



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

13 Atomlu Cu-Ag-Au Üçlü Nanoalaşımın Kimyasal Sıralama ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

 Hüseyin YILDIRIM ^{a,*}

^a Yenice Meslek Yüksekokulu, Karabük Üniversitesi, Karabük, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: huseyinyildirim@karabuk.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.845551

ÖZET

Bu çalışmada, 13 atomlu Cu-Ag-Au üçlü metal nanoalaşımın kimyasal sıralama ve yapısal özellikleri Gupta ve DFT düzeylerinde ve üç farklı kompozisyon sisteminde incelenmiştir. Cu-Ag-Au üçlü nanoalaşımın Gupta düzeyindeki lokal optimizasyonları Basin-Hopping algoritması kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonuçları Ag atomlarının yüzeye yerleşmeyi tercih ettiğini göstermektedir. Cu ve Au atomlarının nanoalaşımın yüzeyine veya merkezine ayrışma eğilimlerinin ise kompozisyon sistemine göre değiştiği bulunmuştur. Cu-Ag-Au nanoalaşımının tüm kompozisyonları için en kararlı kimyasal düzene sahip yapılar DFT relaksasyonu ile yeniden optimize edilmiştir ve Gupta ve DFT düzeylerinin karışma enerjileri karşılaştırılmıştır. Karışma enerjisi analizi, Gupta seviyesinde bulunan $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemlerinin en kararlı yapısının DFT ile uyuşmadığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Altın, Bakır, DFT, Gupta, Gümüş, Üçlü Nanoalaşım

Investigation of The Chemical Ordering and Structural Properties of 13 Atom Cu-Ag-Au Ternary Nanoalloys

ABSTRACT

In this study, chemical ordering and structural properties of 13-atom Cu-Ag-Au ternary metal nanoalloys were investigated at Gupta and DFT levels and in three different composition systems. Local optimizations of Cu-Ag-Au ternary nanoalloys at Gupta level were performed by using Basin-Hopping algorithm. The optimization results show that Ag atoms prefer to locate to the surface. It is found that the tendency to segregation to the surface or centre of nanoalloys of Cu and Au atoms vary according to the composition system. The most stable chemical ordering structures for all compositions of Cu-Ag-Au nanoalloys have been re-optimized with DFT relaxations and the mixing energies of the Gupta and DFT levels are compared. The mixing energy analysis showed that the most stable structure of $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) and $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) composition systems found at Gupta level does not agree with those of DFT.

Keywords: Copper, DFT, Gold, Gupta, Silver, Ternary nanoalloy

I. GİRİŞ

Son yıllarda, ikili ve üçlü nanoalaşımalar üzerine yapılan araştırmalar, metal nanoalaşımların kataliz, katı-hal fiziği, kimyasal fizik, biyotıp, optik, elektronik ve manyetik alanlardaki potansiyel uygulamaları nedeniyle önemli ilerlemeler kaydetmiştir [1, 2]. Özellikle üçlü nanoalaşımlar daha karmaşık olmasına rağmen, yüksek katalitik aktivite ve seçiciliğe sahip olması nedeniyle ilgi çekmektedir [2]. Ayrıca, üçlü nanoalaşımlar nanokatalizörlerin aktivitesini iyileştirerek, daha düşük maliyetli ve isteğe bağlı özelliklere sahip yeni işlevsel nanomalzemelerin tasarlanması için daha geniş olanaklar sunmaktadır [1, 3].

Grup 11 metalleri (Cu, Ag, Au), çoğu katalizörün önemli bileşenleri olması ve bu metallerin elektronegatiflikleri, yüksek iletkenlikleri, kimyasal kararlılıkları, termal iletkenlikleri, düşük ısıl genleşmeleri ve yüksek aktiviteleri nedeniyle modern katalizde büyük ilgi görmektedir. [4-7]. Bakır düşük maliyeti, bol rezervleri ve çok yönlülüğü nedeniyle kataliz olarak hidrojenasyon reaksiyonları ve dehidrojenasyonda yaygın olarak kullanılmaktadır [7, 8]. Gümüş, oksijen moleküllerinin aktivasyonu ve adsorpsiyon yeteneklerinden dolayı oksidasyon reaksiyonlarında en etkili katalizörlerden biri olarak kabul edilmektedir [8]. Altın ise katalizör olarak, oksidasyon, hidrojenasyon ve diğer birçok dönüşüm için başarı ile kullanılmaktadır [7]. Bu sonuçlar ışığında, Grup 11 metalleri, oksidasyon aktivitelerinde önemli bir rol oynadığı için yakıt hücrelerindeki oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için en iyi katalizörlerden biri olarak kabul edilmektedir [9-11]. Ayrıca, Cu-Ag-Au nanoalaşımları, yüzey ayrışmaları giderek daha fazla önem kazandığı için ve özellikleri iyi bilinen Grup 11 metallerinden oluştuğu için ilgi çekmektedirler [2, 12]. Bu nedenle, Grup 11 metallerinin kimyasal kökenini bulmak, katalitik davranışlarının anlaşılmasında önemli bir etkiye sahip olacağı ve gelecekteki uygulamalarının tasarımına rehberlik edeceği için, son yıllarda Grup 11 metalleri teorik olarak [13-19] oldukça fazla çalışılmıştır.

Rapallo ve arkadaşları, 34 ve 38 atomlu Ag-Cu nanoalaşımlarını optimize etmişlerdir ve optimizasyon sonucunda Ag-Cu nanoalaşımlarında boyut uyumsuzluğu ve Ag atomlarının yüzeye yerleşme eğiliminde olduklarını bulmuşlardır [13]. Wilson ve Johnston, ikosahedron Cu-Au nanoalaşımları için en düşük enerjili izomerleri araştırmışlardır ve Au atomlarının nanoalaşımın yüzey bölgesine, Cu atomlarının nanoalaşımın merkezine yerleşme eğiliminde olduklarını bulmuşlardır [14]. Wu ve arkadaşları, 55 atomlu Ag-Au nanoalaşımlarını Gupta düzeyinde optimize etmişlerdir ve optimizasyon sonucunda nanoalaşımların hepsinin İkosahedron yapıya sahip olmadığını ve yapısal olarak üç sınıfa ayrıldığını bulmuşlardır [15]. Wu ve arkadaşları 19 ve 55 atomdan oluşan Cu-Ag-Au üçlü nanoalaşımların optimizasyonunu içeren çalışmalarında, 19 atomdan oluşan Cu-Ag-Au üçlü nanoalaşımların optimizasyonu sonrasında bütün nanoalaşımların iç içe geçmiş ikili ikosahedron yapıya sahip olduğunu ve 55 atomdan oluşan Cu-Ag-Au nanoalaşımların ise optimizasyondan sonra Cu ve Ag atomlarının nanoalaşımın merkezine ve yüzeye, Au atomlarının çoğunlukla ikinci kabuğa yerleştiğini bulmuşlardır [2]. Cheng ve arkadaşları Ag-Cu-Au üçlü nanoalaşımların yüzey ayrışmalarını incelemişlerdir ve Ag atomlarının genellikle nanoalaşımların yüzeyinde toplandığını, Au atomlarının nanoalaşımın iç kabuklarına yerleştiğini ve Cu atomlarının ise nanoalaşımın merkezinde yer aldığını bulmuşlardır [12]. Yıldırım ve Arslan iki ayrı çalışmada 23, 26, 38 ve 55 atomlu Cu-Ag-Au nanoalaşımlarının yapısal özelliklerini her büyüklükteki nanoalaşımlarda sadece Cu atom sayısını sabit tutarak Gupta düzeyinde incelemişlerdir. Optimizasyonlar sonucunda Ag ve Au atomlarının yüzeylere, Cu atomunun ise genellikle iç kabuklara yerleşme eğiliminde olduklarını bulmuşlardır [16, 17]. Goh ve arkadaşları AuCu nanoalaşımları için yeni bir Gupta potansiyel parametre seti önermişlerdir ve sonuçlarını Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (Density Functional Theory, DFT) hesaplamalarıyla karşılaştırmışlardır. Önerilen parametre setinde elde edilen kimyasal sıralama sonuçlarının DFT hesaplamaları ile elde edilen sonuçlar ile çok uyumlu olduğunu bulmuşlardır. [18]. Jiang ve arkadaşları DFT düzeyinde küçük $Cu_{n-1}Ag$ ($2 \leq n \leq 8$) nanoalaşımları için Ag'nin yüzey ayrışma eğilimini incelemişlerdir ve Ag atomlarının yüzey pozisyonlarını işgal etme eğiliminde olduklarını bulmuşlardır [19].

Nanoalaşımın kimyasal düzeni ve geometrik şekli, nanoalaşımın özelliklerinin belirlenmesinde, kullanışlı ve pahalı olmayan katalitik malzeme tasarlanmasında önemli rol oynamaktadır [20, 21]. Özellikle, çekirdek kabuk yapısına sahip nanoalaşımın yüksek simetriye sahip olmaları ve çekirdek ve kabuk atomları arasındaki yüzey geriliminin katalitik aktiviteyi etkilemesinden dolayı ilgi çekmektedirler [17, 20, 22, 23]. Bu çalışmada 13 atomlu ikosaedron geometriye yoğunlaşmamızın sebebi, ikosaedron geometrinin farklı geometriler arasında en yüksek simetriye sahip olması ve 13'ün ikosaedron geometri için sihirli bir sayı ve çekirdek-kabuk yapısına sahip olmasıdır [17, 21, 24].

Bu çalışmada, 13 atomlu Cu-Ag-Au nanoalaşımın yapısal özellikleri hakkında yeterli literatür bilgisi olmadığı için, Cu-Ag-Au nanoalaşımını üç farklı kompozisyon sistemi ile ele alınarak incelenmiştir. Üç farklı sistemi oluşturan $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$), $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımının bir tane atomu sabit alınarak ve diğer iki atomun toplam sayısı 12 olacak şekilde lokal optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. 13 atomdan oluşan Cu-Ag-Au nanoalaşımının Gupta düzeyindeki lokal optimizasyonları sonucunda bulunan en kararlı kimyasal düzene sahip yapılar daha sonra DFT relaksasyonu ile yeniden optimize edilmiştir ve Gupta ve DFT düzeylerinin karışma enerjileri karşılaştırılmıştır. DFT, atomlarla ilgili modellerin doğruluğunu değerlendirmeye izin verdiğinden, nanoalaşımın yapısal davranışlarını keşfetmek için en popüler yaklaşımlardan biridir ve çoğu durumda Gupta potansiyeli ile oldukça iyi bir uyum elde etmektedir [1, 3].

II. HESAPLAMA YÖNTEMİ

Bu çalışmada $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$), $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) üçlü nanoalaşımın yapısal analizleri atomistik ve DFT hesaplamalarıyla yapılmıştır. Yapısal araştırmamız için ilk olarak $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$), $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) üçlü nanoalaşımın en kararlı kimyasal düzene sahip yapıları Basın-Hopping algoritması kullanılarak GMIN programı ile elde edilmiştir [25]. Her nanoalaşım için Basın-Hopping algoritması 2×10^5 adımda gerçekleştirilmiştir. 13 atomlu Cu-Ag-Au nanoalaşımında Cu, Ag ve Au atomları arasındaki etkileşimler Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu ile modellenmiştir [26]. Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu, V_i^r itici çift bileşen ve V_i^m çekici çok cisim bileşen terimlerinin toplamıdır [27-29].

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

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

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

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 , p , q ve ξ parametreleri kohesif enerji, örgü parametreleri ve bağımsız elastik sabitlerin deneysel değerlerine mutlak sıfırdaki referans bulk kristal yapı için fit edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan Gupta parametreleri Tablo 1'de verilmiştir [2].

Lokal optimizasyonlar sonucunda elde edilen en kararlı kimyasal düzene sahip yapılar DFT relaksasyonu için başlangıç konfigürasyonları olarak kullanılmıştır. DFT hesaplamaları ise, Quantum Espresso'da (QE) PWscf kodu [30, 31], pseudopotansiyeller [32] ve Perdew Burke Ernzerhof (PBE) tarafından önerilen genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (GGA) kullanılarak yapılmıştır [33]. Dalga fonksiyonu enerji kesim değeri 41.0 Ry ve yük yoğunluğu enerji kesim değeri 364.0 Ry olarak

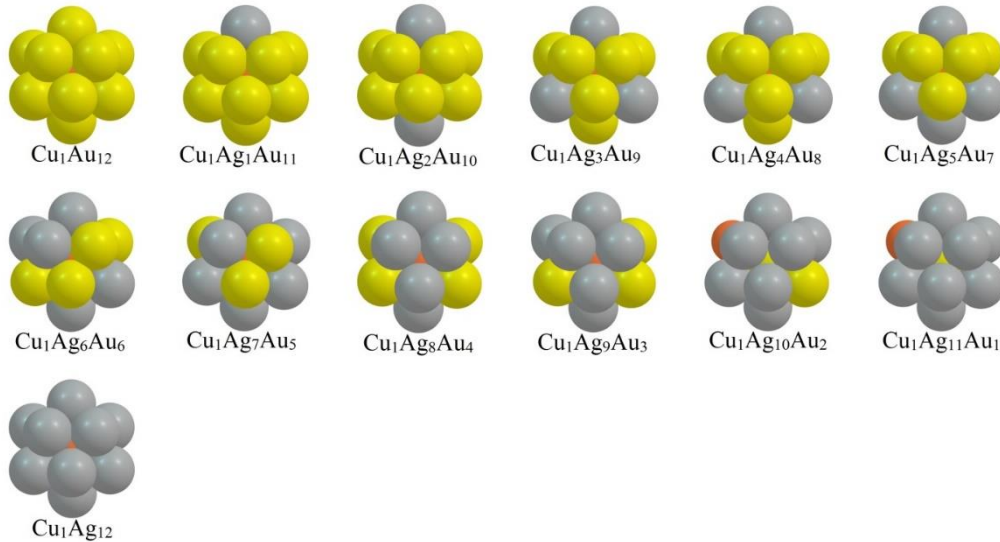
seçilmiştir. Marzari-Vanderbilt smearing tekniği 0.02 Ry genişletilerek uygulanmıştır. Tüm DFT hesaplamalarında küme bir kenarı 17 Å olan kübik bir hücrenin merkezine yerleştirilmiştir.

Tablo 1. Gupta potansiyel enerji fonksiyonu parametreleri.

	A (eV)	p	q	ξ (eV)	r₀ (Å)
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

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada, 13 atomlu Cu-Ag-Au nanoalaşımalarının yapısal özelliklerini incelemek için $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$), $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) gibi üç farklı kompozisyon sistemi ele alınmıştır. Bu kompozisyon sistemlerinde yer alan nanoalaşımaların lokal optimizasyonları Basin-Hopping algoritması kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gupta düzeyindeki optimizasyonlar sonucunda üç farklı sistemde bulunan bütün nanoalaşımaların en kararlı kimyasal düzene sahip yapılarının OVITO'daki [34] Ortak Komşu Analizine göre ikosahedron yapıdadır. Ortak Komşu Analizi (Common Neighbour Analysis), FCC, HCP, BCC ve ikosahedron gibi farklı geometrik yapıları ayırt etmek için kullanılan faydalı bir araçtır [35]. 13 atomlu ikosahedron geometrinin bir atomu merkezde diğer 12 atomu ise yüzeyde bulunmaktadır. $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımalarının lokal optimizasyonları sonucunda bulunan Gupta düzeyindeki en düşük enerjiye ve en kararlı kimyasal düzene sahip yapıları Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekil 1'de Cu, Ag ve Au atomları sırasıyla kırmızı, gri ve sarı renkli küreler ile gösterilmiştir.

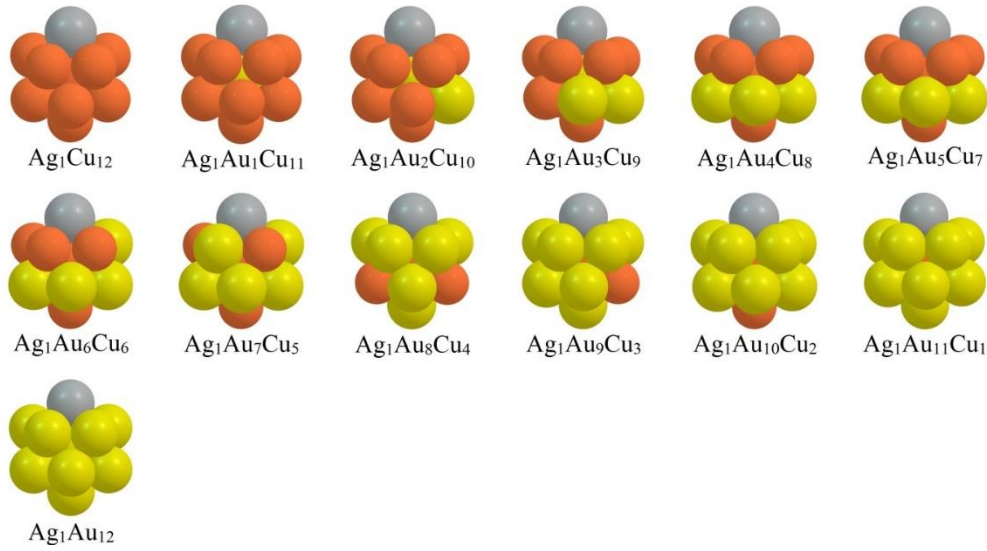


Şekil 1. $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımalarının lokal optimizasyonları sonucunda elde edilen en kararlı kimyasal düzene sahip yapılar.

Şekil 1'e göre, Cu_1Au_{12} ve Cu_1Ag_{12} ikili nanoalaşımalarında 1 tane Cu atomunun nanoalaşımın merkezine, sırasıyla 12 Au ve 12 Ag atomunun ise yüzeye yerleştiği görülmektedir. Cu_1Au_{12} nanoalaşımından, $Cu_1Ag_9Au_3$ nanoalaşımına kadar ikosahedron yapının merkezine Cu atomunun

yerleştiği görülmektedir. $Cu_1Ag_{10}Au_2$ ve $Cu_1Ag_{11}Au_1$ nanoalaşımalarında ise merkezdeki 1 Cu atomu ile yüzeydeki 1 Au atomu yer değiştirerek, 1 Au atomu merkeze, 1 Cu atomu ise yüzeye yerleşmektedir.

$Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımalarının lokal optimizasyonları sonucunda bulunan Gupta düzeyindeki en düşük enerjiye ve en kararlı kimyasal düzene sahip yapıları Şekil 2’de gösterilmiştir. Şekil 2’ye göre Ag_1Cu_{12} ikili nanoalaşımında 1 Ag atomunun nanoalaşımın yüzeyine yerleştiği görülmektedir. Nanoalaşımın merkezine ise Cu atomu yerleşmiştir. $Ag_1Au_1Cu_{11}$ nanoalaşımından $Ag_1Au_3Cu_9$ nanoalaşımına kadar nanoalaşımın merkezine Au atomu yerleşirken, Cu ve Ag atomları nanoalaşımın yüzeyine yerleşmektedir. $Ag_1Au_4Cu_8$ nanoalaşımından $Ag_1Au_{11}Cu_1$ nanoalaşımına kadar nanoalaşımın merkezine Cu atomu yerleşirken, yüzeydeki diğer Cu atomları ile Au atomları yer değiştirmektedir. Bu nanoalaşımarda 1 Ag atomu daima nanoalaşımın yüzeyine yerleşmektedir. Ag_1Au_{12} ikili nanoalaşımında ise 1 Ag atomu nanoalaşımın yüzeyine yerleşirken, nanoalaşımın merkezine Au atomunun yerleştiği görülmektedir.



Şekil 2. $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımalarının lokal optimizasyonları sonucunda elde edilen en kararlı kimyasal düzene sahip yapılar.

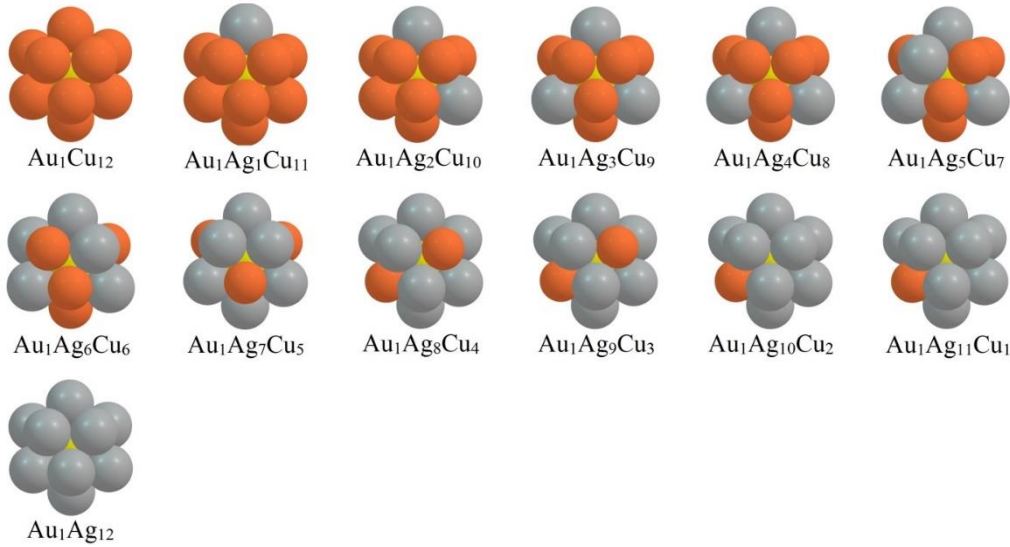
$Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımalarının lokal optimizasyonları sonucunda bulunan Gupta düzeyindeki en düşük enerjiye ve en kararlı kimyasal düzene sahip yapıları Şekil 3’te gösterilmiştir. Şekil 3’ye göre, bu nanoalaşımaların hepsinde 1 Au atomu daima nanoalaşımın merkezine yerleşirken, nanoalaşımdaki Ag atomu sayısı arttıkça, yüzeydeki Ag ve Cu atomları yer değiştirmektedir.

Tablo 2. Ag, Au, Cu elementlerinin özellikleri.

	$E_{\text{yüzey}}$ ($meV\text{\AA}^{-2}$)	$r_{\text{atomik yarıçap}}$ (\AA)
Ag	78.0	1.45
Au	96.8	1.44
Cu	113.9	1.28

Sonuç olarak, Gupta düzeyinde $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımalarında Cu, Ag ve Au atomlarının merkeze veya yüzeye yerleşme eğilimlerinin birbirine benzediği görülmüştür. Cu atomları genellikle merkeze yerleşmeyi tercih ederken, Ag ve Au atomları ise yüzeye yerleşmeyi tercih etmektedirler. Cu, Ag ve Au atomlarının merkeze veya yüzeye yerleşme eğilimi atomların yüzey enerjilerine ve atomik yarıçaplarına bağlı olarak açıklanabilmektedir. Nanoalaşımarda diğer atomlardan daha büyük yüzey enerjisine ve daha küçük atomik yarıçapa sahip atomlar nanoalaşımın merkezine yerleşmektedirler. Cu atomu Tablo 2’de [36] verildiği üzere, diğer atomlardan daha büyük yüzey

enerjisine ve daha düşük atomik yarıçapa sahip olduğu için bu iki kompozisyon sisteminde genellikle merkeze yerleşmiştir. $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımında ise $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımına göre Cu, Ag ve Au atomlarının farklı yerleşme eğilimine sahip olduğu görülmüştür. Bu kompozisyon sisteminde Au atomu bütün nanoalaşımlarda merkeze yerleşmektedir. $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemleri, yüzey enerjisi ve atomik yarıçap değerlerine göre öne sürülen $Cu_{merkez}(AgAu)_{yüzey}$ yerleşimlerini desteklerken, $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemi desteklememektedir. Cu, Ag ve Au atomlarının Gupta düzeyinde nanoalaşımdaki yapısal davranışlarında kompozisyon sisteminin etkisi olduğu görülmektedir.



Şekil 3. $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımının lokal optimizasyonları sonucunda elde edilen en kararlı kimyasal düzene sahip yapılar.

Nanoalaşımın yapısal olarak incelenmesi için önemli analiz yöntemlerinden biri de nanoalaşımın kompozisyona göre kararlılığını araştırmak için en kararlı kimyasal düzene sahip yapıların enerjilerini kullanan karışma enerjisi (E_{exc}) analizidir. Nanoalaşımda sayısı sabitlenen atom türü varsa, lokal optimizasyonlar sonucunda elde edilen üçlü nanoalaşım için karışma enerjisi Eşitlik (4) ile tanımlanmaktadır [17].

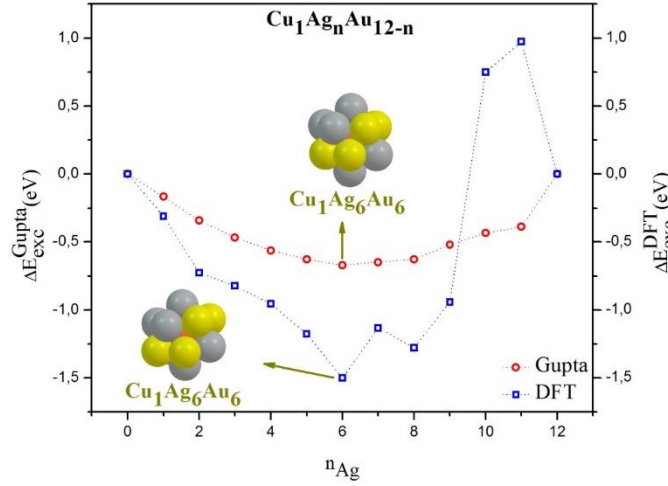
$$\Delta E_{exc}^{Gupta}(C_kA_nB_m) = E(C_kA_nB_m) - n \frac{E(C_kA_{n+m})}{n+m} - m \frac{E(C_kB_{n+m})}{n+m} \quad (4)$$

Burada, $E(C_kA_nB_m)$ üçlü nanoalaşımının toplam Gupta enerjisini, $E(C_kA_{n+m})$ ve $E(C_kB_{n+m})$ ise ikili nanoalaşımın toplam Gupta enerjilerini temsil etmektedir. Bu eşitlik ΔE_{exc}^{DFT} için kullanıldığında $E(C_kA_nB_m)$, $E(C_kA_{n+m})$ ve $E(C_kB_{n+m})$ DFT toplam enerjileri ifade etmektedir [37]. Nanoalaşım için uyarlanan karışma enerjisi, nanoalaşımı oluşturan metallerin karışma derecesini vermektedir. Bu derecenin en düşük değeri, karışımın en uygun olduğu ve dolayısıyla en kararlı nanoalaşımı temsil etmektedir.

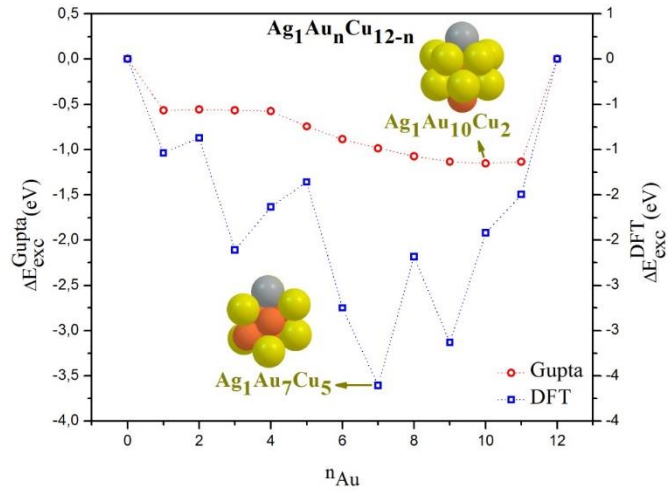
Cu-Ag-Au nanoalaşımının Gupta ve DFT düzeylerindeki E_{exc} eğrileri Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir.

Ag atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımının karışma enerjisi grafiği Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'e göre, $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımının hem Gupta düzeyinde hem de DFT düzeyinde en kararlı nanoalaşımı $Cu_1Ag_6Au_6$ olarak elde edilmiştir. Bu sonuç $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemi için Gupta ve DFT düzeylerinin birbiriyle uyumlu olduğunu göstermektedir. $Cu_1Ag_6Au_6$ nanoalaşımının Ortak Komşu Analizine göre hem Gupta

düzeyinde hem de DFT düzeyinde ikosahedron geometriye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca hem Gupta düzeyindeki hem de DFT düzeyindeki $\text{Cu}_1\text{Ag}_6\text{Au}_6$ nanoalaşımında 1 Cu atomu nanoalaşımın merkezine yerleşirken, 6 Ag ve 6 Au atomu nanoalaşımın yüzeyine birbirleriyle karışarak yerleşmiştir. $\text{Cu}_1\text{Ag}_n\text{Au}_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemi için Cu, Ag ve Au atomlarının Gupta düzeyinde ve DFT düzeyinde en kararlı nanoalaşımlara yerleşme eğilimlerinin benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 4. $\text{Cu}_1\text{Ag}_n\text{Au}_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımlarının Gupta ve DFT düzeyinde karışma enerjilerinin Ag sayısına göre değişimi.

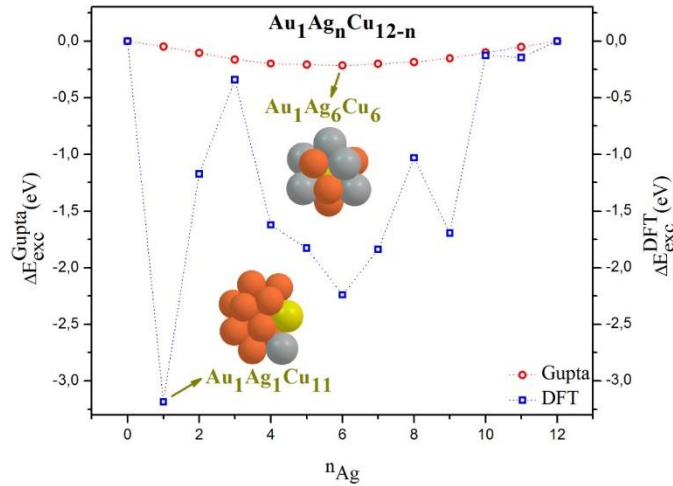


Şekil 5. $\text{Ag}_1\text{Au}_n\text{Cu}_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımlarının Gupta ve DFT düzeyinde karışma enerjilerinin Au sayısına göre değişimi.

Au atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak $\text{Ag}_1\text{Au}_n\text{Cu}_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımlarının karışma enerjisi grafiği Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'e göre, $\text{Ag}_1\text{Au}_n\text{Cu}_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımlarının Gupta düzeyinde en kararlı nanoalaşımı $\text{Ag}_1\text{Au}_{10}\text{Cu}_2$, DFT düzeyinde en kararlı nanoalaşımı ise $\text{Ag}_1\text{Au}_7\text{Cu}_5$ olarak elde edilmiştir. Bu sonuç $\text{Ag}_1\text{Au}_n\text{Cu}_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemi için Gupta ve DFT düzeylerinin birbirleriyle uyumlu olmadığını göstermektedir. Gupta düzeyindeki en kararlı kompozisyon $\text{Ag}_1\text{Au}_{10}\text{Cu}_2$ nanoalaşımı Ortak Komşu Analizine göre ikosahedron yapıda iken, DFT düzeyindeki en kararlı kompozisyon $\text{Ag}_1\text{Au}_7\text{Cu}_5$ nanoalaşımı amorf bir yapıya sahiptir. Ayrıca, $\text{Ag}_1\text{Au}_n\text{Cu}_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemi için hem Gupta düzeyinde hem de DFT düzeyinde Cu, Ag

ve Au atomlarının en kararlı nanoalaşıma yerleşme eğilimi benzerlik göstermektedir. Nanoalaşımların merkezine Cu atomu yerleşirken, yüzeyine Ag ve Au atomları yerleşmektedir.

Ag atomlarının sayısının (n) bir fonksiyonu olarak $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımlarının karışma enerjisi grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'a göre, $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımlarının Gupta düzeyinde en kararlı nanoalaşımı $Au_1Ag_6Cu_6$, DFT düzeyinde en kararlı nanoalaşımı ise $Au_1Ag_1Cu_{11}$ olarak elde edilmiştir. Bu sonuç $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemi için Gupta ve DFT düzeylerinin birbirleriyle uyumlu olmadığını göstermektedir. Gupta düzeyindeki en kararlı kompozisyon $Au_1Ag_6Cu_6$ nanoalaşımı Ortak Komşu Analizine göre ikosaedron yapıda iken, DFT düzeyindeki en kararlı kompozisyon $Au_1Ag_1Cu_{11}$ nanoalaşımı amorf bir yapıya sahiptir. Ayrıca, Gupta düzeyindeki $Au_1Ag_6Cu_6$ nanoalaşımında Ag ve Cu atomları birbirleriyle karışarak yüzeye yerleşirken, merkeze ise Au atomu yerleşmektedir. DFT düzeyindeki $Au_1Ag_1Cu_{11}$ nanoalaşımında ise merkeze Cu atomu yerleşirken, Ag ve Au atomları birbirinden ayrılarak yüzeye yerleşmektedir. $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemi için Cu, Ag ve Au atomlarının, Gupta düzeyinde ve DFT düzeyinde elde edilen en kararlı nanoalaşımlara yerleşme eğilimlerinin farklı olduğu görülmektedir.



Şekil 6. $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımlarının Gupta ve DFT düzeyinde karışma enerjilerinin Ag sayısına göre değişimi.

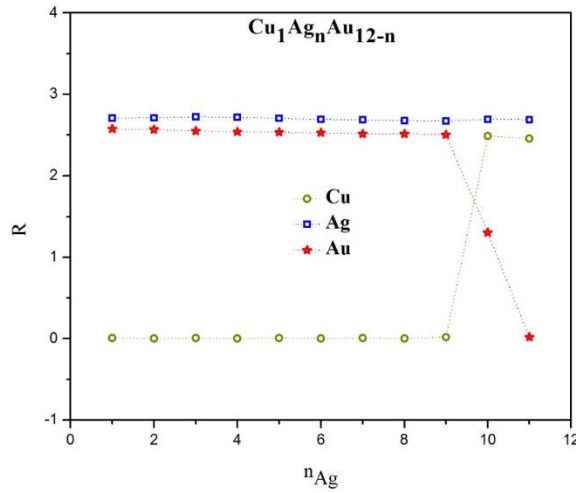
$Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$), $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemlerinde ikili nanoalaşımların karışma enerjisi değerleri hem Gupta hem de DFT düzeyinde $E_{exc}=0$ olduğu görülmektedir. Bu sonuç üçlü nanoalaşımların hem Gupta düzeyinde hem de DFT düzeyinde genellikle ikili nanoalaşımlara göre daha kararlı olduğu anlamına gelmektedir. Yani üçlü nanoalaşımlar enerji analizine göre karışma daha elverişlidir. Ayrıca, $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemlerinde en kararlı nanoalaşımlar açısından Gupta ve DFT düzeyleri birbirleriyle uyumsuz sonuçlar veririrken, $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sisteminde birbirleriyle uyumlu sonuç vermiştir.

$Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$), $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımlarında Cu, Ag ve Au atomlarının yerleşme eğilimini daha iyi analiz edebilmek için nanoalaşımı oluşturan her bir tür atomun nanoalaşımın merkezinden ortalama uzaklığını ifade eden R_A parametresi [20] değerleri elde edilmiştir.

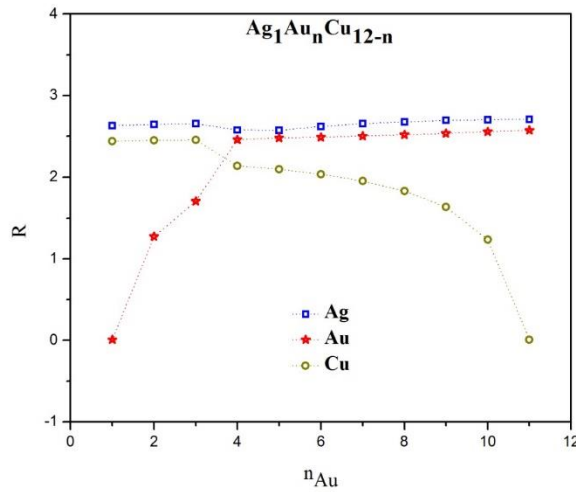
$$R_A = \frac{1}{n_A} \sum_{i=1}^{n_A} \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2} \quad (5)$$

Burada, n_A üçlü nanoalaşımardaki her bir atom türünün atom sayısını, x_i , y_i ve z_i ise atomların konumunu göstermektedir. Büyük R değerleri atomların yüzeye yerleşme eğiliminde olduğunu gösterirken, küçük R değerleri ise atomların merkeze yerleşme eğiliminde olduğunu göstermektedir.

$Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$), $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımalarının R parametrelerinin değişimi sırasıyla Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9’da gösterilmiştir. Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9 incelediğinde üç kompozisyon sisteminde de R_{Ag} değeri tüm nanoalaşımarda R_{Au} ve R_{Cu} değerinden büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuç Ag atomlarının tüm nanoalaşımarda yüzeye yerleşmeyi tercih ettiğini göstermektedir. $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımalarına ait R parametre değişimleri incelendiğinde 1 Cu atomu $Cu_1Ag_1Au_{11}$ nanoalaşımından $Cu_1Ag_9Au_3$ nanoalaşımına kadar merkeze yerleşmeyi tercih ettiği için R_{Cu} değeri R_{Au} değerinden küçüktür. $Cu_1Ag_{10}Au_2$ ve $Cu_1Ag_{11}Au_1$ nanoalaşımalarında ise Au atomları merkeze yerleştiği için R_{Cu} değeri R_{Au} değerinden büyük olmaktadır.



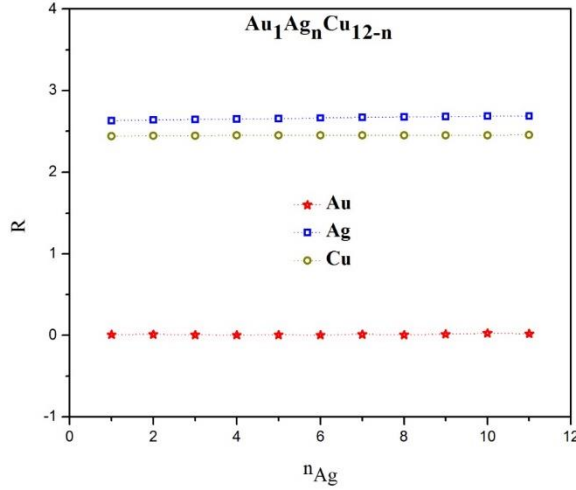
Şekil 7. $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımalarının R parametrelerinin değişimi.



Şekil 8. $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımalarının R parametrelerinin değişimi.

$Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımalarına ait R parametre değişimleri incelendiğinde $Ag_1Au_1Cu_{11}$ nanoalaşımından $Ag_1Au_3Cu_9$ nanoalaşımına kadar Au atomları merkeze yerleşmeyi tercih ettiği için R_{Au}

değeri R_{Cu} değerinden küçüktür. $Ag_1Au_4Cu_8$ nanoalaşımından $Ag_1Au_{11}Cu_1$ nanoalaşımına kadar Cu atomları merkeze yerleşmeyi tercih ettikleri için R_{Cu} değeri, azalan Cu atomu sayısı ile azalmaktadır. $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımına ait R parametre değişimleri incelendiğinde ise Au atomları tüm nanoalaşımlarda merkeze yerleşmeyi tercih ettiği için R_{Au} değeri R_{Cu} değerinden küçüktür. R_{Cu} değerinin, R_{Au} değerine göre R_{Ag} değerine yakın olması ise Cu atomlarının Ag atomları ile birlikte yüzeye yerleşme eğilimi gösterdiğini ifade etmektedir. Sonuç olarak, $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemlerinde atomların merkeze veya yüzeye yerleşme eğilimi kompozisyona göre az da olsa değişiklik gösterirken, $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sisteminde atomların merkeze veya yüzeye yerleşme eğilimi kompozisyona göre değişmemektedir.



Şekil 9. $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) nanoalaşımının R parametrelerinin değişimi.

IV. SONUC

13 atomlu Cu-Ag-Au nanoalaşımının yapısal özellikleri $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$), $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) olacak şekilde oluşturulan üç farklı kompozisyon sisteminde Gupta ve DFT düzeylerinde incelenmiştir. Gupta düzeyinde Cu, Ag, Au atomlarının yerleşme eğilimleri $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemlerinde benzerlik gösterirken, $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sisteminde ise farklı olmaktadır. Ag atomlarının tüm kompozisyon sistemlerinde nanoalaşımın yüzeyine yerleşmeyi tercih ettiği görülmüştür. Cu ve Au atomlarının merkeze veya yüzeye yerleşme eğilimlerinin ise kompozisyon sistemine göre değiştiği görülmüştür. Gupta ve DFT düzeylerindeki karışma enerjisi analizlerine göre elde edilen en kararlı nanoalaşımın açısından $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemlerinde Gupta ve DFT düzeyleri birbiriyle uyumsuz sonuçlar verirken, $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sisteminde birbiriyle uyumlu sonuç verdiği görülmüştür. DFT düzeyinde $Cu_1Ag_nAu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sisteminde en kararlı kimyasal düzene sahip nanoalaşım ikosaedron geometriye sahipken, $Ag_1Au_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) ve $Au_1Ag_nCu_{12-n}$ ($n=0-12$) kompozisyon sistemlerinde amorf yapıya sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, Cu-Ag-Au nanoalaşımının yapısal özelliklerinin kompozisyon sistemine ve uygulanan yonteme göre değişiklik gösterdiği elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR: Bu çalışmada gerçekleştirilen lokal optimizasyonlar Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenen bilgisayar olanakları kullanarak yapılmıştır (Proje no: 2016-22794455-01, 2016-22794455-02). DFT hesaplamaları ise, TÜBİTAK-ULAKBİM TRUBA kaynaklarında gerçekleştirilmiştir.

V. KAYNAKLAR

- [1] A. K. Garip, H. Arslan, D. Rapetti, R. Ferrando, "A DFT study of chemical ordering and oxygen adsorption in AuPtPd ternary nanoalloys," *Materials Today Communications*, vol. 25, pp. 101545, 2020.
- [2] X. Wu, G. Wu, Y. Chen, Y. Qiao, "Structural optimization of Cu-Ag-Au trimetallic clusters by adaptive immune optimization algorithm," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 46, pp. 13316-13323, 2011.
- [3] S. Taran, H. Arslan, "Stability and magnetic behaviour of 19-,23- and 26- atom trimetallic Pt-Ni-Ag nanoalloys," *Molecular Physics*, vol. 118, no. 23, pp. e1818859, 2020.
- [4] S. A. C. Carabineiro, "Special Issue coinage metal (Copper, Silver, and Gold) catalysis," *Molecules*, vol. 21, no. 6, pp. 746, 2016.
- [5] Y. Hashimoto, G. Seniutinas, A. Balcytis, S. Juodkazis, Y. Nishijima, "Au-Ag-Cu nano-alloys tailoring of permittivity," *Scientific Reports*, vol. 6, pp. 25010, 2016.
- [6] C. Nwosu, "An electronegativity approach to catalytic performance," *Journal of Technical Science and Technologies*, vol. 1, no. 2, pp. 25-28, 2012.
- [7] A. M. Echavarren, N. Jiao, V. Gevorgyan, "Coinage metals in organic synthesis," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 16, pp. 4445-4447, 2016.
- [8] J. M. Conesa, M. V. Morales, C. Lopez-Olmos, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, "Comparative study of Cu, Ag and Ag-Cu catalysts over graphite in the ethanol dehydrogenation reaction: Catalytic activity, deactivation and regeneration," *Applied Catalysis A, General*, vol. 576, pp. 54-64, 2019.
- [9] C. Syu, H. Yang, F. Hsu, J. Wang, "The chemical origin and catalytic activity of coinage metals: from oxidation to dehydrogenation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 16, pp. 7481-7490, 2014.
- [10] K. Shin, D. H. Kim, H. M. Lee, "Catalytic characteristics of AgCu bimetallic nanoparticles in the oxygen reduction reaction," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 6, pp. 1-7, 2013.
- [11] N. Zhang, F. Chen, X. Wu, Q. Wang, A. Qaseem, Z. Xia, "The activity origin of core-shell and alloy AgCu bimetallic nanoparticles for the oxygen reduction reaction," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 15, pp. 7043-7054, 2017.
- [12] D. Cheng, X. Liu, D. Cao, W. Wang, S. Huang, "Surface segregation of Ag-Cu-Au trimetallic clusters," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 47, pp. 475702, 2007.
- [13] A. Rapallo, G. Rossi, R. Ferrando, A. Fortunelli, B. C. Curley, L. D. Lloyd, G. M. Tarbuck, 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, no. 19, pp. 194308, 2005.
- [14] N. T. Wilson, R. L. Johnston, "A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy clusters," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, pp. 2913-2922, 2002.
- [15] X. Wu, W. Cai, X. Shao, "Optimization of bimetallic Cu-Au and Ag-Au clusters by using a modified adaptive immune optimization algorithm," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 30, no. 13, pp.1992-2000, 2009.

- [16] H. Yıldırım, H. Arslan, "CuAgAu üçlü nanoalaşımın optimizasyonu ve erime dinamiği," *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, c. 21, s. 1, ss. 336-351, 2019.
- [17] H. Yıldırım, H. Arslan, "Size and composition effect on structural properties and melting behaviors of Cu-Ag-Au ternary nanoalloys," *International Journal of Modern Physics C*, vol. 31, no. 6, pp. 2050078, 2020.
- [18] J. Goh, J. Akola, R. Ferrando, "Geometric structure and chemical ordering of large AuCu clusters: A computational study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 20, pp. 10809-10816, 2017.
- [19] Z. Jiang, K. Lee, S. Li, S. Chu, "Structures and charge distributions of cationic and neutral Cu_n-Ag clusters ($n=2-8$)," *Physical Review B*, vol. 73, no.23, pp. 235423, 2006.
- [20] S. Taran, A. K. Garip, H. Arslan, "Investigation of the chemical ordering and structural properties of the trimetallic (PtNi)@Ag nanoalloys," *Journal of Cluster Science*, vol. 32, pp. 199-208, 2021.
- [21] S. Taran, "13 atomlu Cu-Au-Pt üçlü metal nanoalaşımın yapısal özellikleri," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 7, ss. 1204-1216, 2019.
- [22] S. Taran, "Composition effect on melting behaviors of Cu-Au-Pt trimetallic nanoalloys," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1166, pp. 112576, 2019.
- [23] S. Taran, "Alloying effect on the local atomic pressures of nanoclusters," *Sakarya University Journal of Science*, vol. 24, no. 3, pp. 501-510, 2020.
- [24] R. Ferrando, "Structure and properties of nanoalloys," in *Frontiers of Nanoscience*, c.10, 1st. Ed. Elsevier, 2016, ss. 350. [Online]. <https://www.elsevier.com>.
- [25] D. J. Wales, J. P. K. Doye, "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*, vol. 101, no. 28, pp. 5111-5116, 1997.
- [26] F. Cleri, V. Rosato, "Tight-binding potentials for transition metals and alloys," *Physical Review B*, vol. 48, no. 1, pp. 22-33, 1993.
- [27] L. O. Paz-Borbon, R. L. Johnston, G. Barcaro, A. Fortunelli, "Structural motifs, mixing, and segregation effects in 38-atom binary clusters," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 13, pp. 134517, 2008.
- [28] A. K. Garip, H. Arslan, "40 atomlu Pd-Co ikili metal atom topaklarının yapısal özelliklerinin incelenmesi," *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, c. 4, s. 2, ss. 38-45, 2014.
- [29] A. K. Garip, "Kesilmiş oktahedron yapısına sahip $Pd_nPt_{(6-n)}Au_{32}$ nanoalaşımının erime dinamiği," *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, c. 8, ss. 1732-1745, 2020.
- [30] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 39, pp. 395502, 2009.

- [31] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr., A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H. Nguyen, A. De La Roza, L. Paulatto, S. Ponce, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni, “Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO,” *Journal of Physics:Condensed Matter*, vol. 29, no. 46, pp. 465901, 2017.
- [32] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Physical Review B*, vol. 41, no. 11, pp. 7892-7895, 1990.
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868, 1996.
- [34] A. Stukowski, “Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 18, no.1, pp. 015012, 2010.
- [35] A. Stukowski, “Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials,” *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 20, no. 4, pp. 045021, 2012.
- [36] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, “Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles,” *Chemical Reviews*, vol.108, no. 3, pp. 845–910, 2008.
- [37] S. Taran, A. K. Garip, H. Arslan, “A theoretical study on chemical ordering of 38-atom trimetallic Pd-Ag-Pt nanoalloys,” *Chinese Physics B*, vol. 29, no. 7, 2020.