



MgO(001) Yüzeyi Üzerinde Desteklenen Au_N, Pd_N ve 1:1 Oranına Sahip (AuPd)_N (N=50, 100, 150, 200) Nano Atom Yığınlarının Yapısal Özellikleri

The Structural Properties of Au_N, Pd_N and 1:1 ratio (AuPd)_N (N=50, 100, 150, 200) Nano Clusters Adsorbed on MgO(001)

Songül Taran¹ , Haydar Arslan^{2*}

¹Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Düzce, Türkiye

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

Öz

Bu çalışmada, MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen toplam atom sayısı N= 50,100, 150 ve 200 olan Au ve Pd atom yığınları ile atom sayısı bakımından 1:1 (%50-%50) oranına sahip AuPd ikili metal nanoalaşımının yapısal özellikleri incelenmiştir. Tekli ve ikili metal atom yığınlarının en kararlı yapılarını veren global minimumları Basin-Hopping optimizasyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Basin-Hopping algoritmasında kararlı durumlar çalkalama hareketi (move shake) yöntemi ile araştırılmıştır. Au, Pd atom yığınlarının ve Au-Pd nanoalaşımının global minimum yapıları incelenirken atomlar arası etkileşimlerde Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. Optimizasyonu yapılan nanoparçacıkların MgO(001) yüzeyi üzerindeki epitaksiyel yerleşimleri ve koordinasyon sayıları nano parçacık büyüklüğüne bağlı olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Au, Epitaksi, MgO(001), Nanoalaşım, Optimizasyon, Pd

Abstract

In this study, the structural properties of pure Au and pure Pd clusters with AuPd 1:1 ratio bimetallic nanoalloys supported on MgO(001) surface were investigated for sizes N=50,100,150 and 200. The global minimum structure of monometallic and bimetallic clusters were studied by Basin-Hopping algorithm. In this algorithm, the stable states of clusters are searched with shake move. Gupta many body potential energy function was used to describe the interatomic interactions for the global optimization of Au, Pd and Au-Pd nanoalloys. The epitaxial growth and coordination number of optimised nanoparticles supported by MgO(001) surface were investigated as a function of cluster sizes.

Keywords: Au, Epitaxy, MgO(001), Nanoalloy, Optimisation, Pd

1. Giriş

Nano boyutlu atom yığınları, 10¹ ile 10⁶ arasında değişebilen atom ya da moleküllerin nano metre boyutlarında bir araya gelmesiyle oluşurlar (İsmail 2012, Pradeep 2007). 20. yüzyılın sonlarından itibaren nano boyuttaki atom yığınları üzerine yapılan çalışmalar, nano atom yığınlarının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bulk yapılardan oldukça farklı olduğunu göstermektedir (Redel vd. 2015). Bulk yapılardan farklı özellikler sergileyen atom yığınları, ancak çok büyük boyutlarda iken kristal bulk yapı özelliği gösterebilir (Doye ve Calvo 2001, Martin vd. 1990).

Monometal nano atom yığınlarıyla kıyaslandığında, iki farklı metalden oluşan ikili metal nanoalaşımının fiziksel ve kimyasal özellikleri, yalnızca boyutlarını değiştirerek değil, aynı zamanda kompozisyonunu ve atom düzenini değiştirerek de ayarlanabildiğinden dolayı son zamanlarda ikili metal nanoalaşımın çok daha fazla ilgi toplamaktadır (Cerbelaud vd. 2012, Arslan vd. 2015, Arslan 2008). Nanoalaşımın birkaç nanometre aralığındaki boyutlarda olup atom veya moleküllerle bulk maddeler arasındaki boşluğu doldururlar (Ghosh ve Pal 2007). Günümüzde bu alaşımlar fizik, kimya, malzeme bilimi, elektrik ve kimya mühendisliği gibi alanlarda birçok yeni teknolojilerde kullanılmaktadırlar (Toshima ve Yonezawa 1998). Kuantum-boyut etkisi ve yüksek yüzey-hacim oranı gibi iki temel özelliğe sahip olmaları (Roduner 2006) ve kazandıkları önemli katalitik,

*Sorumlu yazarın e-posta adresi: h.arslan@beun.edu.tr

Songül Taran orcid.org/0000-0001-8115-2169

Haydar Arslan orcid.org/0000-0002-6624-9314

elektronik ve manyetik özellikler nanoalaşmaları, sensörler, optik cihazlar, mikroelektronik ürünler, veri depolama ve kataliz gibi geniş teknolojik uygulamalar için uygun hale getirmektedir (Kaiser 2012).

Katalitik açıdan aktif olan 10.grup metalleri (Ni, Pd, Pt) ile daha az aktif (inaktif) olan 11.grup metalleri (Cu, Ag, Au) arasında oluşturulan nanoalaşmalar önemli katalitik özelliklerinin yanı sıra önemli optik, elektronik ve manyetik özellikler de sergilediklerinden dolayı birçok çalışmaya konu olmuştur (Ramli 2012, Ferrando vd. 2008a).

Oksit yüzeye tutunmuş metal alaşımlar teknolojik uygulamalar açısından, özellikle katalizör uygulamalarında son derece önemlidir. Desteklenen metal alaşım yapıların karakterizasyonu, tahmini ve kontrol edilmesi ile taban olarak kullanılan oksit yüzeyle olan epitaksiyel ilişkileri, deneysel ve teorik çalışmalar arasında yol gösterici olmuştur (Taran vd. 2016). 11.grup 5d geçiş metali Au ve 10.grup 4d geçiş metali Pd ile oluşturulan Au-Pd ikili metal alaşımlar birçok araştırmada farklı yüzeyler üzerinde çalışılmıştır [Han vd. 2005, Edwards vd. 2005, Solsona vd. 2006]. MgO kristallerinden iyi ve kaliteli yüzey oluşturabilmek daha kolaydır (Damianos ve Ferrando 2013) ve özellikle bu kristaller en çok kendi (100) yüzeyinin oluşturulmasıyla kullanılırlar (Henry 2005). Bu sebepler Au-Pd nanoparçacıklarının düz, kusursuz MgO(001) yüzeyinde desteklenerek hesaplamalı yöntemlerle incelenmesine yol açmıştır (İsmail vd. 2013). Bu incelemelerde MgO(001) yüzeyi bir Mg ve bir O atomunun dama tahtası gibi ard arda dizilmesiyle oluşan kare simetrik bir yüzey olarak modellenirler. MgO(001) yüzeyinde oksijen atomları arasındaki mesafe 2.974 Å olup metal atomlar oksijen atomlarıyla bağ yaparlar (Ferrando vd 2008b).

Literatürde sadece Au (Ferrando vd 2011) ve sadece Pd (Goniakowski ve Mottet 2005) atomlarından oluşan atom yığınlarının yanı sıra Au-Pd ikili metal nanoalaşmalar (Damianos ve Ferrando 2013, İsmail vd. 2013) da teorik olarak incelenmişlerdir. Bu çalışmada ise, MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenen toplam atom sayısı N= 50,100, 150 ve 200 olan Au ve Pd atom yığınları ile atom sayısı bakımından 1:1 (%50-%50) oranına sahip Au-Pd ikili metal nanoalaşmaların yapısal özellikleri incelenmiştir.

2. Gereç ve Yöntem

2.1. Potansiyel Enerji Fonksiyonu

Au ve Pd geçiş metal atomlar arasındaki etkileşmelerin incelenmesi için Gupta (Gupta 1981, Cleri ve Rosato 1993) çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır.

Yüzey üzerinde desteklenen metal atom yığınlarının enerjileri, sıkı bağlı ikinci moment yaklaşım potansiyel modeline (SMATB) dayanan metal-metal etkileşme enerjileri (Gupta 1985, Rosato vd 1989) ve metal-oksit yüzey etkileşme enerjilerinin (Bochiccio vd. 2016, Negreiros vd. 2011) birleşimi ile elde edilir.

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

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (2.1)$$

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

$$E_i = E_i^{mm} + E_i^{mo} \quad (2.2)$$

E_i^{mm} metaller arası etkileşme enerjisi, Gupta ifadesinden türetilen itici çift bileşen ve çekici çok cisim bileşen terimlerinin toplamıdır.

$$E_i^{mm} = E_i^r + E_i^b \quad (2.3)$$

$$E_i^r = \sum_{j \neq i}^N A(a, b) \exp \left[-p(a, b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a, b)}{r_0(a, b)} \right) \right] \quad (2.4)$$

$$E_i^b = \left(\sum_{j \neq i}^N \xi^2(a, b) \exp \left[-2q(a, b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a, b)}{r_0(a, b)} \right) \right] \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

Gupta potansiyelinde a ve b, i ve j atomlarının türlerini, r_{ij}, i. ve j. atomlar arası uzaklığı ve r₀ 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 ele alınan Au-Pd ikili metal atom yığınlarına ait potansiyel enerji parametreleri Çizelge 2.1 ile verilmektedir (İsmail 2013).

Çizelge 1. Au-Pd ikili metal nanoalaşımlara ait metal-metal potansiyel parametreleri.

	A (eV)	ξ (eV)	p	q	r ₀ (Å)
Au-Au	0.2096	1.8153	10.139	4.033	2.88
Pd-Pd	0.1714	1.7018	11.0	3.79	2.77
Au-Pd	0.2764	2.0820	10.569	3.913	2.81

E_i^{mo} metal- oksit etkileşme enerjisine ait fonksiyonel yapı aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

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

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

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

Metal-oksit etkileşme enerjisine ait eşitlikte yer alan Z_p , i. atomun en yakın komşu metal atom sayısını ifade eder. Yüzeydeki oksijenler arasındaki mesafe a ile ifade edilirken $\chi = 2\pi/a$ olarak tanımlanmaktadır. E_i^{mo} metal - oksit etkileşme enerjisi 27 tane c_{jkl} parametresi içerir.

2.2. Optimizasyon

Optimizasyon, mutlak sıfır sıcaklığında (0 K) en kararlı yapıların elde edilmesi işlemidir. En kararlı yapıların elde edilebilmesi için potansiyel enerji yüzeyinde bulunan minimum enerjili durumlardan en düşük enerjili yapıyı yani global minimum (GM) yapıyı bulmak gerekir. Bu çalışmada, atom yığınlarının geometri optimizasyonu için Basin Hopping (BH) algoritması kullanılmıştır.

Monte Carlo plus minimizasyonu olarak da bilinen BH algoritması avantajlı bir şekilde potansiyel enerji yüzeyini dönüştüren bir yöntemdir. Potansiyel enerji yüzeyinin basamak fonksiyonu şeklinde tekrardan tanımlanması ile salınım hareketleri ortadan kalktığı için diğer bir minimuma daha kısa sürede geçiş sağlanır (Bingöl 2008). Dönüştürülmüş enerji sisteminde BH algoritması ile ulaşılan havuz içerisinde konjuge gradyant yöntemi ile havuzların içerisindeki minimumların bulunması sağlanır. Basin-Hopping algoritmasında kararlı durumlar çalkalama hareketi (move shake) yöntemi ile araştırılmıştır.

2.3. Yapısal Analiz

Optimizasyonu yapılan kompozisyonların kristal yapı ve sayılarının belirlenmesinde ve koordinasyon analizlerinin ele alınmasında Ovito programı kullanılmıştır (URL-1).

2.3.1 Ortak Komşu Analizi (CNA)

Kristal sistemlerdeki atomları sınıflandırmak için etkili bir filtreleme metodu olarak CNA kullanılmaktadır. Atomların hangi fazda olduğunu ve hangi atomun kusurlu olduğunu daha kesin bir şekilde elde etmeyi sağlar (Faken ve Jonsson 1994).

2.3.2 Koordinasyon Sayısı

Atomların ne kadar sıkı dizildiklerini koordinasyon sayısı ile anlamak mümkündür. Koordinasyon sayısı, belirli bir

kesim yarıçapı içerisinde olan her parçacığa temas eden atomların sayısını veya en yakın konumda bulunan komşu atomların sayısını belirler. Ovito programı, koordinasyon sayısı analizleri için radyal dağılım fonksiyonunu temel olarak atom yığını içerisindeki atomların hangi yoğunlukta dizildiklerini elde etmeyi sağlar (URL-2).

3. Bulgular

Atom sayısı N= 50, 100, 150 ve 200 olan saf Au atomlarından oluşan nano atom yığınlarının GM yapıları Basin Hopping Monte Carlo simülasyonu ile elde edilerek yapısal özellikleri incelenmiştir. Au atom yığınlarına ait GM yapıların üstten, yandan ve alttan görünüşleri Şekil 1'de sunulmuştur. Atom yığınları için en kararlı yapı oluşumunda yığını oluşturan toplam atom sayısının yanı sıra bu atomların diziliş biçimleri de önem teşkil eder. Atom yığınlarını oluşturan atomların kimyasal dizilişlerinin yanı sıra geometrik yapıları da çeşitlilik gösterir. Ayrıca, MgO(001) yüzeyi üzerinde incelenen atom yığınları için oksit yüzey ile bağ yapan ara yüzeydeki atomlarının sayısı da en kararlı yapıların oluşumunu etkilemektedir. Bu sebeplerden dolayı, atom yığınları katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı, kristal yapı ve sayıları bakımından ele alınmıştır. Şekil 1 ile verilen yapıların katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı, kristal yapı ve sayıları Çizelge 2'de verilmiştir.

Au₅₀ ve Au₁₀₀ atom yığınları 4 katmanlı olup ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve FCC kristal yapı sayısı Au₁₀₀ atom yığını için daha fazladır. Au₁₅₀ atom yığını 5 katmanlı olup ara yüzeydeki atom sayısı artmaya devam etmiştir. Au₅₀ ve Au₁₀₀ atom yığınlarında HCP yapıya rastlanmazken Au₁₅₀ atom yığnında artış gösteren FCC yapı ile birlikte HCP yapılar da meydana gelmiştir. Au₂₀₀ atom yığnında katman sayısı tekrardan 4 olmuştur. Ara yüzeydeki atom sayısı artarken HCP yapı kaybolup atom yığını sadece FCC yapıdan oluşmuştur.

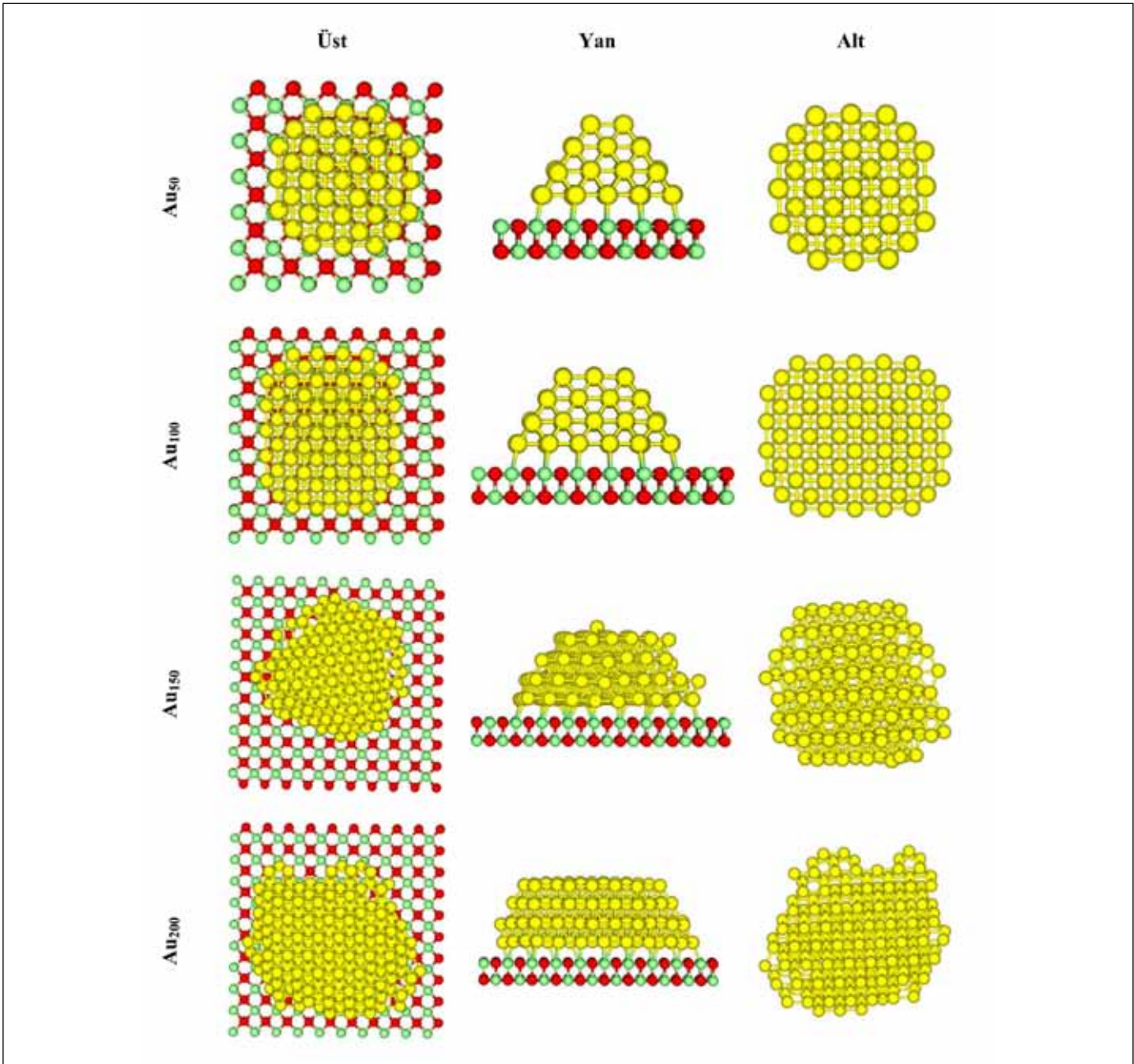
Çizelge 2. Au₅₀, Au₁₀₀, Au₁₅₀ ve Au₂₀₀ atom yığınlarının GM yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Atom Yığını	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Au Atom Sayısı	Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
			FCC	HCP
Au ₅₀	4	21	5	0
Au ₁₀₀	4	38	18	0
Au ₁₅₀	5	47	27	6
Au ₂₀₀	4	64	48	0

Sadece Au atomlarından oluşan atom yığınlarıyla birlikte sadece Pd atomlarından oluşan atom yığınlarının da yapısal özellikleri incelenmiştir. Pd₅₀, Pd₁₀₀, Pd₁₅₀ ve Pd₂₀₀ atom yığınlarının GM yapılarının üstten, yandan ve alttan görünümü Şekil 2 ile, Pd₅₀, Pd₁₀₀, Pd₁₅₀ ve Pd₂₀₀ atom yığınlarının GM yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı, kristal yapı ve sayıları da Çizelge 3'de verilmiştir. Pd₅₀ atom yığını 4 katmanlıdır ve yapı sadece 5 tane FCC yapıdan oluşmaktadır. Pd₁₀₀ atom yığını 5 katmanlı olup ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve FCC

yapı sayısı da beraberinde artmıştır. Pd₁₅₀ atom yığında tekrardan katman sayısı 4 olmuştur ve ara yüzeydeki atom sayısı ve FCC yapı sayısı artmaya devam etmiştir. Pd₂₀₀ atom yığında katman sayısı sabit kalıp, ara yüzeydeki atom sayısı ve FCC yapı sayısı yine artış göstermektedir.

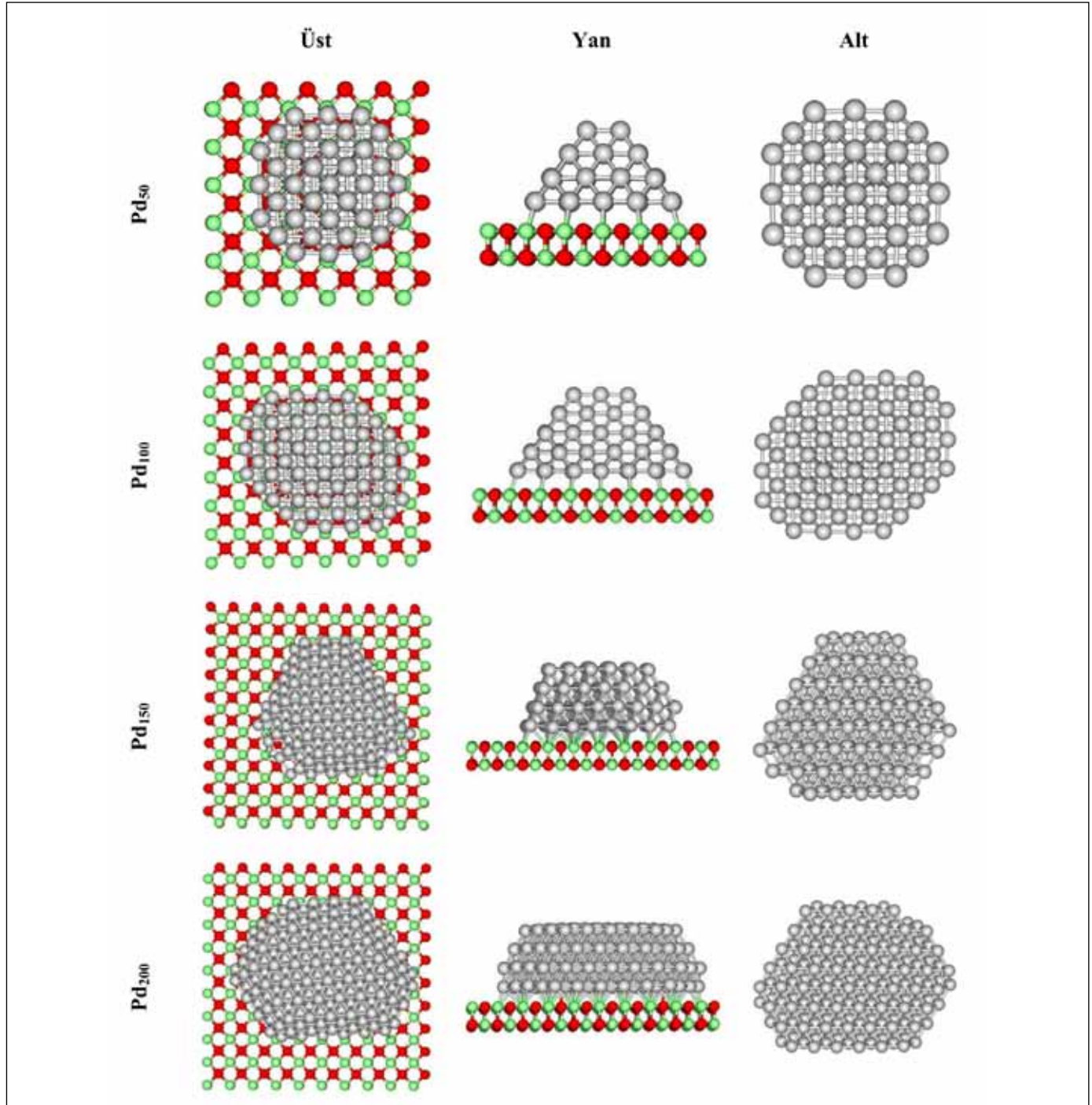
Bulk yapıları FCC kristal yapıda olan Au ve Pd atomlarından oluşan atom yığınlarından Au₅₀, Au₁₀₀, Au₂₀₀ atom yığınları ile Pd₅₀, Pd₁₀₀, Pd₁₅₀ ve Pd₂₀₀ atom yığınları da FCC kristal yapılardan oluşmuştur. Au₁₅₀ atom yığında FCC kristal yapıların yanı sıra HCP kristal yapılar da meydana gelmiştir.



Şekil 1. Au₅₀, Au₁₀₀, Au₁₅₀ ve Au₂₀₀ atom yığınlarının GM yapılarının MgO(001) yüzeyi üzerinde üstten, yandan ve alttan görünümü.

MgO(001) yüzeyi ile etkileşme yapan ara yüzlerdeki değişimlere bakıldığında, Au₅₀, Au₁₀₀ atom yığınları ile Pd₅₀ ve Pd₁₀₀ atom yığınlarının ara yüzlerindeki atomlar, MgO(001) yüzeyine uygun olarak (001) epitaksi şeklinde yerleşmiştir. Au₁₅₀ ve Au₂₀₀ atom yığınları ile Pd₁₅₀ ve Pd₂₀₀ atom yığınları MgO(001) yüzeyi üzerinde (111) epitaksi şeklinde yerleşmiş atomlardan oluşan ara yüzlerle sahiptir.

Saf Au ve saf Pd atomlarından oluşan atom yığınlarına ek olarak MgO(001) yüzeyi üzerinde desteklenerek ele alınan ve toplam atom sayısı N= 50, 100, 150 ve 200 olan, 1:1 (%50-%50) oranına sahip (AuPd)_N nanoalaşımının optimizasyon sonucu GM yapıları da elde edilmiştir. 1:1 oranına sahip AuPd nanoalaşımının GM yapılarının üstten, yandan ve alttan görünüşleri Şekil 3'de verilmiştir. Au₂₅Pd₂₅



Şekil 2. Pd₅₀, Pd₁₀₀, Pd₁₅₀ ve Pd₂₀₀ atom yığınlarının GM yapılarının MgO(001) yüzeyi üzerinde üstten, yandan ve alttan görünüşleri.

ve Au₅₀Pd₅₀ nanoalaşımını 4 katmanlı GM yapıya sahiptir. Au₇₅Pd₇₅ nanoalaşımını 5 katmanlı GM yapıya sahipken, Au₁₀₀Pd₁₀₀ nanoalaşımını ise 6 katmanlı bir GM yapıya sahiptir.

Atom sayısı arttıkça 1:1 oranındaki atom yığınlarının ara yüzeylerindeki atom sayıları da artış göstermiştir. 1:1 oranındaki atom yığınlarının oksit yüzeye bağ yapan ara yüzeylerindeki atomlar MgO(001) yüzeyine uygun olarak (001) epitaksi ile yerleşmiştir. Ayrıca (AuPd)_N nanoalaşımını oluşturan atomlar çoğunlukla FCC yapıya sahiptirler.

GM yapılarıdaki atomların ne kadar sıkı paketlenmiş olduğunu ve hangi yoğunlukta dizildiklerini gösteren koordinasyon sayısı analizleri Şekil 4 ile verilmiştir. Koordinasyon analizi grafiklerinde N, koordinasyon sayılarına sahip atom sayılarını ifade etmektedir. Au atom yığınları için ve Pd atom yığınları için 9 koordinasyon sayısına sahip atom sayıları çoğunlukta olup, atom sayısı arttıkça 12 koordinasyon sayısına sahip atom sayıları da artış göstermiştir. Au₂₅Pd₂₅ atom yığını, Au₅₀ ve Pd₅₀ atom yığınları ile Au₅₀Pd₅₀ kompozisyonu ise Au₁₀₀ ve Pd₁₀₀ atom yığınları ile koordinasyon sayısı bakımından uyumluluk göstermiştir. Au₁₅₀ ve Pd₁₅₀ atom yığınlarındaki atomların çoğunluğu 9 koordinasyon sayısına

sahip iken Au₇₅Pd₇₅ kompozisyonunda 12 koordinasyon sayılı atomlar daha fazla olmuştur. Au₂₀₀ ve Pd₂₀₀ atom yığınlarında da atomların çoğu 9 koordinasyon sayılı olma eğilimi gösterirken, Au₁₀₀Pd₁₀₀ kompozisyonu için ise 12 koordinasyon sayılı atomlar çoğunlukta olmuştur. Bulk yapıdaki Au ve Pd elementleri FCC kristal yapısındadır. FCC kristal yapıda koordinasyon sayısı 12'dir. MgO(001) yüzeyi üzerindeki atom yığınları boyuta ve yığın türüne bağlı olarak değişiklik göstermiş olup, atom sayılarında değişiklik yapılan atom yığınlarının koordinasyon sayı dağılımları da farklılık göstermiştir. Koordinasyon analizi grafikleri ile atom yığınları büyüdükçe katı yapıdaki düzenin ve atomların temas halinde olduğu komşu atomların sayısının değiştiği gözlenmiştir.

4. Sonuçlar

Bulk yapıları FCC kristal yapıda olan Au ve Pd atomlarından oluşan, atom sayısı N=50, 100, 150 ve 200 olan hem saf Au ve hem de saf Pd atom yığınları hem de aynı sayıda Au ve Pd atomlarından oluşan 1:1 oranına sahip (AuPd)_N nanoalaşımını, Au₁₅₀ atom yığını hariç FCC yapı özelliği göstermiştir. Au₁₅₀ atom yığnında FCC yapıya ek olarak 6 tane HCP yapı oluşmuştur.

Saf Au ve saf Pd atom yığınları 4 ve 5 katman sayılı GM yapıya sahip iken, 1:1 oranında atom yığınları 4, 5 ve 6 katmanlı GM yapıya sahiptir. Atom yığınları toplam atom sayısının yanı sıra yığın türüne bağlı olarak farklı katmansal yapılarda oluşabilirler. Au₅₀ ve Pd₅₀ atom yığınları ile 1:1 oranındaki Au₂₅Pd₂₅ nanoalaşımını, Au₁₀₀ atom yığını ile Au₅₀Pd₅₀ nanoalaşımını ve Au₁₅₀ atom yığını ile Au₇₅Pd₇₅ nanoalaşımını ara yüzeylerinde aynı sayıda atoma sahiptir. Atom sayısı arttıkça, atom yığınlarının MgO(001) yüzeyi ile bağ yapan ara yüzeylerindeki atomlar da artış göstermiştir.

Atom yığınları yüzey üzerinde epitaksiyel yerleşim gösterirler. Epitaksi oluşumu sırasında, atom yığnının kristal

Çizelge 3. Pd₅₀, Pd₁₀₀, Pd₁₅₀ ve Pd₂₀₀ atom yığınlarının GM yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Atom Yığını	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Pd Atom Sayısı	Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
			FCC	HCP
Pd ₅₀	4	21	5	0
Pd ₁₀₀	5	34	20	0
Pd ₁₅₀	4	50	39	0
Pd ₂₀₀	4	59	60	0

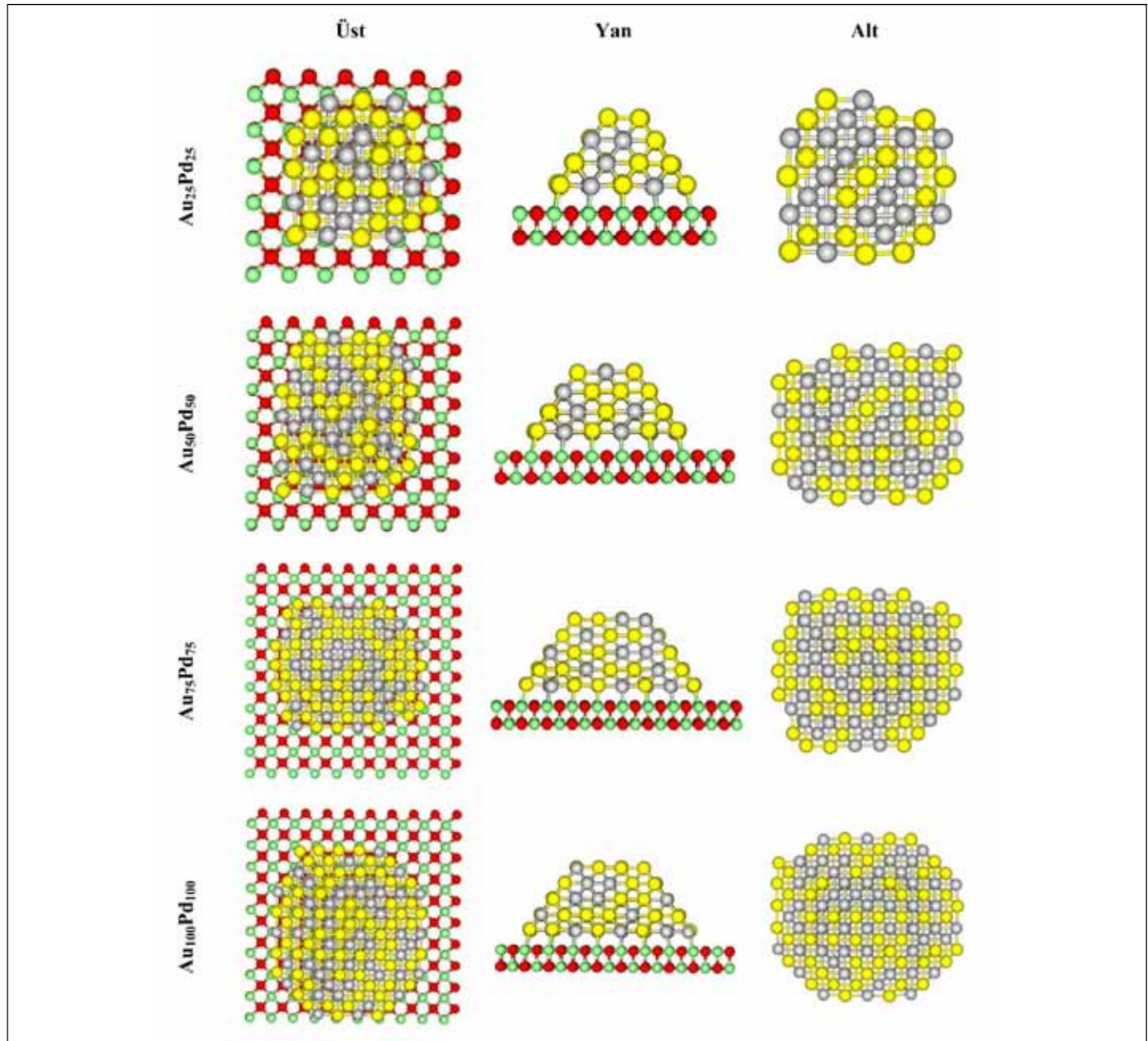
Çizelge 4. N= 50,100, 150 ve 200 olan AuPd 1:1 atom yığınlarının GM yapılarına ait katman sayısı, ara yüzeydeki toplam atom sayısı ve kristal yapıları.

Atom Yığını	Katman Sayısı	Ara Yüzeydeki Toplam Atom Sayısı	Ara Yüzeydeki Atom Türü ve Sayısı		Kristal Yapı ve Yapı Sayısı	
			Au	Pd	FCC	HCP
Au ₂₅ Pd ₂₅	4	21	7	14	5	0
Au ₅₀ Pd ₅₀	4	38	14	24	18	0
Au ₇₅ Pd ₇₅	5	47	15	32	38	0
Au ₁₀₀ Pd ₁₀₀	5	49	18	31	57	0

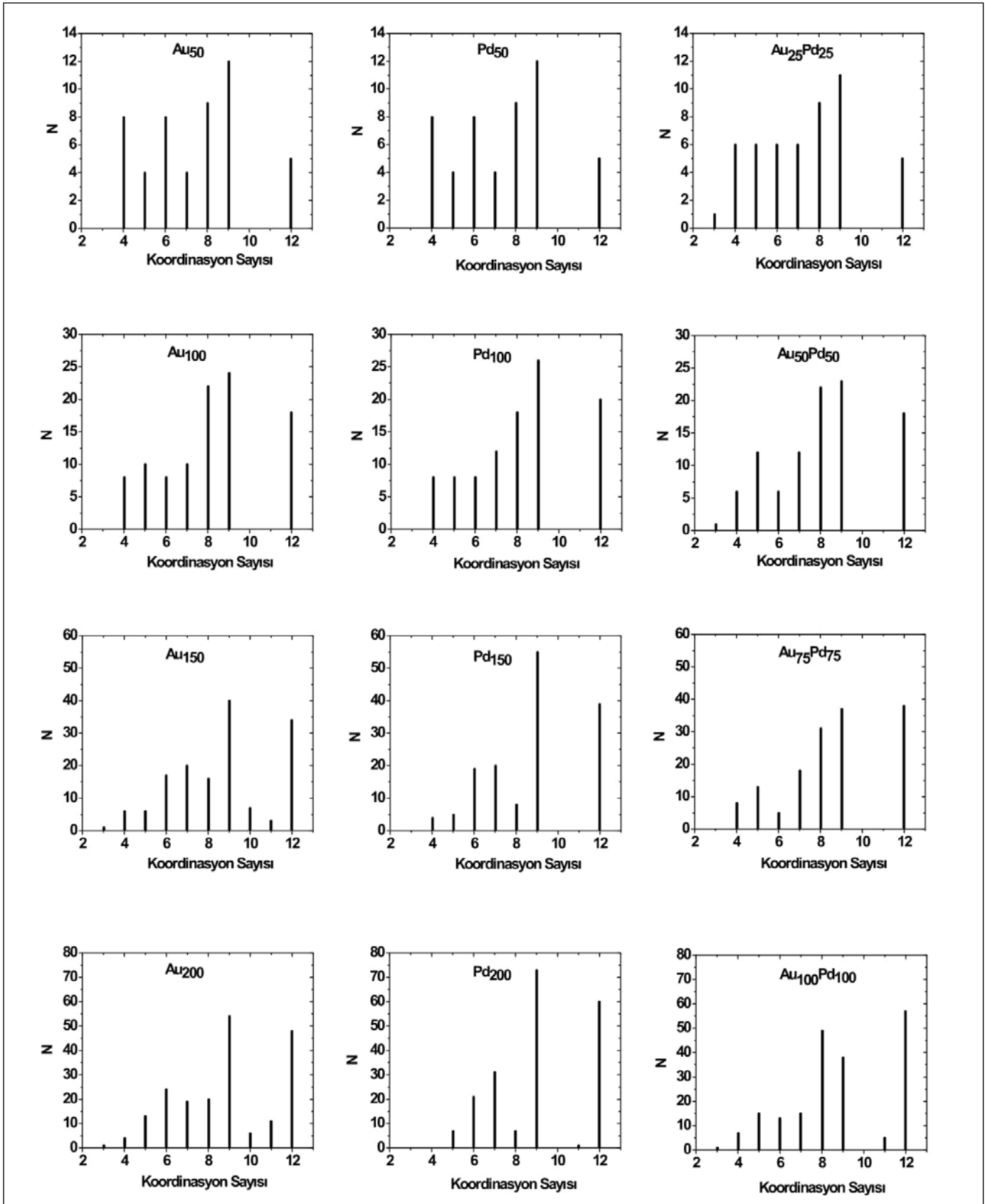
yapısı yüzeyin kristal yapısınca belirlenir. MgO(001) yüzeyi üzerindeki atom yığınlarının MgO(001) yüzeyine uygun olarak (001) epitaksi ile yerleşmesi beklenilmiştir fakat nano boyuttaki atom yığınlarının epitaksiyel yerleşimlerinde farklılıklar meydana gelmiştir. Au₅₀, Au₁₀₀ atom yığınları ile Pd₅₀ ve Pd₁₀₀ atom yığınlarının MgO(001) yüzeyi ile bağ yapan ara yüzeylerindeki atomlar, oksit yüzeye uygun olarak (001) epitaksi şeklinde yerleşmiştir. 1:1 orandaki Au₂₅Pd₂₅ ve Au₅₀Pd₅₀ nanoalaşımalarında da ara yüzeydeki atomlar MgO(001) yüzeyine uygun olarak (001) epitaksi ile yerleş-

miştir. Au₁₅₀ ve Au₂₀₀ atom yığınları ile Pd₁₅₀ ve Pd₂₀₀ atom yığınları MgO(001) yüzeyi üzerinde (111) epitaksi şeklinde yerleşmiş atomlardan oluşan ara yüzeylere sahip iken, Au₇₅Pd₇₅ ve Au₁₀₀Pd₁₀₀ nanoalaşımları oksit yüzeye (001) epitaksi ile yerleşme eğilimi göstermiştir.

Au atomunun yarıçapı 1.37 Å ve Pd atomunun yarıçapı 1.38 Å'dur. Au ve Pd atomlarının yarıçapları birbirine yakın değerlerde olduğundan dolayı, Au-Pd ikili metal atom yığınlarında atomların maksimum sıklıkta paketlenmesi beklenmiştir. İncelemeler sonucu, saf Au ve saf Pd



Şekil 3. Au₂₅Pd₂₅, Au₅₀Pd₅₀, Au₇₅Pd₇₅ ve Au₁₀₀Pd₁₀₀ atom yığınlarının GM yapılarının MgO(001) yüzeyi üzerinde üstten, yandan ve alttan görünüşleri.



Şekil 4. Saf Au ve saf Pd atom yığılıkları ile 1:1 oranına sahip AuPd nanolaşımalarının koordinasyon analizi grafikleri.

atomlarından oluşan atom yığınlarına oranla 1:1 oranına sahip Au-Pd nanolaşmaları daha düzenli yapıya sahip olmuşlardır.

MgO(001) yüzeyi üzerinde incelenen nano atom yığınları için en kararlı yapı oluşumunda toplam atom sayısı ve yığın türüne bağlı olarak atom yığınlarının her biri karakteristik özellik göstermiştir.

5. Teşekkür

Yazarlar bu çalışmayı destekleyen Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğüne (BAP, Proje No: 2015-22794455-02) teşekkür ederler.

6. Kaynaklar

- Arslan, H., Garip A. K., Johnston, R. L. 2015.** Theoretical study of the structures and chemical ordering of cobalt-palladium nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17: 28311-28321.
- Arslan, H. 2008.** Structures and energetics of Palladium-Cobalt binary clusters. *Int. J. of Mod. Phys. C* 19 (08), 1243-1255.
- Bingöl, T. 2008.** Lennard-Jones İkili Atom Yığınlarının Yapısal ve Termodinamik Özelliklerinin Monte Carlo Metoduyla İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 77s.
- Bohiccio, D., Ferrando, R., Panizon, E., Rossi, G. 2016.** Structures and segregation patterns of Ag-Cu and Ag-Ni nanoalloys adsorbed on MgO(001). *J. of Phys: Cond. Matter*, 28: 064005-1 - 064005-13.
- Cerbelaud, M., Barcaro, G., Fortunelli, A., Ferrando, R. 2012.** Theoretical study of AuCu nanoalloys adsorbed on MgO(001). *Surf. Sci.*, 606(11-12): 938-944.
- Cleri, F., Rosato, V. 1993.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48(1): 22-33.
- Damianos, K., Ferrando, R. 2013.** Structures of small Pd-Au clusters adsorbed on stepped MgO(001): A density functional study. *Chem. Phys. Lett.*, 573: 70-76.
- Doye, J.P.K., Calvo, F. 2001.** Entropic effects on the size dependence of cluster structure. *Phys. Rev. Lett.*, 86(16): 3570-3575.
- Edwards, J.K., Solsona, B.E., London, P., Carley, A.F., Herzing, A., Kiely, C.J., Hutchings, G.J. 2005.** Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using TiO₂ supported Au-Pd catalysts. *J. of Catal.*, 236(1): 69-79.
- Faken, D., Jonsson, H. 1994.** Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics. *Comp. Mater. Sci.*, 2(2): 279-286.
- Ferrando, R., Jellinek, J., Johnston, R.L. 2008.** (a) Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.*, 108(3): 846-910.
- Ferrando, R., Rossi, G., Nita, F., Barcaro, G., Fortunelli, A. 2008.** (b) Interface-Stabilized Phases of Metal-on-Oxide Nanodots. *Am. Chem. Soc. Nano*, 2(9): 1849-1856.
- Ferrando, R., Barcaro, G., Fortunelli, A. 2011.** Structures of small Au clusters on MgO(001) studied by density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 83(4): 045418-1 -045418-6.
- Ghosh, S.K., Pal, T. 2007.** Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. *Chem. Rev.*, 107(11): 4797-4862.
- Goniakowski, J., Mottet, C. 2005.** Palladium nano-clusters on the MgO(100) surface: substrate-induced characteristics of morphology and atomic structure. *J. of Cryst. Grow.*, 275: 29-38.
- Han, Y.F., Wang, J.H., Kumar, D., Yan, Z., Goodman, D.W. 2005.** A kinetic study of vinyl acetate synthesis over Pd-based catalysts: kinetics of vinyl acetate synthesis over Pd-Au/SiO₂ catalysts. *J. of Catal.*, 232(2): 467-475.
- Henry, C.R. 2005.** Morphology of supported nanoparticles. *Prog. in Surf. Sci.*, 80(3-4): 92-116.
- İsmail, R. 2012.** Theoretical studies of free and supported nanoalloy clusters. *PhD Thesis*, Birmingham University, 256 pp.
- İsmail, R., Ferrando, R., Johnston, R.L. 2013.** Theoretical Study of the Structures and Chemical Ordering of Palladium-Gold Nanoalloys Supported on MgO(001). *The J. of Phys. Chem. C*, 117: 293-301.
- Kaiser, J. 2012.** Structural and Catalytic Analysis of Gold-Palladium Composite Nanoalloys. *PhD Thesis*, Berlin Humboldt University, 114 pp.
- Martin, T.P., Bergmann, T., Göhlich, H., Lange, T. 1990.** Observation of electronic shells and shells of atoms in large Na clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 172(3-4): 209-213.
- Negreiros, F.R., Barcaro, G., Kuntova, Z., Rossi, G., Ferrando, R., Fortunelli, A. 2011.** Structures of AgPd nanoclusters adsorbed on MgO(100): A computational study. *Surf. Sci.*, 605: 483-488.
- Pradeep, T. 2007.** NANO the Essentials, Understanding Nanoscience and Nanotechnology. *Tata McGra-Hill Publishing Company Limited, New Delhi*.
- Redel, L.V., Gafner, Y.Y., Gafner, S.L. 2015.** Role Of Magic Numbers In Structure Formation In Small Silver Nanoclusters. *Phys. of the Solid State*, 57(10): 2117-2125.
- Roduner, E. 2006.** Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.*, 35: 583-592.
- Rosato, V., Guillope, M., Legrand, B. 1989.** Thermodynamic and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model. *Phil. Mag. A*, 59(2): 321-336.
- Solsona, B.E., Edwards, J.K., London, P., Carley, A.F., Herzing, A., Kiely, C.J., Hutchings, G. J. 2006.** Direct synthesis of hydrogen peroxide from H₂ and O₂ using Al₂O₃ supported Au-Pd catalysts. *Chem. of Mater.*, 18(11) 2689-2695.
- Taran, S., Garip, A.K., Arslan, H. 2016.** Theoretical study of the structures and chemical ordering of CoPd nanoalloys supported on MgO(001). *Int. J. of Mod. Phys. C*, 27(12): 1650146(1-12).
- Toshima, N., Yonezawa, T. 1998.** Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. *New J. of Chem.*, 22: 1179-1201.

URL-1 <<https://www.ovito.org/index.php>>

URL-2 <https://www.ovito.org/manual/particles.modifiers.coordination_analysis.html>