

CuAgAu üçlü nanoalaşımların optimizasyonu ve erime dinamiği

Hüseyin YILDIRIM^{1,*}, Haydar ARSLAN²

¹Karabük Üniversitesi, Yenice Meslek Yüksekokulu, Karabük, Türkiye

²Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Zonguldak, Türkiye

Geliş Tarihi (Received Date): 04.06.2018

Kabul Tarihi (Accepted Date): 06.11.2018

Özet

Bu çalışmada, $N=23$ ve $N=26$ atomdan oluşan CuAgAu üçlü nanoalaşımların teorik bir çalışması, atomlar arası etkileşimler Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu ile modellenerek yapılmıştır. $Cu_3Ag_nAu_{20-n}$ ($n=0-20$) ve $Cu_4Ag_nAu_{22-n}$ ($n=0-22$) üçlü nanoalaşımların tüm kompozisyonları için en düşük enerjili yapılar Basin Hopping algoritması kullanarak elde edilmiştir. Nanoalaşımların kararlılığını incelemek için fazlalık enerji ve ikinci enerji farkı analizleri yapılmıştır. Enerji analizleri sonucunda bulunan en kararlı nanoalaşımların erime davranışı Kanonik Moleküler Dinamik (MD) Simülasyon metodu kullanılarak incelenmiştir. CuAgAu nanoalaşımların MD simülasyonları nanoalaşımların katı ve sıvı özelliklerini incelemek için düşük ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. CuAgAu nanoalaşımların erime noktasını hesaplamak için kalorik eğri, Lindemann kriteri ve radyal dağılım fonksiyonu hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Üçlü nanoalaşım, gupta potansiyeli, global optimizasyon, moleküler dinamik simülasyon, erime noktası.

Optimization and melting dynamics of CuAgAu ternary nanoalloys

Abstract

In this study, a theoretical investigation of CuAgAu ternary nanoalloys, consisting of $N=23$ and $N=26$ atoms, was carried out by modelling interatomic interactions with the Gupta many-body potential energy function. The lowest energy structures for all

* Hüseyin YILDIRIM, huseyinyildirim@karabuk.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0002-8554-3885>
Haydar ARSLAN, haydar_arslan@yahoo.co.uk, <http://orcid.org/0000-0002-6624-9314>

compositions of $Cu_3Ag_nAu_{20-n}$ ($n=0-20$) and $Cu_4Ag_nAu_{22-n}$ ($n=0-22$) ternary nanoalloys were obtained using the Basin Hopping algorithm. Excess energy and second energy difference analyzes were performed to investigate the stability of nanoalloys. The melting behavior of the most stable nanoalloys, found by energy analyzes, were investigated using the Canonical Molecular Dynamics Simulation method. MD simulations of CuAgAu nanoalloys have been carried out at low and high temperatures to study solid and liquid properties of nanoalloys. Caloric curve, Lindemann index and radial distribution function were calculated for estimating the melting point of the CuAgAu nanoalloys.

Keywords: Ternary nanoalloy, gupta potential, global optimization, molecular dynamics simulation, melting point.

1. Giriş

Üçlü nanoalaşımalar optik, elektronik, manyetik ve katalitik alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmektedir [1, 2]. Metal yüzeylerdeki katalitik aktivitelerde alaşımın hangi metallere oluştuğu önemli bir etkidir [3]. Özellikle geçiş metallere oluşan üçlü nanoalaşımalar, geçiş metallere için iyi bir kaynak olma özelliğinden dolayı iyi katalizördür [4]. Bakır (Cu), gümüş (Ag) ve altın (Au) metallere yüksek aktiviteleri ve yüksek iletkenlik, kimyasal kararlılık, termal iletkenlik ve düşük ısıl genleşme gibi önemli özelliklerinden dolayı çoğu katalizörün önemli bileşenleri olarak elektronik alanında en çok kullanılan malzemeler arasındadır [5, 6].

Üçlü nanoalaşımaların global optimizasyonu, boyut artışı ile ortaya çıkan özellikler hakkında bilgi vermektedir. Global Optimizasyon, bir kompozisyon için temel durum geometrisini (en kararlı yapı) tahmin edebilir. Son zamanlarda nanoparçacıkların global minimumlarının bulunması konusundaki ilgi, daha çok nanoalaşımalar olarak isimlendirilen metal atom kümeleri üzerine odaklanmıştır [7]. Nanoalaşımlara olan ilginin başlıca sebebi, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin kompozisyon, atomik düzen ve bunun yanı sıra nanoalaşım boyutunun değiştirilerek ayarlanabilmesidir. Nanoalaşımdaki atom tipi, kompozisyonu ve boyutu değiştirilerek nanoalaşımın özellikleri ve yapısı istenildiği gibi ayarlanabilir [8-12]. Uygun katalizör üretimi için metal nanoalaşımalarının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin nanoalaşımın boyutuna bağlı olması oldukça önemlidir [13].

Genel olarak, üçlü nanoalaşımaların fiziksel özelliklerini, en kararlı yapıları ve boyutları bakımından anlama umuduyla modelledik. Moleküler dinamik (MD) atomik simülasyon tekniği, nanoteknoloji alanında güçlü bir araç haline gelmiştir çünkü atomik ölçekte çeşitli olguları anlamada fiziksel bir anlayış sağlar ve nanomalzemenin yapı ve termodinamik özellikleri gibi fiziksel özelliklerinin tahmin edilmesine olanak verir. Nanoalaşımalarının faz geçişi sırasındaki fiziksel özellikleri ve bu özelliklerin nanoalaşımın boyutuna ve bulk malzemeye göre farklılık göstermesi çok geniş bir çalışma alanıdır ve teknolojik ve bilimsel olarak çok önemlidir [14, 15].

Bazı sihirli sayılarda (13, 19, 23, 26, 38, 55, 147) atom içeren nanoalaşımaların yapısal ve dinamik özelliklerinin incelenmesi, bu nanoalaşımaların özel yapısal, elektronik ve termodinamik kararlılıklar sergilemeleri itibarıyla oldukça önemlidir [9, 16]. Cu, Ag ve

Au atomlarından oluşan nanoalaşımın yapısal ve termodinamiksel özellikleri hakkında çok sayıda araştırma yapılmıştır [1, 17-22]. Cheng ve arkadaşları Cu_1Au_{54} ve $Cu_{12}Au_{43}$ nanoalaşımının dinamik özelliklerini de içeren çalışmalarında, artan Cu atomu konsantrasyonu ile Cu-Au nanoalaşımının erime sıcaklığının da arttığını bulmuşlardır [17]. Mottet ve arkadaşları tek bir Ni ya da Cu atomu safsızlığının ikosahedron yapıdaki Ag metal atom nanoparçacıklarının erime sıcaklığını, yüz atomdan fazla boyutlar için bile önemli ölçüde artırdığını bulmuşlardır [18]. Chen ve arkadaşları 55 atomlu Ag-Au nanoalaşımının erime dinamiğini inceledikleri çalışmalarında, artan Au atomu konsantrasyonu ile erime sıcaklığının azaldığı sonucunu elde etmişlerdir [19]. Wu ve arkadaşları Cu-Au ikili nanoalaşımının optimizasyonunu içeren çalışmalarında 55 atomlu Cu-Au ikili nanoalaşımının optimizasyon sonrasında Au_{55} hariç bütün kompozisyonların Mackay ikosahedron yapıda olduğunu bulmuşlardır [20]. Wu ve arkadaşları 19 ve 55 atomdan oluşan $CuAgAu$ üçlü nanoalaşımın optimizasyonunu içeren çalışmalarında, 19 atomdan oluşan $CuAgAu$ üçlü nanoalaşımın optimizasyonu sonrasında bütün kompozisyonlarının ikili ikosahedron yapıda olduğunu ve 55 atomdan oluşan $CuAgAu$ nanoalaşımın ise optimizasyondan sonra Cu ve Ag atomlarının iç kabukta ve yüzeyde, Au atomlarının çoğunun ise orta kabukta yerleştiğini bulmuşlardır [1]. Hong ve arkadaşları Au-Ag ikili nanoalaşımın atomik yapılarına boyut ve kompozisyonun etkisini araştırırken en kararlı kompozisyonu belirlemede Ag atomlarının daha önemli rol oynayabileceğini bulmuşlardır [21]. Cheng ve arkadaşları Ag-Cu-Au üçlü nanoalaşımın yüzey ayrışmalarını incelemişlerdir ve Ag atomlarının genellikle kümelerin yüzeyinde toplandığını, Au atomlarının nanoalaşımın alt yüzeyinde yerleştiğini ve Cu atomlarının ise nanoalaşımın merkezinde yer aldığını bulmuşlardır [22].

Bu çalışmada, atomlar arası etkileşimler Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu ile modellenerek literatürde daha önce hiç çalışılmayan $N=23$ ve $N=26$ atomdan oluşan $Cu_3Ag_nAu_{20-n}$ ($n=0-20$) ve $Cu_4Ag_nAu_{22-n}$ ($n=0-22$) üçlü nanoalaşımın tüm kompozisyonları için optimizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonucunda bulunan en kararlı yapının erime davranışı, DL-POLY Moleküler Dinamik Simülasyon paketinde [23], Kanonik Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Nanoalaşımın katı-sıvı faz geçişi kalorik eğri, radyal dağılım fonksiyonu ve Lindemann kriteri ile analiz edilmiştir.

2. Metot

2.1 Gupta çok cisim potansiyeli

Gupta potansiyel enerji fonksiyonu, Tight-Binding (Sıkı-Bağlı) teorisinin ikinci moment yaklaşımına dayalıdır. Tüm N atomları üzerinden toplam alınarak elde edilen itici çift (V^r) ve çekici çok cisim (V^m) terimleri cinsinden yazılır.

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

Burada V_i^r itici çift bileşenini, V_i^m de çekici çok cisim bileşenini göstermektedir. İtici çift bileşen denklem (2) şeklinde yazılmaktadır.

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

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

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

Burada a ve b element cinsini ifade etmektedir. r_{ij} nanoalaşımdaki i . ve j . atomlar arası uzaklığı temsil etmektedir. A , r_0 , ξ , p ve q parametreleri kohesif enerji, örgü parametreleri ve bağımsız elastik sabitlerin deneysel değerlerine mutlak sıfır sıcaklığındaki referans bulk kristal yapı için uydurulmuştur. ξ aynı zamanda hopping integral olarak bilinen çok cisim enerji ölçülendirme parametresidir [24 - 26].

Gupta potansiyel enerji fonksiyonunun [27], parametreleri Tablo 1’de verilmiştir [1, 22, 24, 28].

Tablo 1. Gupta potansiyel enerji fonksiyonu parametreleri.

	A	p	q	ξ	r_0
Cu-Cu	0.0855	10.960	2.2780	1.2240	2.5562
Cu-Ag	0.0980	10.700	2.8050	1.2274	2.7224
Cu-Au	0.1539	11.050	3.0475	1.5605	2.5562
Ag-Ag	0.1028	10.928	3.1390	1.1780	2.8885
Ag-Au	0.1490	10.494	3.6070	1.4874	2.8864
Au-Au	0.2061	10.229	4.0360	1.7900	2.8843

2.2 Optimizasyon

CuAgAu üçlü nanoalaşımının optimizasyonu GMIN programı kullanılarak yapılmıştır [29]. GMIN, basin-hopping algoritmasını kullanan atom veya moleküllerin potansiyel enerji yüzeyini tarayarak global minimumunu bulmaya çalışan bir programdır. GMIN programı kullanılarak nanoalaşımların global minimum geometrileri bulunmuştur. Sonrasında bulunan bu geometrilere en kararlı olanı fazlalık (excess) enerji ve ikinci fark enerji analizleri yardımıyla bulunmuştur.

2.2.1 Basin-Hopping algoritması

Nanoalaşımın tüm global minimum ve lokal minimumlarının elde edilmesi, optimizasyon olarak adlandırılır. Basin hopping (BH) algoritması Wales ve Doye tarafından geliştirilmiştir [30]. CuAgAu üçlü nanoalaşımının global minimum yapılarını belirleyebilmek için kullandığımız Basin-Hopping (BH) algoritması, Monte Carlo simülasyonlarına dayalı stokastik global optimizasyon yöntemidir. Bu metodu kullanarak atom ve molekül yığınlarının hem saf hem de üçlü nanoalaşımlarını içeren birçok farklı türdeki sistemin global minimum enerji yapılarını tespit edebilmek mümkündür.

2.3 Enerji analizleri

Fazlalık (Excess) enerji, genellikle saf kümeler için kullanılır ve aşağıdaki eşitlik kullanılarak nanoalaşımlar için uyarlanabilir [7, 28, 31].

$$E_{exc}(A_n B_m) = E(A_n B_m) - n \frac{E(A_N)}{N} - m \frac{E(B_N)}{N} \quad (4)$$

Burada, n ve $E(A_N)$ kompozisyondaki birinci türün atomlarının sayısı ve saf metal kümenin toplam enerjisi, $m=N-n$ ve $E(B_N)$ ise kompozisyondaki ikinci türün

atomlarının sayısı ve saf metal kümenin enerjisidir. $E(A_n B_m)$ N atom sayısından oluşan kompozisyonun global minimum enerjisidir.

Nanoalaşım için uyarlanan fazlalık enerji, iki farklı metal arasındaki karışma derecesini vermektedir. Bu derecenin en negatif değeri, karışımın en uygun olduğu ve dolayısıyla daha kararlı kompozisyonu temsil etmektedir. Belirli sayıdaki C atomları ile üçlü $C_k A_n B_m$ kümeleri için fazlalık enerji aşağıdaki gibi tanımlanabilir [32]:

$$E_{exc}(C_k A_n B_m) = E(C_k A_n B_m) - n \frac{E(C_k A_{n+m})}{n+m} - m \frac{E(C_k B_{n+m})}{n+m} \quad (5)$$

$Cu_3 Ag_n Au_{20-n}$ ($n=0-20$) ve $Cu_4 Ag_n Au_{22-n}$ ($n=0-22$) üçlü nanoalaşım için fazlalık enerji aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

$$E_{exc} = E(Cu_3 Ag_n Au_{20-n}) - n \frac{E(Cu_3 Ag_{20})}{20} - (20 - n) \frac{E(Cu_3 Au_{20})}{20} \quad (6)$$

$$E_{exc} = E(Cu_4 Ag_n Au_{22-n}) - n \frac{E(Cu_4 Ag_{22})}{22} - (22 - n) \frac{E(Cu_4 Au_{22})}{22} \quad (7)$$

Nanoalaşımın kararlılıklarını belirlemek için diğer bir kriter de ikinci enerji farklarıdır ($\Delta_2 E$). $\Delta_2 E$ niceliği N atomlu saf kümenin ilgili komşu kümeyle kararlılık durumlarını karşılaştırmak için kullanılır [32].

$$\Delta_2 E(N) = E(N - 1) + E(N + 1) - 2E(N) \quad (8)$$

Burada $E(N)$, N atomlu kümenin bağlanma enerjisi, $E(N-1)$ ve $E(N+1)$ ise komşu kümelerin bağlanma enerjisidir.

2.4 Erime

Optimizasyon sonucunda bulunan en kararlı yapının erime davranışı, DL-POLY Moleküler Simülasyon paketinde [23], Kanonik Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Newton hareket denklemleri 1 fs ve 250000 zaman adımıyla Verlet algoritması kullanılarak çözülmüştür. Sıcaklık Andersen termostadı ile kontrol edilmiştir ve 5 K'lik artış olacak şekilde 0 K ile 1500 K arasında arttırılmıştır. Isıtma simülasyonları sonucunda her bir sıcaklıkta çıkış dosyaları elde edilmiştir. Bu çıkış dosyalarından elde edilen verilerle kalorik eğri, radyal dağılım fonksiyonu ve Lindemann kriteri gibi fiziksel özellikler incelenmiştir.

Kalorik eğri, nanoalaşımın MD erime sürecinde toplam enerjinin (E_{top}) sıcaklıkla (T) değişimini vermektedir. Bu eğri, faz geçişini ekrandan izleyebilmek açısından çok faydalı olmaktadır. Elde edilen kalorik eğrinin grafiği simülasyon yoluyla kolayca elde edilmektedir. Sistem katı halden, sıvı hale geçtiğinde kalorik eğride bir sıçrama gözlenir. Kalorik eğrideki bu sıçrama hal değiştirme ısısına yani erime noktasına karşılık gelmektedir. Erime noktasında katı ve sıvı faz dengesi vardır. Bu nedenle erime bir maddenin spesifik bir özelliğidir ve onu tanımlamak için kullanılmaktadır [33].

Radyal dağılım fonksiyonu $g(r)$ referans noktası olarak seçilen bir atomdan başka bir atomun r mesafesinde dr kabuğunda bulunma olasılığı olarak tanımlanmaktadır. Matematiksel olarak $g(r)$;

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (9)$$

formalizmi ile ifade edilmektedir [34, 35]. Burada, V sistemin hacmi, N toplam atom sayısı, $n(r)$ koordinasyon sayısı, $4\pi r^2 \Delta r$ ise kabuğun hacmidir. Radyal Dağılım Fonksiyonu ile iki veya daha fazla farklı cins atom bulunduran sistemlerde, aynı cins atomlar arasındaki veya farklı cins atomlar arasındaki atom-atom korelasyonun incelenmesi de mümkün olmaktadır [36]. Bu nedenle, atom-atom korelasyon fonksiyonu özellikle alaşım yapılarının incelenmesinde oldukça güvenilir bir analiz tekniğidir.

Bir sistemdeki erime, o sistemi oluşturan atomlar arasındaki titreşimlerin istikrarsızlığıyla meydana gelir. Diğer bir deyişle, titreşim yapan atomların titreşim genliklerinin değişmesiyle gerçekleşir. Simülasyon adımlarından elde edilen konfigürasyonlara göre atomların daha önceki adımlara göre titreşim genliklerinin değişimi yani ortalama kare yer değiştirmenin bağ uzunluğu dalgalanması Lindemann erime kriterini verir. Bu kritere göre atomlar arası mesafe %10-%15 arasında değişim gösterdiğinde sistemde erime başlamış demektir. Bir atomun Lindemann kriteri aşağıda verilen denklem ile tanımlanmaktadır [37-39];

$$\delta_i = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i \neq j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{r_{ij}} \quad (10)$$

Burada, N toplam atom sayısı, i sistemdeki her bir atomu, j ise her bir atomun en yakın komşu atomlarını temsil etmektedir. r_{ij} parametresi i atomunun en yakın komşu atomları ile arasındaki mesafe ve $\langle r_{ij} \rangle$ ifadesi de mesafelerin istatistiksel ortalaması anlamına gelmektedir.

3. Bulgular

3.1 Geometrik yapı

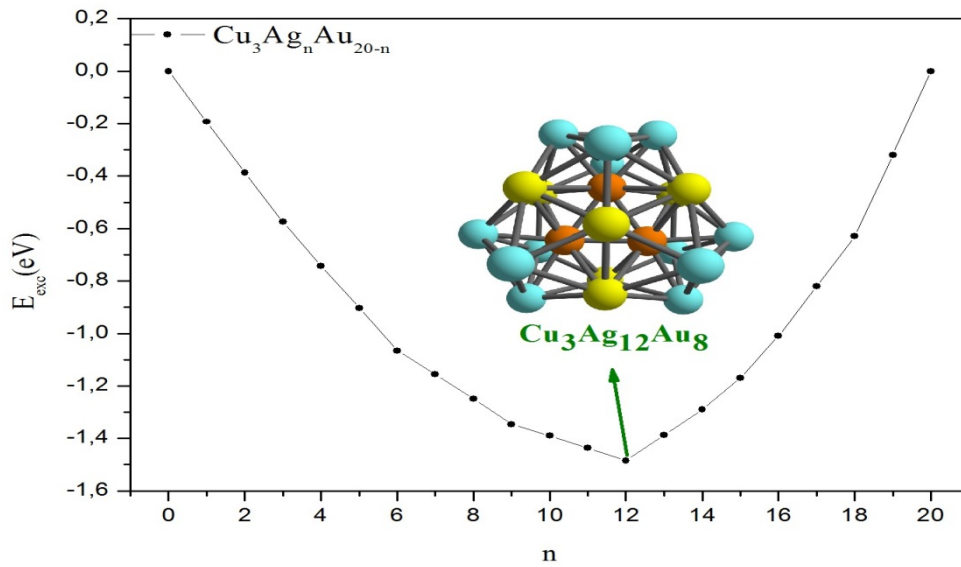
$N=23$ ve $N=26$ atomdan oluşan $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{20-n}$ ($n=0-20$) ve $\text{Cu}_4\text{Ag}_n\text{Au}_{22-n}$ ($n=0-22$) nanoalaşımalarının tüm kompozisyonlar için global minimum enerjileri ve simetri grupları Tablo 2 ve Tablo 3’de verilmiştir. Bu enerji değerleri kullanılarak hesaplanan fazlalık enerjileri Şekil 1 ve Şekil 3’de ve ikinci fark enerjileri ise Şekil 2 ve Şekil 4’de grafik üzerinde gösterilmiştir. Fazlalık enerji bir nanoalaşım için, enerji kazanımı (ya da kaybını) temsil etmektedir. Üçlü nanoalaşımalarının tüm kompozisyonları arasında fazlalık enerjinin minimum değeri aldığı yapı diğerlerine göre daha kararlıdır. İkinci fark enerjisi ise belli bir kompozisyondaki nanoalaşımın komşu kompozisyonlara göre kararlılığını gösteren bir büyüklüktür. Üçlü nanoalaşımalarının tüm kompozisyonları arasında ikinci fark enerjisinin maksimum değeri aldığı yapı diğerlerine göre daha kararlıdır. Bu çalışmada tüm kompozisyonlar arasında fazlalık enerjinin minimum değeri ve ikinci fark enerjisinin maksimum değeri aldığı yapı $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{20-n}$ ($n=0-20$) için $\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}\text{Au}_8$ ve simetrisi $D3h$, $\text{Cu}_4\text{Ag}_n\text{Au}_{22-n}$ ($n=0-22$) için $\text{Cu}_4\text{Ag}_{12}\text{Au}_{10}$ ve simetrisi Td ’dir.

İç içe geçmiş 13 atomlu temel ikosahedronlar, poliikosahedron yapı ailesini oluştururlar [3, 7, 40]. Bu iç içe geçmiş ikosahedron yapılar, bazı atomlarını birbirleriyle paylaşmaktadırlar. Bir poliikosahedron yapı, 13 atomlu temel ikosahedronun

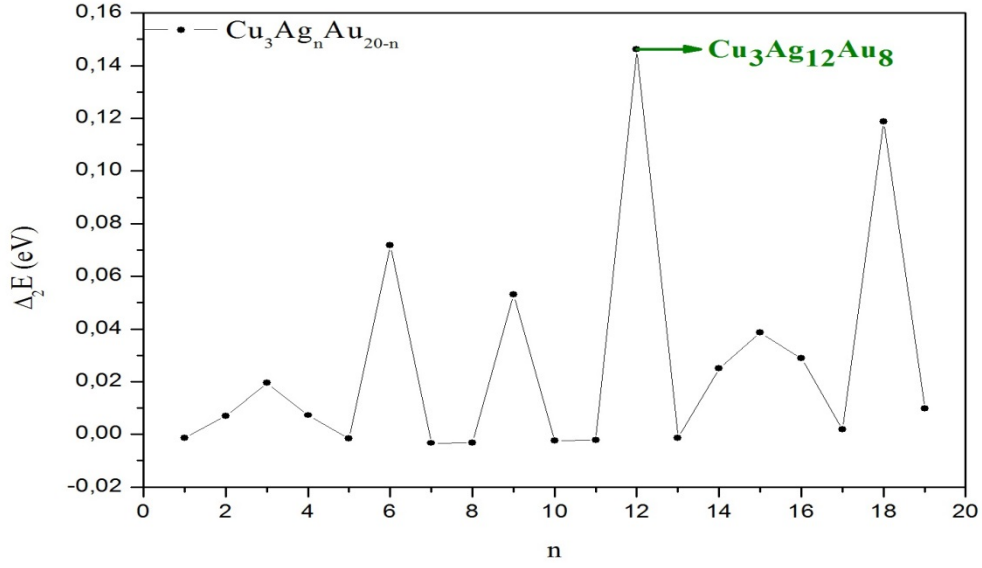
merkezindeki atom ikosahedron atomu olarak isimlendirilmek üzere, poliikosahedron içersinde kaç adet ikosahedron atomu mevcut olduğuna göre sınıflandırılır. Yani nanoalaşımın içerdiği temel ikosahedron yapı sayısına göre bir isimlendirme yapılır. Örneğin üç adet ikosahedron atomu mevcut ise yapı üçlü ikosahedron olarak sınıflandırılır. Altı katlı simetrik (sixfold) poliikosahedron yapı (pih6) ise altı adet iç içe geçmiş temel ikosahedron içermektedir [28]. Bu çalışmada N=23 atomdan oluşan nanoalaşım için üçlü poliikosahedron ve N=26 atomdan oluşan nanoalaşım için dörtlü poliikosahedron yapılar en kararlı yapılar olarak elde edilmiştir.

Tablo 2. $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{20-n}$ ($n=0-20$) kompozisyonlarının simetri ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	Simetri	E (eV)
$\text{Cu}_3\text{Ag}_0\text{Au}_{20}$	D3h	-77.93186
$\text{Cu}_3\text{Ag}_1\text{Au}_{19}$	Cs	-77.17268
$\text{Cu}_3\text{Ag}_2\text{Au}_{18}$	C2	-76.41487
$\text{Cu}_3\text{Ag}_3\text{Au}_{17}$	Cs	-75.65016
$\text{Cu}_3\text{Ag}_4\text{Au}_{16}$	C2	-74.86596
$\text{Cu}_3\text{Ag}_5\text{Au}_{15}$	Cs	-74.07449
$\text{Cu}_3\text{Ag}_6\text{Au}_{14}$	D3h	-73.28466
$\text{Cu}_3\text{Ag}_7\text{Au}_{13}$	Cs	-72.42304
$\text{Cu}_3\text{Ag}_8\text{Au}_{12}$	Cs	-71.56470
$\text{Cu}_3\text{Ag}_9\text{Au}_{11}$	C3h	-70.70952
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}\text{Au}_{10}$	Cs	-69.80127
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{11}\text{Au}_9$	Cs	-68.89545
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}\text{Au}_8$	D3h	-67.99186
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{13}\text{Au}_7$	Cs	-66.94202
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{14}\text{Au}_6$	C2	-65.89348
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{15}\text{Au}_5$	Cs	-64.81994
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}\text{Au}_4$	C2	-63.70774
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{17}\text{Au}_3$	Cs	-62.56668
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{18}\text{Au}_2$	D3h	-61.42378
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{19}\text{Au}_1$	C3v	-60.16205
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}\text{Au}_0$	D3h	-58.89049



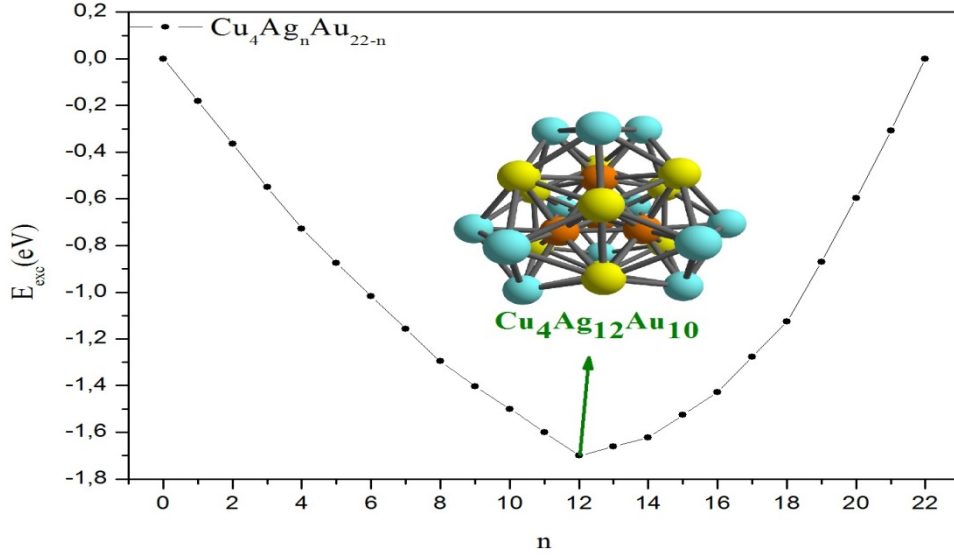
Şekil 1. $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{20-n}$ ($n=0-20$) için fazlalık enerjinin kompozisyona bağımlılık grafiği. Cu, Ag ve Au atomları sırasıyla turuncu, açık mavi ve sarı küreler ile gösterilmiştir.



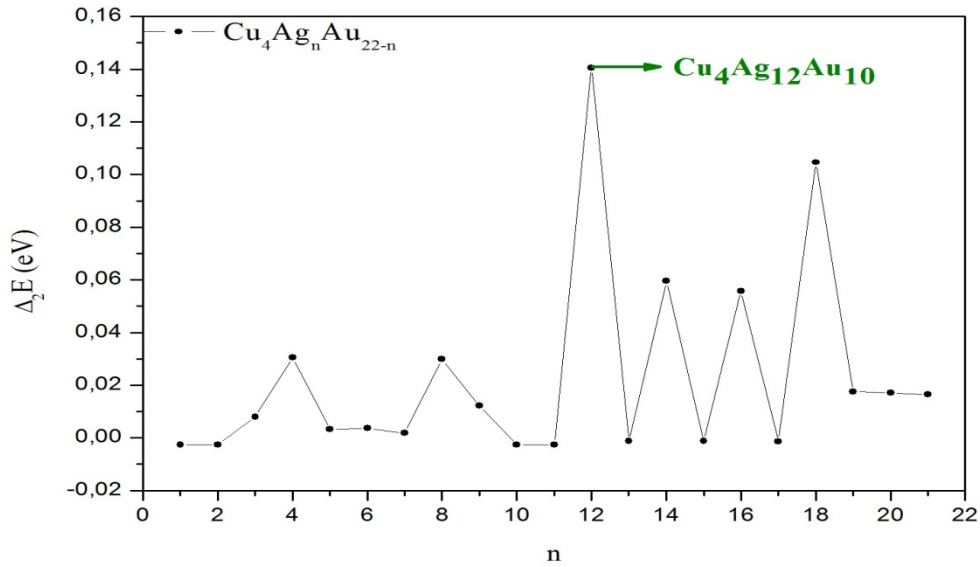
Şekil 2. $\text{Cu}_3\text{Ag}_n\text{Au}_{20-n}$ ($n=0-20$) için ikinci fark enerjinin kompozisyona bağımlılık grafiği.

Tablo 3.: $\text{Cu}_4\text{Ag}_n\text{Au}_{22-n}$ ($n=0-22$) kompozisyonlarının simetri ve global minimum enerjileri.

Kompozisyon	Simetri	E (eV)
$\text{Cu}_4\text{Ag}_0\text{Au}_{22}$	Td	-88.30852
$\text{Cu}_4\text{Ag}_1\text{Au}_{21}$	Cs	-87.54423
$\text{Cu}_4\text{Ag}_2\text{Au}_{20}$	C1	-86.78253
$\text{Cu}_4\text{Ag}_3\text{Au}_{19}$	C3	-86.02335
$\text{Cu}_4\text{Ag}_4\text{Au}_{18}$	S4	-85.25608
$\text{Cu}_4\text{Ag}_5\text{Au}_{17}$	Cs	-84.45820
$\text{Cu}_4\text{Ag}_6\text{Au}_{16}$	C2	-83.65701
$\text{Cu}_4\text{Ag}_7\text{Au}_{15}$	C1	-82.85215
$\text{Cu}_4\text{Ag}_8\text{Au}_{14}$	S4	-82.04538
$\text{Cu}_4\text{Ag}_9\text{Au}_{13}$	C3	-81.20875
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{10}\text{Au}_{12}$	C1	-80.35993
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{11}\text{Au}_{11}$	Cs	-79.51377
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{12}\text{Au}_{10}$	Td	-78.67012
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{13}\text{Au}_9$	C2v	-77.68593
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{14}\text{Au}_8$	D2d	-76.70295
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{15}\text{Au}_7$	C2	-75.66040
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{16}\text{Au}_6$	D2d	-74.61913
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{17}\text{Au}_5$	C2v	-73.52201
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{18}\text{Au}_4$	Td	-72.42629
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{19}\text{Au}_3$	C3v	-71.22593
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{20}\text{Au}_2$	C2v	-70.00798
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{21}\text{Au}_1$	C3v	-68.77291
$\text{Cu}_4\text{Ag}_{22}\text{Au}_0$	Td	-67.52140



Şekil 3. $\text{Cu}_4\text{Ag}_n\text{Au}_{22-n}$ ($n=0-22$) için fazlalık enerjinin kompozisyona bağlılık grafiği. Cu, Ag ve Au atomları sırasıyla turuncu, açık mavi ve sarı küreler ile gösterilmiştir.



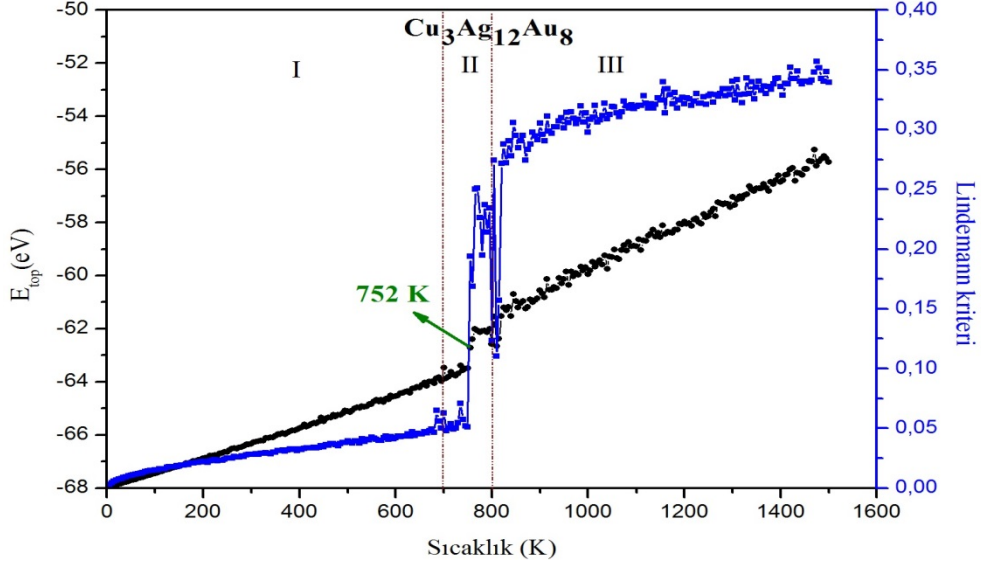
Şekil 4. $\text{Cu}_4\text{Ag}_n\text{Au}_{22-n}$ ($n=0-22$) için ikinci fark enerjinin kompozisyona bağlılık grafiği.

3.2 Erime

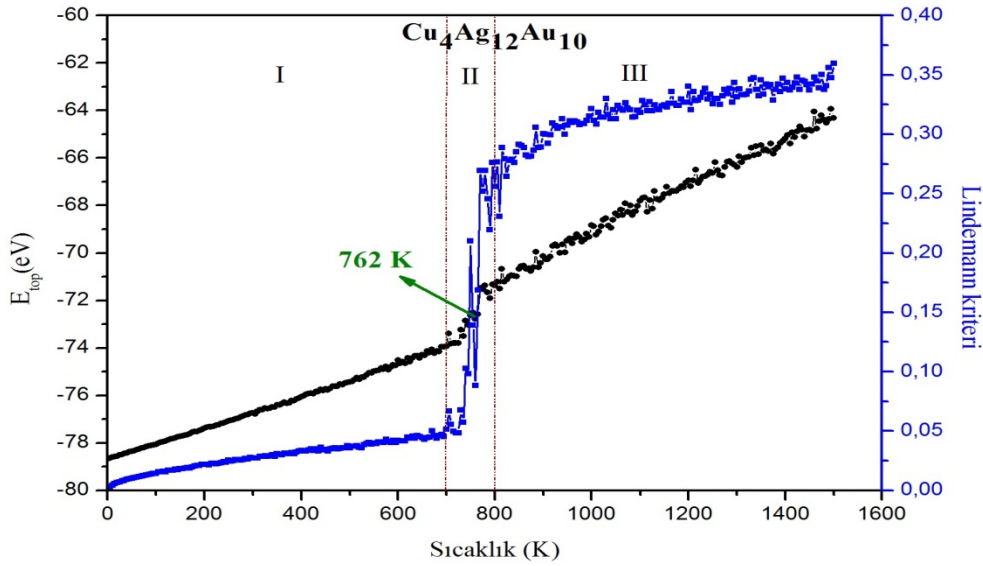
Bir katı maddenin erime noktası, katı halden sıvı hale geçtiği sıcaklıktır. Moleküler Dinamik Simülasyon Yönteminde erime noktasını tanımlamak için kullanılan en yaygın yöntem, çeşitli sıcaklıklarda model sistemin toplam enerjisini belirleyerek sıcaklığın fonksiyonu olarak çizmektir. Böylece toplam enerjinin süreksiz olduğu sıcaklık, erime noktasını göstermektedir ve böylece incelenen model sistemin erime sıcaklık bölgesi bir aralık olarak gösterilebilmektedir.

Şekil 5 ve Şekil 6'da her bir nanoalaşım için toplam enerjinin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Bu grafiklere göre artan sıcaklıklarda sistemin toplam enerjisi artmaktadır ve erime noktası civarında toplam enerji değerinde gözle görülür bir artış

olmaktadır. Keskin artıştan önceki linear eğri üzerinde nanoalaşım katı fazda bulunmaktadır. Keskin artıştan sonraki linear eğri üzerinde ise sıvı fazda bulunmaktadır. Grafikler incelendiğinde $\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}\text{Au}_8$ nanoalaşımının erime noktası 752 K, $\text{Cu}_4\text{Ag}_{12}\text{Au}_{10}$ nanoalaşımının erime noktası ise 762 K'dir.



Şekil 5. $\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}\text{Au}_8$ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.



Şekil 6. $\text{Cu}_4\text{Ag}_{12}\text{Au}_{10}$ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişim grafiği.

Kalorik eğriden bulduğumuz $\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}\text{Au}_8$ ve $\text{Cu}_4\text{Ag}_{12}\text{Au}_{10}$ nanoalaşımının erime noktası değerlerini desteklemek için Şekil 5 ve Şekil 6'da Lindemann kriteri Şekil 7 ve Şekil 8'de radyal dağılım fonksiyonu incelenmiştir. Lindemann kriteri nanoalaşımın erimeye geçiş detaylarını karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir analiz yöntemidir ve farklı büyüklükteki CuAgAu nanoalaşımının erime noktasını belirlemek için kullanılmıştır.

Şekil 5 ve Şekil 6'da $Cu_3Ag_{12}Au_8$ ve $Cu_4Ag_{12}Au_{10}$ nanoalaşımalarının Lindemann kriterinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Grafiklerden görüldüğü üzere Şekil 5 ve Şekil 6'da Lindemann kriterinin %10-%15'ine karşılık gelen ani değişimin olduğu sıcaklık (752 K ve 762 K) nanoalaşımaların erime noktası olarak kabul edilmektedir.

Şekil 5'i birinci bölge ($T < 700$ K), ikinci bölge (700 K $< T < 800$ K) ve üçüncü bölge ($T > 800$ K) olacak şekilde üç parçaya ayırırsak, birinci bölgede sıcaklık 700 K'den küçüktür ve Lindemann kriteri sıcaklıkla yavaş ve lineer bir şekilde artmaktadır. İkinci bölgede ise Lindemann kriterindeki artış, hızlı ve lineer değildir. Üçüncü bölge yüksek sıcaklık bölgesidir ve bu bölgede nanoalaşım tamamen erimiştir.

Benzer olarak Şekil 6'ı birinci bölge ($T < 700$ K), ikinci bölge (700 K $< T < 800$ K) ve üçüncü bölge ($T > 800$ K) olacak şekilde üç parçaya ayırırsak, birinci bölgede sıcaklık 700 K'den küçüktür ve Lindemann kriteri sıcaklıkla yavaş ve lineer bir şekilde artmaktadır. İkinci bölgede ise Lindemann kriterindeki artış, hızlı ve lineer değildir. Üçüncü bölge yüksek sıcaklık bölgesidir ve bu bölgede nanoalaşım tamamen erimiştir.

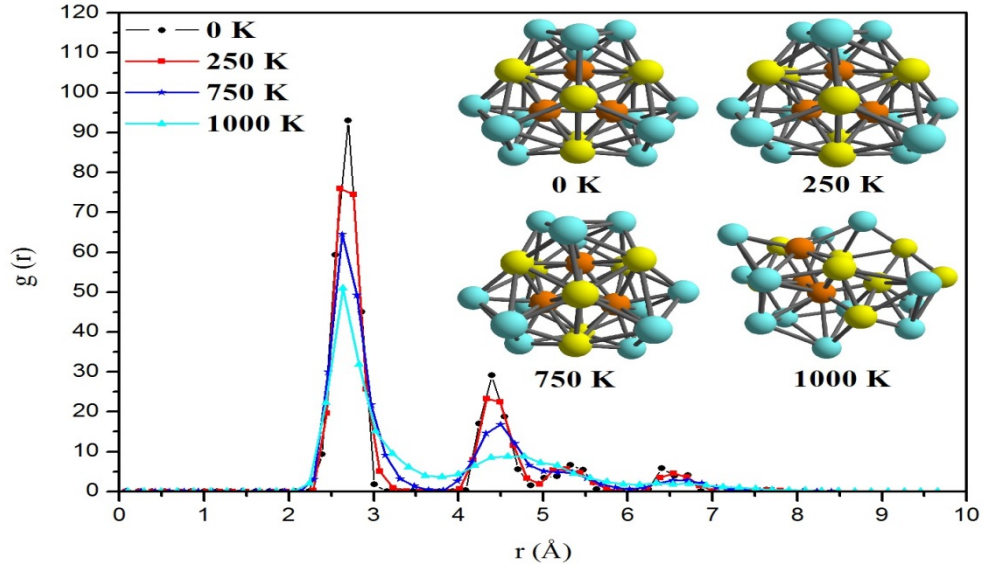
İlk bölgede Lindemann kriterindeki lineer artış sıcaklıkla atomik kinetik enerjideki lineer artışa bağlıdır. Bu bölge boyunca Lindemann kriterinin değeri, nanoalaşımın yüzeyleri ve merkez kısmı da dahil olmak üzere çoğu nanoalaşım atomu için çok küçüktür. Çünkü bu bölgede nanoalaşım katı haldedir ve dolayısıyla büyük genlikli harekete sahip değildir ve sadece sahip oldukları örgü pozisyonları etrafında titreşirler. Yüzey erimesi ikinci bölgenin başlangıç kısımlarında meydana gelmektedir. Bu bölgede yüzey atomları sahip oldukları başlangıç konumlarından uzağa yayılırlar. Sıvı ve katı faz arasındaki bu bölgede dinamik birlikteliğin başlamasıyla Lindemann kriterinin değeri sıvı fazdan gelen katılardan dolayı artmaktadır. Bu nedenle, üçüncü bölgede yüzey atomları bağlanma enerjisinin üstesinden gelmek için yeterli kinetik enerjiye sahip olurlar ve yüzey boyunca difüze olabilirler. Bu yüzden, nanoalaşımaların Lindemann kriterinde büyük bir artış olmaktadır [38, 41-44].

Şekil 5 ve Şekil 6 birlikte değerlendirildiğinde ise $CuAgAu$ üçlü nanoalaşımaların büyüklüğü $N=23$ atomdan, $N= 26$ atoma arttırıldığında nanoalaşımın daha kararlı olduğu ve daha geç eridiği gözlemlenmektedir. Bu sonuç Pawlow'un modeliyle uyumludur [45, 46]. Ayrıca, Şekil 5 ve Şekil 6'da kalorik eğri ve Lindemann kriterinin sıcaklığa bağlı değişimi grafiklerinden elde edilen erime noktası değerleri birbirleriyle tutarlıdır.

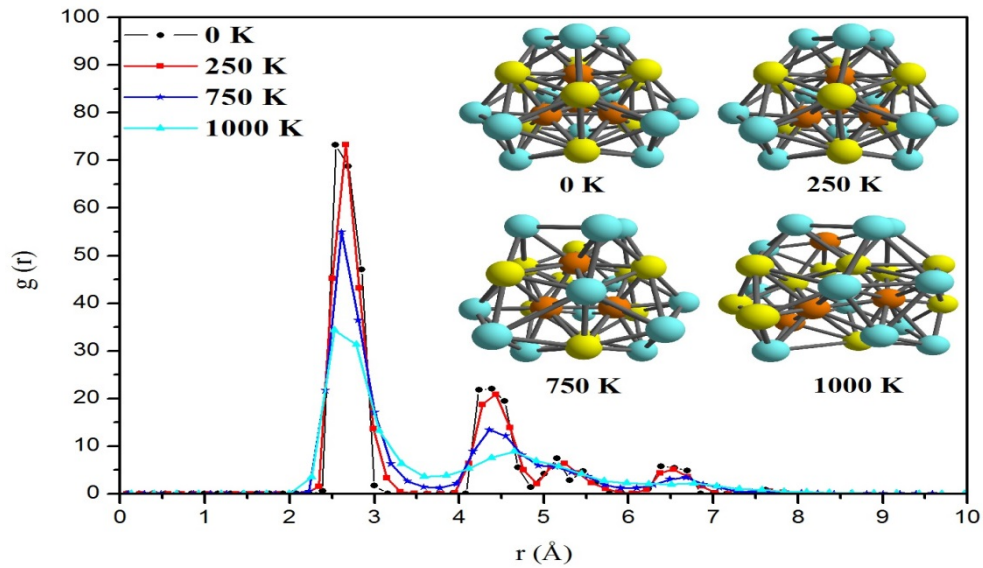
Radyal dağılım fonksiyonu nanoalaşımaların yapısal özelliklerini belirlemek için çok önemlidir. Şekil 7 ve Şekil 8'de sırasıyla $Cu_3Ag_{12}Au_8$ ve $Cu_4Ag_{12}Au_{10}$ nanoalaşımalarının radyal dağılım fonksiyonlarının sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. İlk olarak, radyal dağılım fonksiyonu, atomların etkin genişliğini belirten küçük r mesafelerinde sıfırdır. Bu durum atomların birbirlerine bu mesafeden daha fazla yaklaşamayacakları gerçeğinden kaynaklanmaktadır. İkinci olarak, düşük sıcaklıkta (0 K ve 250 K) görülen keskin pikler atomların buldukları konuma sıkı sıkıya bağlı olduğunu ve komşularının kabuklarında birbirlerinin etrafında yerleştiğini göstermektedir. Üçüncü olarak, daha yüksek sıcaklıkta (750 K) ise pikler genişlemekte ve boyları azalmaktadır. Bu durumda termal hareketlilik söz konusudur ve sıvı dinamiğinin başladığını göstermektedir. Bir başka deyişle, atomlar buldukları nokta etrafında daha geniş genliklerle titreşim hareketi yaparlar. Genliğin artması

malzemenin hal değiştirmesinin bir habercisi olarak görülmektedir. Dördüncü olarak, düşük sıcaklıkta (0 K ve 250 K'de) gözlenen üçüncü ve dördüncü pikler nanoalaşımların sıvı davranışını temsil eden sıcaklıkta (1000 K) atomlar arasındaki ilgi ve komşuluk sayıları azalacağı için yayvanlaşarak kaybolmaktadır. Nanoalaşımlarda sıcaklıkla birlikte gözlenen bu davranış radyal dağılım fonksiyonunun genel karakteristiğidir [44, 47, 48].

Sonuç olarak kalorik eğri ve Lindemann kriterinden elde edilen erime noktası değerleri ile radyal dağılım fonksiyonundan elde edilen bulguların uyumlu olduğu görülmektedir.



şekil 7. $\text{Cu}_3\text{Ag}_{12}\text{Au}_8$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.



şekil 8. $\text{Cu}_4\text{Ag}_{12}\text{Au}_{10}$ nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonunun bazı sıcaklıklarda değişim grafiği.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, N=23 ve N=26 atomdan oluşan CuAgAu üçlü nanoalaşımalarının geometrik yapıları, enerjileri ve fiziksel özellikleri Gupta potansiyel enerji fonksiyonu ile araştırılmıştır. 23 atomdan oluşan $Cu_3Ag_nAu_{20-n}$ ($n=0-20$) nanoalaşımının tüm kompozisyonları üzerinden yapılan optimizasyonda global minimum yapılarının iç içe geçmiş üçlü ikosahedron örgüye sahip olduğu bulunmuştur. Yapının merkezine üç tane Cu atomu yerleşmiştir. Ag ve Au atomları yapının yüzeyindedir. Benzer şekilde 26 atomdan oluşan $Cu_4Ag_nAu_{22-n}$ ($n=0-22$) nanoalaşımının tüm kompozisyonları üzerinden yapılan optimizasyonda global minimum yapılarının iç içe geçmiş dördü ikosahedron örgüye sahip olduğu bulunmuştur. Yapının merkezine dört tane Cu atomu yerleşmiştir. Ag ve Au atomları yapının yüzeyindedir. Fazlalık enerji ve ikinci fark enerji, tüm kompozisyonların karşılaştırılarak nanoalaşımaların kararlılığını analiz etmek için kullanılmıştır. Fazlalık enerji analizi ve ikinci fark enerji analizi sonucunda, en kararlı yapılar $Cu_3Ag_nAu_{20-n}$ ($n=0-20$) kompozisyonları için $Cu_3Ag_{12}Au_8$ ve $Cu_4Ag_nAu_{22-n}$ ($n=0-22$) kompozisyonları için $Cu_4Ag_{12}Au_{10}$ olarak bulunmuştur. En kararlı yapıların erime davranışları DL-POLY Moleküler Dinamik Simülasyon programı ve Kanonik Moleküler Dinamik simülasyon yöntemiyle incelenmiştir. $Cu_3Ag_{12}Au_8$ üçlü nanoalaşımının erime noktası 752 K, $Cu_4Ag_{12}Au_{10}$ nanoalaşımının erime noktası 762 K olarak bulunmuştur. Simülasyon sonuçları, N=23 ve N=26 atomdan oluşan CuAgAu üçlü nanoalaşımalarının erime sıcaklıklarının nanoalaşımaların büyüklüğüne bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Yani, nanoalaşımaların büyüklüğü arttığında nanoalaşımaların daha yüksek sıcaklıklarda eridiği gözlenmiştir. Bu çalışmamızda araştırılan nanoalaşımalar için moleküler dinamik simülasyon sonuçları, bu nanoalaşımaların erime mekanizmasının temel süreçlerini anlamamızı sağlamıştır. Bu durumun bilim ve teknolojiye getirdiği en büyük avantaj ise nanoalaşımın büyüklüğü ve nanoalaşımı oluşturan atom tipleri kontrol edilerek yeni ve kullanışlı nano malzeme sentezlemesini ve geliştirilmesine rehberlik etmesidir.

Kaynaklar

- [1] Wu, X., Wu, G., Chen, Y., Qiao, Y., Structural optimization of Cu-Ag-Au trimetallic clusters by adaptive immune optimization algorithm, **The Journal of Physical Chemistry A**, 115, 13316–13323, (2011).
- [2] Garip, A. K., 147 Atomlu Co-Pd Nanoalaşımalarının erime dinamiği, **Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi**, 6(2), 369-376, (2016).
- [3] Ferrando, R., **Structure and Properties of Nanoalloys**, Volume 10 1st Edition, 350, (2016).
- [4] Flint, D., Why Are Transition Metals Good Catalysts, (2017).
<https://sciencing.com/why-are-transition-metals-good-catalysts-12342816.html>, (25.10.2017).
- [5] Carabineiro, S. A. C., Special Issue: Coinage Metal (Copper, Silver, and Gold) Catalysis, **Molecules**, 21(6), 746, (2016).
- [6] Hashimoto, Y., Seniutinas, G., Balčytis, A., Juodkazis, S., Nishijima, Y., Au-Ag-Cu nano-alloys: tailoring of permittivity, **Scientific Reports**, 6:25010, (2016).
- [7] Ferrando, R., Jellinek, J., Johnston, R. L., Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles, **Chemical Reviews**, 108(3), 845–910, (2008).

- [8] Garip, A. K., Arslan, H., 40 Atomlu Pd-Co İkili metal atom topaklarının yapısal özelliklerinin incelenmesi, **Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi**, 4(2), 38-45, (2014).
- [9] Baletto, F., Ferrando, R., Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamics, and kinetic effects, **Reviews of Modern Physics**, 77, 371-423, (2005).
- [10] Deheer, W. A., The physics of simple metal clusters experimental aspects and simple models, **Reviews of Modern Physics**, 65, 611-676, (1993).
- [11] Heiz, U., Schneider, W. D., Nanoassembled model catalysts, **Journal of Physics D: Applied Physics**, 33(11), 85-102, (2000).
- [12] Arslan, H., Garip, A. K., Johnston, R. L., Theoretical study of structures and chemical ordering of cobalt-palladium nanoclusters, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 17(42), 28311-21, (2015).
- [13] Barcaro, G., Fortunelli, A., Rossi, A., Nita, G., Ferrando, R., Electronic and structural shell closure in AgCu and AuCu nanoclusters, **The Journal of Physical Chemistry B**, 110, 23197-23203, (2006).
- [14] Zhang, W., Zhang, F., Zhu, Z., Molecular dynamics study on the melting phase transition of aluminum clusters with around 55 atoms, **Physical Review B**, 74, 033412, (2006).
- [15] Shibuta, Y., Suzuki, T., A molecular dynamics study of the phase transition in bcc metal nanoparticles, **The Journal of Chemical Physics**, 129, 144102, (2008).
- [16] Rossi, G., Rapallo, A., Mottet, C., Fortunelli, A., Baletto, F., Ferrando, R., Magic polyicosahedral core-shell clusters, **Physical Review Letters**, 93, (2004).
- [17] Cheng, D. J., Huang, S. P., Wang, W. C., Thermal behavior of core-shell and three-shell layered clusters: Melting of Cu₁Au₅₄ and Cu₁₂Au₄₃, **Physical Review B**, 74, (2006).
- [18] Mottet, C., Rossi, G., Baletto, F., Ferrando, R., Single impurity effect on the melting of nanoclusters, **Physical Review Letters**, 95, (2005).
- [19] Chen, F. Y., Curley, B. C., Rossi, G., Johnston, R. L., Structure, melting, and thermal stability of 55 atom Ag-Au nanoalloys, **The Journal of Physical Chemistry C**, 111, 9157-9165, (2007).
- [20] Wu, X., Cai, W., Shao, X., Optimization of Bimetallic Cu–Au and Ag–Au clusters by using a modified adaptive immune optimization algorithm, **Journal of Computational Chemistry**, 30, 1992–2000, (2009).
- [21] Hong, L., Wang, H., Cheng, J., Huang, X., Sai, L., Zhao, J., Atomic structures and electronic properties of small Au–Ag binary clusters: Effects of size and composition, **Computational and Theoretical Chemistry**, 993, 36–44, (2012).
- [22] Cheng, D., Liu, X., Cao, D., Wang, W., Huang, S., Surface segregation of Ag–Cu–Au trimetallic clusters, **Nanotechnology**, 18, 475702 (7pp), (2007).
- [23] Todorov, I. T., Smith, W., The DLPOLY-4 User Manual, (2015).
ftp://ftp.dl.ac.uk/ccp5/DL_POLY/DL_POLY_4.0/DOCUMENTS/USRMAN4.pdf, (08.03.2016).
- [24] Cleri, F., Rosato, V., Tight-binding potentials for transition metals and alloys, **Physical Review B**, 48 (1), 22-33, (1993).
- [25] Pacheco-Contreras, R., Arteaga-Guerrero, A., Borbon-Gonzalez, D. J., Posada-Amarillas, A., Schon, J. C., Johnston, R. L., Energetic and Structural Analysis of 102-Atom Pd-Pt Nanoparticles: A Composition-Dependent Study. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, 7 (1), 199-204, (2010).

- [26] Taran, S., Garip, A. K., Arslan, H., Theoretical study of the structures and chemical ordering of CoPd nanoalloys supported on MgO (001), **International Journal of Modern Physics C**, 27, 1650146, (2016).
- [27] Gupta, R. P., Lattice relaxation at a metal surface, **Physical Review B**, 23: 6265-6270, (1981).
- [28] Rapallo, A., Rossi, G., Ferrando, R., Fortunelli, A., Curley, B. C., Lloyd, L. D., Tarbuck, G. M. Johnston, R. L., Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems, **The Journal of Chemical Physics**, 122, 194308-12, (2005).
- [29] Wales, D. J., GMIN User Guide, (2018).
www.wales.ch.cam.ac.uk/GMIN.doc/node2.html, (12.08.2018).
- [30] Wales, D. J., Doye, J. P. K., Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms, **The Journal of Physical Chemistry A**, 101, 5111-5116, (1997).
- [31] Ferrando, R., Fortunelli, A., Rossi, G., Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters, **Physical Review B**, 72, 085449, (2005).
- [32] Wu, G., Liu, Q., Wu, X., Geometrical and energetic properties in 38 atom trimetallic Au-Pd-Pt clusters, **Chemical Physics Letters**, 620, 92-97, (2015).
- [33] Shvartsburg, A. A., Jarrold, M. F., Solid Clusters above the Bulk Melting Point, **Physical Review Letters**, 85, 12, (2000).
- [34] Le Roux, S., Petkov, V., Interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems, **Journal of Applied Crystallography**, 43, 181-185, (2010).
- [35] Haile, J. M., **Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods**, Wiley-Interscience, (1992).
- [36] Rigby, M., Smith, E. B., Wakeham, W. A., Maitland, G. C., **The Forces Between Molecules**, 144, Oxford University Press, Clarendon Press, (1986).
- [37] Lee, M. S., Chacko, S., Kanhere, D. G., First principles investigation of finite temperature behavior in small sodium clusters, **The Journal of Chemical Physics** 123(16), 164310, (2005).
- [38] Ding, F., Bolton, K., Rosen, A., Molecular dynamics study of the surface melting of iron clusters, **The European Physical Journal D**, 34, 275-277, (2005).
- [39] Lindemann, F. A., The calculation of molecular vibration frequencies, **Physik. Z**, 11, 609-612, (1910).
- [40] Rossi, G., Ferrando, R., Rapallo, A., Fortunelli, A., Curley, B. C., Lloyd, L. D., Johnston, R. L., Global optimization of bimetallic cluster structures. II. Size-matched Ag-Pd, Ag-Au, and Pd-Pt systems, **The Journal of Chemical Physics**, 122, 194309, (2005).
- [41] Yang, L., Gan, X., Xu, C., Lang, L., Jian, Z., Xiao, S., Deng, H., Li, X., Tian, Z., Hu, W., Molecular dynamics simulation of alloying during sintering of Li and Pb metallic nanoparticles, **Computational Materials Science**, 156, 47-55, (2019).
- [42] Nayak, S. K., Khanna, S. N., Rao, B. K., Jena, P., Thermodynamics of small nickel clusters, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 10, 10853-10862, (1998).
- [43] Alavi, S., Thompson, D. L., Molecular dynamics simulations of the melting of aluminum nanoparticles, **The Journal of Physical Chemistry A**, 110, 1518-1523, (2006).

- [44] Arianfar, F., Rostamian, R., Behnejad, H., Molecular dynamics simulation of the melting process in Au₁₅Ag₄₀ nanoalloys, **Physical Chemistry Research**, 5(2), 359-366, (2017).
- [45] Nanda, K. K., Size dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model, **Pramana Journal of Pyhsics**, 72(4), 617-628, (2009).
- [46] Pawlow, P., The dependency of the melting point on the surface energy of a solid body, **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, 65, 545-548, (1909).
- [47] Ji, P., Zhang, Y., Yang, M., Structural, dynamic, and vibrational properties during heat transfer in Si/Ge superlattices: A Car-Parrinello molecular dynamics study, **Journal Of Applied Physics**, 114, 234905, (2013).
- [48] Cote, A. S., Smith, W., Lindan, P.J., A Molecular Dynamics tutorial, (2001). <http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/Democritus/Theory/rdf.html>