⁻ yük transferi gerçekleşmiştir. Nano küme toplamda 9 μ_B 'lik manyetik moment değere sahiptir ve atomlar birbirlerine $-1,208$ eV/atom'luk bir enerji ile bağlanmaktadır. Ni-Co arası bağ uzunluğu 2,197 Å, Ni-Ni arası bağ uzunluğu ise 2,288 Å ve Co-Co arası bağ uzunluğu 2,094 Å olarak ölçülmüştür.

Ni₃Co₄ nano kümesi için yapılan geometrik optimizasyon hesaplamaları sonrasında üç Ni atomunun zincir oluşturduğu ve bu zincir etrafında konumlanan dört Co atomu ile oluşan altıgen yapının (Şekil 3) enerjistik olarak en kararlı yapı olduğu ve altıgenin kenarlarında bulunan iki Ni atomunun her birinin 0,131 e⁻ yük aldığı, ortadaki Ni atomunun ise hiç yük alışverişi yapmadığı bulunmuştur. On farklı şekillenim için yapılan hesaplamalar sonrasında Ni₃Co₄ nano kümelerinin 6, 10 ve 12 μ_B 'lik toplam manyetik moment değerlerine sahip oldukları ve en kararlı yapının 10 μ_B 'lik manyetik momentli yapı olduğu bulunmuştur. Kararlı Ni₃Co₄ nano kümesinde atomların birbirlerine $-0,878$ eV/atom'luk bir enerji ile bağlandığı, Ni-Co arası bağ uzunluğunun 2,213 Å, Ni-Ni arası bağ uzunluğunun 2,350 Å ve Co-Co arası bağ uzunluğu 2,123 Å olarak hesaplanmıştır.

Ni₃Co₅ nano kümesi için 10 farklı başlangıç şekillenimi belirlenmiştir ve yapılan geometrik optimizasyon hesaplamaları sonrasında Co atomlarının ortada kümeleştiği ve bu kümenin dışından da Ni atomlarının bağlanmış olduğu yapının (Şekil 3) enerjistik olarak en kararlı yapı olduğu bulunmuştur. Nano küme toplamda 13 μ_B 'lik manyetik moment değere sahiptir ve atomlar

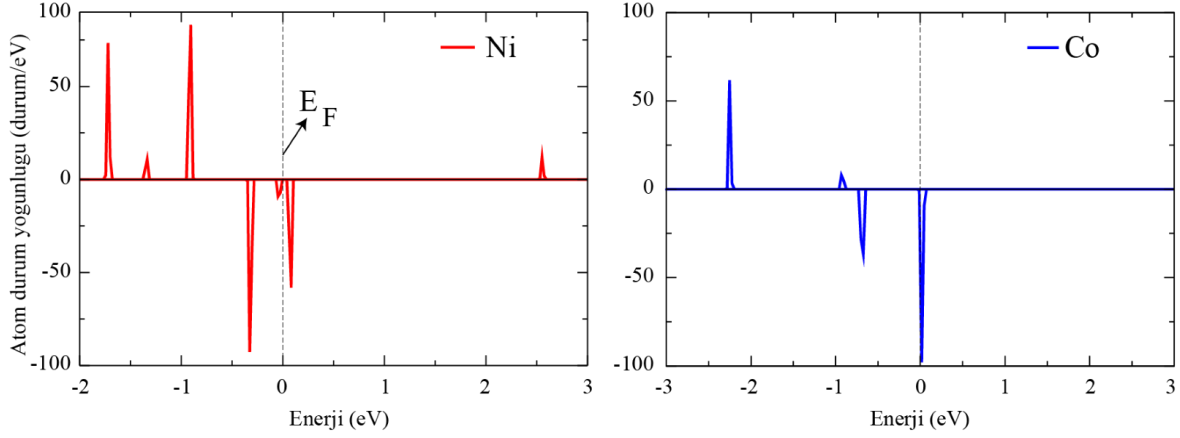
birbirlerine $-1,102$ eV/atom'luk bir enerji ile bağlanmaktadır. Ni-Co arası bağ uzunluğu $2,320$ Å ve Co-Co arası bağ uzunluğu $2,350$ Å olarak ölçülmüştür.

Ni_3Co_6 nano kümesi için başlangıçta 13 farklı şekillenim belirlenmiştir. Yapılan geometrik optimizasyon hesaplamaları sonrasında Çizelge 1 ve Şekil 3'te gösterilen 8 numaralı şekillenimin taban durum olduğu belirlenmiştir. Bu yapıda da Co atomları Ni_3Co_5 nano kümesindeki gibi ortada kümeleşmekte ve Ni atomları bu kümeye dışarıdan bağlanmaktadır. Yapıda bulunan her bir Ni atomuna Co atomlarından $0,150 e^-$ yük transferi gerçekleşmiştir. Nano küme toplamda $14 \mu B$ 'lik manyetik moment değere sahiptir ve atomlar birbirlerine $-1,013$ eV/atom'luk bir enerji ile bağlanmaktadır. Ni-Co arası bağ uzunluğu $2,337$ Å, Ni-Ni arası bağ uzunluğu ise $2,330$ Å ve Co-Co arası bağ uzunluğu $2,246$ Å olarak ölçülmüştür.

3.4. En kararlı Ni_xCo_y ($1 \leq x \leq 3$; $1 \leq y \leq 6$) nano kümelerinin elektronik özellikleri

Çizelge 2'de Ni, Co tek atomların, NiCo dimerinin ve enerjistik olarak kararlı bulunan Ni_xCo_y nano kümelerinin HOMO, LUMO enerji seviyeleri ve bu enerji seviyeleri arasındaki farklar spin-yukarı ve spin-aşağı durumlar için verilmiştir. Çizelgenin en son sütununda ise spin-yukarı ve spin-aşağı durumlar da göz önünde bulundurularak nano kümenin toplam HOMO-LUMO enerji seviyeleri farkı verilmiştir. Görüldüğü üzere bu tez çalışmasında ele alınan Ni_xCo_y nano kümelerinin hiçbirinde Fermi enerjisi HOMO ya da LUMO enerji seviyesi ile çakışmamaktadır. Yapılan standart PBE hesaplamalarında dahi HOMO-LUMO enerji boşluğunun oluştuğu bulunmuştur. Özellikle spin-yukarı durum için HOMO-LUMO enerji boşluğu spin-aşağı duruma kıyasla çok daha büyüktür. Bu tez çalışmasında yapılan hesaplamaların standart PBE yaklaşımı ile yapıldığı göz önünde bulundurulursa, hibrit fonksiyonlarında kullanıldığı HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) yaklaşımda bu farkın daha da fazla olacağı düşünülmektedir.

Şekil 4'te $20 \times 20 \times 20$ Å³'lük bir hacim içerisinde izole edilmiş Ni ve Co atomlarına ait durum yoğunluğu grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerde izinli enerji değerlerine atomda bulunan orbitallerin katkıları durum yoğunluğu şiddeti şeklinde gösterilmektedir. Ni atomunun spin-yukarı durum için HOMO-LUMO enerji farkı $3,4678$ eV iken spin-aşağı durumda bu fark $0,1116$ eV olarak hesaplanmıştır. İzole Co atomunda HOMO-LUMO enerji farkları spin-yukarı durum için $4,0302$ iken spin-aşağı durumda $0,7013$ eV'tur.

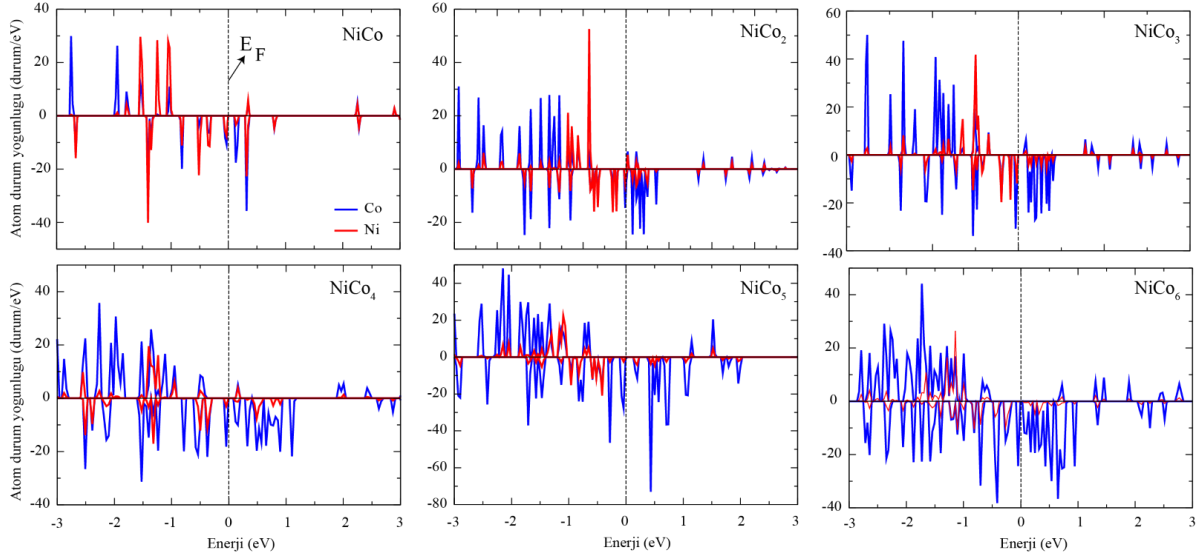


Şekil 4 : İzole Ni ve Co atomlarının durum yoğunluğu grafiği. Fermi enerjisi 0 eV enerji değerine kaydırılmıştır.

Çizelge 2: Geometrik optimizasyon sonrası enerjistik olarak en kararlı bulunan Ni_xCo_y yapılarının spin-yukarı ve spin-aşağı durumlarına ait HOMO, LUMO enerji değerleri ve bu enerji seviyeleri arasındaki farklar verilmiştir.

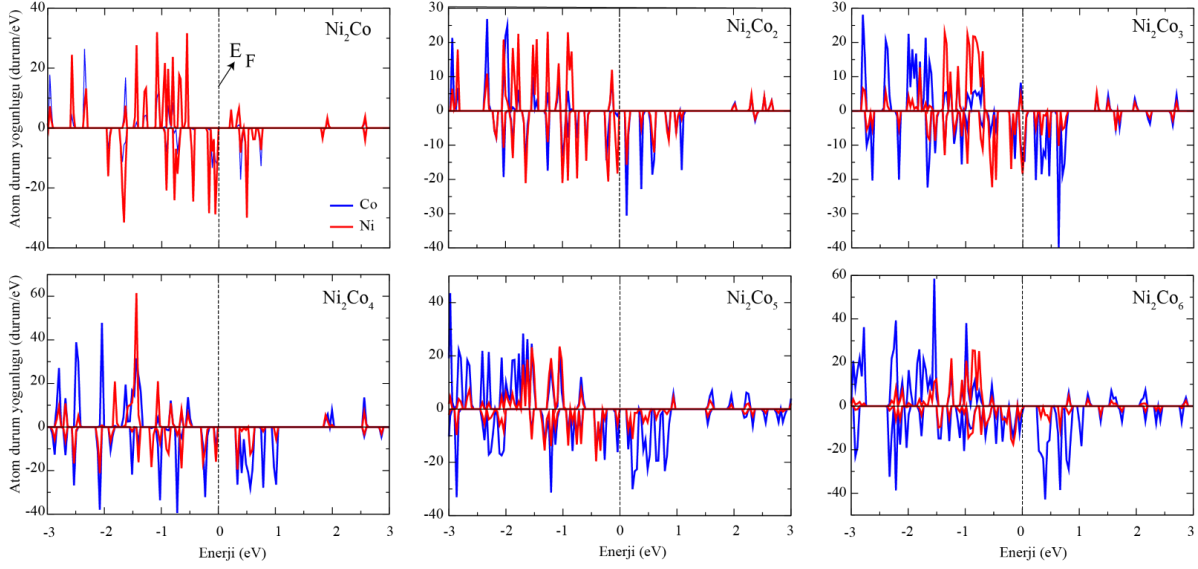
Nano Küme	Spin-yukarı			Spin-aşağı			Toplam
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO farkı (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	HOMO-LUMO farkı (eV)	HOMO-LUMO farkı (eV)
Ni	-4,4195	-0,9517	3,4678	-3,5430	-3,4314	0,1116	0,1116
Co	-5,2253	-1,1951	4,0302	-4,9919	-4,2907	0,7013	0,7013
NiCo	-4,5302	-3,1620	1,3681	-3,5514	-3,3662	0,1852	0,1852
NiCo ₂	-4,1715	-3,2788	0,8928	-3,3314	-3,1703	0,1611	0,0526
NiCo ₃	-4,4671	-3,6087	0,8583	-3,8164	-3,5311	0,2853	0,2077
NiCo ₄	-4,3084	-3,6981	0,6103	-3,9116	-3,7256	0,1861	0,1861
NiCo ₅	-4,6909	-2,8781	1,8127	-4,0673	-3,8490	0,2183	0,2183
NiCo ₆	-4,3798	-3,0941	1,2856	-3,8457	-3,7198	0,1259	0,1259
Ni ₂ Co	-3,8882	-3,1115	0,7768	-3,3729	-2,9364	0,4365	0,2614
Ni ₂ Co ₂	-4,5436	-2,3932	2,1504	-4,4534	-4,2786	0,1748	0,1748
Ni ₂ Co ₃	-3,9467	-2,6026	1,3441	-3,9169	-3,8694	0,0475	0,0475
Ni ₂ Co ₄	-4,5563	-2,1600	2,3964	-4,0843	-3,6989	0,3854	0,3854
Ni ₂ Co ₅	-4,4650	-2,8646	1,6003	-3,8507	-3,6495	0,2012	0,2012
Ni ₂ Co ₆	-4,3668	-3,0139	1,3529	-3,8617	-3,5284	0,3333	0,3333
Ni ₃ Co	-4,4950	-3,4037	1,0913	-4,1079	-3,8105	0,2974	0,2974
Ni ₃ Co ₂	-4,3656	-3,5914	0,7742	-3,9348	-3,7606	0,1743	0,1743
Ni ₃ Co ₃	-4,8489	-2,8859	1,9630	-4,0012	-3,9756	0,0256	0,0256
Ni ₃ Co ₄	-4,4330	-3,2793	1,1538	-3,7083	-3,6890	0,0193	0,0193
Ni ₃ Co ₅	-4,6909	-2,8781	1,8127	-4,0673	-3,8490	0,2183	0,2183
Ni ₃ Co ₆	-4,4375	-3,0371	1,4003	-3,7171	-3,5549	0,1622	0,1622

Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7’de sırasıyla NiCo_y, Ni₂Co_y ve Ni₂Co_y nano kümeleri için atom izdüşümlü durum yoğunluğu grafikleri spin-yukarı ve aşağı durumlar için ayrı ayrı verilmiştir.

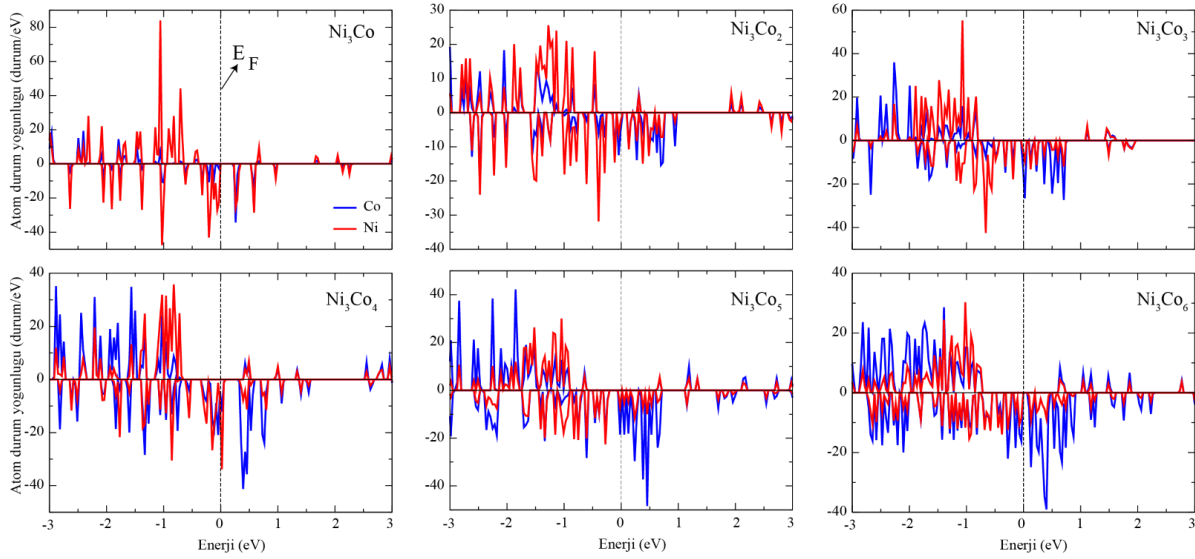


Şekil 5 : İzole NiCo_y (1 ≤ y ≤ 6) nano kümelerinin durum yoğunluğu grafiği. Kırmızı renk Ni atomunun, mavi renk Co atomlarının durum yoğunluğunu belirtmektedir. Fermi enerjisi 0 eV enerji değerine kaydırılmıştır.

NiCo_y nano kümelerinde y=1, 2 ve 3 için spin yukarı durumlarda HOMO ve LUMO enerji seviyelerine büyük katkının Ni atomlarından geldiği, y>3 durumlarında ise Co atomunun katkısının daha baskın olduğu görülmektedir. NiCo_y nano kümelerinde spin-aşağı durumlarda yine y=1,2 ve 3 için HOMO enerji seviyelerinde baskın katkı Ni atomlarından gelmekteyken LUMO enerji seviyelerinde Ni ve Co atomlarının orbital katkısı eşit derecede olmaktadır. Nano küme içerisindeki Co atom sayısı arttıkça ise (y>3 için) spin-aşağı durumlarda hem HOMO hem de LUMO enerji seviyelerine büyük katkı Co atomlarının orbitallerinden gelmektedir. Bu sonuçlar spin yukarı enerji seviyelerini ve HOMO-LUMO aralığını Ni atomunun, spin-aşağı enerji seviyelerini de Co atomlarının orbitallerinin belirlediğini göstermektedir.



Şekil 6 : İzole Ni_2Co_y ($1 \leq y \leq 6$) nano kümelerinin durum yoğunluğu grafiği. Kırmızı renk Ni atomunun, mavi renk Co atomlarının durum yoğunluğunu belirtmektedir. Fermi enerjisi 0 eV enerji değerine kaydırılmıştır.



Şekil 7 : İzole Ni_3Co_y ($1 \leq y \leq 6$) nano kümelerinin durum yoğunluğu grafiği. Kırmızı renk Ni atomunun, mavi renk Co atomlarının durum yoğunluğunu belirtmektedir. Fermi enerjisi 0 eV enerji değerine kaydırılmıştır.


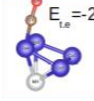


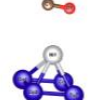
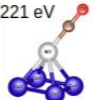
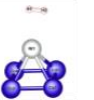

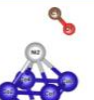

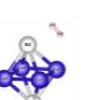

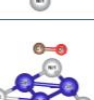
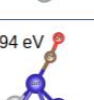


Nikel atomunun sayısının arttığı Ni_2Co_y nano kümelerine ait durum yoğunluğu grafikleri şekil 6 da verilmiştir. Nikel atomunun enerji seviyelerine olan orbital katkısı kobalt atomlarına kıyasla baskın bir şekilde artmıştır. Özellikle $y=1$ ve 2 için spin-yukarı durumlarda HOMO ve LUMO enerji seviyelerine Ni atomlarının katkısı daha fazladır. Nano küme içerisinde artan Co atom sayısı kendisini spin-aşağı durumlarda HOMO ve LUMO enerji seviyelerinde göstermektedir. Benzer

davranış Ni_3Co_y nano kümelerinde de görülmektedir. Kobalt atomuna ait orbitallerin spin-aşağı durumda LUMO ve daha yüksek olan işgal edilmemiş enerji seviyelerinde daha baskın olarak katkı verdiği, Ni atomu orbitallerinin ise HOMO ve daha düşük enerjili işgal edilmiş enerji seviyelerinde katkı verdiği bulunmuştur.

3.5. Ni_xCo_y Nano Kümelerinin CO ve H_2 Gaz Molekülleri ile Etkileşimi

Bu kısımda seçili Ni_xCo_y nano kümeleri ile CO ve H_2 gaz moleküllerinin etkileşimi incelenmiştir. Bu inceleme için ilk olarak izole CO ve H_2 gaz moleküllerinin enerjisi hesaplandı. Daha sonra $NiCo_4$, Ni_2Co_4 ve Ni_3Co_3 nano kümeleri ile olası tutunma enerjilerinin belirlenebilmesi için seçili gaz molekülleri nano kümelerin farklı bölgelerine yaklaşık 2Å mesafe olacak şekilde yerleştirildi ve geometrik optimizasyon hesaplaması yapıldı. Hesaplama metodu başlığı altında verilen $E_{t.e.}$ eşitliği kullanılarak hesaplanan tutunma enerjilerinden mutlak değerce büyük olan $E_{t.e.}$ değeri gaz molekülünün nano kümeye o bölgeden daha güçlü tutunacağını belirtmektedir.

Şekil 8, CO ve H_2 moleküllerinin $NiCo_4$, Ni_2Co_4 ve Ni_3Co_3 nano kümeleri ile etkileşim öncesi ve geometrik optimizasyon sonrası oluşturmuş oldukları yapıları göstermektedir. Ayrıca, CO ve H_2 moleküllerinin $NiCo_4$, Ni_2Co_4 ve Ni_3Co_3 nano kümelerine tutunma enerjisi değerleri de şekil içerisinde gösterilmektedir. Elde edilen hesaplama sonuçlarına göre CO molekülü $NiCo_4$, Ni_2Co_4 ve Ni_3Co_3 nano kümeleri ile güçlü bir bağ oluşturmaktadır. CO molekülü nano yapılara nikel atomu üzerinden karbon atomunun bağlanması ile tutunmaktadır. Hidrojen molekülü yine nikel atomları üzerinden bağlanmaktadır ve elde edilen tutunma enerjisi değerleri Ni_xCo_y nano kümelerinin hidrojen depolamada kullanılabilir olduklarını göstermektedir.

	Optimizasyon Öncesi	Optimizasyon Sonrası	Optimizasyon Öncesi	Optimizasyon Sonrası
	CO		H_2	
$NiCo_4$		 $E_{1,e} = -2,084 \text{ eV}$		 $E_{1,e} = -0,080 \text{ eV}$
		 $E_{1,e} = -2,221 \text{ eV}$		 $E_{1,e} = -0,840 \text{ eV}$
Ni_2Co_4		 $E_{1,e} = -1,684 \text{ eV}$		 $E_{1,e} = -0,259 \text{ eV}$
Ni_3Co_3		 $E_{1,e} = -2,294 \text{ eV}$		 $E_{1,e} = -1,268 \text{ eV}$

Şekil 8: CO ve H_2 moleküllerinin $NiCo_4$, Ni_2Co_4 ve Ni_3Co_3 nano kümeleri ile optimizasyon öncesi ve optimizasyon sonrası oluşan yapılar ve CO ve H_2 moleküllerinin $NiCo_4$, Ni_2Co_4 ve Ni_3Co_3 nano kümelerine tutunma enerjisi değerleri.

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada, Ni_xCo_y ($1 \leq x \leq 3$; $1 \leq y \leq 6$) nano kümelerinin olası geometrik yapıları oluşturularak bu nano yapılardan enerjistik olarak kararlı Ni_xCo_y nano kümelerinin bulunması ve bu nano kümelerin CO, H_2 vb gibi gaz molekülleri ile etkileşiminin incelenmesi yapılmıştır. Bu tez çalışmasında, ilk ilkeler metodu ve kuantum mekaniğine dayalı yoğunluk fonksiyoneli teorisi kullanılmış ve nano yapıların özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, kobalt atomlarının nano küme içerisinde kendi aralarında kümeleşme eğiliminde olduğunu ve nikel atom sayısı arttıkça da nikel atomlarının oluşan bu kobalt kümesinin dışında yer aldığını göstermektedir. Ayrıca, oluşan enerjistik olarak en kararlı Ni_xCo_y nano kümelerin, nano yapı içerisindeki atom sayısı arttıkça düzlemde büyümenin devam etmediği ve üç boyutta kümeleşmenin olduğu elde edilmiştir. Nano küme içerisindeki Ni ve Co atomlarının bulunduğu konuma ve bu atomların birbirleri ile yapmış oldukları bağlanmaya göre nano kümenin sahip olduğu toplam manyetik moment değerinin değiştiği, fakat incelenen Ni_xCo_y nano kümelerin hiç birisinin manyetik olmayan bir düzende bulunmadığı elde edilmiştir. Böylece elde edilen bu manyetik nano kümelerin pek çok uygulamada kullanılabilir olacağı sonucuna varılmıştır.

Enerjistik kararlı nano kümelerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri, bu enerji seviyelerine katkı veren atomların durum yoğunlukları ve Bader yük analizi ile küme içerisindeki atomlar arasındaki yük geçişleri incelenmiştir. Elde edilen teorik sonuçlar Ni_xCo_y nano kümelerinin durum yoğunluğu grafiklerinde nikel atomunun özellikle spin-yukarı durumlar için HOMO ve LUMO enerji seviyelerinde baskın olduğunu, spin-aşağı durumlarda ise kobalt atomunun orbital katkısının daha fazla olduğunu söylemektedir. Bader yük analizi hesaplamalarından ise Ni_xCo_y nano kümelerinde kobalt atomlarından nikel atomlarına yük transferi olduğu elde edilmiştir.

Seçili Ni_xCo_y nano kümelerinden NiCo₄, Ni₂Co₄ ve Ni₃Co₃ yapıları etrafına CO ve H₂ gaz molekülleri yerleştirilmiş ve geometrik optimizasyon hesaplaması koşturulmuştur. Sonuçlar, CO molekülünün nano kümelere Ni atomu üzerinden güçlü kimyasal bağ ile bağlandığını ve bu bağlanmanın karbon atomları tarafından gerçekleştirildiğini göstermektedir. Nano yapılar ile H₂ molekülünün etkileşmesinde de küme içerisindeki Ni atomlarının etkin olduğu ve H₂ molekülünün NiCo₄, Ni₂Co₄ ve Ni₃Co₃ nano kümelerine görece güçlü bağlandığı ve Ni_xCo_y nano kümelerinin hidrojen depolamada kullanılabilir nano yapılar olduğu ortaya çıkartılmıştır. Özellikle Ni₃Co₃ nano kümesi ile etkileşime giren H₂ gaz molükülünün H atomlarına ayrıldığı ve düzlemsel Ni₃Co₃ nano kümesinin şeklini değiştirerek üç boyutlu hale getirdiği bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen veriler, tez önerisinde sunulan amaçlara ulaşıldığını ve sonuçların deneysel çalışmalara ışık tutacak nitelikte olduğunu ortaya koymaktadır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI BEYANI

Yazarlar arasında çıkar çatışması bulunmamaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu araştırma Aydın Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir. Proje Numarası: FEF-21028

YAZARLARIN KATKILARI

M.K.: Araştırma, formel analiz, kaynaklar, yöntem, orijinal taslak hazırlama.

M.F.A.: Araştırma, formel analiz, kaynaklar, şekillerin çizimi ve düzenleme.

I.I.A.: Araştırma, formel analiz, kaynaklar, şekillerin çizimi ve düzenleme, orijinal taslak hazırlama.

F.E.: Araştırma, kavramsallaştırma, doğrulama, yazılım, yazı - gözden geçirme ve düzenleme.

KAYNAKLAR

- Amorim, R. V. de, Batista, K. E. A., Nagurniak, G. R., Orenha, R. P., Parreira, R. L. T., & Piotrowski, M. J.. CO, NO, and SO Adsorption on Ni Nanoclusters: a DFT Investigation. *Dalton Transactions* (2020).
- Aslanzadeh, S. (2016). Transition metal doped ZnO nanoclusters for carbon monoxide detection: DFT studies. *Journal of molecular modeling*, 22(7), 160.
- Aysan, I. I., Gorkan, T., Ozdemir, I., Kadioglu, Y., Gökoğlu, G., & Aktürk, E. (2020). Electronic structure, cohesive and magnetic properties of iridium oxide clusters adsorbed on graphene. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 101, 107726.
- Blöchl, P. E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24), 17953.
- Chen, X., Sun, Z., Zhang, H., Onori, S. (2020). Effect of metal atoms on the electronic properties of metal oxide nanoclusters for use in drug delivery applications: a density functional theory study. *Molecular Physics*, 118(13), e1692150.
- Ersan, F., Akcay, A., Gökoğlu, G., & Aktürk, E. (2015). Interactions of h-AlN monolayer with platinum, oxygen, and their clusters. *Chemical Physics*, 455, 73-80.
- Garzón, I. L., Michaelian, K., Beltrán, M. R., Posada-Amarillas, A., Ordejón, P., Artacho, E., Soler, J. M. (1998). Lowest energy structures of gold nanoclusters. *Physical review letters*, 81(8), 1600.
- Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, 27(15), 1787-1799.
- Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, 4, 1-17.
- Hafner, J., & Kresse, G. (1997). The vienna ab-initio simulation program VASP: An efficient and versatile tool for studying the structural, dynamic, and electronic properties of materials. *In Properties of Complex Inorganic Solids (pp. 69-82)*. Boston, MA: Springer US.
- Henkelman, G., Arnaldsson, A., & Jónsson, H. (2006). A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Computational Materials Science*, 36(3), 354-360.
- Huang, Q., Liu, H., An, W., Wang, Y., Feng, Y., & Men, Y. (2019). Synergy of a metallic NiCo dimer anchored on a C₂N-graphene matrix promotes the electrochemical CO₂ reduction reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(23), 19113-19121.
- Kadioglu, Y. (2021). Ultra small fluorine carbon nanoclusters by density functional theory. *Journal of Innovative Science and Engineering*, 5(2), 162-172.
- Kadioglu, Y., Demirkıran, A., Yaraneri, H., & Aktürk, O. Ü. (2014). Investigation of NH₃ and H₂ adsorption on Pt_n (n= 2–15, 18, 22, 24) clusters by using density functional theory. *Journal of alloys and compounds*, 591, 188-200.

- Kadioğlu, Y., Gökoğlu, G., & Aktürk, O. Ü. (2017). Molecular adsorption properties of CO and H₂O on Au-, Cu-, and AuCu-doped MoS₂ monolayer. *Applied Surface Science*, 425, 246-253.
- Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16), 11169.
- Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188.
- Netskina, O. V., Tayban, E. S., Rogov, V. A., Ozerova, A. M., Mukha, S. A., Simagina, V. I., Komova, O. V. (2021). Solid-state NaBH₄ composites for hydrogen generation: Catalytic activity of nickel and cobalt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(7), 5459-5471.
- Nwaji, N., Zewdie, G. M., Gwak, J., Kang, H., Tufa, L. T., Choi, Y., Lee, J. (2024). Dimeric NiCo single-atom anchored on ultrathin N-doped 2D molybdenum carbide boosted performance in solid-state supercapacitor. *Journal of Energy Storage*, 83, 110671.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- Rad A. S., Ayub K.. Ni adsorption on Al₁₂P₁₂ nano-cage: A DFT study. *Journal of Alloys and Compounds* 678 (2016) 317e324.
- Rad A. S., Aghaei S. M., Poralijan V., Peyravi M., Mirzaei M.. Application of pristine and Ni-decorated B₁₂P₁₂ nano-clusters as superior media for acetylene and ethylene adsorption: DFT calculations. *Computational and Theoretical Chemistry* 1109 (2017) 1–9.
- Ranjan, P., Dhail, S., Venigalla, S., Kumar, A., Ledwani, L., Chakraborty, T. (2015). A theoretical analysis of bi-metallic (Cu–Ag) nano alloy clusters invoking DFT based descriptors. *Materials Science-Poland*, 33(4), 719-724.
- Ranjan, P., Venigalla, S., Kumar, A., & Chakraborty, T. (2014). Theoretical Study of Bi-Metallic Ag M Au N; (M+ N= 2-8) Nano Alloy Clusters In Terms Of Dft Based Descriptors. *New Frontiers in Chemistry*, 23(2).
- Roothaan, C. C. J. (1960). Self-consistent field theory for open shells of electronic systems. *Reviews of modern physics*, 32(2), 179.
- Shamlouei, H. R., Nouri, A., Mohammadi, A., Tehrani, A. D. (2016). Influence of transition metal atoms doping on structural, electronic and nonlinear optical properties of Mg₁₂O₁₂ nanoclusters: A DFT study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 77, 48-53.
- Shewchuk, J. R. (1994). An introduction to the conjugate gradient method without the agonizing pain.
- Vila, F., Rehr, J. J., Kas, J., Nuzzo, R. G., & Frenkel, A. I. (2008). Dynamic structure in supported Pt nanoclusters: real-time density functional theory and X-ray spectroscopy simulations. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 78(12), 121404.
- Wang Q., Lim K. H., Yang S., Yang Y., Chen Y.. Atomic carbon adsorption on Ni nanoclusters: a DFT study. *Theor Chem Acc* (2011) 128:17–24.
- Yang, J., Bao, C., Zhu, K., Yu, T., Li, F., Liu, J., Zou, Z. High catalytic activity and stability of nickel sulfide and cobalt sulfide hierarchical nanospheres on the counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications*, 50(37), (2014), 4824-4826.