



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

13 Atomlu Cu-Au-Pt Üçlü Metal Nanoalaşımların Yapısal Özellikleri

 Songül TARAN^{a,*}

^a Fizik Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

*Sorumlu yazar: songultaran@duzce.edu.tr

DOI : 10.29130/dubited.512614

ÖZET

Bu çalışmada, 13 atomlu Cu-Au-Pt üçlü metal nanoalaşımların yapısal özellikleri, üç farklı kompozisyon sistemi ele alınarak incelenmiştir. $Cu_1Au_nPt_{12-n}$, $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ ve $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ üçlü metal kompozisyonların en kararlı yapıları Basin-Hopping algoritması kullanılarak elde edilmiştir. Tüm kompozisyonlarda ikosahedral yapı gözlenmiştir. Bu ikosahedral yapıların merkezini Cu ve Au atomuna göre daha yüksek yüzey ve bağlanma enerjisi olan Pt atomu oluşturmuştur.

Anahtar Kelimeler: Üçlü metal, Nanoalaşım, Optimizasyon

The Structural Properties Of 13-Atom Cu-Au-Pt Trimetallic Nanoalloys

ABSTRACT

In this study, the structural properties of 13-atom Cu-Au-Pt nanoalloys were investigated with three different composition systems. The most stable structures of $Cu_1Au_nPt_{12-n}$, $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ and $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ trimetallic nanoalloys were obtained by using Basin-Hopping algorithm. It was observed that all compositions have icosahedral structure. The Pt atoms with higher surface energy and cohesive energy contribute the core of icosahedral structures.

Keywords: Trimetallic, Nanoalloy, Optimization

I. GİRİŞ

Nanoalaşım, iki ya da daha fazla metal atomun nano boyutlarda birleşmesiyle oluşurlar [1]. Nanoalaşım, bulk yapılardan farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler [2]. Yüksek yüzey-hacim oranına sahip nanoalaşımın, alaşımı oluşturan atomlara göre çarpıcı özellikler sergilemeleri, onların kataliz, optik, manyetik, elektrik ve biyomedikal gibi uygulama alanlarında kullanılmasına olanak sağlar [3-4].

Üçlü metal nanoalaşım, üç farklı tür metal atomun bir araya gelmesiyle oluşur [5]. İkili metal nanoalaşımlara kıyasla katalitik aktiviteleri artırdıkları ve düşük maliyetli katalizör üretilmesine olanak sağladıkları için, üçlü metal nanoalaşım özellikle katalizör olarak kullanılmaktadır [6]. Son zamanlarda, metal nanoalaşım arasında Pt bazlı çekirdek-kabuk nanoalaşım katalizörler daha kararlı olmaları ve daha faydalı reaktif özellik göstermelerinden dolayı teknolojik uygulamalarda geniş yer kaplamaktadır [7]. Yapılan bazı deneysel çalışmalarda Pt atomuna Au atomunun eklenmesiyle katalizörün daha da dayanıklı ve kararlı olduğu sonucu elde edilmiştir [8]. Pt-Au ikili metal atom yığınının daha ucuz olan bir atomun eklenmesi ile kararlılık ve dayanıklılık daha da artırılırken, deneysel çalışmalardaki maliyet ise azaltılabilir [9]. Bu sebepten dolayı bu çalışmada, Pt ve Au elementine göre daha ucuz Cu elementi üçüncü metal olarak eklenerek, Cu-Au-Pt üçlü metal nanoalaşım ele alınmıştır.

Cu-Au-Pt üçlü metal nanoalaşım, oksijen indirgeme tepkimesi (ORR) ve metanol oksidasyon reaksiyonlarının (MOR) ele alındığı birçok deneysel çalışmada heterojen katalizör olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalarda Cu-Au-Pt nanoalaşımın katalitik aktiviteyi, kararlılığı ve dayanıklılığı artırdığı yönünde sonuçlar elde edilmiştir [9-12]. Teorik olarak ise, Tao ve arkadaşları atom sayısı bakımından fazla olan Cu-Au-Pt nanoalaşımın en kararlı yapılarını elde etmişlerdir [7]. Wu ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada 55 atomlu $Cu_8Au_nPt_{47-n}$ ($n=1-46$) Cu-Au-Pt nanoalaşımın yapısal özelliklerini incelemişlerdir [13].

Kimyasal düzen, yapısal morfoloji ve kompozisyon çeşitliliği, çok bileşenli metal nano parçacıkların özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır [14]. Nanoalaşımlarda FCC, BCC ve HCP gibi kristal yapıların yanı sıra Ih(ikosahedron), Dh(dekahedron) ve Oh(oktahedron) gibi yapılar da oluşabilmektedir [15]. Kimyasal dizilişlerinin ve geometrik yapılarının çeşitlilik göstermesi birçok farklı uygulama alanında kullanılmasını sağlar. İkosahedron yapı iç içe geçmiş katmanlardan oluşur ve katman sayısına bağlı olarak 1, 13, 55, 147, 309, 561... serisinden oluşan sihirli geometrik sayılara sahiptir [16]. Bu sihirli sayılarda atom içeren atom yığınları ve nanoalaşım önemli yapısal kararlılıklar sergilerler [17-19]. Küçük boyutlardaki ikosahedron yapılar küre benzeri şekilleri ve sıkı istiflenmiş yüzeye sahip olmalarından dolayı daha kullanışlıdır [20].

Alejandro ve arkadaşları [21] yaptıkları bir çalışmada 13 atomlu Fe-Co-Ni üçlü metal nanoalaşımın yapısal özelliklerini incelemişlerdir. Rafael ve arkadaşları [22] 13 atomlu Ag-Au-Pt üçlü metal nanoalaşım üzerine teorik bir çalışma yapmışlardır. 13 atomlu Ag-Cu-Co üçlü metal nanoalaşımın yapısal özellikleri ise Abdiravuf ve arkadaşları [23] tarafından incelenmiştir. Sözü edilen bu çalışmalarda en kararlı yapılar elde edilerek üçlü metal nanoalaşımın oluşturan atomların yerleşme eğilimleri incelenmiştir. Bu çalışmada ise, 13 atomlu Cu-Au-Pt üçlü metal nanoalaşımın yapısal özellikleri incelenerek, Cu, Au ve Pt atomlarının yerleşme eğilimleri araştırılmıştır.

II. YÖNTEM

Nanoalaşımın simülasyonu çalışmalarının yapılabilmesi için ilk olarak atomlar arası etkileşimleri tanımlayan potansiyel enerji fonksiyonu belirlenir. 13 atomlu üçlü metal Cu-Au-Pt nanoalaşımını oluşturan Cu, Au ve Pt atomları arasındaki etkileşimler Gupta [24-25] çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılarak incelenmiştir.

Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu, (V_i^r) itici çift bileşen ve (V_i^m) çekici çok cisim bileşen terimlerinin toplamıdır.

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

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

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

Gupta potansiyelinde a ve b , i ve j atomlarının türlerini, r_{ij} , i ve j atomlar arası uzaklığı ve r_0 en yakın komşu mesafesini ifade eden parametrelerdir. A , ξ , p ve q parametreleri ise kohesif (bağlanma) enerji, örgü parametreleri ve referans bulk yapı için bağımsız elastik sabitlerin deneysel değerlerine fit edilerek belirlenmektedir. Bu çalışmada kullanılan Gupta potansiyel parametreleri Tablo 1 [13] ile verilmiştir. Üçlü metal nanoalaşımını oluşturan Cu, Au ve Pt atomlarının yüzey enerjisi, bağlanma enerjisi (kohesif) ve atomik yarıçapları ise Tablo 2 [26] ile verilmiştir.

Tablo 1. Cu-Au-Pt üçlü metal nanoalaşımına ait Gupta potansiyel parametreleri.

	A (eV)	ξ (eV)	p	q	r_0 (Å)
Cu-Cu	0.0855	1.224	10.96	2.278	2.556
Au-Au	0.2061	1.790	10.229	4.036	2.884
Pt-Pt	0.2975	2.695	10.612	4.004	2.7747
Cu-Au	0.1539	1.5605	11.05	3.0475	2.556
Cu-Pt	0.16	1.82	10.786	3.141	2.666
Au-Pt	0.25	2.20	10.42	4.02	2.830

Atom yığınlarının en düşük enerjili yapıları onların en kararlı yapılarıdır. Cu-Au-Pt üçlü metal nanoalaşımın en kararlı yapıları, Basin- Hopping [27] algoritması kullanılan GMIN [28] programı ile elde edilmiştir.

Tablo 2. Cu, Au ve Pt atomlarının yüzey enerjisi, bağlanma enerjisi ve atomik yarıçapları.

	Yüzey Enerjisi ($meV/\text{\AA}^2$)	Bağlanma Enerjisi (eV)	Atom Yarıçapı (\AA)
Cu	114	3.50	1.28
Au	96.8	3.81	1.44
Pt	159	5.84	1.39

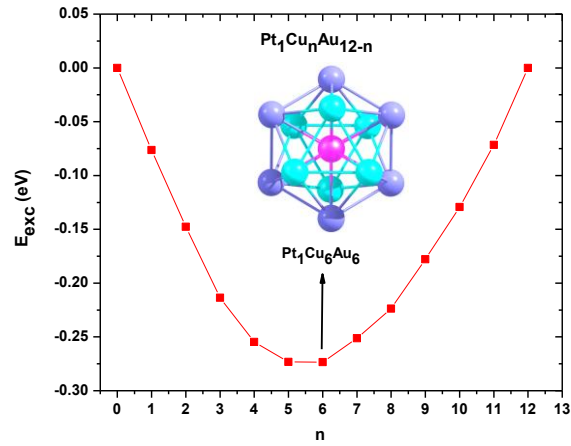
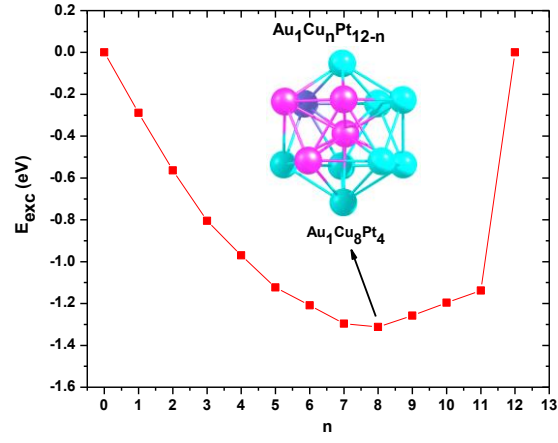
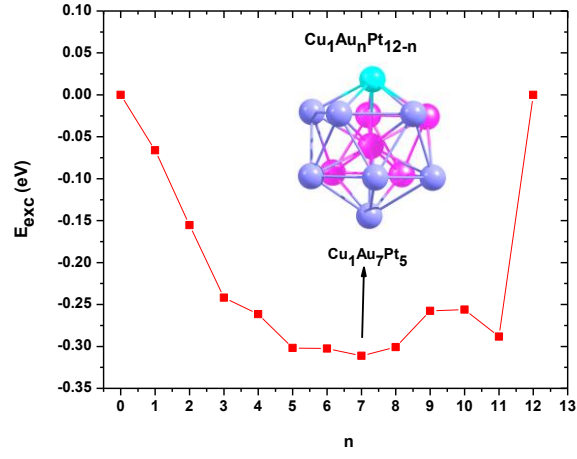
III. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, 13 atomlu Cu-Au-Pt üçlü metal nanoalaşımının yapısal özelliklerini incelemek için üç farklı kompozisyon sistemi ele alınarak optimizasyon araştırmaları üzerinde yoğunlaşmıştır. Üç farklı sistemi oluşturan $Cu_1Au_nPt_{12-n}$, $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ ve $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ kompozisyonları için bir tane atom sabitlenerek diğer iki atomun toplam atom sayısı 12 olmak üzere atom sayıları değiştirilmiştir. Üçlü metal kompozisyonların en düşük enerjili yapıları yani en kararlı yapıları optimizasyon işlemi ile elde edilmiştir. Optimize edilen kompozisyonların kararlılıklarını enerjiye bağlı olarak elde edebilmek için excess enerji (E_{exc}) hesabı kullanışlı bir analiz yöntemidir. Sabitlenen bir atom türü varsa, üçlü metal nanoalaşımın için excess enerji (E_{exc}) [28-29] hesabı Eşitlik (4) ile elde edilir.

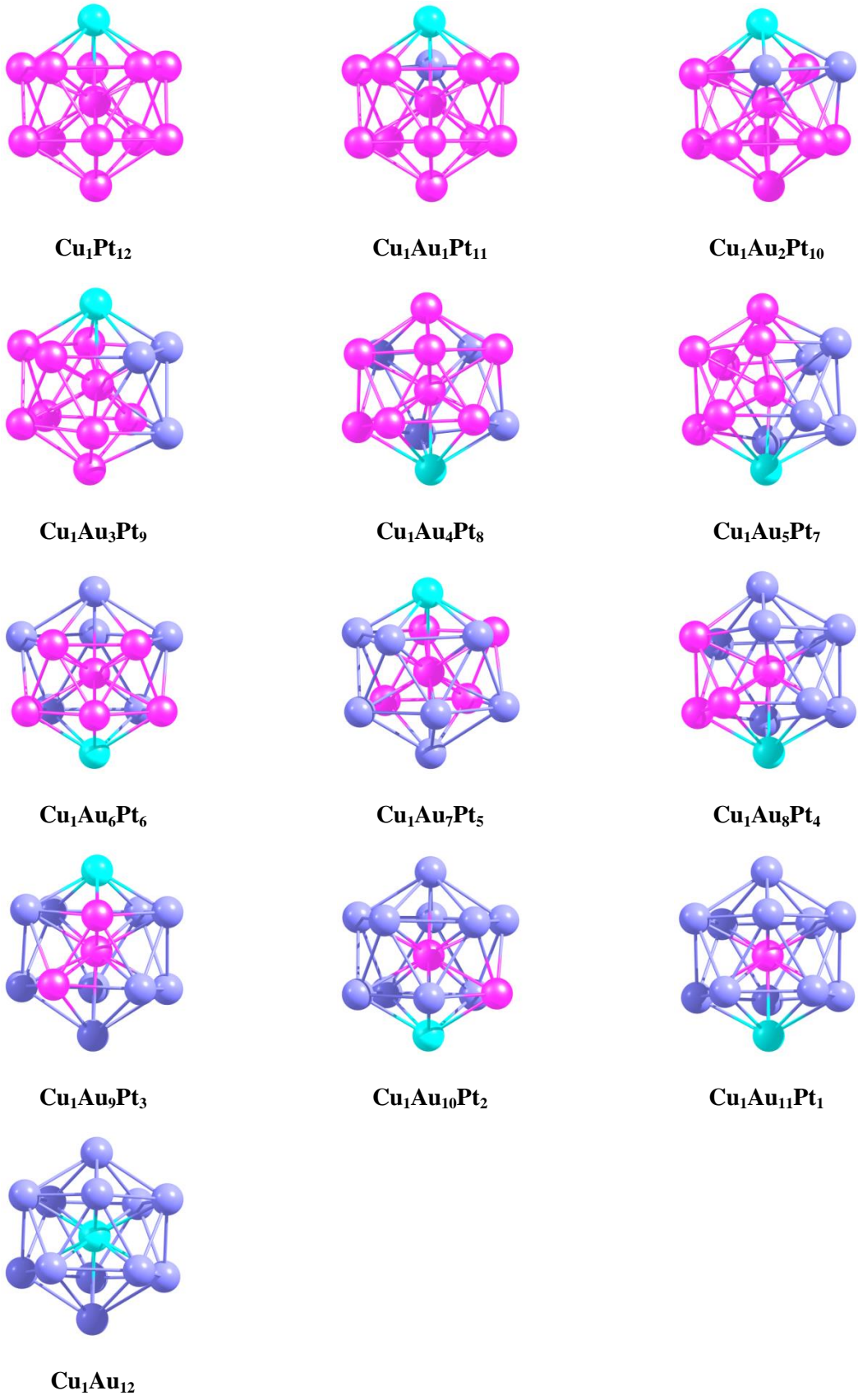
$$E_{exc} = E(A_m B_n C_k) - m \frac{E(A_{m+n} C_k)}{m+n} - n \frac{E(B_{m+n} C_k)}{m+n} \quad (4)$$

Eşitlikteki $E(A_m B_n C_k)$ terimi üçlü nanoalaşımın toplam Gupta enerjisini, $E(A_{m+n} C_k)$ ve $E(B_{m+n} C_k)$ terimleri ise ikili metal nanoalaşımının toplam enerjilerini ifade etmektedir.

Bir tane atomları sabitlenen $Cu_1Au_nPt_{12-n}$, $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ ve $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ nanoalaşımının excess enerji (E_{exc}) grafikleri Şekil 1 ile verilmiştir. Excess enerji değeri ne kadar negatif ise kompozisyon o kadar kararlıdır. $Cu_1Au_nPt_{12-n}$ kompozisyonları içerisinde $Cu_1Au_7Pt_5$ kompozisyonu, $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ kompozisyonları içerisinde $Au_1Cu_8Pt_4$ ve $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ kompozisyonları içerisinde $Pt_1Cu_6Au_6$ kompozisyonu en kararlı yapı olarak elde edilmiştir.



Şekil 1. $N=13$ olan $Cu_1Au_nPt_{12-n}$, $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ ve $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ nanoalaşımının excess enerji (E_{exc}) grafikleri.



Şekil 2. N=13 olan Cu₁Au_nPt_{12-n} nanoalaşımının en kararlı yapıları.

Üç farklı sistemdeki tüm kompozisyonlar ikosahedral yapıdadır. 13 atomlu ikosahedral yapının bir atomu merkezde diğer 12 atomu ise kabuktur. $Cu_1Au_nPt_{12-n}$ kompozisyonlarına ait en kararlı yapılar Şekil 2 ile verilmiştir. Şekil 2 ile verilen Cu_1Pt_{12} ikili metal nanoalaşımında 1 tane Cu atomu yüzeyde bulunma eğilimi gösterirken, Cu_1Au_{12} ikili metal nanoalaşımında ise Lopez ve arkadaşlarının [30] yaptığı çalışma ile uyumlu olarak merkezde bulunarak 12 Au yüzey atomlu çekirdek-kabuk yapı oluşturmuştur. Üçlü metal yapılar incelendiğinde ise 1 tane Cu atomu her bir kompozisyonda yine yüzeyde bulunma eğilimi gösterirken, Au atomları da yüzeyde yani kabukta bulunma eğilimindedir. Her bir üçlü kompozisyon için merkez atom Pt atomundan oluşur. $Cu_1Au_nPt_{12-n}$ kompozisyonlarında yüzeyde bulunan hem Au atomları hem de Pt atomları kendi aralarında bağ oluşturarak ayrışma eğilimi göstermiştir.

13 atomlu $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ nanoalaşımına ait en kararlı yapılar Şekil 3 ile verilmektedir. Şekil 3 incelendiğinde, Au_1Pt_{12} ikili metal nanoalaşım yapıda 1 tane Au atomu yüzeyde bulunma eğilimi göstermiştir. Lopez ve arkadaşlarının [30] yaptığı çalışma ile uyumlu olarak, Au_1Cu_{12} ikili metal çekirdek-kabuk yapıda ise 1 tane Au atomu merkezde, 12 tane Cu atomu yüzeyde bulunmuştur. $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ üçlü metal kompozisyonlarda Cu atom sayısı arttıkça yüzeyde bulunan Cu atom sayısı artar, Pt atom sayısı azalır. Au atom her zaman yüzeyde bulunmuştur. Pt atom merkez atom olmuştur. $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ kompozisyonlarında ise yüzeydeki Cu ve Pt atomları ayrışma eğilimi göstermiştir.

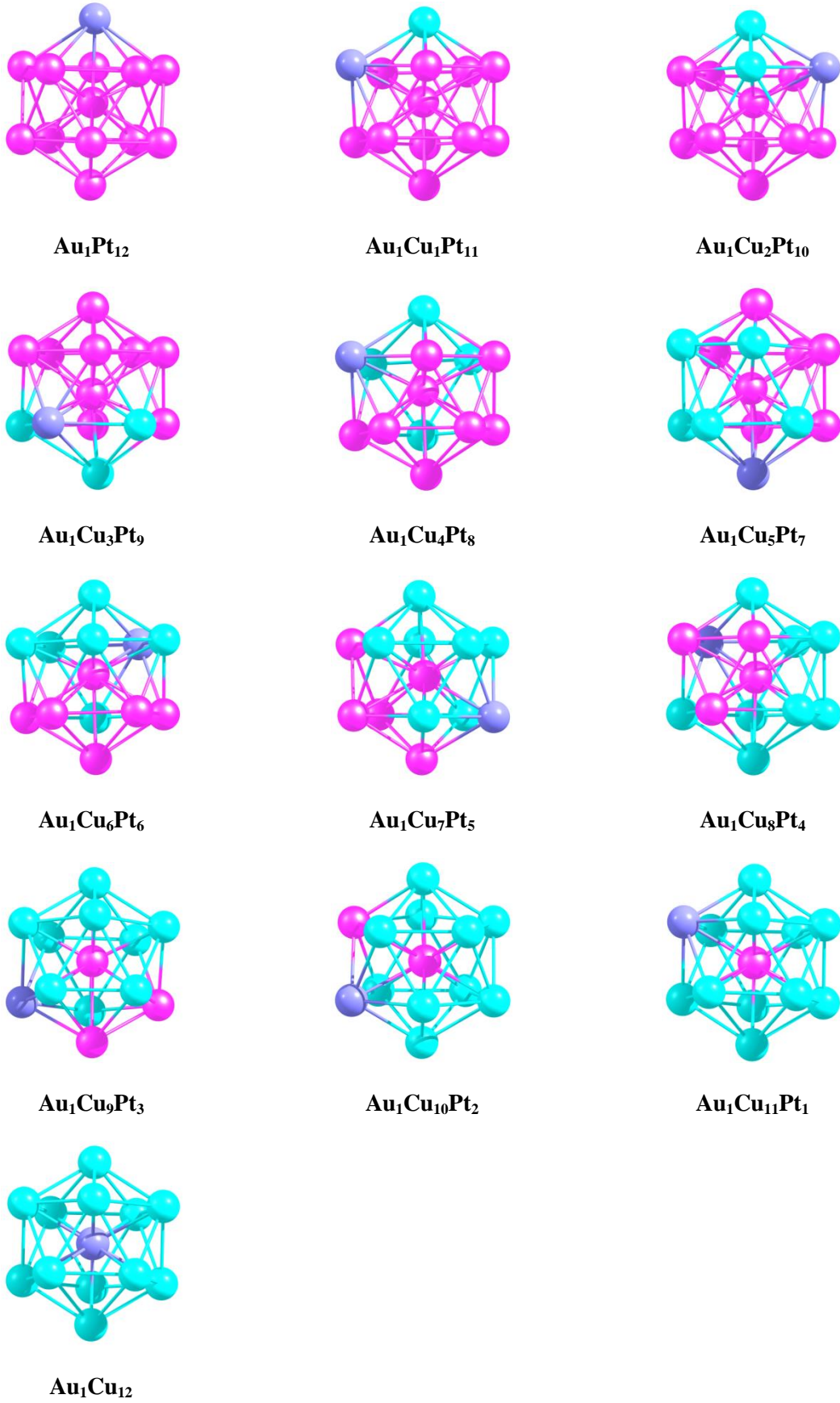
Şekil 4 ile verilen 13 atomlu $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ nanoalaşımına ait en kararlı yapılar incelendiğinde Pt_1Au_{12} ve Pt_1Cu_{12} ikili metal nanoalaşım yapı ile benzer olarak tüm üçlü metal nanoalaşımın merkez atomu Pt olmuştur. Cu atomları Au atomları ile birlikte yüzeyde bulunma eğilimi göstermiştir. $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ nanoalaşımında yüzeydeki Cu ve Au atomları ayrışmamıştır, karışma eğilimi göstermiştir.

İncelediğimiz nanoalaşımardaki atomların yerleşme eğilimlerini daha iyi analiz edebilmek için $Cu_1Au_nPt_{12-n}$, $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ ve $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ nanoalaşımının her biri için, atom yığını içerisindeki her bir tür atomun merkezden ortalama uzaklığını ifade eden R_A [31] parametresi değerleri elde edilmiştir.

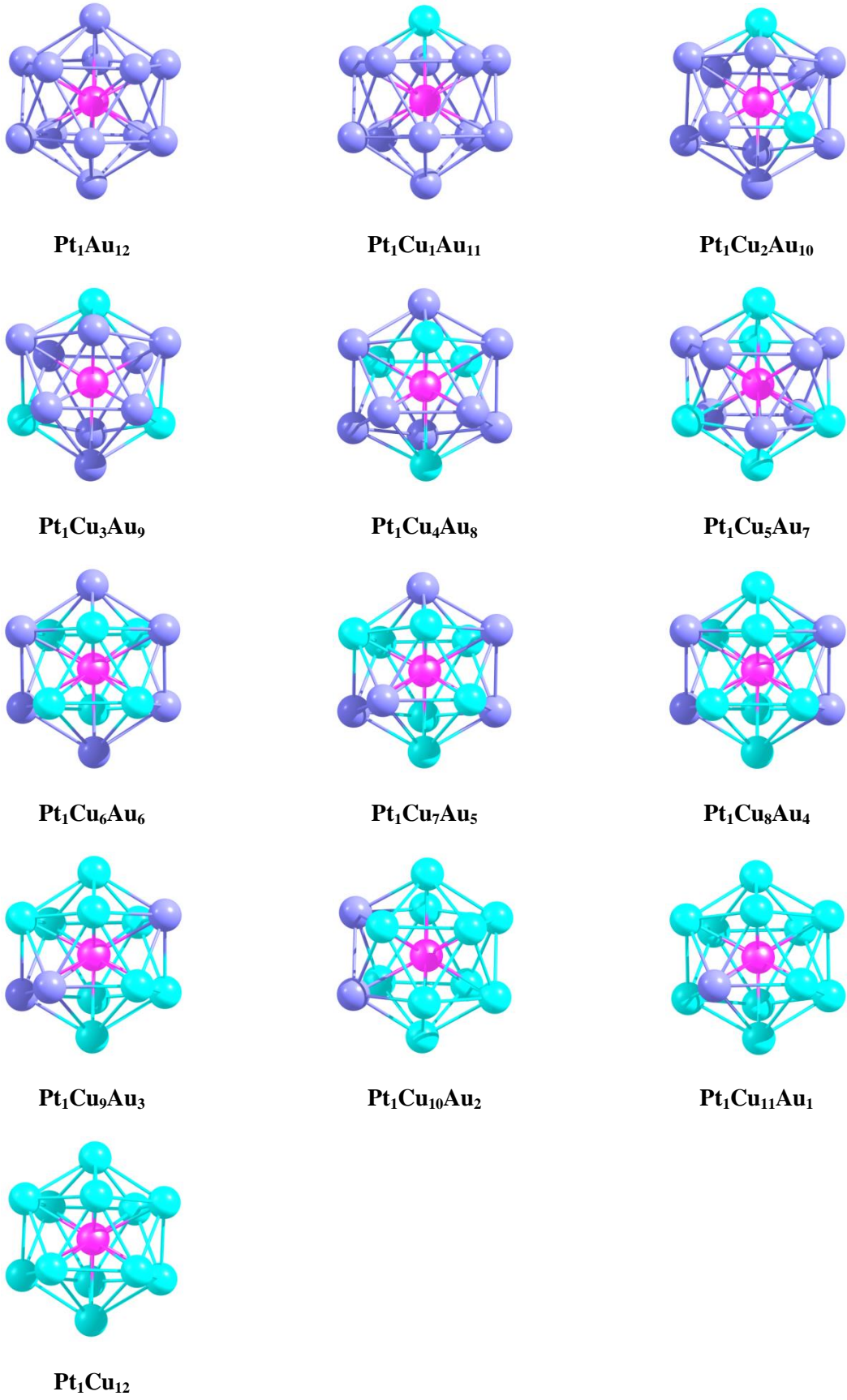
$$R_A = \frac{1}{n_A} \sum_{i=1}^{n_A} \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2} \quad (5)$$

Eşitlik 5'de verilen R_A parametresi ifadesindeki n_A , A-B-C üçlü metal nanoalaşımındaki A atom sayısını, x_i , y_i ve z_i değerleri A atomun koordinatlarını ifade eder. Büyük R değeri atomun yüzeyde, küçük R değeri ise atomun merkezde yerleştiğini gösterir.

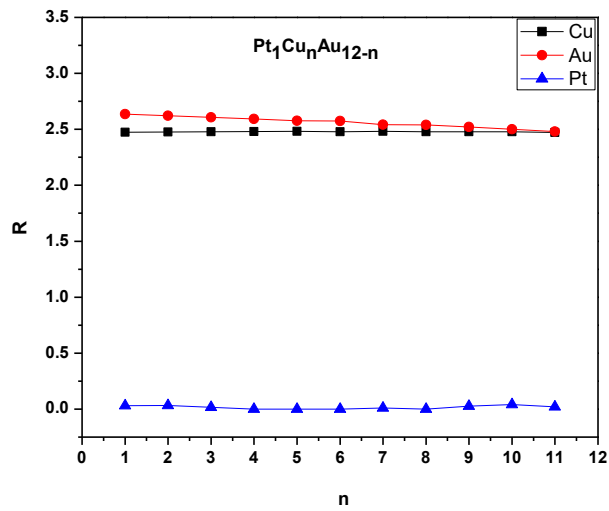
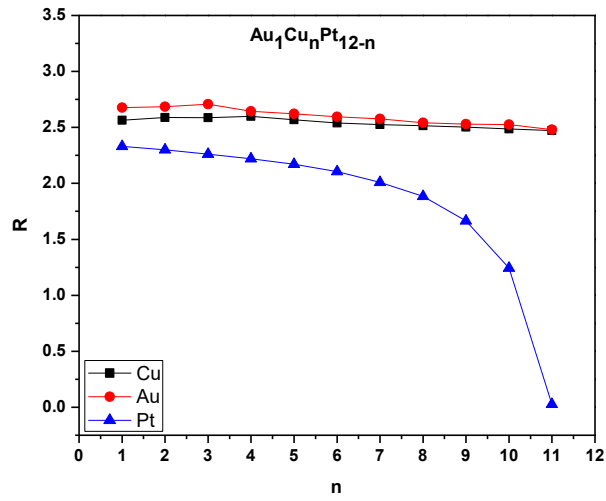
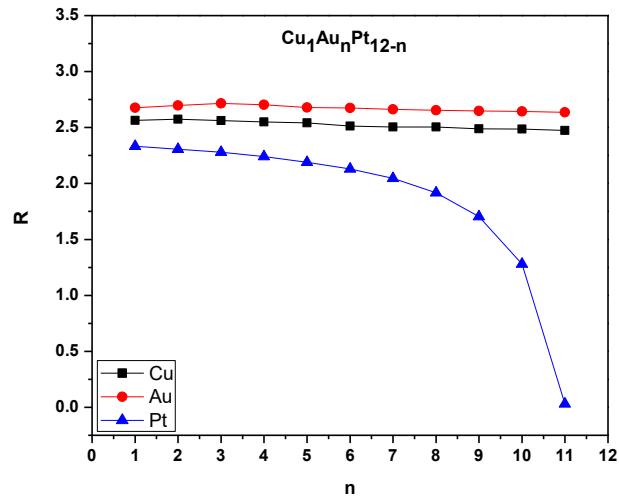
Üçlü metal nanoalaşımını oluşturan Cu, Au ve Pt atomlarının yerleşme eğilimleri, onların elementsel özellikleri olan yüzey enerjisi, bağlanma enerjisi (kohesif) ve atomik yarıçapları ile ifade edilebilir. Tablo 2 incelendiğinde en düşük yüzey enerjisi Au atomuna, en yüksek yüzey enerjisi ise Pt atomuna aittir. En düşük bağlanma enerjisi Cu atomuna, en yüksek bağlanma enerjisi Pt atomuna aittir. En küçük yarıçap Cu atomuna ve en büyük yarıçap ise Au atomuna aittir. Yüzey enerjisi düşük olan atom yüzeyde bulunma eğilimi gösterir. Bağlanma enerjisi ve yüzey enerjisi büyük olan ve yarıçap olarak küçük olan atomlar merkezde bulunma eğilimi gösterirler.



Şekil 3. N=13 olan Au₁Cu_nPt_{12-n} nanoalaşımının en kararlı yapıları.



Şekil 4. $N=13$ olan $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ nanoalaşımların en kararlı yapıları.



Şekil 5. $N=13$ olan $Cu_1Au_nPt_{12-n}$, $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ ve $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ nanoalaşımının R parametrelerinin değişimleri.

$Cu_1Au_nPt_{12-n}$, $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ ve $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ nanoalaşımalarının R parametrelerinin değişimleri Şekil 5 ile gösterilmiştir. $Cu_1Au_nPt_{12-n}$ nanoalaşımalarına ait R parametre değişimleri incelendiğinde R_{Au} parametre değerleri R_{Cu} ve R_{Pt} değerlerinden, R_{Cu} değeri ise R_{Pt} değerinden büyüktür. Parametrelerdeki bu değişim Au atomlarının yüzeyde, Pt atomlarının merkezde bulunma eğilimi gösterdiği anlamına gelir. R_{Cu} değerinin, R_{Pt} değerine göre R_{Au} değerine daha yakın olması ise Cu atomunun Au atomları ile birlikte yüzeyde bulunma eğilimi gösterdiğini ifade eder. R_{Pt} değeri azalan Pt atom sayısı ile birlikte azalma göstermiştir. $Cu_1Au_{11}Pt_1$ nanoalaşımındaki tek Pt atomu merkez atom olduğu için değeri sıfır olmuştur.

$Au_1Cu_nPt_{12-n}$ ve $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ nanoalaşımalarında Cu atom sayısı arttıkça yüzeydeki Cu atomlarının sayısının da artması ile birlikte R_{Au} ve R_{Cu} değerleri birbirine çok yakın olur. $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ nanoalaşımalarında Pt atom sayısı azaldıkça R_{Pt} değeri de azalırken, $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ nanoalaşımalarında 1 tane Pt atomunun merkezde bulunma eğiliminden dolayı R_{Pt} değeri sıfır değerinde sabit kalmıştır.

IV. SONUÇ

13 atomlu üç farklı kompozisyon sistemi olan $Cu_1Au_nPt_{12-n}$, $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ ve $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ üçlü metal nanoalaşımalarının yapısal özellikleri incelenmiştir. $Cu_1Au_nPt_{12-n}$ kompozisyonları içerisinde $Cu_1Au_7Pt_5$ kompozisyonu, $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ kompozisyonları içerisinde $Au_1Cu_8Pt_4$ ve $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ kompozisyonları içerisinde $Pt_1Cu_6Au_6$ kompozisyonu en kararlı yapı olarak elde edilmiştir. $Cu_1Au_nPt_{12-n}$, $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ ve $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ üçlü metal nanoalaşımalarının tüm kompozisyonları bir atomu merkezde diğer 12 atomu ise kabukta olacak şekilde ikosahedral yapıdadır. Üçlü metal nanoalaşımalarının hepsinde Cu ve Au atomuna göre daha yüksek yüzey ve bağlanma enerjisi olan Pt atomu merkezde, Cu ve Au atomları yüzeyde bulunma eğilimi göstermiştir. $Cu_1Au_nPt_{12-n}$ ve $Au_1Cu_nPt_{12-n}$ nanoalaşımaları için yüzeydeki atomlar ayrışma eğilimi gösterirken, $Pt_1Cu_nAu_{12-n}$ nanoalaşımaları için yüzeydeki atomlar karışma eğilimi göstermiştir.

V. KAYNAKLAR

- [1] G. Rossi, R. Ferrando, ‘Combining shape-changing with exchange moves in the optimization of nanoalloys,’ *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1107, pp. 66-73, 2017.
- [2] R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, ‘Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles,’ *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 3, pp. 846-910, 2008.
- [3] E. Roduner, ‘Size matters: why nanomaterials are different,’ *Chemical Society Reviews*, vol. 35 pp. 583-592, 2006.
- [4] L. V. Redel, Y. Y. Gafner and S. L. Gafner, ‘Role Of Magic Numbers In Structure Formation In Small Silver Nanoclusters,’ *Physics of the Solid State*, vol. 57, no.10, pp. 2117-2125, 2015.
- [5] G. Sharma, D. Kumar, A. Kumar, A. H. Al-Muhtaseb, D. Pathania, M. Naushad and G. T. Mola , ‘Revolution from monometallic to trimetallic nanoparticle composites, various synthesis

methods and their applications: A review,” *Material Science and Engineering C*, vol. 71, pp. 1216-1230, 2017.

[6] Z. Zhao, M. Li, D. Cheng and J. Zhu, “Understanding the structural properties and thermal stabilities of Au-Pd-Pt trimetallic clusters,” *Chemical Physics*, vol. 441, pp. 152-158, 2014.

[7] J. Tao, Q. Ji, G. Shao, Z. Li and T. Liu, “Stable structure optimization of Pt-X-Cu (X=Au, Ag, Pd and Rh) trimetallic nanoparticles,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 716, pp. 240-250, 2017.

[8] P. C. Jennings, S. Lysgaard, H. A. Hansen and T. Vegge, “Decoupling strain and ligand effects in ternary nanoparticles for improved ORR electrocatalysis,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 24737-24745, 2016.

[9] T. E. Fun, T. D. Liu, J. W. Zheng, G. F. Shao and Y. H. Wen, “Structural optimization of Pt-Pd-Au trimetallic nanoparticles by discrete particle swarm algorithms,” *J. Mater. Science*, vol. 50, pp. 3308-3319, 2015.

[10] X. Sun, D. Li, Y. Ding, W. Zhu, S. Guo, Z. L. Wang and S. Sun, “Core/shell Au/CuPt nanoparticles and their dual electrocatalysis for both reduction and oxidation reactions,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, pp. 5745-5749, 2014.

[11] X. Wang, L. Zhang, H. Gong, Y. Zhu, H. Zhao and Y. Fu, “Dealloyed PtAuCu electrocatalyst to improve the activity and stability towards both oxygen reductions and methanol oxidation reactions,” *Electrochimica Acta*, vol. 212, pp. 277-285, 2016.

[12] S. Khanal, N. Bhattarai, D. McMaster, D. Bahena, J. J. Velazquez-Salazar and M. Jose-Yacamán, “Highly monodisperse multiple twinned AuCu/Pt trimetallic nanoparticles with high index surfaces,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 16278-16283, 2014.

[13] G. Wu, Y. Sun, X. Wu, R. Chen and Y. Wang, “Large scale structural optimization of trimetallic Cu-Au-Pt clusters up to 147 atoms,” *Chemical Physics Letters*, vol. 686, pp. 103-110, 2017.

[14] R. Subbaraman and S. K. R. S. Sankaranarayanan, “On the correlation between phonon spectrum and surface segregation features in Ag-Cu-Ni ternary clusters,” *Surface Science*, vol. 605, pp. 1595-1605, 2011.

[15] G. Wu, Y. Sun, X. Wu, R. Chen and Y. Wang, “Large scale structural optimization of trimetallic Cu-Au-Pt clusters up to 147 atoms,” *Chemical Physics Letters*, vol. 686, pp. 103-110, 2017.

[16] M. Jose-Yacamán, J. A. Ascencio, H. B. Liu and J. Gardea-Torresdey, “Structure shape and stability of nanometric sized particles,” *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 19, pp. 1091-11003, 2001.

[17] A. K. Garip, “147 atomlu Co-Pd nanoalaşımların erime dinamiği,” *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, c. 6, s. 2, ss. 369-376, 2016.

[18] H. Arslan, “Structures and energetic of Palladium-Cobalt binary clusters,” *International Journal of Modern Physics C*, vol. 19, pp. 1243-1255, 2008.

[19] H. Arslan, “Global minima for Pd_N(N=5-80) clusters described by Sutton-Chen Potential,” *International Journal of Modern Physics C*, vol. 18, pp. 1351-1359, 2007.

[20] D. Bochicchio, F. Negro and R. Ferrando, “Competition between structural motifs in gold-platinum nanoalloys,” *Surface Science*, vol. 1021, pp. 177-182, 2013.

- [21] A. Varas, F. A. Granja, J. Rogan and M. Kiwi, "Structural, electronic and magnetic properties of $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z$ ($x+y+z=13$) clusters: A density functional theory study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 394, pp. 325-334, 2015.
- [22] R. P. Contreras, J. O. J. Sanchez, M. D. Felix, F. A. Granja, A. Fortunelli and A. P. Amarillas, "Empirical-potential global minima and DFT local minima of trimetallic $\text{Ag}_l\text{Au}_m\text{Pt}_n$ ($l+m+n=13, 19, 33, 38$)," *Computational Materials Science*, vol.141, pp. 30-40, 2018.
- [23] A. A. Dzhurakhalov, I. Atanosov and M. Hou, "Calculation of binary and ternary metallic immiscible clusters with icosahedral structures," *Physical Review B*, vol. 77, pp.115415, 2008.
- [24] R. P. Gupta, "Lattice relaxation at a metal surface," *Physical Review B*, vol.23, pp. 6265-6270, 1981.
- [25] F. Cleri and V. Rosato, "Tight-binding potentials for transition metals and alloys," *Physical Review B*, vol. 48, no. 1, pp. 22-33, 1993.
- [26] A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando, A. Fortunelli, B. C. Curley, L. D. Lloyd, G. M. Tarbuck and R. L. Johnston, "Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni and Au-Cu systems," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, pp. 194308, 2005.
- [27] D. J. Wales and J. P. K. Doye, "Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms," *J. Phys. Chem. A*, vol.101, pp. 5111-5116, 1997.
- [28] A. K. Garip, "A Molecular Dynamics Study: Structures and Thermal Stability of $\text{Pd}_m\text{Pt}_{(13-m)}$ Ag_{42} ternary nanoalloys," *International Journal of Modern Physics C*, vol. 29, no. 9, pp. 1850084, 2018.
- [29] G. H. Wu, Q. M. Liu and X. Wu, "Geometrical and energetic properties in 38-atom trimetallic Au-Pd-Pt," *Chemical Physics Letters*, vol. 620, pp. 92-97, 2015.
- [30] M. J. Lopez, P. A. Marcos and J. A. Alonso, "Structural and dynamics properties of Cu-Au bimetallic clusters," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, pp. 1056, 1996.
- [31] X. Wu, G. Wu, Y. Chen and Y. Qiao, "Structural optimization of Cu -Ag -Au trimetallic clusters by adaptive immune optimization algorithm," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, pp. 13316-13323, 2011.