

Araştırma Makalesi / Research Article

Sıvı Pd₂₅Ni₇₅ Nanoparçacıklarının Katılaşma Süreci Üzerine Soğutma Oranının Etkisinin Moleküler Dinamik Benzetişim Yöntemiyle İncelenmesi

Ünal DÖMEKELİ^{1*}, Murat ÇELTEK², Sedat ŞENGÜL¹

¹Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Edirne, Türkiye

²Trakya Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Edirne, Türkiye

(ORCID:0000-0003-1469-2602) (ORCID:0000-0001-7737-0411) (ORCID:0000-0003-2690-9354)

Öz

Sıvı Pd₂₅Ni₇₅ nanoparçacığının katılaşma sıcaklığı ve atomik yapısının soğutma oranına bağlı değişimi moleküler dinamik benzetişimi kullanılarak incelendi. Soğutma oranının, sistemin atomik yapısı ve katılaşma noktası üzerindeki etkilerini araştırabilmek için 0.05 K/ps ile 50.0 K/ps aralığında değişen soğutma oranları ile çalışıldı. Katılaşma sıcaklığı toplam enerjide gözlenen ani değişime karşılık gelen sıcaklıktan ve sistemin atomik yapısı ise çiftler dağılım fonksiyonu, Honeycutt-Andersen çiftler analizi ve atomik konfigürasyondan belirlendi. Pd₂₅Ni₇₅ nanoparçacığı için elde edilen sonuçlar katılaşmanın soğutma oranına bağlı yapısal dönüşüm diyagramı üzerinde özetlendi. Bulgularımız, sistemin atomik yapısının ve katılaşma sıcaklığının soğutma oranı ile direkt ilişkili olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Pd-Ni nanoparçacık, MD benzetişim, soğutma oranı.

Investigation of the effect of cooling rate on the solidification process of liquid Pd₂₅Ni₇₅ nanoparticles by molecular dynamics simulation

Abstract

The change in solidification temperature and atomic structure of the liquid Pd₂₅Ni₇₅ nanoparticle depending on the cooling rate was investigated using molecular dynamics simulations. To investigate the effects of cooling rate on the atomic structure and solidification point of the system, cooling rates ranging from 0.05 K/ps to 50.0 K/ps were studied. The solidification temperature was estimated from the temperature corresponding to the sudden change in total energy, and the atomic structure was determined from the pair distribution functions, Honeycutt-Andersen pair analysis and atomic configurations. The results obtained for the Pd₂₅Ni₇₅ nanoparticle were summarized by using a structural transformation diagram based on the cooling rate of solidification. Our findings show that the atomic structure and solidification temperature of the system are directly related to the cooling rate.

Keywords: Pd-Ni nanoparticle, MD simulation, cooling rate.

1. Giriş

Son yıllarda, metal nanoparçacıklar (NP), şekil [1], boyut [2] ve kompozisyon [3] bakımından onların iri hacimli materyallerine kıyasla farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalarından dolayı, nanobilim ve nanoteknolojide [4] önemli bir ilgi görmektedir. Örneğin, metal NP' de faz geçişi iri hacimli materyallerinkinden farklılıklar göstermektedir. Metal NP' lerin erime noktaları yüksek yüzey alanı - hacim oranı nedeniyle iri hacimli materyallerinkinden daha düşüktür [5–7]. Ayrıca metal NP' de iri hacimli materyallerinden farklı olarak yüzey etkilerinden dolayı ön erime (premelting) olayı gerçekleşmektedir [8–10]. Uzun yıllardan beri deneysel çalışmalara ek olarak [11–14], moleküler dinamik (MD) ve Monte Carlo (MC) gibi nümerik benzetişim yöntemleri NP' lerin konfigürasyonunu ve termodinamik özelliklerini yorumlamaya önemli derecede katkıda bulunmuştur. Bu atomik

*Sorumlu yazar: unaldomekeli@trakya.edu.tr

Geliş Tarihi: 10.07.2019, Kabul Tarihi: 12.11.2019

benzetişim yöntemleri, belirli bir sihirli sayıya [15,16] sahip küçük parçacıklar için kararlı yapısını, erime noktasının düşürülmesini [17–20], alt tabakaların (substrates) NP' lerin faz kararlılığı üzerindeki etkisini [21–24], NP' lerin katı fazdan sıvı faza veya sıvı fazdan katı faza geçiş bölgelerini ve bu NP' lerin yapısal özellikleri gibi nanoparçacıklara özgü ilginç eşsiz özelliklerini araştırmada önemli bir araç olmuştur [8, 25–28].

Çeşitli nümerik teknikler arasında, MD benzetişiminin faz geçişi sırasında atomik hareketi doğrudan izlemede güçlü bir araç olması nedeniyle, çeşitli materyallerde faz geçişlerinin atomik davranışını araştırmak için yaygın olarak kullanılmıştır [29–34]. Örneğin, Bai ve Li [32] Lennard Jones potansiyelini kullanarak aşırı soğutulmuş bir sıvıya gömülü küresel kristal çekirdeklerin büyüüp büyümediğini ya da dağılıp dağılmadığını incelemiş ve klasik çekirdeklenme teorisi temelinde kritik çekirdek büyüklüğü ile kritik aşırı soğuma sıcaklığının tersi arasındaki ilişki kurarak katı-sıvı ara yüzey enerjisini çıkarmışlardır. Shibuta ve arkadaşları [33, 34] sıvı demir içine gömülmüş demir NP' lerin büyümesi ve erimesiyle elde edilen Gibbs-Thomson katsayısından demirin katı-sıvı ara yüzey enerjisini tahmin ettiler. MD çalışmalarında, sıvı fazdan katı faza geçişler ile ilgili önemli konulardan biriside MD benzetişimi ve deneysel çalışmalar arasındaki zaman ölçeğindeki farkın nasıl ele alınacağıdır. Yani, MD benzetişimi, nano saniye derecesine kadar atomik hareketi yakalayabilir, oysa ilk çekirdeğin aşırı soğutulmuş bir sıvıda gözlenmesi için saniyeler gerekir. Bu nedenle, MD benzetişimi ile deneysel çalışma arasındaki zaman ölçeği farkını telafi etmek için ya bir tür varsayımın kullanılması gerekir ya da faz geçiş sürecinin sadece belli bir kısmına odaklanılmalıdır [28]. Örneğin, çekirdeklenmenin kendiliğinden meydana geldiği aşırı soğutulmuş bir sıvı elde etmek için sıklıkla yüksek bir soğutma hızı kullanılır [18, 21, 28]. Bu nedenle, soğutma oranının faz geçişi üzerindeki etkisi sadece MD benzetişiminin uygulama aralığını netleştirmek için değil, aynı zamanda literatürde belirtildiği gibi soğutma oranının katılma davranışı üzerindeki etkisini araştırmak için de sistematik olarak incelenmelidir [28]. Şimdiye kadar yapılan MD benzetişim çalışmalarında daha çok tek bileşenli sıvı metalik NP' lerin soğutma oranına bağlı katılma süreçleri incelenirken, çok bileşenli metalik NP' ler üzerine yapılan çalışma sayısı yok denecek kadar azdır. Bu nedenle, iki bileşenli Pd₂₅Ni₇₅ NP' lerin katılma süreci üzerine soğutma oranının etkisini araştırmaya yönelik MD benzetişimi tabanlı çalışmamız daha da önem kazanmaktadır. İki bileşenli metal Pd-Ni NP' leri yüzeyinde katalitik reaksiyonları kolaylaştıran ucuz bir metal çekirdek ve pahalı bir metal kabuktan oluşan çekirdek - kabuk nano yapılarının sentezi için uygun malzemelerdir [35]. Özellikle, Pd-Ni NP' leri, saf Pd' nin [36] düşük maliyeti ve daha yüksek yüzey enerjili metaller elde etme kabiliyetlerinden dolayı heterojen katalizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sebeplerden dolayı Pd-Ni NP' leri bu çalışmada tercih edilmiştir.

Bu çalışmada, soğutma oranının Pd₂₅Ni₇₅ NP' lerin atomik yapısal özelliklerini ve katılma sıcaklığını nasıl değiştirdiğini MD benzetişim yöntemiyle araştırdık. NP' lerin atomik yapısı çiftler dağılım fonksiyonu (PDF), Honeycutt-Andersen (HA) çiftler analizi ve atomik konfigürasyonun doğrudan gözlenmesi ile analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, katılma sıcaklığının soğutma oranına bağlı yapısal dönüşüm diyagramda özetlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Bu bölümde, MD benzetişim yönteminde atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için kullanılan çok cisimli Gömülü Atom Metodu (EAM) tipi Sutton-Chen potansiyel enerji fonksiyonları ve MD hesaplamalarında kullanılan teknik bilgiler hakkında ayrıntılı bilgiler sunulmaktadır.

2.1. Sutton – Chen Potansiyeli

MD benzetişimi, malzemelerdeki yerel atomik düzenin zamana bağlılığını araştırmak için güçlü bir araçtır ve nano-sistemlerin fiziksel özelliklerini tahmin etmek için yaygın olarak kullanılır. Klasik MD benzetişim yöntemlerinin başarısı, sistemdeki atomlar arasındaki etkileşimi tanımlayan çiftler potansiyellerine büyük ölçüde bağlıdır. Saf metallerin ve alaşımların katı ve sıvı hal özelliklerini ifade etmek için popüler bir seçim olan Sutton-Chen (SC) potansiyeline dayanarak, N atomlu sonlu bir sistemin toplam potansiyel enerjisi [17,37,38] aşağıda verildiği gibi yazılır.

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

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}}\right)^{n_{ij}} \quad (2)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \varphi(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a_{ij}}{r_{ij}}\right)^{m_{ij}} \quad (3)$$

Burada $V(r_{ij})$ çiftler etkileşme potansiyeli ve ρ_i , atomik yük yoğunluklarının süper pozisyonu ile oluşturulan i . atomun bulunduğu bölgenin toplam elektronik yük yoğunluğudur. r_{ij} i ve j atomları arasındaki mesafe, a_{ij} uzunluk boyutunda bir parametre, c_i çekici terimin itici terime ölçeklenmesi ile elde edilen boyutsuz bir parametre, ε_{ij} enerji boyutuna sahip bir parametre ve n_{ij} ve m_{ij} ise ($n_{ij} > m_{ij}$) elastik kararlılık sağlayan pozitif tamsayı parametreleridir. Farklı atom çiftlerinin etkileşme potansiyel parametreleri oluşturmak için, aşağıdaki kombinasyon kuralları kullanılmıştır [38,39]:

$$a_{ij} = \frac{a_i + a_j}{2}, \quad n_{ij} = \frac{n_i + n_j}{2}, \quad m_{ij} = \frac{m_i + m_j}{2}, \quad \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}. \quad (4)$$

Sistemin toplam enerjisinin yüksek sıcaklıklardaki davranışını anlamak, benzetişimde kullanılan atomlar arası çiftler potansiyellerinin test edilmesini gerektirir. SC potansiyeli ile aynı forma sahip olan kuantum Sutton – Chen (QSC) potansiyeli, sistemin sıcaklığa bağlı özelliklerinin daha iyi tahminini mümkün kılmak için SC potansiyelinin geliştirilmiş bir versiyonudur. Çağın ve arkadaşları bu formu kullanarak örgü parametresi, kohesif enerji, hacim modülü, boşluk oluşturma enerjisi, yüzey enerjisi, birinci dereceden faz geçişleri ve elastik sabitler gibi fiziksel özelliklerin deneysel sonuçlarına fit ederek fcc geçiş metallerine başarılı bir şekilde parametrize ettiler [40]. MD benzetişim hesaplamalarımızda Pd ve Ni için atomlar arası etkileşmeleri tanımlamada kullandığımız, Çağın ve arkadaşları [40] tarafından elde edilen QSC potansiyel parametreleri Tablo 1’ de listelenmektedir.

Tablo 1. Pd ve Ni için QSC potansiyel parametreleri.

Metal	ε (eV)	c	a (Å)	n	m
Pd	3.2864×10^{-3}	148.205	3.8813	12	6
Ni	7.3767×10^{-3}	84.745	3.5157	10	5

2.2. MD Benzetişim Prosedürü

Bu çalışmada, Pd₂₅Ni₇₅ NP’ lerin katılma süreçlerinin araştırılmasında ve atomik yapısal özelliklerinin hesaplanmasında MD benzetişim yöntemi için paralel kod LDPOLY [41] MD benzetişim paketi kullanıldı. NP’ ler için mevcut MD benzetişimleri, izotermal-izokorik (NVT) kanonik topluluğu kullanılarak gerçekleştirildi. NP, yüzey etkilerini hesaba katan vakum ile çevrelendi, yani herhangi bir periyodik sınır koşulu uygulanmadı. Klasik hareket denklemini 1.0 fs’ lik bir zaman adımı ile çözebilmek için Leapfrog Verlet algoritması ve sıcaklığı kontrol etmek için ise Nosé-Hoover termostatı kullanıldı [42,43].

Tablo 2. Soğutma oranları ve buna karşılık gelen MD adım sayıları.

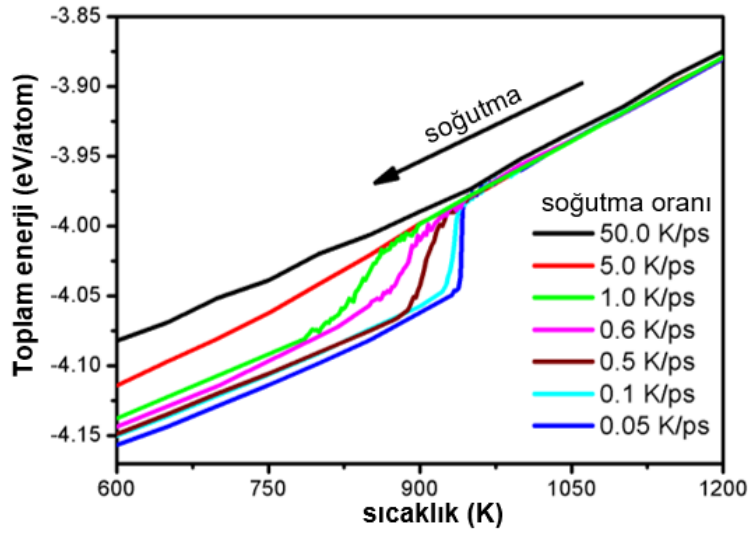
Soğutma oranı (K/ps)	Soğutma oranı (K/s)	MD adım sayısı
0.05	5.0×10^{10}	3.50×10^7
0.1	1.0×10^{11}	1.75×10^7
0.5	5.0×10^{11}	3.50×10^6
0.6	6.0×10^{11}	2.92×10^6
1.0	1.0×10^{12}	1.75×10^6
5.0	5.0×10^{12}	3.50×10^5
50.0	5.0×10^{13}	3.50×10^4

Bu çalışmada kullanılan yaklaşık $D = 4.0$ nm çapa ve $N = 2718$ atom sayısına sahip sıvı Pd₂₅Ni₇₅ NP aşağıda verilen işlem sırası uygulanarak elde edilmiştir. İlk olarak NP yüzey merkezli kübik (fcc) kristal örgüye sahip büyük bir bloktan küresel geometride kesilerek elde edildi. Daha sonra elde edilen kristal düzendeki NP 50 K’ den başlayarak iri hacimli Pd₂₅Ni₇₅ ‘in MD simülasyonu ile belirlenen erime sıcaklığından ($T_{mb} = 1700$ K [8]) daha yüksek olan 1800 K’ ne 0.5 K/ps ısıtma oranıyla ısıtıldı. Son

olarak, NP sıvı halin rastgele dağıtılmış konfigürasyonunun elde edilmesi için 1800 K'de 100 ps boyunca dengeye getirildi. Soğutma oranının sıvı Pd₂₅Ni₇₅ NP katılma davranışı üzerindeki etkilerini gözlemleyebilmek için sistem 1800 K den 50 K' ne Tablo 2' de verilmekte olan 0.05 K/ps ile 50.0 K/ps aralığında değişen soğutma oranlarıyla soğutuldu.

3. Bulgular ve Tartışma

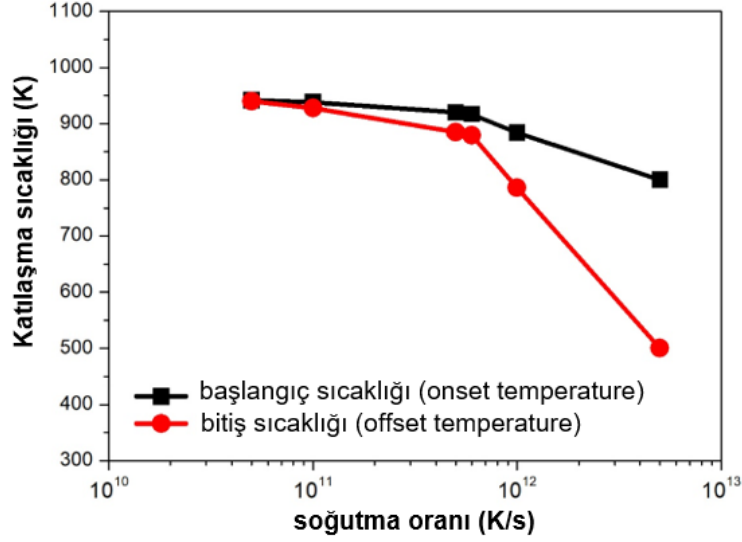
Bu bölümde ilk olarak, MD benzetim yöntemi kullanılarak sıvı metal Pd₂₅Ni₇₅ NP'ler için elde edilen katılma noktası sonuçları sunulmaktadır. Toplam enerjinin sıcaklık ile olan değişim eğrisinin karakteristik davranışı iri hacimli materyallerin ve nanoyapıların faz geçişleri hakkında bilgi edinebilmek için yaygın bir şekilde kullanılır. Katılma noktası, soğutma süreci boyunca enerji eğrisinde meydana gelen ani azalmaya karşılık gelen sıcaklık olarak tanımlanır. Soğutma süreci boyunca farklı soğutma oranları için Pd₂₅Ni₇₅ NP'nin atom başına toplam enerjideki sıcaklığa bağlı değişimi Şekil 1' de gösterilmektedir.



Şekil 1. Farklı soğutma oranları için Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin toplam enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Genel olarak, toplam enerjinin doğrusal olarak azaldığı gözlenmiştir. Sıcaklık azaldıkça, belli bir sıcaklık değerinde toplam enerjide ani bir şekilde düşme meydana gelmekte ve daha sonra tekrar doğrusal olarak azalmaktadır. Toplam enerjide gözlenen bu ani değişimin birinci dereceden faz geçişi olarak tanımlanan sıvı ve katı fazlar arasındaki faz geçiş sıcaklığında olduğu iyi bir şekilde bilinir. Bu, atomik düzendeki farklılıktan kaynaklanır: sıvı fazda düzensiz ve katı fazda kristal. 0.05 K/ps ve 0.1 K/ps soğutma oranları için faz geçişi sırasındaki sıcaklık aralığı çok küçüktür: faz geçişinin başlangıç (onset) ve bitiş (offset) sıcaklıkları hemen hemen aynı sıcaklığa karşılık gelmektedir. Bu sistemin tek düze bir kristal yapıya geçtiğinin bir işaretidir. Oysa soğutma oranı 0.5 K/ps' lik orana yükseltildiğinde faz geçişinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında dikkate değer bir fark oluşmaktadır. Bu fark sistemin çoklu kristal (poly-crystal) yapıya geçtiğinin bir göstergesidir. Başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasındaki fark artan soğutma oranı ile birlikte daha da artmakta, ancak faz geçişinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları tanımlanamamaktadır. Fakat 50.0 K/ps' lik soğutma oranında, toplam enerji sürekli olarak azalmakta ve faz geçişinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları artık tanımlanamamaktadır. Bu davranış NP'nin camsı faza geçiş yaptığının işaretidir. Ayrıca, toplam enerji artan soğutma oranı ile birlikte artış göstermektedir. Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin katılması için başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının soğutma oranına bağlı değişimi Şekil 2' de verilmektedir. Başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, toplam enerjideki lineer düşüşün ortadan kalktığı ve tekrar ortaya çıktığı sıcaklık olarak tanımlandı. Hem başlangıç hem de bitiş sıcaklıkları artan soğutma oranı ile azalmaktadır ve 0.6 K/ps (6.0×10^{11} K/s) soğutma oranından sonra ise dramatik bir şekilde düşmektedir. Bu sıcaklıklar, NP' de camsı yapıların oluşumuna imkân sağlayan hızlı soğutmadan dolayı toplam enerji sürekli azalmış olduğu için 50.0 K/ps (5.0×10^{13} K/s) soğutma oranında tanımlanamamıştır. Ayrıca, 0.5 K/ps (5.0×10^{11} K/s) ile 5.0 K/ps (5.0×10^{12} K/s) arasındaki soğutma oranlarında başlangıç ve bitiş sıcaklıkları arasında oluşan fark artan soğutma oranı ile artmıştır, oysa

0.05 K/ps (5.0×10^{10} K/s) ve 0.1 K/ps (1.0×10^{11} K/s) soğutma oranlarında başlangıç ve bitiş sıcaklıkları birbirine oldukça yakındır.

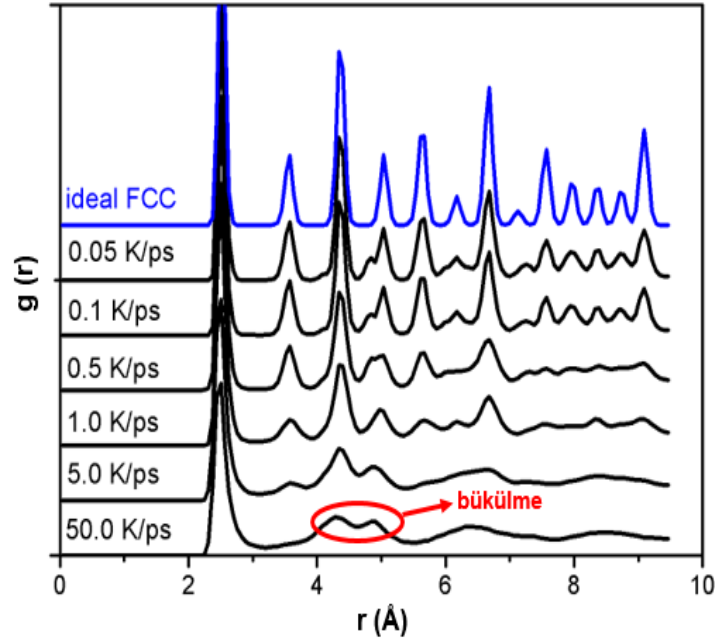


Şekil 2. Soğutma oranının fonksiyonu olarak Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin katılaşmasının başlangıç ve bitiş sıcaklıkları.

Bu bölümde ikinci olarak, sıvı Pd₂₅Ni₇₅ NP için soğutma oranının atomik yapı üzerindeki etkisi PDF, HA çiftler analizi ve atomik konfigürasyonun doğrudan gözlemlenmesiyle incelendi. Bir sistemin atomik yapısının katı, sıvı veya camsı (amorfl) yapıda olup olmadığını belirlemedeki en basit yollardan birisi PDF' yi hesaplamaktır. r ile $r + \Delta r$ arasındaki mesafede bir atomun bulunma olasılığı olan PDF aşağıda verilen formdaki gibi tanımlanır:

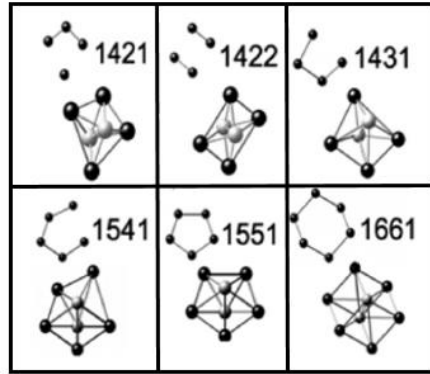
$$g(r) = \frac{\Omega}{N^2} \langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \rangle. \quad (5)$$

Burada N sistemdeki atom sayısı ve Ω birim hücrenin hacmidir. Çeşitli soğutma oranlarında soğutma işleminden sonra Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin $T = 50$ K' deki PDF' leri ve aynı sıcaklıkta ısıtma sürecinden elde edilen ideal fcc yapıyı gösteren PDF karşılaştırmalı olarak Şekil 3' de gösterilmektedir. 0.5 K/ps ile benzer sonuçlar verdiği için tekrardan kaçınmak amacıyla 0.6 K/ps ile elde edilen sonuçlar şekle eklenmemiştir. Şekil 3' den görüldüğü üzere, 0.05 K/ps ve 0.1 K/ps soğutma oranları için NP' nin PDF' lerinin sergilediği karakteristik davranış ideal fcc kristal yapının sergilediği karakteristik davranışla bire bir uyum içerisindedir. Bu soğutma oranları için NP' nin fcc kristal yapıda olduğu söylenebilir. 0.5 K/ps soğutma oranından başlayarak artan soğutma oranıyla, PDF' lerin keskin pikleri azalmaya ve piklerin genişlikleri artmaya başlamaktadır. PDF' lerin piklerindeki bu değişim 5.0 K/ps soğutma oranına kadar artan bir hızla devam etmektedir. 0.5 K/ps ile 5.0 K/ps aralığındaki soğutma oranları için PDF' nin piklerinde gözlenen bu davranış sistemin fcc kristal yapı ile birlikte camsı yapıyı da bir arada barındıran çoklu kristal yapıda olduğunu gösteren önemli bir işarettir. Son olarak, 50.0 K/ps soğutma oranı için PDF' nin davranışı sıvı fazın karakteristik davranışından farklı olarak ikinci pikte gözlenen bükülmeden dolayı sistemin camsı yapıda olduğunu açıkça gösterir.



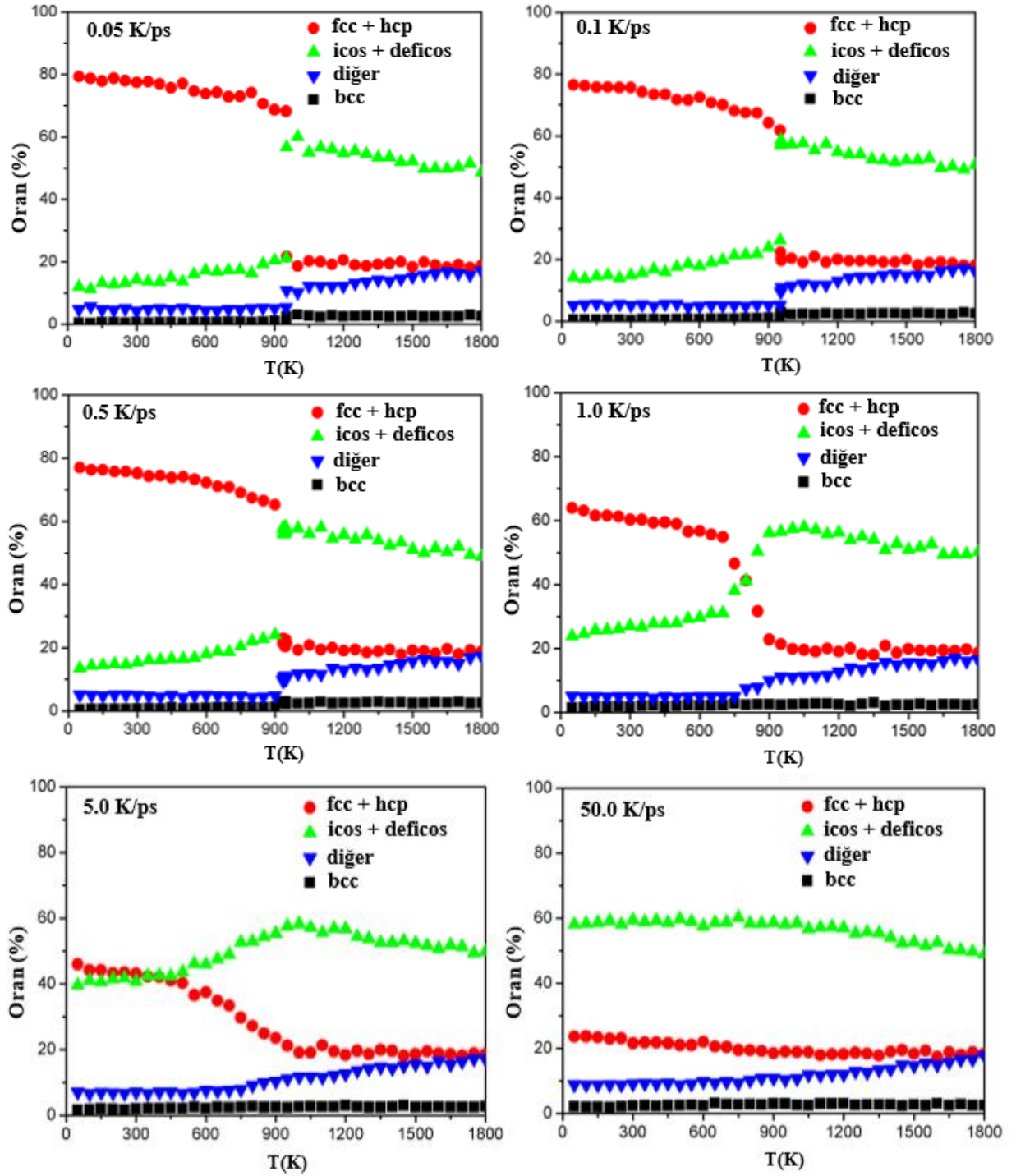
Şekil 3. Çeşitli soğutma oranlarında soğutulduktan sonra Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin T = 50 K' deki PDF' leri.

Bir sistemin yerel mikro yapısını tam anlamıyla anlamının en iyi yollarından birisi HA çiftler analizidir [44]. HA çift analizi sistemdeki farklı yerel yapıların sayısını filtrelemek için etkili bir tekniktir. HA endeksleri, her biri yerel yapıyı tanımlamak için farklı bir fonksiyona sahip dört tamsayı (i, j, k ve l) dizisinden oluşur. İlk tamsayı i , verilen iki atomun bağı tanımlamaktır. Kök çiftleri bağlanmışsa, ilk i tamsayı 1 olur, aksi takdirde 2 olur. İkinci tamsayı j , kök çiftleri için ortak olan yakın komşu atomların sayısıdır, üçüncü tamsayı k , bu ortak komşular arasındaki yakın komşu bağların sayısını verir ve dördüncü tamsayı l , i, j ve k aynı olduğu zaman, yerel yapılar arasındaki farkı ayırt etmek için kullanılan bir parametredir. Şekil 4, bazı HA bağ çiftlerinin ve bunlara karşılık gelen potansiyel yapıli kümelerin şematik diyagramlarını gösterir.



Şekil 4. Bazı bağlı HA çiftlerinin şematik diyagramı [45]

Bağlanan çiftlerin, sıvı metallerdeki kısa menzil düzeni yansıttığını belirtmek gerekir. Sıvıdaki 1551, 1541 ve 1431 çiftlerinin sayısı, ikosahedral derecesinin doğrudan bir ölçümüdür. Burada 1551 bağlı çiftleri ideal ikosahedra (icos), 1541 ve 1431 bağlı çiftleri ise zorlanmış ikosahedrayı (deficos) temsil eder. 1421 bağlı çiftleri fcc kristal yapıyı ve 1421+1422 bağlı çiftleri hcp kristal yapıyı temsil eden karakteristik bağ çiftleri iken 1661+1441 bağlı çiftleri bcc kristal yapıyı temsil etmektedir. Bu çiftlerin dışında kalan bağ çiftlerinin toplamı diğer bağ tipleri olarak adlandırılmıştır. Bu çalışmada %2'den daha düşük orana sahip olan HA bağlı çiftleri gösterilmedi. (HA çift analizi üzerine daha ayrıntılı bilgi için [46–49] referanslardan faydalanabilirsiniz). Şekil 5, Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin 1800 K' den 50 K' ne 0.05 K/ps ile 50.0 K/ps arasında değişen soğutma oranları kullanılarak soğutulma işlemi boyunca sıcaklığın bir fonksiyonu olarak HA bağ tiplerinin yüzdelelerini göstermektedir.

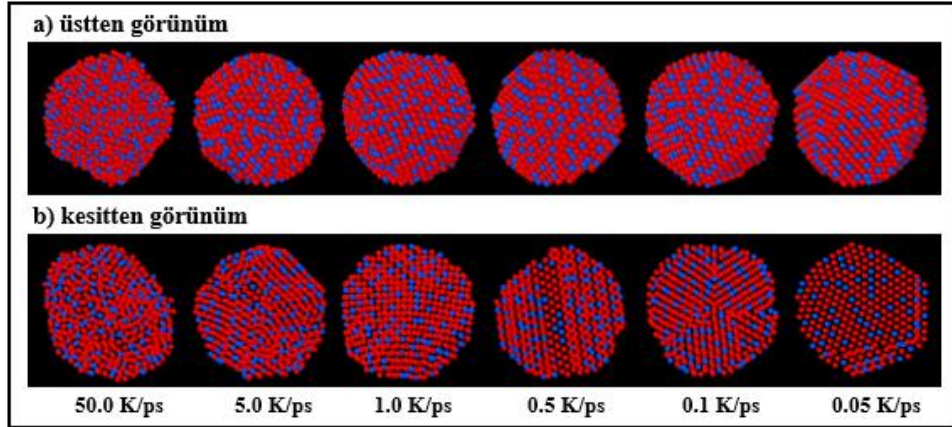


Şekil 5. Çeşitli soğutma oranlarında Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin HA indeksindeki fcc+hcp tipler, icos+deficos tipler, bcc tipler ve diğەر tiplerin sıcaklığa bağlı değışimi.

0.05 K/ps ile 5.0 K/ps aralığında değışen soğutma oranlarının hepsinde T = 50 K' de fcc+hcp tiplerin yüzdelik oranı diğەر bütün tiplerden daha büyüktür. Fakat soğutma oranı 50.0 K/ps olduğunda ise icos + deficos tiplerin yüzdelik oranı diğەر bütün tiplere göre daha fazladır. Camı yapıyı temsil eden icos + deficos tiplerinin 50.0 K/ps soğutma oranında sistemde baskın bir oranda olması NP' nin camı yapıya dönüştüğünün açık bir göstergesidir. 0.05 K/ps ve 0.1 K/ps soğutma oranlarında fcc + hcp tiplerin oranının %80 civarında olması ve diğەر bütün tiplerin düşük oranlarda olması NP' nin fcc kristal yapıya dönüştüğünü gösterir. 0.5 K/ps' den başlayarak artan soğutma oranlarıyla birlikte sistemde fcc +

hcp tiplerin oranı azalırken icos + deficos tiplerinin oranı artmaktadır. 5.0 K/ps soğutma oranı için bu iki tipin oranları neredeyse aynıdır. Bu durum 0.5 K/ps ile 5.0 K/ps aralığında NP' nin fcc yapıyı barındırmasına rağmen diğer yapıları da içeren çoklu kristal yapıda olduğunu söyler. HA çiftleri için yapılan bu analizler PDF analizlerinden elde edilen sonuçları desteklemektedir. Ayrıca, HA çiftler analizi tüm soğutma oranları için bcc tipleri ve diğer tiplerin sistemde çok düşük oranda olduğunu göstermektedir.

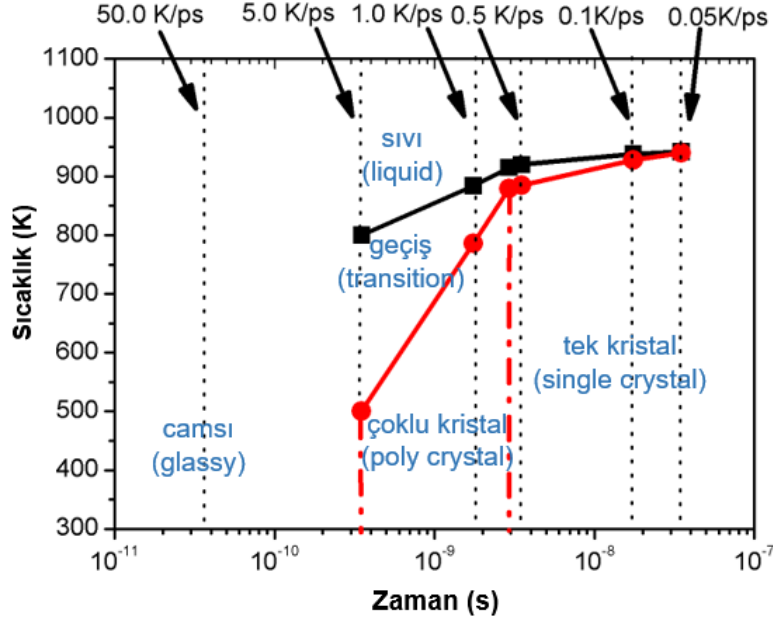
Sistemin atomik düzeni hakkında bilgi toplamanın bir diğer yöntemi de MD benzetişimi sırasında sistemden alınan anlık görüntülerin analiz edilmesidir. Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin çeşitli soğutma oranlarında soğutulduktan sonra T=50 K' deki son yapısının hem üstten hem de kesitten alınan anlık görüntüleri Şekil 6' de sergilenmektedir.



Şekil 6. Çeşitli soğutma oranlarında soğutulduktan sonra Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin T = 50 K' deki üstten ve kesitten anlık görüntüleri.

NP 0.05 K/ps' den başlayarak 5.0 K/ps' e kadar kristal bir düzen sergilemektedir. Sistem 0.05 K/ps soğutma oranında ideal bir kristal düzeni gösterirken artan soğutma oranı ile birlikte ideal düzenden saptığı açıktır. Soğutma oranı 50.0 K/ps olduğunda ise NP' nin kristal düzenden çok uzak olduğu ve daha çok camsı düzeni temsil eden bir atomik konfigürasyon sergilediği açıkça görülmektedir.

Yukarıda tartışılan analizlerden görüldüğü üzere, NP' de soğutma oranı ile atomik yapı arasında açık bir ilişki vardır. Yani, soğutma oranı 0.05 K/ps den 50.0 K/ps değerine artırılırken sırasıyla tek kristalli, çok kristalli ve en son camsı yapılara sahip NP' ler elde edilir. Ayrıca, NP' nin katılma noktası soğutma oranına doğrudan bağlıdır. Bu ilişkiler katılma noktasının soğutma oranına bağlı yapısal dönüşümünü gösteren bir diyagramda özetlenebilir. Soğutma oranına bağlı yapısal dönüşüm diyagramı, bir malzemenin farklı oranlarda soğutulduğunda meydana gelen faz değişikliklerini anlamamızı sağlar. Şekil 7' de, Pd₂₅Ni₇₅ NP için yukarıda bahsedilen ilişkilerden türetilen "soğutma oranına bağlı yapısal dönüşüm diyagramı" verilmektedir. Siyah noktalı çizgiler, çeşitli soğutma oranları için zamanın fonksiyonu olarak sıcaklığı temsil eder. Şekil 2' deki katılmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıkları sırasıyla içi dolu siyah kare ve kırmızı daire olarak diyagramda çizilmiştir. Düz siyah ve kırmızı çizgiler sırasıyla katılmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıklarına fit edilerek elde edildi. Bu fit çizgileri sıvı faz ve kristal faz arasındaki sınırları ve ara geçiş durumunu ayırır. Fit edilmiş çizgilerin eğimi tek kristalli ve çok kristalli yapılara karşılık gelen bölgeler içinde katı fazı ikiye bölen noktada bükülerek dramatik bir şekilde artmaktadır. Şekil 6' da NP' lerin gösterilen son yapılarına karşılık gelen tek kristalli, çok kristalli ve camsı yapıları arasındaki sınırları ayıran çizgiler kırmızı noktalı kesik çizgi ile çizildi. Sıvı ve camsı yapılar arasındaki sınır; Şekil 1' de gösterilen faz geçişinin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının toplam enerjideki sürekli düşme nedeniyle belirlenememesi yüzünden; bu diyagramda tanımlanamamıştır. Soğutma oranına bağlı yapısal dönüşüm diyagramı, soğutma oranının sıvı Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin yapısını ve katılma sıcaklığını etkilediğini açıkça göstermektedir.



Şekil 7. Pd₂₅Ni₇₅ NP için sürekli soğutmaya bağlı dönüşüm diyagramı. Siyah noktalı çizgiler, çeşitli soğutma oranları için zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklığı temsil eder. İçi dolu siyah kare ve kırmızı daireler sırasıyla katılmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını ifade eder. Siyah ve kırmızı düz çizgiler katılmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıklarına fiti gösterir. Kırmızı noktalı kesik çizgiler tek kristalli, çok kristalli ve camsı yapılar arasındaki sınırları çizer.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada, MD benzetişim tekniği kullanılarak 2718 atomlu sıvı Pd₂₅Ni₇₅ NP' nin katılma sıcaklığı ve atomik yapısı üzerinde soğutma oranının etkisinin kapsamlı bir analizi sunuldu. Bu analizi gerçekleştirebilmek için 0.05 K/ps ile 50.0 K/ps aralığında değişen soğutma oranları ile çalışıldı. Katılmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıkları toplam enerjinin sıcaklıkla değişim davranışından elde edildi. Sistemin atomik yapısı PDF, HA çiftler analizi ve atomik konfigürasyonun anlık görüntülerinden tahmin edildi. Yapılan analizlerin sonucunda daha önce Pd₂₅Ni₇₅ NP için rapor edilmemiş olan katılmanın soğutma oranına bağlı yapısal dönüşüm diyagramı elde edildi. Bu diyagramdan özetle, sistemin 0.05 K/ps ile 0.1 K/ps soğutma oranları için tek kristalli, 0.5 K/ps ile 5.0 K/ps aralığında değişen soğutma oranları için çok kristalli ve 50.0 K/ps soğutma oranında ise camsı yapı içerdiği gözlenmiştir. Katılmanın başladığı sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda sistem tüm soğutma oranları için sıvı fazdadır. Katılmanın başlangıç sıcaklığı ile bitiş sıcaklıkları arasındaki bölge geçiş bölgesi olarak tanımlanır. Bu bölgenin katı fazın (tek kristal ve çoklu kristal) gözlendiği soğutma oranları için artan oranla genişlediği saptanmıştır. Bu durum, soğutma oranı arttığında NP' nin sıvı fazdan katı faza geçişinin daha geniş sıcaklık aralığında olduğu anlamına gelmektedir. Ayrıca, katılmanın başlangıç ve bitiş sıcaklıkları artan soğutma oranları ile azalmaktadır. Bu azalma 0.6 K/ps soğutma oranından sonra dikkate değer bir şekilde artmaktadır.

Teşekkür

Çalışmamız sırasında moleküler dinamik benzetişimi üzerine deneyimlerini bizimle paylaştıkları için Dr. Cem CANAN ve Dr. Vildan GÜDER'e teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Narayanan R., El-Sayed M.A. 2005. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. *J. Phys. Chem. B*, 109: 12663–12676.
- [2] Hills C.W., Mack N.H., Nuzzo R.G. 2003. The Size-Dependent Structural Phase Behaviors of Supported Bimetallic (Pt–Ru) Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 107: 2626–2636.

- [3] Bönemann H., Richards R.M. 2001. Nanoscopic Metal Particles – Synthetic Methods and Potential Applications. *Eur. J. Inorg. Chem*, 2001: 2455–2480.
- [4] Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. 2008. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.*, 108: 845–910.
- [5] Pawlow P. 1909. Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines Festen Körpers. *Z. Phys. Chem.*, 65: 1–35.
- [6] Buffat P., Borel J.-P. 1976. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev. A.*, 13: 2287–2298.
- [7] Reiss H., Mirabel P., Whetten R.L. 1988. Capillarity theory for the “coexistence” of liquid and solid clusters. *J. Phys. Chem.*, 92: 7241–7246.
- [8] Dömekeli U., Sengül S., Çeltak M., Canan C. 2018. The melting mechanism in binary Pd 0.25 Ni 0.75 nanoparticles: molecular dynamics simulations. *Philos. Mag.*, 98: 371–387.
- [9] Hanszen K.-J. 1960. Theoretische Untersuchungen Über den Schmelzpunkt Kleiner Kugelchen - Ein Beitrag Zur Thermodynamik Der Grenzflächen. *Zeitschrift Fur Phys.*, 157: 523–553.
- [10] Sambles J.R. 1971. An Electron Microscope Study of Evaporating Gold Particles: The Kelvin Equation for Liquid Gold and the Lowering of the Melting Point of Solid Gold Particles. *Proc. R. Soc. LONDON Ser. A-MATHEMATICAL Phys. Sci.*, 324: 339–351.
- [11] Baletto F., Ferrando R. 2005. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev. Mod. Phys.*, 77: 371–423.
- [12] Hahn M.Y., Whetten R.L. 1988. Rigid-Fluid Transition in Specific-Size Argon Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 61: 1190–1193.
- [13] Schmidt M., Hippler T., Donges J., Kronmüller W., von Issendorff B., Haberland H., Labastie P. 2001. Caloric Curve across the Liquid-to-Gas Change for Sodium Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 87: 203402.
- [14] Schmidt M., Haberland H. 2002. Phase transitions in clusters. *Comptes Rendus Phys.*, 3: 327–340.
- [15] Cleveland C.L., Luedtke W.D., Landman U. 1999. Melting of gold clusters. *Phys. Rev. B.*, 60: 5065–5077.
- [16] Baletto F., Mottet C., Ferrando R. 2002. Freezing of silver nanodroplets. *Chem. Phys. Lett.*, 354: 82–87.
- [17] Qi Y., Çağın T., Johnson W.L., Goddard W.A. 2001. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime. *J. Chem. Phys.*, 115: 385–394.
- [18] Shibuta Y., Suzuki T. 2010. Melting and solidification point of fcc-metal nanoparticles with respect to particle size: A molecular dynamics study. *Chem. Phys. Lett.*, 498: 323–327.
- [19] Ding F., Rosen A., Curtarolo S., Bolton K. 2006. Modeling the melting of supported clusters, *Appl. Phys. Lett.*, 88: 133110.
- [20] Neyts E.C., Bogaerts A. 2009. Numerical Study of the Size-Dependent Melting Mechanisms of Nickel Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C.*, 113: 2771–2776.
- [21] Shibuta Y., Suzuki T. 2010. Effect of wettability on phase transition in substrate-supported bcc-metal nanoparticles: A molecular dynamics study. *Chem. Phys. Lett.*, 486: 137–143.
- [22] Bhethanabotla V.R., Steele W.A. 1990. Computer-simulation study of melting in dense oxygen layers on graphite. *Phys. Rev. B.*, 41: 9480–9487.
- [23] Lee S.H., Han S.S., Kang J.K., Ryu J.H., Lee H.M. 2008. Phase stability of Pt nanoclusters and the effect of a (0001) graphite surface through molecular dynamics simulation. *Surf. Sci.*, 602: 1433–1439.
- [24] Ryu J.H., Seo D.H., Kim D.H., Lee H.M. 2009. Molecular dynamics simulations of the diffusion and rotation of Pt nanoclusters supported on graphite. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11: 503–507.
- [25] Sankaranarayanan S.K.R.S., Bhethanabotla V.R., Joseph B. 2005. Molecular dynamics simulation study of the melting of Pd-Pt nanoclusters. *Phys. Rev. B*, 71: 195415.
- [26] Liu H.B., Pal U., Perez R., Ascencio J.A. 2006. Structural Transformation of Au–Pd Bimetallic Nanoclusters on Thermal Heating and Cooling: A Dynamic Analysis. *J. Phys. Chem. B*, 110: 5191–5195.
- [27] Mejia-Rosales S.J., Fernandez-Navarro C., Perez-Tijerina E., Montejano-Carrizales J.M., Jose-Yacamán M. 2006. Two-Stage Melting of Au–Pd Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 110: 12884–12889.

- [28] Shibuta Y., Suzuki T. 2011. A molecular dynamics study of cooling rate during solidification of metal nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, 502: 82–86.
- [29] Wu D.T., Granasy L., Spaepen F. 2004. Nucleation and the Solid–Liquid Interfacial Free Energy. *MRS Bull.*, 29: 945-950.
- [30] Asta M., Beckermann C., Karma A., Kurz W., Napolitano R., Plapp M., Purdy G., Rappaz M., Trivedi R. 2009. Solidification microstructures and solid-state parallels: Recent developments, future directions. *Acta Mater.*, 57: 941–971.
- [31] Li T., Donadio D., Ghiringhelli L.M., Galli G. 2009. Surface-induced crystallization in supercooled tetrahedral liquids. *Nat. Mater.*, 8: 726–730.
- [32] Bai X.-M., Li M. 2006. Calculation of solid-liquid interfacial free energy: A classical nucleation theory based approach. *J. Chem. Phys.*, 124: 124707.
- [33] Shibuta Y., Watanabe Y., Suzuki T. 2009. Growth and melting of nanoparticles in liquid iron: A molecular dynamics study. *Chem. Phys. Lett.*, 475: 264–268.
- [34] Watanabe Y., Shibuta Y., Suzuki T. 2010. A Molecular Dynamics Study of Thermodynamic and Kinetic Properties of Solid–Liquid Interface for Bcc Iron. *ISIJ Int.*, 50: 1158–1164.
- [35] Son S.U., Jang Y., Park J., Bin Na H., Park H.M., Yun H.J., Lee J., Hyeon T. 2004. Designed Synthesis of Atom-Economical Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 126: 5026–5027.
- [36] Wu Z., Zhang M., Zhao Z., Li W., Tao K. 2008. Synthesis of a Pd on Ni–B nanoparticle catalyst by the replacement reaction method for hydrodechlorination. *J. Catal.*, 256: 323–330.
- [37] Sutton A.P., Chen J. 1990. Long-range Finnis–Sinclair potentials. *Philos. Mag. Lett.*, 61: 139–146.
- [38] Rafii-Tabar H., Sulton A.P. 1991. Long-range Finnis–Sinclair potentials for f.c.c. metallic alloys. *Philos. Mag. Lett.*, 63: 217–224.
- [39] Özdemir Kart S., Tomak M., Uludoğan M., Çağın T. 2006. Structural, thermodynamical, and transport properties of undercooled binary Pd–Ni alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, 435–436: 736–744.
- [40] Çağın T., Kimura Y., Qi Y., Li H., Ikeda H., Johnsonb W.L., Goddard W.A. 1999. Calculation of Mechanical, Thermodynamic and Transport Properties of Metallic Glass Formers. *MRS Proc.*, 554: 43.
- [41] Smith W., Forester T.R. 1996. DL_POLY_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package. *J. Mol. Graph.*, 14: 136–141.
- [42] Nose S. 1984. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81: 511–519.
- [43] Hoover W.G. 1985. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31: 1695–1697.
- [44] Honeycutt J.D., Andersen H.C. 1987. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *J. Phys. Chem.* 91: 4950–4963.
- [45] Celtek M., Sengul S., Domekeli U., Canan C. 2016. Molecular dynamics study of structure and glass forming ability of Zr70Pd30 alloy. *Eur. Phys. J. B*, 89: 65.
- [46] Celik F.A., Kazanc S. 2013. Crystallization analysis and determination of Avrami exponents of CuAlNi alloy by molecular dynamics simulation. *Phys. B Condens. Matter.*, 409: 63–70.
- [47] Celik F.A. 2014. Molecular dynamics simulation of polyhedron analysis of Cu–Ag alloy under rapid quenching conditions. *Phys. Lett. A*. 378: 2151–2156.
- [48] Sengul S., Celtek M., Domekeli U. 2017. Molecular dynamics simulations of glass formation and atomic structures in Zr60Cu20Fe20 ternary bulk metallic alloy. *Vacuum.*, 136: 20–27.
- [49] Celtek M., Sengul S., Domekeli U. 2017. Glass formation and structural properties of Zr50Cu50-xAlx bulk metallic glasses investigated by molecular dynamics simulations. *Intermetallics*, 84: 62–73.