

55 Atomlu İkosahedral Yapıdaki Ag-Co Nanoparçacıkların Sinterlenmesi

*Makale Bilgisi / Article Info

Alındı/Received: 15.05.2025

Kabul/Accepted: 08.01.2026

Yayımlandı/Published: 08.04.2026

The Coalescence of 55-Atom Icosahedral Ag-Co Nanoparticles

Songül TARAN* 



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

© 2026 The Authors | Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 (CC BY-NC) International License

Öz

Bu çalışmada, atom sayısı 55 olan iki ikosahedral nanoparçacık yapıyı çarpıştırarak toplam atom sayısı 110 olan Ag-Co nanoparçacıklarının sinterlenmesi süreci ele alınmıştır. Ag-Co nanoparçacıkları için üç farklı kompozisyon sistemi ($Ag_{55}Co_{55}$, $Ag_{97}Co_{13}$ ve $Ag_{42}Co_{68}$) ele alınmıştır. Elde edilen nanoparçacıklar, Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları ile sıcaklığa bağlı olarak değerlendirilmiştir. Sıcaklığın sinterlenme sürecindeki etkisi dört farklı sıcaklık (350, 400, 450 ve 500 K) için araştırılmıştır. Simülasyon sonuçları, sinterlenme süreci sonunda elde edilen konfigürasyonların yapılarının başlangıçtaki nanoparçacıkların kompozisyonlarına önemli derecede bağlı olduğunu göstermiştir. Elde edilen ikili metal yapılar içerisindeki Ag ve Co atomlarının kimyasal dizilimleri ve yerleşme eğilimleri jirasyon yarıçapı hesabı ile detaylandırılmıştır. Ag atomlarının zamana bağlı jirasyon yarıçapı değerleri 10 ns sonunda tüm sıcaklıklar için Co atomlarının jirasyon yarıçapı değerlerinden daha yüksektir. Bu sonuç ele alınan kompozisyonlardan bağımsız olarak sinterlenme işlemi sonrası Ag atomlarının yüzeyde ve Co atomlarının iç kısımlarda bulunma eğilimini gösterir. Ayrıca $Ag_{55}Co_{55}$, $Ag_{97}Co_{13}$ ve $Ag_{42}Co_{68}$ nanoparçacıklarının jirasyon yarıçapı değerlerinin hızla azalması, birkaç simülasyon adımı içinde yapıların kompakt hale geldiğini gösterir.

Abstract

In this study, the coalescence process of Ag-Co nanoparticles of 110 atoms by colliding two 55-atom icosahedral nanoparticles was discussed. Three different composition systems ($Ag_{55}Co_{55}$, $Ag_{97}Co_{13}$ and $Ag_{42}Co_{68}$) were considered for Ag-Co nanoparticles. The resultant nanoparticles are determined depending on temperature by MD simulations. The effect of temperature on the coalescence process was investigated at four different temperatures (350, 400, 450 and 500 K). Simulation results have shown that the structures of the configurations obtained at the end of the coalescence process are significantly dependent on the compositions of the initial nanoparticles. The chemical ordering and segregation tendencies of the Ag and Co atoms in the resultant bimetallic nanoparticles were detailed with the radius of gyration calculations. The time-dependent radius of gyration values of Ag atoms are higher than radius of gyration values of Co atoms at the end of 10 ns for all temperatures. This result shows that Ag atoms show tendency of spreading over the surface and Co atoms show tendency of remaining in the inner sites at the end of the coalescence process. Also, the radius of gyration values of the $Ag_{55}Co_{55}$, $Ag_{97}Co_{13}$ ve $Ag_{42}Co_{68}$ nanoparticles decrease quickly indicates that the structures become compact within few simulation steps.

Anahtar Kelimeler: Ag-Co nanoparçacıkları; Sinterlenme; Moleküler dinamik simülasyonu; Sıcaklık etkisi

Keywords: Ag-Co nanoparticles; Coalescence; Molecular dynamics simulation; Temperature effect

1. Giriş

Metal nanoparçacıklar katalizörden, optik, veri depolama ve biyomedikal alanına kadar uzanan uygulamalardaki çok yönlülükleri nedeniyle son yıllarda hem temel bilim hem de teknoloji açısından giderek daha fazla ilgi görmektedir (Bochicchio ve Ferrando 2010). Nanoparçacıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri, elektronik yapılarının ve dolayısıyla geometrik yapılandırılmalarının doğrudan bir sonucu olduğundan, nanobilim ve teknolojinin hedeflerinden biri, boyutlarını ve kimyasal bileşimlerini ayarlayarak, belirli bir uygulama için en uygun geometri kümelerini tasarlayabilmektir (Franceschetti ve Zunger 1999).

İkili metal nanoparçacıklar, manyetizma, kataliz ve optik alanındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle son zamanlarda giderek artan bir ilgi görmektedir. Genellikle

nanoalaşım olarak adlandırılan bu nanoparçacıklar, bileşenlerinin uygun şekilde seçilmesiyle farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilen olanağı sağlarlar (Ferrando vd. 2008). İkili metal nanoparçacıkları oluşturmanın yöntemlerinden biri, tek bileşenli nanoparçacıkların çarpışması ve ardından birleşme sürecini ele alan sinterleme işlemidir (Ferrando 2016). Bağımsız nanoparçacıklar çarpışıp birleşerek daha büyük nanoparçacıklar oluştururlar. Dolayısıyla, sinterleme işlemi, hem sıvı hem de gaz fazında nanoparçacıkların büyüme mekanizmasına bağlı olan özellikleri açısından önem teşkil etmektedir (Nelli vd. 2020). Gaz fazında üretilen nanoparçacıkların sinterlenmesi, yığın geometri yapısının, boyutlarının ve kompozisyonlarının belirlenmesinde kullanılan temel bir büyüme mekanizması olması sebebiyle, nanoparçacıkların fiziksel

ve kimyasal özelliklerini de etkilemektedir (Grammatikopoulos vd. 2019). Bu bakımdan özel olarak uyarlanmış nanoalaşım yapıları üretmek için yararlı bir araç olabilirler (Nelli vd. 2021).

Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları, sinterlenme etkileşimlerinin birkaç on pikosaniyelik bir zaman ölçeğinde meydana gelmesi (Grammatikopoulos vd. 2019, Zhu ve Averbach 1996) ve atomik yörüngelerin gerçekçi bir şekilde adım adım yeniden üretilmesi nedeniyle sinterleme sürecini incelemek için oldukça uygun tekniklerdir (Nelli vd. 2024). Bu nedenlerden dolayı son yıllarda çok sayıda araştırma nanoparçacık sinterlenmesine odaklanmıştır (Zinzani ve Baletto 2024, Nelli vd. 2024, Grammatikopoulos vd. 2016, Kim vd. 2007, Mariscal vd. 2005, Zorlu vd. 2025). Zinzani ve Baletto (2024), 55 ve 561 atomlu Au ve Pd nanoparçacıklarının sinterlenmesini MD simülasyon yöntemiyle incelemiştir. 400 ve 600 K sıcaklıklarında elde edilen yapıların yapısal ve kimyasal dizilimlerini ayrıntılı olarak incelemiştir. Nelli vd. (2024), yaptıkları MD çalışmasında ikosahedral ve kesilmiş oktahedral yapılardaki Pd ve AuPd nanoparçacıkların sinterlenmesini incelemiştir. Grammatikopoulos vd. (2016), bulk yapıda birbiriyle karışmayan Ag ve Cu nanoparçacıklarının sinterlenmesini incelemiştir. Sistemlerinde hem Ag hem de Cu atomu bakımından fazla olan kompozisyonları araştırmışlardır. Kim vd. (2007), 135 atomdan oluşan Ag atom yığını ile 16 atomdan oluşan Pd atom yığını 500 K sıcaklığında sinterlenmesini moleküler dinamik simülasyon yöntemi kullanarak incelemiştir. Sinterleme işlemi sonrası Ag-Pd nanoalaşım yapısında Pd atomlarının Ag atom yığının içerisinde ve ara yüzeyde yerleşme eğilimi gösterdiğini elde etmişlerdir. Mariscal vd. (2005), birbiriyle karışmayan özellik gösteren Au-Pt ve Ag-Cu metal nanoparçacıklarının sinterlenmesini incelemiştir. Zorlu vd. (2025), yaptıkları çalışmada hem aynı geometrik yapıdaki hem de farklı geometrik yapıdaki Ag ve Pt nanoparçacıkların sinterlenmesini incelemiştir. Simülasyon sonuçlarına göre, elde edilen yapılar başlangıçtaki Ag nanoparçacığının geometrik yapısından bağımsızdır ve sonuç yapıların hangi simetriyi alacağı konusunda başlangıçtaki Pt nanoparçacığının geometrik yapısı oldukça önemlidir.

Sadece nanoölçekte karışabilen metallerin oluşturduğu nanoalaşım çok fazla ilgi görmektedir. Bu durum, karışmayan malzemeler sınıfına ait olan gümüş (Ag) ve kobalt (Co) sistemi için de geçerlidir (Parsina ve Baletto 2010). Ferromanyetik ve manyetik olmayan elementlerden oluşan Ag-Co nanoparçacıklar önemli manyetodirenç etkileri gösterebildiği için ilgi çekmektedir (Rossi vd. 2009). Ag-Co nanoparçacıkları çok sayıda teorik

ve deneysel çalışmanın konusu olmuştur (Parsina ve Baletto 2010, Rossi vd. 2009, Gaudry vd. 2003, Lima vd. 2006, Laasonen vd. 2013). Ancak, Ag-Co nanopartiküllerinin sinterlenmesi hala nispeten keşfedilmemiştir. Birbiriyle karışmayan elementlerden oluşan nanoparçacıkların sinterlenmesi çekirdek-kabuk (core-shell) veya Janus yapılarına sahip nanoalaşım üretme olasılığını artırabilmektedir (Paz vd. 2011). Ayrıca çekirdek-kabuk yapısındaki nanoparçacıkların manyetik ve optik özellikleri çekirdeğin şekli ve yerleşimine oldukça bağlıdır (Logsdail ve Johnston 2012).

Metalik nanoparçacıklar için en yaygın kristal olmayan yapılardan bir tanesi ikosahedron yapılarıdır. Mackay ikosahedral, ortak merkezli iç içe geçmiş atomik katmanlar halinde düzenlenmiş kristal olmayan bir yapıdır (Mackay 1962). Geometrik sihirli sayıları katman sayısına bağlı olarak 1, 13, 55, 147, 309, 561, 923... olarak devam eder (Ferrando 2016). Ag-Co sistemleri, farklı kimyasal düzenlemelerle farklı uygulamalar için kullanılabilir olduğundan dolayı bu çalışmada 55 atomlu ikosahedral yapıdaki nanoparçacıkların sinterlenmesi MD simülasyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu boyutun seçilmesinin nedeni, küçük boyutlarda yaklaşık küresel şekle ve sıkı paketlenmiş yüzeye sahip ikosahedral yapılar için geometrik sihirli sayı olmasıdır (Bochicchio vd. 2013). 55 atomlu ikosahedral çekirdek-kabuk yapısı, birinci katmanda bir, ikinci katmanda 12 olmak üzere toplam 13 atomdan oluşan çekirdeğe ve üçüncü katmanda 42 atom bulunan kabuğa sahiptir. Bu boyutun anlaşılmasının daha büyük boyutlardaki ikosahedral Ag-Co sistemleri ve aynı boyuttaki farklı elementlerden oluşan ikili metal nanoparçacıklar için bir öngörü sağlayacağı düşünülmektedir. Sıcaklığın sinterlenme üzerindeki etkisini ayrıntılı olarak inceleyebilmek adına, simülasyon hesaplamaları dört farklı sıcaklık (350, 400, 450 ve 500 K) altında gerçekleştirilmiştir. Tüm sıcaklıklarda elde edilen sonuç konfigürasyonlarının yapısal ve kimyasal dizilimleri analiz edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Ag ve Co nanoparçacıklarının optimizasyonu Basin-Hopping (BH) algoritması kullanılarak yapılmıştır (Wales ve Doye 1997). Atomlar arası etkileşmeyi modellemek için Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır (Rosato vd. 1989, Gupta 1981). Ag ve Co için Gupta potansiyel parametreleri Kuntova vd. (2008)'a ait olan bir çalışmadan alınmıştır. Optimizasyon sonucu en kararlı yapıları elde edilen Ag ve Co nanoparçacıklarının sinterlenmesi açık kaynaklı yazılım paketi LoDiS kullanılarak Kanonik Moleküler Dinamik simülasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Baletto 2021). Ag-Co

nanoparçacıkları başlangıçta aralarındaki uzaklık 30 Å olacak şekilde rasgele yönelimlerle yerleştirilmiştir. Tüm simülasyonlarda, sıcaklık 10¹¹Hz frekanslı bir Andersen termostadı kullanılarak sabit tutulmuştur (Andersen 1980). Sinterlenme süreci vakum ortamında modellenmiş olup, her bir kompozisyon sistemi için 350-500 K aralığında dört farklı sinterlenme sıcaklığı uygulanmıştır. MD simülasyonları için adım sayısı 2x10⁶ olup her bir adım için geçen süre 5 fs olarak ayarlanmıştır. Toplam simülasyon süresi 10 ns'dir. Simülasyon sonuçlarını görüntüleme ve analiz işlemleri için Ovito programı kullanılmıştır (Stukowski 2010).

İkili metal nanoalaşım yapıların kimyasal dizilimini ve nanoalaşım oluşturan atom türlerinin yerleşme eğilimlerini detaylandırmak için jirasyon yarıçapı (radius of gyration) hesabı yapılmıştır. Jirasyon yarıçapı, atomların yapının kütle merkezinden ne ölçüde uzağa yayıldığını niceliksel olarak gösterir (Zinzani ve Baletto 2023).

$$R_{jirasyon}^{\alpha} = \sqrt{\frac{1}{N_{\alpha}} \sum_{i \in \alpha}^N (r_i - CoM_{\alpha})^2} \quad (1)$$

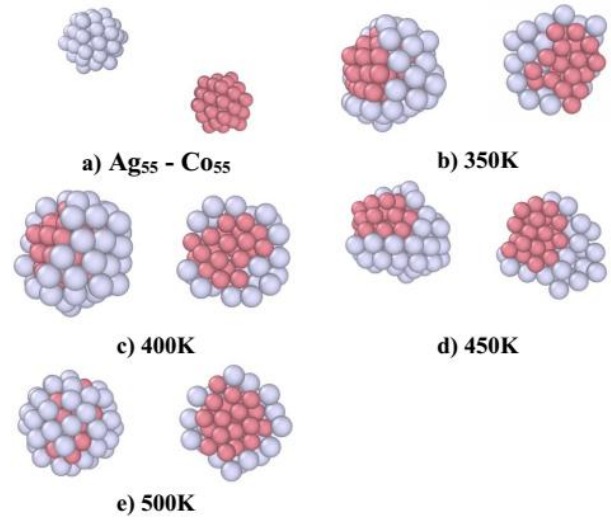
Jirasyon yarıçapı hesabı Eşitlik 1 ile tanımlanmaktadır ve eşitlikteki α parçacık türünü, N_{α} parçacık türlerinin toplam atom sayısını ve CoM_{α} yapının kütle merkezini ifade eder (Zinzani ve Baletto 2024). Atom türlerinin benzer jirasyon yarıçapı değerleri karışım düzenini gösterirken, farklı değerler kabuklu yapıları gösterir.

3. Bulgular

3.1 Ag₅₅ ve Co₅₅ nanoparçacıklarının sinterlenmesi

İlk olarak bu çalışmada, 55 atomlu ikosahedral Ag₅₅ ve Co₅₅ nanoparçacıklarının sinterlenme süreci incelenmiştir. Simülasyonun başlangıcında, Ag ve Co nanoparçacıkları rastgele başlangıç yönelimleriyle hizalanır ve iki nanoparçacık çok hızlı bir şekilde birkaç başlangıç simülasyon adımında birbirine temas eder.

Şekil 1a, Ag₅₅ ve Co₅₅ nanoparçacıklarının başlangıç konfigürasyonlarının MD görselleştirme anlık görüntülerini gösterir. Sıcaklığın sinterlenme sürecindeki etkisi dört farklı sıcaklık (350, 400, 450 ve 500 K) için araştırılmıştır. Şekil 1b–e ele alınan tüm sıcaklıklar için sinterlenme simülasyonu sonrası elde edilen sonuç konfigürasyonlarının MD görselleştirme anlık görüntülerini gösterir. Her bir sonuç konfigürasyonu iki farklı şekilde verilmiştir. Sol sütunlar yapının dıştan görünümünü, sağ sütunlar ise enine kesit görünümünü gösterir.



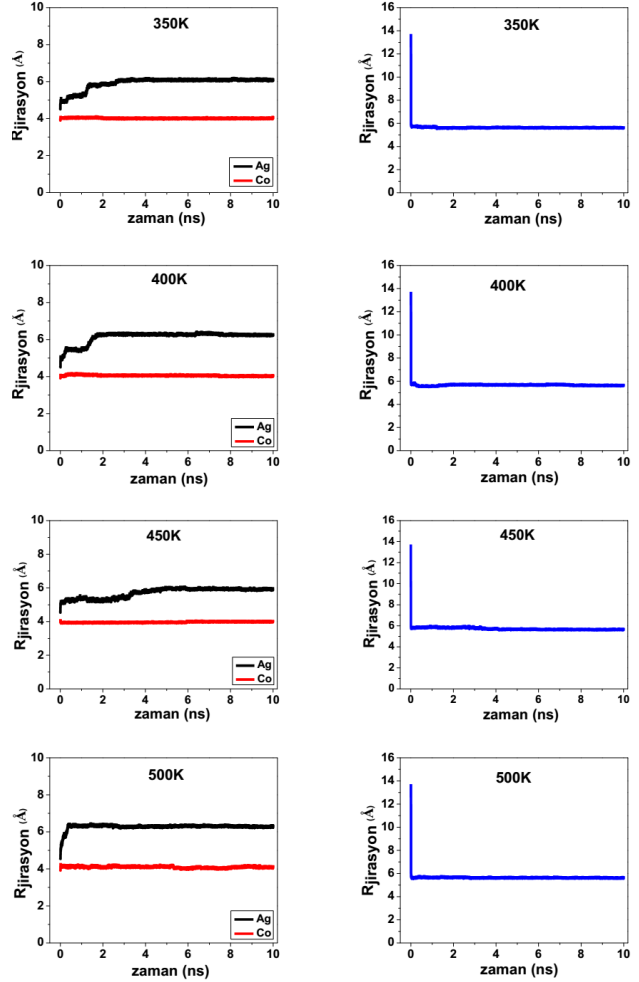
Şekil 1. Ag₅₅ ve Co₅₅ nanoparçacıklarının sinterlenmesinin MD görselleştirme anlık görüntüleri. Gri renk Ag atomlarını, kırmızı renk ise Co atomlarını simgeler.

350 K sıcaklığındaki sonuç konfigürasyonu, Ag atomlarının Co nanoparçacığının yüzeyine büyük oranda dağılım gösterdiği ama Co çekirdeğinin tamamen çevrelenmediği bir yapıya sahiptir. Literatürde bu yapı ball and cup (top ve şapka) olarak isimlendirilir. Ball and cup yapısı, çekirdeğin bir taraftan tamamlanmamış kabuk tarafından çevrelediği yapıdır (Ferrando 2016). Ayrıca, elde edilen yapının enine kesiti, Ag ve Co atomlarının ayrışma eğiliminde olduğunu göstermektedir. 400 K sıcaklığında ise Ag atomlarının yüzeyde dağılımı daha da artmıştır. Ag kabuğu giderek genişleyerek Co çekirdeğini kaplar, ancak oluşan yapı ball and cup desenini korur. Co atomları çekirdekte kalma ve ikosahedral yapısını koruma eğilimindedir. Zinzani ve Baletto (2023), 55 atomlu ikosahedral Au ve Pd nanoparçacıklarının sinterlenme sürecini vakum ortamında incelemiştir. 400 K sıcaklığında Au atomlarının Pd nanoparçacığın yüzeyinde bulunma eğilimi gösterdiği fakat Pd çekirdeğinin tamamen çevrelenmediği ball and cup yapısını gözlemlemişlerdir. Bu sonuç, bu çalışmadaki ikosahedral Ag₅₅ ve Co₅₅ nanoparçacıkları için 400 K sıcaklığında elde edilen sonuçlarla uyumludur. 450 K sıcaklığında ise, Ag kabuğunun bir tarafında topaklaşma meydana gelmiştir. Ball and cup yapısı, Co atomlarından oluşan ikosahedral çekirdeğin Ag atomları tarafından daha az çevrelediği bir yapı olarak gözlemlenir. 500 K sıcaklığında ise yapı artık daha da kompaktır. Artan sıcaklıkla birlikte, Ag atomları yüzeye daha fazla yayılır ve daha iyi bir dizilime sahiptir. Bunun sonucu olarak, 500 K'de Ag ve Co atomlarının kimyasal dizilimi, çekirdek-kabuk (core-shell) yapısına dönüşür. Biraz kusurlu olan Ag kabuğu, başlangıçtaki mükemmel Ih yapısına göre biraz bozulmuş olan Co çekirdeğini çevreler.

Liu and Zhang (2023), 55 atomlu ikosahedral Ag ve Cu nanoparçacıklarının oda sıcaklığı ve daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenme sürecindeki yapısal değişiklikleri incelemek için moleküler dinamik simülasyon yöntemi kullanmışlardır. Elde ettikleri simülasyon sonuçları, farklı temas mesafelerine ve yönelimlere sahip nanoparçacıkların sıcaklığın artırılmasıyla çekirdek-kabuk ve tamamlanmamış kabuktan oluşan çekirdek-kabuk gibi farklı desenler sergilediğini göstermektedir. Mizuno ve Shintani (2008), 55 atomlu ikosahedral Ag ve Au nanoparçacıklarının sinterlenme sürecini incelemişler ve simülasyon sonuçlarına göre 110 atomlu ikili metal nanoparçacık karışım desenine sahiptir. Mevcut çalışmadaki Ag-Co sistemi, bu çalışmalardaki daha düşük yüzey enerjiye sahip Ag atomları ile daha yüksek yüzey enerjili elementlerin sinterlenme sürecinin incelenmesi temeline sahiptir. Ayrıca, sıcaklık ve başlangıçtaki nanoparçacıkların sahip olduğu kompozisyonların sinterlenme işlemi sonrasında oluşan yapıları farklı desenlerde oluşturabilme etkisine benzer sinterlenme davranışı göstermektedir.

İkili metal nanoparçacıkları oluşturan atom türlerinin yapı içerisindeki kimyasal dizilimleri ve yerleşme eğilimleri jirasyon yarıçapı hesabı ile belirlenebilir. Farklı sıcaklıklarda ele alınan sinterleme işlemi sonucu elde edilen $Ag_{55}Co_{55}$ konfigürasyonlarının yapısal analizini desteklemek ve Ag ve Co atomlarının bu yapılar içerisindeki kimyasal dizilimini detaylandırmak için jirasyon yarıçapı hesabı yapılmıştır. Şekil 2a, Ag ve Co atomlarının zamana bağlı jirasyon yarıçapı değişimini gösterir. 350 K sıcaklığında, Ag ve Co nanoparçacıklarının çarpışmasından sonra Ag atomları için jirasyon yarıçapı değerlerinde bir artış gözlemlenirken, Co atomları 4 Å civarında benzer jirasyon yarıçapı değerlerine sahiptir. 350 K'de Ag atomları için jirasyon yarıçapı değeri 6,07 Å olarak elde edilmiştir. 400 K sıcaklığında, Ag atomlarının yüzeyde dağılımının biraz daha artması $R_{jirasyon}^{Ag}$ değerini (6,25 Å) biraz artırmıştır. Ancak, 450 K'de Ag atomlarının Co atomlarını daha az çevrelemesinin bir sonucu olarak, Ag atomları en düşük $R_{jirasyon}^{Ag}$ değerlerine (5,88 Å) sahiptir. Sıcaklığın daha da artmasıyla, 500 K'de ball and cup yapısına kıyasla daha kompakt yapı olan çerkerdek-kabuk yapı olduğundan dolayı, çok kısa sürede $R_{jirasyon}^{Ag}$ değeri (6,24 Å) tekrardan artış göstermiştir. Tüm sıcaklıklar için $R_{jirasyon}^{Ag}$ değerleri $R_{jirasyon}^{Co}$ değerlerinden daha yüksektir. Bu durum, Ag atomunun yüzey (78 meV/Å²) ve kohesif (2,95 eV) enerjilerinin Co atomunun yüzey (169 meV/Å²) ve kohesif (4,39 eV) enerjilerine göre daha düşük olması sebebiyle, Ag atomlarının yüzeye yerleşme ve Co atomlarını çevreleme eğilimi

göstermesidir. Ayrıca, Ag atomları için jirasyon yarıçapı değerlerinde daha fazla salınım gözlenmiştir. Bu durum sıcaklığa bağlı olarak yüzeydeki Ag atomlarının yeniden düzenlenmesine bağlanabilir. Co atomları ise tüm sıcaklıklarda çekirdekte kalma ve ikosahedral yapısını koruma eğilimindedir.



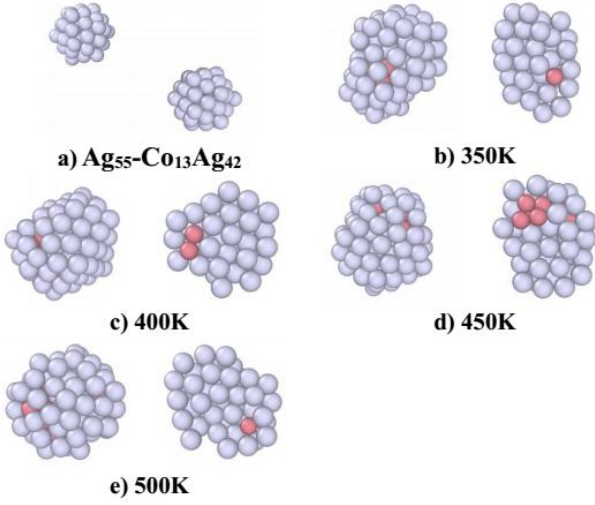
Şekil 2. a) Ag ve Co atomlarının zamana bağlı jirasyon yarıçapı ($R_{jirasyon}$) değişimi (Sol sütun). b) Tüm nanoparçacığın ($Ag_{55}Co_{55}$) zamana bağlı jirasyon yarıçapı değişimi (Sağ sütun).

Ayrıca, Şekil 2b, $Ag_{55}Co_{55}$ nanoparçacıklarının zamana bağlı jirasyon yarıçapı değişimini gösterir. Bu grafiklerden tüm sıcaklıklar (350, 400, 450 ve 500 K) için 13,7 Å civarındaki jirasyon yarıçapı değerlerinin azalması gözlemlenebilmektedir. $Ag_{55}Co_{55}$ nanoparçacıklarının jirasyon yarıçapı değerlerinin hızla azalması, çok hızlı gerçekleşen küreselleşme süreçlerini yani birkaç simülasyon adımı içinde yapıların kompakt hale geldiğini gösterir.

3.2 Ag_{55} ve $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacıklarının sinterlenmesi

Bu bölümde 55 atomlu ikosahedral Ag_{55} nanoparçacığı ile 42 Ag yüzey atomunun 13 Co atomundan oluşan çekirdeği çevrelediği 55 atomlu ikosahedral ikili metal çekirdek - kabuk yapılı $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacığının sinterlenme süreci

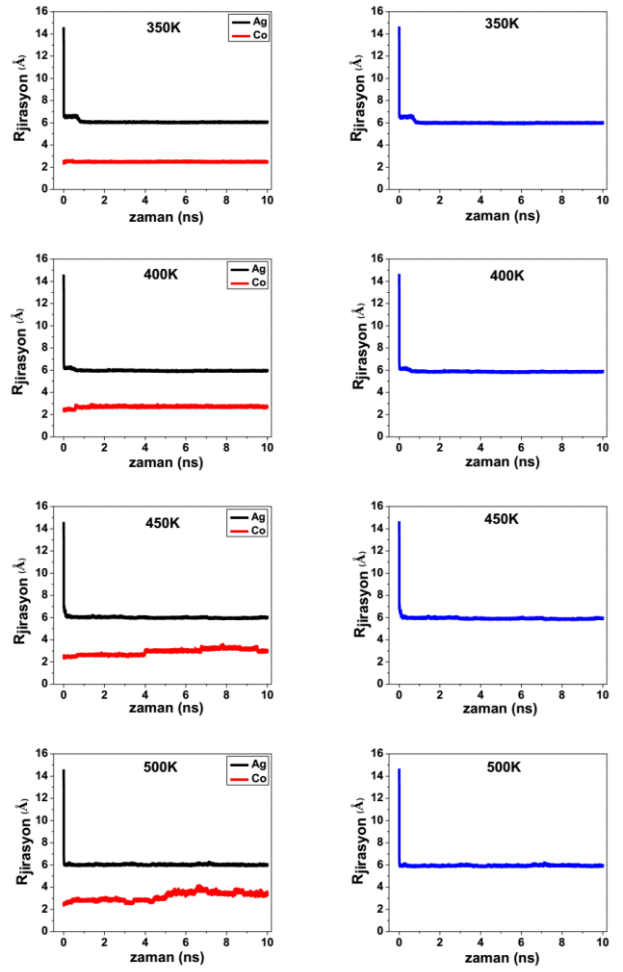
incelenmiştir. Toplam atom sayısı 110 olan konfigürasyonlar için Ag atomlarının sayısının Co atomlarının sayısından oldukça fazla olduğu durum ele alınmıştır.



Şekil 3. Ag_{55} ve $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacıklarının sinterlenmesinin MD görselleştirme anlık görüntüleri. Gri renk Ag atomlarını, kırmızı renk ise Co atomlarını simgeler.

Şekil 3a, Ag_{55} ve $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacıklarının başlangıç konfigürasyonlarının MD görselleştirme anlık görüntülerini ve Şekil 3b–e ele alınan tüm sıcaklıklar için sinterlenme simülasyonu sonrası elde edilen sonuç konfigürasyonlarının MD görselleştirme anlık görüntülerini gösterir. 350 K sıcaklığında, Ag_{55} nanoparçacığının başlangıçtaki yapısı sinterlenme sonrası kabuğu oluşturmak üzere büyük ölçüde bozulurken, $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacığı başlangıç yapısını koruma eğilimi gösterir. Bunun sonucu olarak, $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacığının bir tarafında önemli bir Ag atom topaklaşması meydana gelir ve yüzey sadece Ag atomlarından oluşur. 400 K sıcaklığında Ag_{55} nanoparçacığının $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacığını çevrelemek için yüzeydeki dağılımı kademeli olarak genişler ancak Ag atom topaklaşması hala mevcuttur. Artan sıcaklıkla birlikte, Ag atom topaklaşması kademeli olarak azalır ve 13 Co atomunun kompakt yapısı bozulur. Buna rağmen, 450 K sıcaklığına kadar Co atomları sonuç yapıların hep aynı tarafında bulunma eğilimi gösterir. 500 K sıcaklığında ise Co atomları Ag kabuğu altında gelişigüzel yerleşme eğilimi gösterir. Özetle, sıcaklığa bağlı olarak Ag atom topaklaşmasını kademeli olarak azalır ve daha kompakt yapı oluşur.

$Ag_{55}Co_{55}$ konfigürasyonlarında olduğu gibi, farklı sıcaklıklarda ele alınan sinterleme işlemi sonucu elde edilen $Ag_{97}Co_{13}$ konfigürasyonlarının da yapısal analizini desteklemek ve Ag ve Co atomlarının bu yapılar içerisindeki kimyasal dizilimini detaylandırmak için jirasyon yarıçapı hesabı yapılmıştır.



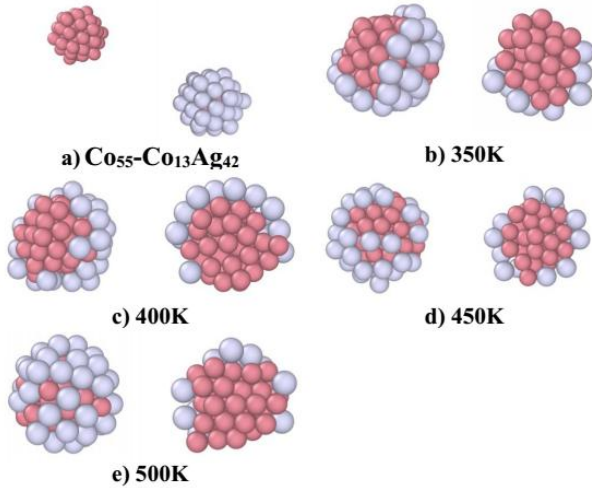
Şekil 4. a) Ag ve Co atomlarının zamana bağlı jirasyon yarıçapı ($R_{jirasyon}$) değişimi (Sol sütun). b) Tüm nanoparçacığın ($Ag_{97}Co_{13}$) zamana bağlı jirasyon yarıçapı değişimi (Sağ sütun).

Şekil 4a, Ag ve Co atomlarının zamana bağlı jirasyon yarıçapı değişimini gösterir. $Ag_{55}Co_{55}$ konfigürasyonlarından farklı olarak, Ag_{55} ve $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacıklarının çarpışmasından sonra Ag atomları için jirasyon yarıçapı değerlerinde önemli bir azalma meydana gelir. Tüm sıcaklıklar için 15 Å civarındaki jirasyon yarıçapı değerlerinin azalarak 6 Å civarındaki değerler alması, Ag atom sayısının Co atom sayısına oranının fazla olması ve çarpışmadan hemen sonra Ag atomlarının yüzeydeki dağılımlarının yapıyı daha kompakt hale dönüştürme eğilimi olarak yorumlanabilir. Co atomları ise 2,5 Å civarında benzer jirasyon yarıçapı değerlerine sahiptir. $Ag_{55}Co_{55}$ konfigürasyonlarına benzer olarak, tüm sıcaklıklar için $R_{jirasyon}^{Ag}$ değerleri $R_{jirasyon}^{Co}$ değerlerinden daha yüksektir. Ayrıca, sıcaklığa bağlı olarak Ag atomları için jirasyon yarıçapı değerlerinde meydana gelen salınım ek olarak $R_{jirasyon}^{Co}$ değerlerinde de önemli bir salınım meydana gelmiştir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla birlikte Co atomlarının yapı içerisindeki kompakt diziliminden gelişigüzel yerleşime geçiş yapmasının bir sonucu olarak değerlendirilebilir.

Şekil 4b, $Ag_{97}Co_{13}$ nanoparçacıklarının zamana bağlı jirasyon yarıçapı değişimini gösterir. $Ag_{97}Co_{13}$ nanoparçacıklarının jirasyon yarıçapı değerlerinin hızla azalması, birkaç simülasyon adımı içinde yapıların kompakt hale gelme eğiliminin bir sonucudur. Bu grafiklerdeki tüm sıcaklıklar için 15 Å civarındaki jirasyon yarıçap değerleri azalarak 6 Å civarındaki değerler alır. Bu sonuçlar, Şekil 4a'da gösterilen $R_{jirasyon}^{Ag}$ değerleri ile benzerlik gösterir. Bu durum, $Ag_{97}Co_{13}$ nanoparçacıklarında Ag atom sayısının Co atom sayısına oranla çok daha fazla olması ve yapılarıdaki kompaktlaşma konusunda Ag atomlarının daha baskın olması olarak yorumlanabilir.

3.3 Co_{55} ve $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacıklarının sinterlenmesi

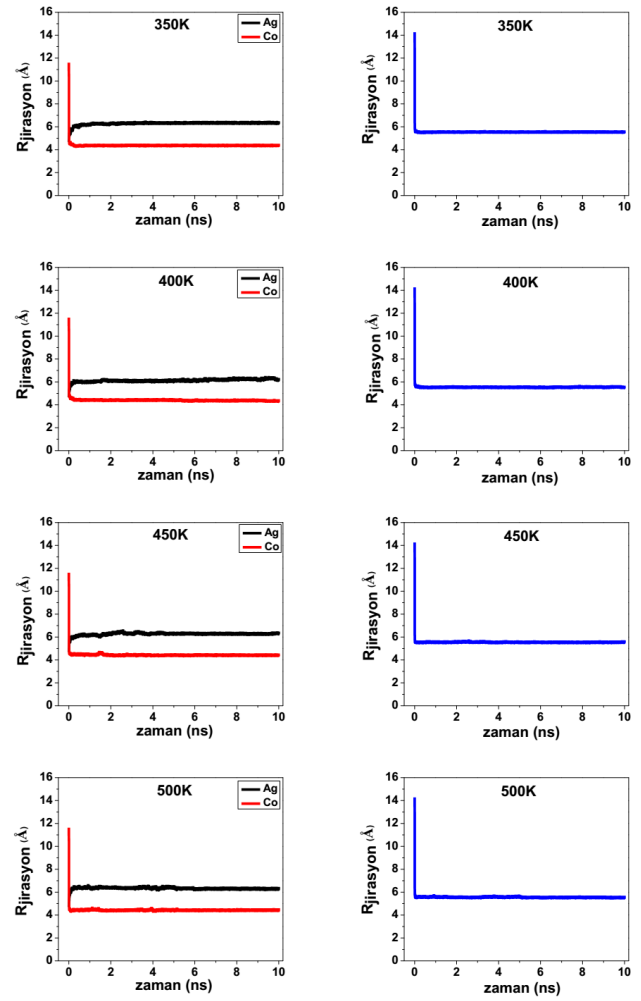
Bu çalışmada son olarak, 55 atomlu ikosahedral Co_{55} nanoparçacığı ile 55 atomlu ikosahedral ikili metal $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacığının sinterlenme süreci incelenmiştir. Dört farklı sıcaklık için Co atomlarının sayısının Ag atomlarının sayısından fazla olduğu toplam 110 atom sayılı $Ag_{42}Co_{68}$ konfigürasyonları ele alınmıştır. Şekil 5a, Co_{55} ve $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacıklarının başlangıç konfigürasyonlarının MD görselleştirme anlık görüntülerini ve Şekil 5b–e ele alınan tüm sıcaklıklar için sinterlenme simülasyonu sonrası elde edilen sonuç konfigürasyonlarının MD görselleştirme anlık görüntülerini gösterir.



Şekil 5. Co_{55} ve $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacıklarının sinterlenmesinin MD görselleştirme anlık görüntüleri. Gri renk Ag atomlarını, kırmızı renk ise Co atomlarını simgeler.

Tüm sıcaklıklar için Ag atomları yüzeyde yerleşme eğilimi gösterir, fakat Ag atom sayısı Co çekirdeğini tamamen çevreleyerek tamamlanmış kabuk oluşturmak için yeterli değildir. Artan sıcaklıkla birlikte, Ag atomlarının yüzeydeki

dağılımı da değişiklik gösterir ve elde edilen konfigürasyonlar daha kompakt hale dönüşür.



Şekil 6. a) Ag ve Co atomlarının zamana bağlı jirasyon yarıçapı ($R_{jirasyon}$) değişimi (Sol sütun). b) Tüm nanoparçacığın ($Ag_{42}Co_{68}$) zamana bağlı jirasyon yarıçapı değişimi (Sağ sütun).

$Ag_{55}Co_{55}$ ve $Ag_{97}Co_{13}$ için elde edilen zamana bağlı jirasyon yarıçapı değişimleri, $Ag_{42}Co_{68}$ konfigürasyonları için de analiz edilmiştir. Şekil 6a, Ag ve Co atomlarının zamana bağlı jirasyon yarıçapı değişimini gösterir. Tüm sıcaklıklarda, Co_{55} ve $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacıklarının çarpışmasından hemen sonra Ag atomları için jirasyon yarıçapı değerlerinde bir artış gözlemlenirken, Co atomları için jirasyon yarıçapı değerlerinde önemli bir azalma meydana gelmiştir. Tüm sıcaklıklar (350, 400, 450 ve 500 K) için 12 Å civarındaki jirasyon yarıçap değerlerinin azalarak 6 Å civarındaki değerler alması, Co atom sayısının Ag atom sayısından fazla olması ve çarpışmadan hemen sonra Co atomlarının merkezde bulunma eğilimlerinden dolayı yapıyı daha kompakt hale dönüştürmedeki baskınlığı olarak yorumlanabilir. Ag atomları için jirasyon yarıçapı değerlerinde gerçekleşen artışla birlikte tüm sıcaklıklar için $R_{jirasyon}^{Ag}$ değerleri $R_{jirasyon}^{Co}$ değerlerinden daha yüksektir. Bu sonuç, $Ag_{55}Co_{55}$ ve $Ag_{97}Co_{13}$

konfigürasyonları ile benzerlik gösterir. Sonuç olarak, ele alınan kompozisyonlardan bağımsız olarak sinterlenme işlemi sonrası Ag atomları yüzeyde ve Co atomları merkezde bulunma eğilimi göstermiştir.

Şekil 6b, $Ag_{42}Co_{68}$ nanoparçacıklarının zamana bağlı jirasyon yarıçapı değişimini gösterir. $Ag_{42}Co_{68}$ nanoparçacıklarının jirasyon yarıçapı değerlerinin hızla azalması, birkaç simülasyon adımı içinde yapıların küreselleşerek kompakt hale gelme eğiliminin bir sonucudur. Bu grafiklerdeki tüm sıcaklıklar için 14 Å civarındaki jirasyon yarıçapı değerleri azalarak 5,5 Å civarındaki değerler almıştır.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, atom sayısı 55 olan iki ikosahedral nanoparçacık yapıyı çarpıştırarak toplam atom sayısı 110 olan Ag-Co nanoparçacıklarının sinterlenmesi süreci ele alınmıştır. Ag-Co nanoparçacıkları için üç farklı kompozisyon sistemi ($Ag_{55}Co_{55}$, $Ag_{97}Co_{13}$ ve $Ag_{42}Co_{68}$) ele alınmıştır. Elde edilen nanoparçacıklar, MD simülasyonları ile sıcaklığa bağlı olarak değerlendirilmiştir. Sıcaklığın sinterlenme sürecindeki etkisi dört farklı sıcaklık (350, 400, 450 ve 500 K) için araştırılmıştır. İkili metal nanoparçacıkları oluşturan atom türlerinin elde edilen yapılar içerisindeki kimyasal dizilimleri ve yerleşme eğilimleri jirasyon yarıçapı hesabı ile detaylandırılmıştır.

İlk olarak, tek tür atomdan oluşan Ag_{55} ve Co_{55} nanoparçacıklarının sinterlenme süreci ele alınmıştır. 500 K sıcaklığına kadar, atom sayıları eşit olan bu nanoparçacıkların sonuç konfigürasyonları Co atomlarından oluşan çekirdeğin bir taraftan tamamlanmamış Ag kabuk tarafından çevrelediği ball and cup yapısındadır. Sıcaklığın daha da artmasıyla birlikte, elde edilen konfigürasyon çekirdek-kabuk (core-shell) yapısına dönüşür. Co atomları tüm sıcaklıklarda çekirdekte kalma ve ikosahedral yapısını koruma eğilimindedir.

İkinci olarak, 55 atomlu ikosahedral Ag_{55} nanoparçacığı ile 42 Ag yüzey atomunun 13 Co atomundan oluşan çekirdeği çevrelediği 55 atomlu ikosahedral ikili metal çekirdek-kabuk yapıları $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacığının sinterlenme süreci incelenmiştir. Toplam atom sayısı 110 olan konfigürasyonlar için Ag atomlarının sayısının Co atomlarının sayısından oldukça fazla olduğu durum ele alınmıştır. Ag_{55} nanoparçacığının başlangıçtaki yapısı sinterlenme sonrası kabuğu oluşturmak üzere büyük ölçüde bozulurken, $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacığı başlangıç yapısını koruma eğilimi gösterir. Bunun sonucu olarak, $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacığının bir tarafında önemli bir Ag atom topaklaşması meydana gelir. Artan sıcaklığa bağlı

olarak Ag atom topaklaşmasını kademeli olarak azalır ve daha kompakt yapı oluşur. Ancak, sıcaklığa bağlı olarak 13 Co atomunun kompakt yapısı bozulur ve Ag kabuğu altında gelişigüzel yerleşme eğilimi gösterir.

Son olarak, 55 atomlu ikosahedral Co_{55} nanoparçacığı ile 55 atomlu ikosahedral ikili metal $Co_{13}Ag_{42}$ nanoparçacığının sinterlenme süreci incelenmiştir. Dört farklı sıcaklık için Co atomlarının sayısının Ag atomlarının sayısından fazla olduğu toplam 110 atom sayılı $Ag_{42}Co_{68}$ konfigürasyonları ele alınmıştır. Tüm sıcaklıklar için Ag atomları yüzeyde yerleşme eğilimi gösterir, fakat Ag atom sayısı Co çekirdeğini tamamen çevreleyerek tamamlanmış kabuk oluşturmak için yeterli değildir. Artan sıcaklıkla birlikte, Ag atomlarının yüzeydeki dağılımı daha kompakt yapıların oluşmasını sağlar.

Üç farklı kompozisyon sistemi ($Ag_{55}Co_{55}$, $Ag_{97}Co_{13}$ ve $Ag_{42}Co_{68}$) için Ag ve Co atomlarının zamana bağlı jirasyon yarıçapı değişimleri incelendiğinde tüm sıcaklıklar için 10 ns simülasyon süresi sonrası $R_{jirasyon}^{Ag}$ değerleri $R_{jirasyon}^{Co}$ değerlerinden daha yüksektir. Bu sonuç, ele alınan kompozisyonlardan bağımsız olarak sinterlenme işlemi sonrası Ag atomlarının yüzeyde ve Co atomlarının merkezde bulunma eğilimini göstermiştir. Ayrıca $Ag_{55}Co_{55}$, $Ag_{97}Co_{13}$ ve $Ag_{42}Co_{68}$ nanoparçacıklarının jirasyon yarıçapı değerlerinin hızla azalması, birkaç simülasyon adımı içinde yapıların küreselleşerek kompakt hale geldiğini gösterir.

Simülasyon sonuçları, Ag-Co nanoparçacıklarının sinterlenme süreci sonunda elde edilen $Ag_{55}Co_{55}$, $Ag_{97}Co_{13}$ ve $Ag_{42}Co_{68}$ konfigürasyonlarının dört farklı sıcaklıkta (350, 400, 450 ve 500 K) yapısal farklılıklara sahip olduklarını göstermiştir. Ayrıca, elde edilen konfigürasyon yapılarının başlangıçtaki nanoparçacıkların kompozisyonlarına da önemli derecede bağlı olduğunu göstermiştir. Başlangıç nanoparçacıklarının tek tür atom ya da ikili metalden oluşmasının yanı sıra, hangi türden kaç tane olduğu da sinterlenme sonrası elde edilen konfigürasyonların hangi yapıyı alabileceği konusunda oldukça önemli olmuştur.

Etik Standartlar Bildirgesi

Yazarlar tüm etik standartlara uyduklarını beyan ederler.

Yazarlık Katkı Beyanı

Yazar 1: Kaynaklar, Araştırma, Deney, Yazma – orijinal taslak
Görselleştirme, Yazma – orijinal taslak

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarların bu makalenin içeriğiyle ilgili olarak beyan edecekleri hiçbir çıkar çatışması yoktur.

Verilerin Kullanılabilirliği

Bu çalışma sırasında oluşturulan veya analiz edilen tüm veriler, yayınlanan bu makaleye dahil edilmiştir.

5. Kaynaklar

- Andersen H. C., 1980. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of chemical physics*, **72**, 2384-2393.
<https://doi.org/10.1063/1.439486>
- Baletto F., 2021. Github-kcl-tscm/LoDiS: A FOR-TRAN90 Classical Molecular Dynamics package for simulating nanocluster evolution.
<http://github.com/kcl-tscm/LoDiS>
- Bohicchio D. and Ferrando R., 2010. Size-dependent transition to high-symmetry chiral structures in AgCu, AgCo, AgNi, and AuNi nanoalloys. *Nano Letters*, **10**, 4211-4216.
<https://doi.org/10.1021/nl102588p>
- Bohicchio D., Negro F. and Ferrando R., 2013. Competition between structural motifs in gold-platinum nanoalloys. *Computational and Theoretical Chemistry*, **1021**, 177-182.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2013.07.017>
- Ferrando R., Jellinek J. and Johnston R.L., 2008. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, **108**, 3 845-910.
<https://doi.org/10.1021/cr040090g>
- Ferrando, R., 2016. Structure and properties of nanoalloys. Richard E. Palmer (Series Editör), *Elsevier*, 1-327.
- Franceschetti A. and Zunger A., 1999. The inverse band-structure problem of finding an atomic configuration with given electronic properties. *Nature*, **402**, 60-63.
<https://doi.org/10.1038/46995>
- Gaudry M., Cottancin E., Pellarin M., Lermé J., Arnaud L., Huntzinger J.R., Vialle J.L., Broyer M., J.L. Rousset, Treilleux M. and Mélinon P., 2003. Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters. *Physical Review B*, **67**, 155409.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155409>
- Grammatikopoulos P., Cassidy C., Singh V., Benelmekki M. and Sowwan M., 2014. Coalescence behaviour of amorphous and crystalline tantalum nanoparticles: A molecular dynamics study. *Journal of Material Science*, **49**, 3890-3897.
<https://doi.org/10.1007/s10853-013-7893-5>
- Grammatikopoulos P., Kioseoglou J., Galea A., Vernieres J., Benelmekki M., Diaz R.E., and Sowwan M., 2016. Kinetic trapping through coalescence and the formation of patterned Ag-Cu nanoparticles. *Nanoscale*, **8**, 9780-9790.
<https://doi.org/10.1039/c5nr08256k>
- Grammatikopoulos P., Sowwan M. And Kioseoglou J., 2019. Computational Modeling of Nanoparticle Coalescence. *Advanced Theory and Simulations*, **2**, 1900013.
<https://doi.org/10.1002/adts.201900013>
- Gupta R.P., 1981. Lattice relaxation at a metal surface. *Physical Review B*, **23**, 626.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.6265>
- Kim H.Y., Lee S.H., Kim H.G., Ryu J.H. and Lee H.M., 2007. Molecular dynamic simulation of coalescence between silver and palladium clusters. *Materials Transactions*, **48**, 455-459.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.48.455>
- Kuntová Z., Rossi G. and Ferrando R., 2008. Melting of core-shell Ag-Ni and Ag-Co nanoclusters studied via molecular dynamics simulations. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, **77**, 205431.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.205431>
- Laasonen K., Panizon E., Bohicchio D. and Ferrando R., 2013. Competition between icosahedral motifs in AgCu, AgNi, and AgCo nanoalloys: A combined atomistic-DFT study. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 26405.
<https://doi.org/10.1021/jp410379u>
- Lima F.H.B., De Castro J.F.R. and Ticianelli E.A., 2006. Silver-cobalt bimetallic particles for oxygen reduction in alkaline media. *Journal of Power Sources*, **161**, 2, 806-812.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.029>
- Liu J. and Zhang L., 2023. Molecular Dynamics Investigation of Hetero Coalescence between Two Ih Ag₅₅ and Cu₅₅ Clusters at Atomic Scale. *Advanced Theory and Simulations*, **6**, 2200857.
<https://doi.org/10.1002/adts.202200857>
- Logsdail A.J. and Johnston R.L., 2012. Predicting the optical properties of core-shell and Janus segregated Au-M nanoparticles (M = Ag, Pd). *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 44, 23616-23628.
<https://doi.org/10.1021/jp306000u>
- Mackay A. L., 1962. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Crystallographica*, **15**, 916-918.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X6200239X>
- Mariscal M.M., Dassie S.A. and Leiva E.P.M., 2005. Collision as a way of forming bimetallic nanoclusters of various structures and chemical compositions. *The Journal of Chemical Physics*, **123**, 184505.
<https://doi.org/10.1063/1.2104487>
- Mizuno S. and Shintani K., 2008. Atomistic Study of Creation of Bimetallic Clusters by Coalescence. *MRS Online Proceedings Library*, **1087**, 8.
<https://doi.org/10.1557/PROC-1087-V08-01>
- Nelli D., Rossi G., Wang Z., Palmer R.E. and Ferrando R., 2020. Structure and orientation effects in the coalescence of Au clusters. *Nanoscale*, **12**, 7688-7699.
<https://doi.org/10.1039/c9nr10163b>

- Nelli D., Cerbelaud M., Ferrando R. and Minnai C., 2021. Tuning the coalescence degree in the growth of Pt-Pd nanoalloys. *Nanoscale Advances*, **3**, 836–846. <https://doi.org/10.1039/d0na00891e>
- Nelli D., Dighero E. and Ferrando R., 2024. Coalescence-induced shape transformations in Pd and AuPd clusters. *Nanoscale*, **16**, 19775–19785. <https://doi.org/10.1039/d4nr03201b>
- Parsina I. and Baletto F., 2010. Tailoring the structural motif of AgCo nanoalloys: Core/shell versus janus-like. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 3, 1504–1511. <https://doi.org/10.1021/jp909773x>
- Paz S.A., Leiva E.P.M., Jellinek J. and Mariscal M.M., 2011. Properties of rotating nanoalloys formed by cluster collision: A computer simulation study. *The Journal of Chemical Physics*, **134**, 094701. <https://doi.org/10.1063/1.3556530>
- Rosato V., Guillope M. and Legrand B., 1989. Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model. *Philosophical Magazine A*, **59**, 321–336. <https://doi.org/10.1080/01418618908205062>
- Rossi G., Schiappelli G. and Ferrando R., 2009. Formation pathways and energetic stability of icosahedral Ag shellCocore nanoclusters. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, **6**, 4, 841–848. <https://doi.org/10.1166/jctn.2009.1116>
- Stukowski A., 2010. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **18**, 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
- Wales D.J. and Doye J.P.K., 1997. Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms. *The Journal of Physical Chemistry A*, **101**, 5111. <https://doi.org/10.1021/jp970984n>
- Zhu H. and Averback R.S., 1996. Sintering processes of two nanoparticles: A study by molecular dynamics simulations. *Philosophical Magazine Letters*, **73**, 27–33. <https://doi.org/10.1080/095008396181073>
- Zinzani S. and Baletto F. (2023). Effects of a surrounding environment during the coalescence of AuPd nanoparticles. *Condensed Matter Mesoscale and Nanoscale Physics*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2307.14046>
- Zinzani S. and Baletto F., 2024. Coalescence of AuPd nanoalloys in implicit environments, *Physical Chemistry Chemical Physics*. **26**, 21965–21973. <https://doi.org/10.1039/D4CP00916A>
- Zorlu N., Taran S. and Arslan H., 2025. Geometric structure and temperature effects on the coalescence of Ag-Pt nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, **27**, 131. <https://doi.org/10.1007/s11051-025-06331-0>