**T.C.**

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# ÇOK YÜZLÜ KOR-KABUK Ag-Pd NANOPARÇACIKLARININ TERMAL KARARLILIKLARININ İNCELENMESİ

**ABBAS SERBES**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. SERAP ŞENTÜRK DALGIÇ**

**EDİRNE-2019**

Abbas SERBES'in hazırladığı " Çok Yüzlü kor-kabuk Ag-Pd Nanoparçacıklarının Termal Kararlılıklarının İncelenmesi" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

| Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad): | İmza |
|---|---|
| Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ | ..... |
| Prof. Dr. Şaban AKTAŞ | ..... |
| Doç. Dr. H. Birtan KAVANOZ | ..... |

Tez Savunma Tarihi: 30 / 7 / 2019

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Prof. Dr. SERAP ŞENTÜRK DALGIÇ
Tez Danışmanı ..... 

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Murat YURTCAN
(Ünvan, Ad, Soyad)
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI DOĞRULUK BEYANI**

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

30/07/2019



Abbas SERBES

Yüksek Lisans Tezi
Çok yüzlü Kor-kabuk Ag-Pd Nanoparçacıklarının Termal Kararlılıklarının İncelenmesi
T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

# ÖZET

Bu çalışmada ilk olarak çokyüzlü monometalik Ag (Gümüş) ve Pd (Paladyum) nanoparçacıklarının nanoboyutta değişen fiziksel özellikleri ve termal kararlılıkları atomik yapılarına dayandırılarak modellenmiştir. Ayrıca çokyüzlü bimetalik Gümüş-Paladyum (Ag-Pd) kor-kabuk nanoparçacıklarının şekle ve büyüklüğe bağlı erime sıcaklıkları ile katalitik aktivasyon enerjileri ve termal kararlılıkları bileşenlerin yüzey enerjilerinin katkılarına dayalı modellemeler yapılarak incelenmiştir. Bu amaçla Guisbiers tarafından öne sürülen çok yüzlü nanoparçacıkların ebatlarına bağlı değişen erime sıcaklıkları ve katalitik aktivasyon enerjilerini hesaplayan modeli, çok yüzlü bimetalik kor-kabuk yapısındaki nanoparçacıklar için ilk kez bu tezde genişletilmiştir. Öne sürülen bimetalik çok yüzlü kor-kabuk nanoparçacık modeli, Ag kor, Pd kabuk (Ag@Pd) ve Pd kor, Ag kabuk (Pd@Ag) yapısındaki nanoparçacıklara uygulanarak, termal kararlılıkları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki deneysel ve diğer modellerden elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Çok yüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkları için kesik sekiz yüzlü yapının en kararlı yapı olduğu bulunmuştur. Diğer taraftan, bimetalik çok yüzlü kor-kabuk Pd@Ag için en kararlı yapı olan kesik sekiz yüzlü nanoparçacıklarının 10nm den küçük ebatlarda Ag@Pd için bulunanlardan daha kararlı olduğu elde edilmiştir.

Yıl : 2019
Sayfa Sayısı : 80
Anahtar Kelimeler : Gümüş, paladyum, Çok yüzlü Ag-Pd kor-kabuk nanoparçacıkları, termal kararlılık

Master Thesis

Investigation of Thermal Stability of Polihedral Cor-shell Ag-Pd Nanoparticles

Trakya University Institute of Natural Sciences

Physics Department

## ABSTRACT

In this study, firstly, the physical properties and thermal stability of polyhedral monometallic Ag (Silver) and Pd (Palladium) nanoparticles were modeled based on their atomic structures. In addition, the melting temperatures , catalytic activation energies and thermal stability of polyhedral bimetallic Silver-Palladium (Ag-Pd) nanoparticles were investigated by modeling based on the contribution of surface energies of the components. For this purpose, the model for the size dependent melting temperatures and catalytic activation energies of monometallic polyhedral nanoparticles proposed by Guisbiers was first extended in this thesis for polyhedral bimetallic core-shell nanoparticles. The proposed bimetallic polyhedral core-shell nanoparticle model was applied to the bimetallic polyhedral shaped of Ag core-Pd shell (Ag@Pd) and Pd core- Ag shell (Pd@Ag) nanoparticles inorder to investigate their thermal stability. The results were compared with experimentas and those obtained by other models in the literature. For polyhedral Ag and Pd nanoparticles, the truncated octahedral structure was found to be the most stable. On the other hand, the most stable nanoparticles with truncated octahedron morphology for bimetallic core-shell polyhedral Pd@Ag nanoparticles were found to be more stable than those found for Ag @ Pd in sizes less than 10nm.

Year : 2019

Number of Pages : 80

Keywords : Silver, palladium, polyhedral core-shell Ag-Pd nanoparticles, thermal stability.

# ÖNSÖZ

Bu çalışma boyunca daima yardım ve desteğini gördüğüm ciddi anlamda emeği bulunan danışman hocam Prof. Dr. SERAP ŞENTÜRK DALGIÇ'a

Öğrenim hayatım boyunca eğitimlerimi tamamlamam için çok emek veren maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen anneme, babama ve kardeşime Yüksek Lisans eğitimim esnasında tanışıp evlendiğim kıymetli eşim Hatice ALTIN SERBES'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

BÖLÜM 1 ..... 1
GİRİŞ ..... 1
1.1 Nano Kavramı ve Nano Malzemeler ..... 1
1.1.1. Nano Kavramı ..... 1
1.1.2. Nanoteknoloji ve Nanomalzemeler ..... 1
BÖLÜM 2 ..... 4
MATERYAL VE METOD ..... 4
2.1 Nanomalzemeler ..... 9
2.1.1 Boyutlarına Göre Nanomalzemelerin Sınıflandırılması ..... 9
2.1.1.1 0D Boyuttaki Nanomalzemeler ..... 9
2.1.1.2 1D Boyuttaki Nanomalzemeler ..... 10
2.1.1.3 2D Boyuttaki Nanomalzemeler ..... 10
2.1.1.4 3D Boyuttaki Nanomalzemeler ..... 10
2.2. Nanomalzemelerin Büyüklük ve Şekle Bağlı Materiyal Özellikleri İçin Üniversal Denklem ..... 11
2.2 Nanoparçacıklar ..... 16
2.2.1. Mono metalik Nanoparçacıkların Büyüklük ve Şekle Bağlı Özellikleri ..... 19
2.2.1.1. Sıvı Damla Modeli (Liquid Drop Model) ..... 19
2.2.2 Monometalik Çok Yüzlü Nanoparçacıkların Şekil ve Büyüklüklerine Bağlı Özellikleri ..... 22
2.2.2.1 Guisbiers Modeli ..... 22
2.2.3. Bimetalik Kor-Kabuk Nanoparçacıkları ..... 31
2.2.3.1. Bimetalik Kor-Kabuk Nanoparçacıkları İçin Genişletilen Li Modeli ..... 31
2.2.3.2. Bimetalik Çok Yüzlü Kor-Kabuk Nanoparçacıkları İçin Genişletilen Guisbiers Modeli ..... 37
BÖLÜM 3 ..... 39
SONUÇ VE TARTIŞMA ..... 39
3.1 Monometalik Çok Yüzlü Gümüş ve Paladyum Nanoparçacıkları ..... 39

3.2 Bimetalik Çok Yüzlü Kor-Kabuk Ag-Pd Nanoparçacıkları ..... 49
3.2.1 Çok Yüzlü Ag@Pd Kor-Kabuk Nanoparçacıkları..... 50
3.2.2 Çok Yüzlü Pd@Ag Kor-Kabuk Nanoparçacıkları..... 55
3.3 Sonuç..... 60
KAYNAKLAR..... 63
ÖZGEÇMİŞ..... 66
BİLİMSEL FAALİYETLER ..... 67

# SİMGELER DİZİNİ

| | | |
|---|---|---|
| A | : | Alan |
| Ag | : | Gümüş |
| $a_{v,d}$ | : | Atom başına düşen nanoparçacık kohesif enerji |
| $a_v$ | : | Atom başına düşen bulk kohesif enerji |
| D | : | Nanoparçacık kenar uzunluğu (çok yüzlü), nanoparçacık çapı (küresel) |
| $E_{ca,\infty}$ | : | Bulk malzemenin katalitik aktivasyon enerjisi |
| $E_{ca}$ | : | Nanoparçacığın katalitik aktivasyon enerjisi |
| $E_a$ | : | Nanoparçacığın difüzyon enerjisi |
| $E_{a,\infty}$ | : | Bulk malzemenin difüzyon enerjisi |
| $E_v$ | : | Nanoparçacığın boşluk oluşum enerjisi |
| $E_{v,\infty}$ | : | Bulk malzemenin boşluk oluşum enerjisi |
| $H_m^A(D)$ | : | A elementi nanoparçacık erime entalpisi |
| $H_m^B(D)$ | : | B elementi nanoparçacık erime entalpisi |
| $T_m^A(D)$ | : | A elementi nanoparçacık erime sıcaklığı |
| $T_m^B(D)$ | : | B elementi nanoparçacık erime sıcaklığı |
| $k_b$ | : | Boltzman sabiti |
| N | : | Nanomalzemedeki atom sayısı |
| $N_{100}$ | : | Çok yüzlü katıların 100 yüzey sayısı |
| $N_{110}$ | : | Çok yüzlü katıların 110 yüzey sayısı |
| $N_{111}$ | : | Çok yüzlü katıların 111 yüzey sayısı |
| Pd | : | Paladyum |
| R | : | İdeal gaz sabiti |
| Tm(D) | : | D kenar uzunluklu nanoparçscık erime sıcaklığı |
| $T_{m,\infty}$ | : | Bulk erime sıcaklığı |
| $X_{(hkl)}$ | : | hkl kristal yönüne bağlı sayısal değer |
| V | : | Hacim |
| Z | : | Atomların değerliği |
| $\alpha_{şekil}$ | : | Şekil parame$_t$resi |
| $\gamma_l$ | : | Sıvı yüzey enerjisi |
| $\gamma_s$ | : | Katı yüzey enerjisi |
| $\gamma_{100}$ | : | 100 yüzeyi katı yüzey enerjisi |
| $\gamma_{110}$ | : | 110 yüzeyi katı yüzey enerjisi |
| $\gamma_{111}$ | : | 111 yüzeyi katı yüzey enerjisi |
| $\xi$ | : | Üniversal Denklemde Nanomalzemenin herhangi bir özelliği |

$\xi\infty$ : Üniversal Denklemde bulk malzemenin herhangi bir özelliği

$\Delta H_{m,\infty}$ : Katı sıvı bulk erime entalpileri arasındaki fark

# ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Bir nanomalzemedeki yüzey atomlarının şematik gösterimi..... 5
Şekil 2.2 Yüzey atomlarının boyuta bağlılığı..... 5
Şekil 2.3 Farklı boyuttaki malzemelerin gösterimi..... 6
Şekil 2.4 Ebatlara göre malzeme üzerinde etkin kuvvetlerin gösterimi..... 7
Şekil 2.5 Nanoboyutta Yüzey alanı – Hacim oranı değişimi..... 8
Şekil 2.6 Nanomalzeme Kullanım Alanları Diyagramı..... 11
Şekil 2.7 Farklı ebatlardaki nanomalzeme özelliklerinin $\xi/\xi\infty$ oranı:..... 15
Şekil 2.8 Kor-Kabuk nanoparçacıklarının kullanım alanları …… 17
Şekil 2.9 Kor-Kabuk nanoparçacıklarının malzeme ve kabuk yapılarına göre sınıflandırılması .....18
Şekil 2.10 Platonik, Archimedean, Johnson ve Katalan katı cisimlerinden örnekler..... 23
Şekil 3.1 Çokyüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkların 4nm ebattaki termal kararlılıklarının şekle göre değişimi..... 40
Şekil 3.2 Çokyüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkların 6nm ebattaki termal kararlılıklarının şekle göre değişimi.....40
Şekil 3.3 Çokyüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkların 8nm ebattaki termal kararlılıklarının şekle göre değişimi.....41
Şekil 3.4 Çokyüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkların 10nm ebattaki termal kararlılıklarının şekle göre değişimi.....41
Şekil 3.5 Çok Yüzlü Nanoparçacıkların alan – hacim oranını gösteren grafik.....42
Şekil 3.6 Ag nanoparçacğnı 4nm,6nm,8nm ve 10nm ebatları için elde edilen şekle bağlı termal kararlılıkları..... 44
Şekil 3.7 Pd nanoparçacığının 4nm,6nm,8nm ve 10nm ebatları için elde edilen şekle bağlı termal kararlılıkları..... 45
Şekil 3.8 Çok yüzlü farklı şekillere sahip gümüş nanoparçacılarının şekle bağlı erime sıcaklığı değişim grafiği..... 46
Şekil 3.9 Çok yüzlü farklı şekillere sahip Paladyum nanoparçacılarının şekle bağlı erime sıcaklığı değişim grafiği..... 47

Şekil 3.10 Küresel gümüş nanoparçacıkları için farklı modeller ile hesaplanan erime sıcaklıklarının karşılaştırılması..... 48
Şekil 3.11 Küresel paladyum nanoparçacıkları için farklı modeller ile hesaplanan erime sıcaklıklarının parçacık çapına göre değişimi.....49
Şekil 3.12 Gümüş-Paladyum kor-kabuk yapısına sahip farklı çok yüzlü nanoparçacıklara ait sıcaklık değişim grafiği (%50 Gümüş kor %50 Paladyum Kabuk)..... 50
Şekil 3.13 Ag@Pd bimetalik çok yüzlü nanoparçacıkların ebada bağlı katalitik aktivasyon enerjilerinin bulk katalitik aktivasyon enerjisi oranında nanoparçacık ebadı ile değişimini gösteren grafik..... 51
Şekil 3.14 Çok yüzlü Ag@Pd kor-kabuk nanoparçacıklarının boyutun tersi ile sıcaklık değişimi..... 52
Şekil 3.15 Gümüş paladyum kor kabuk küresel nanoparçacık erime sıcaklığı değişimini gösteren grafik..... 53
Şekil 3.16 Gümüş paladyum kor kabuk küp nanoparçacık erime sıcaklığı değişimini gösteren grafik..... 54
Şekil 3.17 Gümüş paladyum kor kabuk kesik sekiz yüzlü nanoparçacık erime sıcaklığı değişimini gösteren grafik..... 55
Şekil 3.18 Paladyum-Gümüş kor-kabuk yapısına sahip farklı çok yüzlü nanoparçacıklara ait sıcaklık değişim grafiği (%50 Gümüş kor %50 Paladyum Kabuk)..... 56
Şekil 3.19 Pd@Ag bimetalik çok yüzlü nanoparçacıkların ebada bağlı katalitik aktivasyon enerjilerinin bulk katalitik aktivasyon enerjisi oranında nanoparçacık ebadı ile değişimini gösteren grafik..... 57
Şekil 3.20 Paladyum gümüş kor kabuk küresel nanoparçacık erime sıcaklığı değişimini gösteren grafik..... 58
Şekil 3.21 Paladyum gümüş kor kabuk küp nanoparçacık erime sıcaklığı değişimini gösteren grafik..... 59
Şekil 3.22 Paladyum gümüş kor kabuk kesik sekiz yüzlü nanoparçacık erime sıcaklığı değişimini gösteren grafik..... 60

# ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Fermionik ve bozonik malzeme özellikleri arasındaki ayrım..... 15
Çizelge 2.2 FCC kübik kristal yapısı için model parametreleri..... 28
Çizelge 2.3 Çok yüzlü katıların kristal yüzey düzlemlerinin sayısı..... 29
Çizelge 3.1 Gümüş ve paladyum elementlerine ait bulk malzeme özellikleri..... 39
Çizelge 3.2 Çokyüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkları için Guisbiersden referans alınan ve hesaplanan şekil parametresi değerleri..... 43

# BÖLÜM 1

# GİRİŞ

## 1.1 Nano Kavramı ve Nano Malzemeler

### 1.1.1. Nano Kavramı

Nano ifadesi bir ölçünün milyarda biri anlamına gelmektedir. Örnek vermek gerekirse 1 nanometre (nm) $10^{-9}$ metreye karşılık gelmektedir. Nanobilim ise nanometre boyutlarındaki sistemleri inceleyen ve bu boyuttaki sistemler ile ilgilenen bir bilimdir. Nanobilim atom fiziğini karmaşık sistemlerin kimyası ile bir araya getirmektedir.

Nano ölçekli ebatlardaki moleküler düzeyde malzemelerin bir araya gelerek oluşturdukları yapıya da nanomalzemeler adı verilir. Nano malzemeler makroskobik dünyadaki bulk yapılarına nazaran bazı özelliklerinde değişiklik göstermektedirler. Örneğin manyetik özellikler, mekanik özellikler ya da elektiriksek özellikler gibi, ayrıca boyutlarına göre de nano parçacık, nano plaka, nanotüp gibi farklı sınıflandırmaları söz konusudur. İlerleyen bölümlerde daha detaylı anlatımı olacaktır. Nanoparçacıkların bulk haline göre değişen yeni özellikleri biyolojik sistemler ile etkileşmelerinde büyüklüğe bağlı olarak değişmektedir. Örnek vermek gerekirse gümüş, bakterilerin olduğu bölgelerde zehir etkisi göstermektedir. Bu sebeple gümüş kullanılarak üretilen malzemeler bakteriyel uygulamalarda oldukça geniş biçimde kullanılmaktadır. Gümüşün bu özelliği büyük ilgi görmesine sebep olmuştur.

### 1.1.2. Nanoteknoloji ve Nanomalzemeler

Nanoteknoloji malzemelerin cihazların ve sistemlerin nano ölçekte şekil ve ebat açısından kontrol ederek tasarımının karakterizasyonunun imalatının ve uygulamasının yapılmasına verilen addır. Daha kısa ve öz bir tanım ile belirtmek gerekirse atomik hassaslıkta mühendislik olarak tanımlanabilir. Bu konu ile ilgili Richard Feynman'ın

Caltech'te 1959'da yaptığı konuşmaya atıfta bulunulur. "Aşağıda daha çok yer var" başlıklı konuşmasında daha küçük makineler için bileşenler üreten çok daha küçük makinelerin bileşenlerini üretebilme kabiliyetine sahip makineleri öngördü. Ona göre bu durum atomik boyutlara inene kadar sürdürülecekti.

Nano ölçeğe diğer bir yaklaşım hassas mühendisliğin mikroskobik dünyasından başlamaktadır. Ultrahassas mühendisliğe doğru ilerlemektedir. Nanoteknoloji ismi ilk olarak Norio Taniguchi tarafından 1983'te bu sürece bir alt limit getirmek amacı ile ortaya konulmuştur. (Ramsden 2011) Günümüzde ultrahassas mühendislik ile birkaç nanometrelik pürüzlülüğe sahip yüzey cilası üretilebilmektedir. Yarı iletken işleme endüstrisindeki büyük hızla ilerleyen minyatürleşme bu trendi iyi yansıtmaktadır. Yaklaşık on yıl önce mikrometre ebatlarına odaklanıyor iken şimdilerde on nanometre ebatlarında üretim yapılabilmektedir.

Nanoteknolojinin gelişmesi ile birçok alan bu teknolojiden faydalanmaya başlamıştır. Hatta nanoteknoloji ile ilişkilendirilen alan sayısı her geçengün artmaktadır. Kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği sistemler, optik sistemler ve mekanik sistemlerin yer aldığı alanlarda, ayrıca tıp ve biyomedikal gibi alanlarda üretilen malzemeler nanoteknoloji sayesinde çok daha üstün özelliklere sahip olmuştur.

Çevre ve enerji açısından en iyi örneklerden birisi Hidrojen yakıt pillerinde karbon nonotüpleri ile hidrojen depolamaya çalışılmaktadır. Bunlar arabalarda güç oluşturmak içindir. Nanoteknoloji tekstil alanında kumaş üretimlerine yüksek dayanıklılık sağlamaktadır. Nanoparçacıklarda yüzey alanı/hacim oranı büyük olduğundan, yüksek yüzey enerjisine sahiptir, böylece kumaş için daha iyi bir çekme gösterir ve işin daha çok dayanıklılığına götürür. Nanokil polimer bileşenlerinin gaz engelleyici özelliği sayesinde gıda paketleme sektöründe birçok hassas gıdanın paketlenmesinde fayda sağlamıştır. (Köksal ve Köseoğlu, 2014)

Nanomalzemeler, ilginç özellikleri ve nanoteknolojinin çeşitli alanlardaki kullanımları nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedir. Nanoteknolojinin hızlı bir biçimde ilerlemesi ile birlikte nanomalzemelerin yapıları üzerindeki kontrol edilebilirlik; arzu edilen yeşil, sürdürülebilir ve ekonomik olan uygulamalar için yeni teknolojilerin geliştirilmesine olanak sağlayacaktır (Gawande, Goswami, Asefa, Guo, Biradar, 2015). Yeşil Kimya, Enerji depoloma vb gibi nanoteknolojik uygulamalarda

kompozit nanomalzemeler oldukça revaçtadır. Kompozit nanomalzemeler genellikle kor-shell yapısında bulunurlar. Ancak hem deneysel hemde teorik modelleme olarak halen tam anlaşılamamışlardır.

Bu tezde iki farklı elementten oluşmuş bimetallik kor-kabuk yapısındaki çok yüzlü nanoparçacıkların termal kararlılıkları ele alınmıştır. Teorik modelleme yapılarak bu konudaki çalışmalara katkıda bulunmak amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlar henüz deneysel olarak yapılamamış boyutlardaki çok yüzlü kor-kabuk yapısındaki nanoparçacık çalışmalarına ışık tutacaktır.

Tezin 2. Bölümünde tezde kullanılan materyel ve metodlar hakkında bilgi verilmiş, 3. Bölümde elde edilen sonuçlar tartışılarak sunulmuştur.

# BÖLÜM 2

# MATERYAL VE METOD

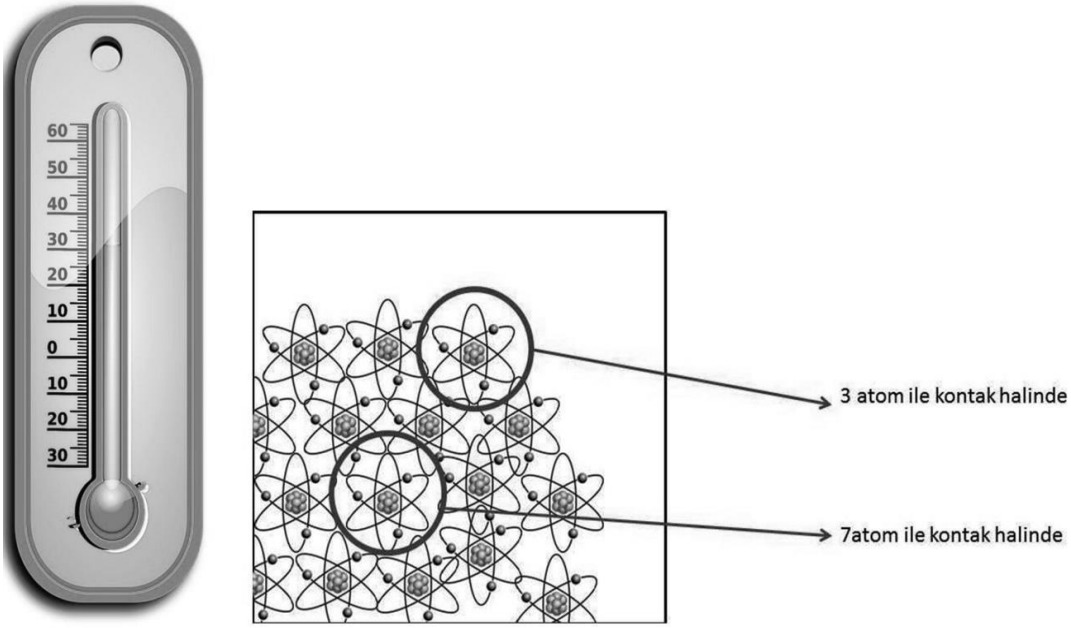
Malzemelerin nanoboyuttaki özellikleri aynı malzemelerin bulk (hacim) özelliklerinden farklıdır. Nanoboyutta malzemelerin hangi özelliklerinin değiştiğine bakmadan önce bir malzemenin belirli termodinamik koşullarda hangi özelliklere sahip olduklarına bakalım,

- Optik özellikler (örneğin, renk geçirgenlik)
- Elektiriksel özellikler (örneğin, iletkenlik)
- Fiziksel özellikler (örneğin, sertlik erime sıcaklığı)
- Kimyasal özellikler (örneğin, reaksiyon, reaksiyon hızı)

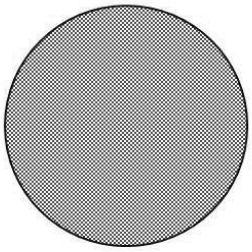
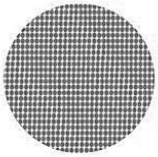
Nanoboyuttaki malzemelerin optik özelliklerinin değişimine bir örnek altın nanoparçacığı için verilebilir. Bulk altın sarı halde iken nanoboyuttaki altın kırmızı haldedir. Bunun nedeni altın nanoparçacığı nanoboyutundan dolayı o kadar küçüktür ki elektronlar bulk altındakinde olduğu kadar serbest hareket edememektedirler. Dolayısıyla hareketleri kısıtlandığından parçacıklar ışık ile farklı şekilde etkileşirler. 12 nm çapındaki altın nano parçacık kırmızı renktedir.

Nanoboyutta fiziksel özelliklerin değişimine en iyi örnek malzemelerin erime noktalarının (erime sıcaklıklarının) değişimidir. Belli bir sıcaklıkta bir bulk malzeme ya da bir madde içerisindeki moleküller, atomlar, iyonlar onları bir katı içerisinde bir arada tutan moleküller arası kuvvetlere karşılık gelen yeterli bir enerjiye sahiptir. Oysaki bir malzemedeki yüzey atomları onları bir arada tutan daha az enerjiye sahiptir. Çünkü malzeme içerisindeki atomlara göre daha az sayıdaki atomlarla kontak halindedir. Bu nedenledir ki, bir malzemenin erimesinde yüzey atomları önceliklidir. Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de şematik olarak yüzey atomlarının enerjetik ve boyuta bağlılığı gösterilmiştir.

Nanoboyutlu bir malzemede hacmine oranla yüzeyde daha fazla atom bulunduğundan nanomalzemeler bulk haline göre daha kolay erir.

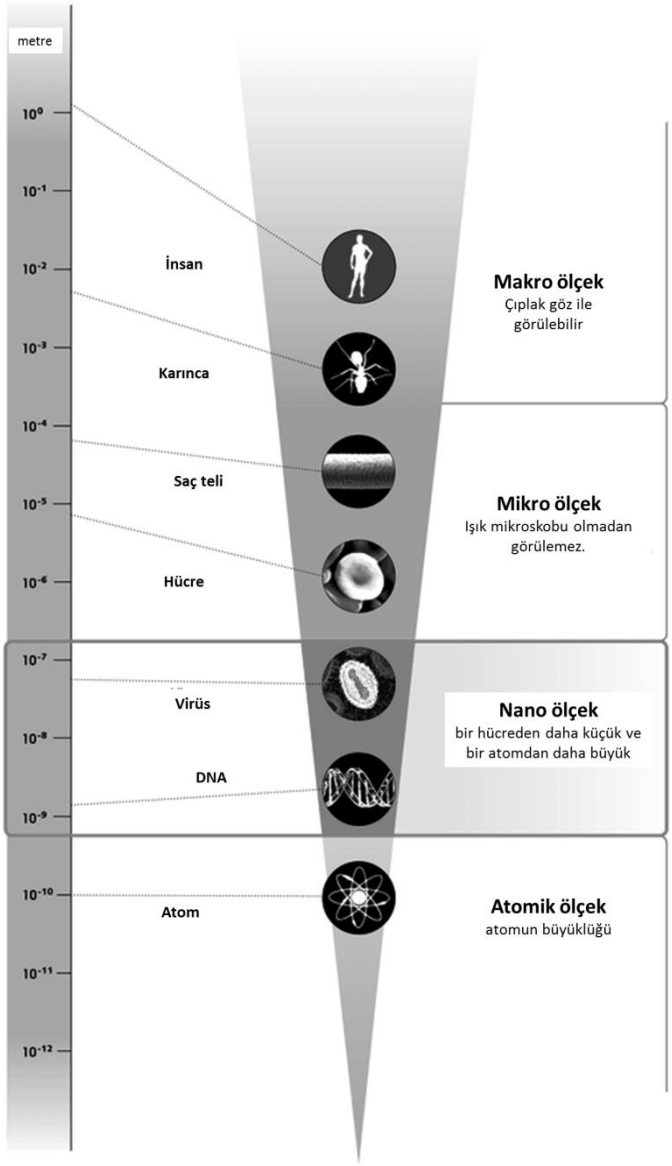



**Şekil 2.1 Bir nanomalzemedeki yüzey atomlarının şematik gösterimi**

| | Makro boyutta (bulk malzeme) | Nano boyutta (nano malzeme) |
|---|---|---|
| Atomların çoğu | Neredeyse Hepsi bir bulk hacim içerisindedir.  | Nesnenin iç ve yüzeyi arasında bölünmüş  |
| Malzemenin büyüklüğünün değişimi | Yüzey atomlarının yüzdesi çok küçük bir etkiye sahptir. | Yüzeydeki atomların yüzdesi büyük etkiye sahiptir. |
| Erime sıcaklığı | Bouta bağlı değil | Küçük parçacıklar için daha düşüktür. |

**Şekil 2.2 Yüzey atomlarının boyuta bağlılığı**

Malzemenin özelliklerinin değişiminde skala yani boyut (nano, makro, bulk) her şeydir. Çünkü farklı boyutlarda farklı kuvvetler etkindir. Ve bunlar farklı modeller ile açıklanır. Skala (boyut) tanımını gösteren şematik resim Şekil 2.3'te verilmiştir..

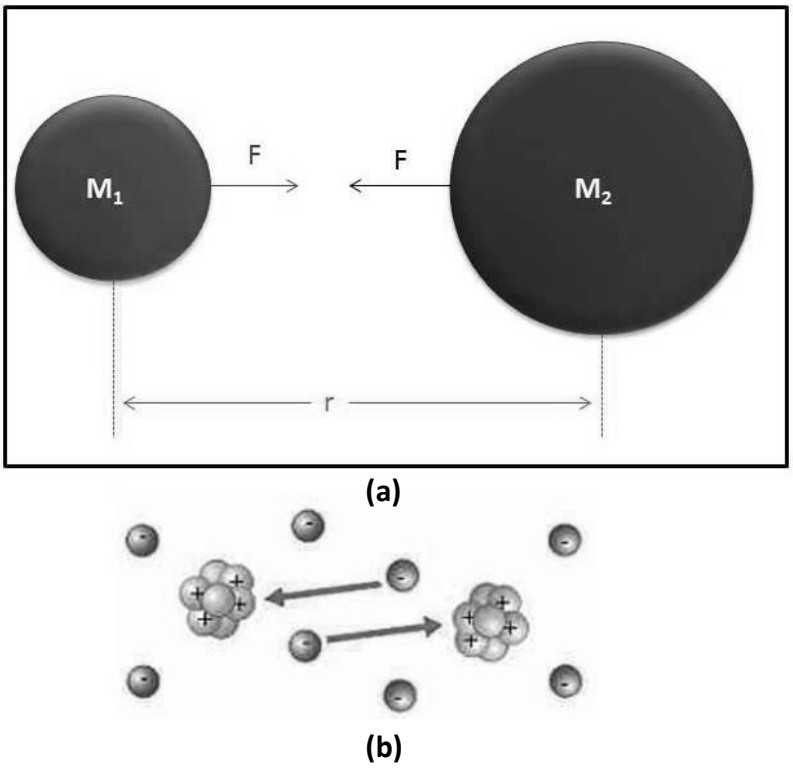



**Şekil 2.3 Farklı boyuttaki malzemelerin gösterimi**

Nanoboyuttaki malzemeleri makroboyuttaki malzemelerden ayıran dört farklı durum ortaya konabilir.

- Nano boyutta elektromanyetik kuvvetler etkili olup, gravitasyon kuvvetleri ihmal edilebilir.
- Malzemelerin hareket ve enerjilerini açıklamada klasik mekanik modeli yerine kuantum mekaniği modeli kullanılır.
- Yüzey alanı / Hacim oranı nanobıyutla daha büyüktür.
- Rastgele moleküler hareketleri daha önemli hale gelir.

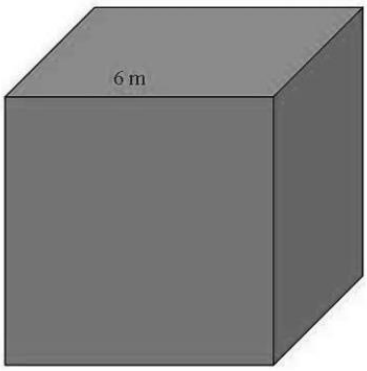
Kütle çekimi kuvveti kütle ve mesafeye bağlı bir fonksiyondur. Düşük kütleye sahip nanotanecikler arasında zayıftır. Elektromanyetik kuvvet yüke bağlı değildir. Mesafe ve kütleden etkilenmez o nedenle nanoparçacıklar arasında bile güçlü etkiye sahip olabilir. İki proton arasındaki elektromanyetik kuvvet, çekim kuvvetinden $10^{36}$ kat daha güçlüdür. Kütle çekim ve elektromanyetik kuvvetlerin baskın etkinliği Şekil 2.4'te verilmiştir.




**Şekil 2.4 Ebatlara göre malzeme üzerinde etkin kuvvetlerin gösterimi**

**(a) Kütle çekim kuvveti**
**(b) Elektromanyetik kuvvet**

Nanoboyutta yüzey alanı hacim oranına etkisi Şekil 2.5 te gösterilmiştir.

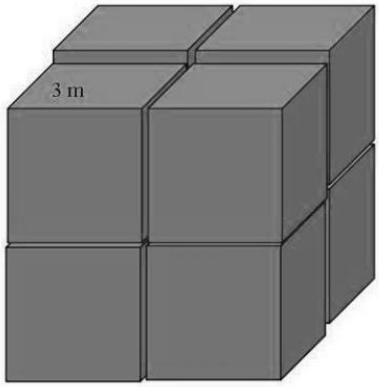



Yüzey alanı = 6 x 6 = 36 $m^2$

Toplam yüzey alanı = 36 x 6 = 216 $m^2$

Hacim= $6^3$ = 216 $m^3$

Yüzey alan / Hacim = 216/216 = 1

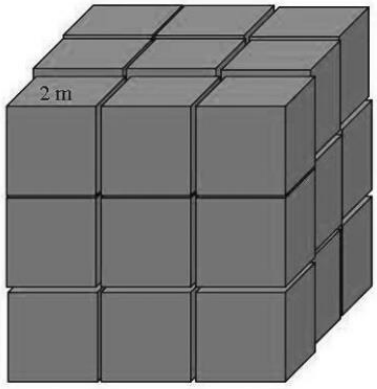



Yüzey alanı = 3 x 3 = 9 $m^2$

Toplam yüzey alanı = 9 x 6 x 8 = 432 $m^2$

Hacim= $3^3$ x 8 = 216 $m^3$

Yüzey alan / Hacim = 432/216=2




Yüzey alanı = 2 x 2 = 4 $m^2$

Toplam yüzey alanı = 4 x 6 x 27 = 648 $m^2$

Hacim= $2^3$ x 27 = 216 $m^3$

Yüzey alan / Hacim =648/216=3

**Şekil 2.5 Nanoboyutta Yüzey alanı – Hacim oranı değişimi**

Yüzey alan – Hacim oranı nanoboyutta artmaktadır. Dolayısıyla Nanoboyutta yüzey alanı - Hacim oranı arttıkça yüzey erime oranı da artar. Çünkü daha fazla miktarda madde çevre ile kontak durumuna gelir. Bu daha iyi katalizör elde etmek için önemlidir. Çünkü nanoboyutta daha büyük oranda madde yüzeyi kimyasal reaksiyona girer.

## 2.1 Nanomalzemeler

Nano-boyutlu parçacıklar doğada karbon veya gümüş gibi çeşitli minerallerden meydana gelebilir. Fakat nanomalzeme olarak tanımlamak için bunların en azından tek boyutunun 100 nanometreden küçük olması gerekir. Nano düzeydeki çoğu materyal insan gözüyle klasik mikroskopları kullanarak görebilmek için bile oldukça küçüktür. skalada tasarımlanmış materyaller sıklıkla tasarımlanmış nanomalzemeler olarak adlandırılırlar ve benzersiz manyetik, elektriksel, optik vb. özelliklere sahiptirler. Ortaya çıkan bu özellikler elektronik, ilaç ve diğer alanları önemli ölçüde etkileyebilecek potansiyele sahiptirler.

### 2.1.1 Boyutlarına Göre Nanomalzemelerin Sınıflandırılması

Nanomalzemeler boyutlarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar.

- Sıfır Boyuttaki Nanomalzemeler (0D),
- Tek Boyuttaki Nanomalzemeler (1D),
- İki Boyuttaki Nanomalzemeler (2D),
- Üç Boyuttaki Nanomalzemeler (3D).

#### 2.1.1.1 0D Boyuttaki Nanomalzemeler

0D nanomalzemeler nanotoz veya nanodispersiyon şeklinde, birbirinden izole halde bulunan malzemelerdir. Günümüzde nanomalzemeler hem deneysel olarak sentezlenmekte hemde teorik olarak çalışılmaktadır. Sıfır boyutlu nanomalzemelere örnek olarak homojen parçacık yüzeyleri şeklinde olan kuantum noktaları (quantum dots), nanoküreleri (nanospheres), kor-kabuk nanoparçacıkları ve fullerenler verilebilir.

#### 2.1.1.2 1D Boyuttaki Nanomalzemeler

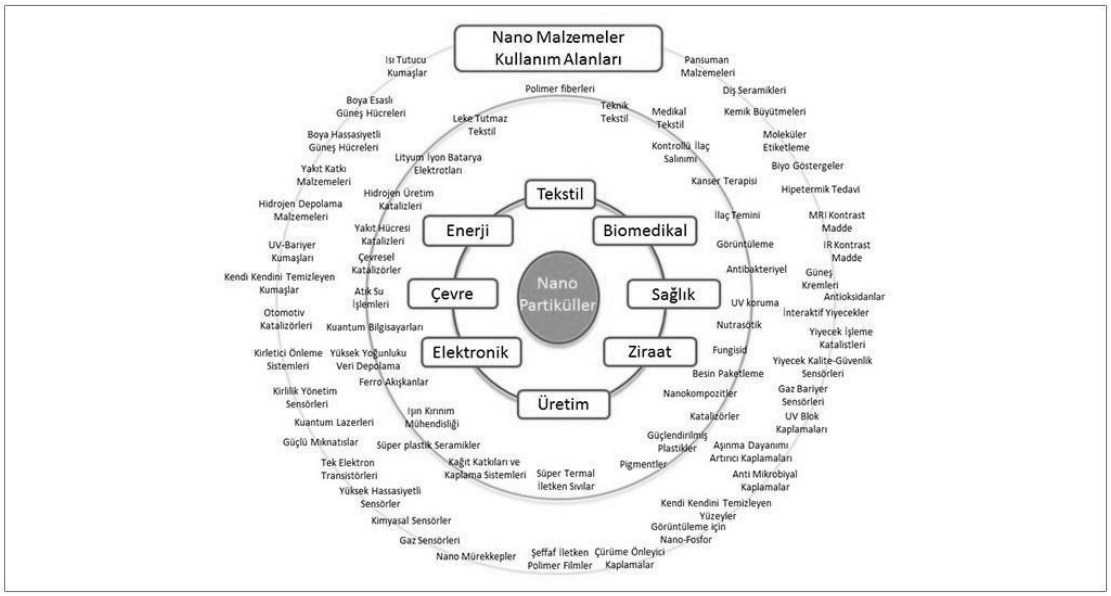
1D nanomalzemelere örnekler; nanoçubuklar ve nanotüplerdir. Nanotüpler Iijima tarafından bulunmuştur ve günümüzde giderek önem kazanmaktadır. 1D nanomalzemeler nanoelektronik, nanosistem, nanoaygıtlarda ve nanokompozitlerde, alternatif enerji kaynaklarında ve ulusal güvenlik alanlarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

#### 2.1.1.3 2D Boyuttaki Nanomalzemeler

2D boyutlu malzemeler nanometrik boyuttaki film ve kaplamalardır. Günümüzde 2D boyutlu malzemeler giderek önem kazanmakta ve kullanım alanları artmaktadır. 2D boyutlu malzemelerin keşfi grafen ile başlamıştır ve sonrasında boron nitrür ve karbon bazlı gibi birçok malzeme bulunmaktadır.

#### 2.1.1.4 3D Boyuttaki Nanomalzemeler

3D boyuttaki nanomalzemeler toz yapılı, lifli, çok katmanlı ve polikristal malzemelerdir. Bunlara örnek olarak elmas ve grafit verilebilir. Nanomalzemeler daha çok grafen ve karbon nanotüp şeklinde olan çeşitleri kullanılmaktadır(CNT). İlk keşfedilen 2D nanomalzeme Grafendir. Grafen karbon atomlarının bal peteği yapısında dizildiği çok katmanlı grafit katmanlarının ayrılmış halidir. Grafitin on altıncı yüzyıldan beri bilinen bir malzemedir. Fakat buna rağmen grafen 2004'te Andre Geim'ın araştırmaları sonucu bulunmuştur. Grafenin bu kadar çok tercih edilmesinin nedenleri kendine has benzersiz özellikleridir. Grafen oldukça hafif, çelikten yüz kat daha sağlam bir malzemedir, elektriksel iletkenliği oldukça yüksek değerdedir, tek katmanlı olmasından dolayı %97 oranında saydamdır ve %20 oranında esnekliğe sahiptir. Grafenin bu kadar sağlam yapıya sahip olmasının sebebi karbon karbon çift bağlarından oluşan moleküler yapısıdır ve bu bağ doğadaki en sağlam bağlardan biridir. Bu nedenle kurşungeçirmez malzemelerde grafen kullanımına sık sık rastlanmaktadır. Bunun yanı sıra Grafen oksit ve farklı atomlarla katkılandırılmış grafen de çokça savunma sanayisinde ve geri dönüştürülebilir enerji kaynaklarında kullanılmaktadır.




**Şekil 2.6 Nanomalzeme Kullanım Alanları Diyagramı (http://www.enteknomaterials.com/nano-malzemeler)**

Nanomalzemeler birçok farklı alanda kullanılmaktadır. Örneğin Ziraat alanında toksit atıkların temizlenmesinden, tutun tekstil alanında özel amaçlar için kullanılan özel yöntemler ile üretilmiş nanokumaşlara, elektronik alanda nanomalzemeler sayesinde üretilen cihazların endüstriyel işletmelerde çalışma verimliliğini en üst düzeye çıkarmaya varan birçok alanda yer almaktadır. Ayrıca biyomedikal uygulamalarda nanomalzemeler sayesinde canlı organizmalara yapılacak müdahaleler daha imkânlı hale gelmekte ve tıbbi anlanda birçok yeni gelişmeye ön ayak olmaktadır.

## 2.2. Nanomalzemelerin Büyüklük ve Şekle Bağlı Materiyal Özellikleri İçin Üniversal Denklem

Malzemelerin çok küçük boyutlarda nasıl davranış gösterdiklerini anlamak, gelecek zamanda nanoteknolojik gelişmeler açısından önem arz etmektedir. Farklı nanomalzemelerin birleşmesi sonucunda yeni özelliklere sahip malzemelerin ortaya çıkması çok daha gelişmiş performansa sahip cihazların üretimi için önemli rol oynar.

Malzemelerin boyut, şekil ve ebatlarına bağlı özelliklerinin değişmesi nanoteknolojik anlamda bilimsel ve sanayi gelişmeler için büyük öneme sahiptir. Büyük hacimli ve büyük yüzey alanlı malzemeler nano ölçeklerde kuantum etkileri nedeniyle farklı özelliklere sahip olurlar. Bu bölümün başında belirtildiği üzere katı malzemelerin

erime sıcaklıkları da nanoboyutta değişir. Bunu anlamk için önce bulk katı malzemelerin erime teorilerini ele almak gerekir.

Ergime; malzeme bilimi ve mühendisliğinde en önemli faz dönüşümünden biridir. (Lindemann, 1910; Dash, 1999, Mei ve Lu, 2007; Burda, Chen, Narayanan ve El-Sayed, 2005). Nanomalzemelerin erime sıcaklıkları deneysel ve teorik modellemelerde geleneksel olarak aynı maddenin bulk erime sıcaklığı esas alınarak belirlenir. Bulk malzemeler için öne sürülen erime teorilerine tarihsel bir bakış açısıyla bakacak olursak; katı bulk malzemelerin erimesi ile ilgili öne sürülen ilk model Lindemann Ergime kriteri (Lindemann, 1910) olarak bilinir ve Einstein'in düşük sıcaklıklarda katıların spesifik ısılarını açıklamak için öne sürdüğü katıdaki atomların quantize olmuş harmonik osilatörler gibi titreştiği fikrine dayanır. Lindemann kriteri (Lindemann, 1910) Einstein'in kuvantum teorisinin yoğun maddelere bir uygulaması olarak görülmektedir. Lindemann erime modeli katının erimesinin katıdaki atomların atomik termal titreşimlerinin genliği(amplitütü)'nin atomlar arasındaki uzaklığın belirli bir kesrine ulaştığında gerçekleştiği fikrini öne sürer. Aslında teori basittir. Katının ortalama termal titreşim enerjisi erime sıcaklığına istatistik fizikteki eşbölüşüm bağıntısı ile bağlantılıdır: m atomik kütleli; T oda sıcaklığındaki bir katı için k boltzman sabiti ve $\upsilon_E$ Einstein frekansı olmak üzere $\delta x$ termal titreşimlerin ortalama genliği' nin kök ortalama karesi (root mean square) ile orantılıdır ve $m(2\pi\ \upsilon_E\ )^2\ (\delta x)^2 = k.T$ şeklinde verilir. Düşük sıcaklıklarda katıdaki atomların titreşim frekansının katının spesifik ısısına bağlılığı $\Theta_E$ karakteristik "Einstein sıcaklığı" olmak üzere; $h\upsilon_E = k\Theta_E$ ile verilir. Lindemann'ın (Lindemann, 1910) basit yaklaşımı katının erimesinin $\delta x$'in en yakın komşu ataomlar arasındaki uzaklığın belirli bir oranına yaklaştığında gerçeleşeceği üzerinedir. Yukarıda verilen iki bağıntı birleştirildiğinde; moleküler ağırlığı M ve molar hacmi V olan bir bulk katının erime sıcaklığı $T_m$ ile Debye sıcaklığı $\Theta_D$ arasındaki orantı, c orantı katsayısını göstermek üzere $\Theta_D = c[T_m\ /\ M\ V^{(2/3)}]^{(1/2)}$ ; ile verilir. Buradaki orantı katsayısı c; bir çok katı malzeme için empirik bir değerdir. Kısaca Lindemann erime teorisi; atomların kök ortalama kare yerdeğiştirmelerinin atomlar arasındaki mesafenin 1/8 lik bir kesrine ulaştığında katının sıvıhale geldiğini öne sürer. Bu model deneysel çalışmalar ile biliminsanları tarafından da doğrulanmıştır.

Ancak daha sonraları mikroskobik olarak katının sıvıya geçişi sırasında yüzey erimesinin önemi ortaya konmuştur (Dash, 1999). Deneysel olarakta birçok katı

malzemede yüzey erimesi gözlenmiştir (Dash, 1999). Kenar erimesi olarak da adlandırılan yüzey erimesi katı bir bulk malzemenin erimesinde erimenin önce kenar yüzeylerinden başladığı fikri ile birlikte düşük boyutlu yapılarda erimenin tanımlanmasına da katkıda bulunmuştur. Aşırı ısınma (süperheating) ile tümüyle erimenin; ya da sürekli erimenin (continous melting) birbirinden ayrıd edilmesi nanomalzemelerin erime modellemelerinde önemli bir yer tutar (Mei ve Lu, 2007). Düşük boyutlu sistemlerde sürekli erimede bir boyutlu (1D) ve üç boyutlu (3D) kristal örgülerde termal titreşimler tarafından üretilen düzensizlikler ilk olarak Pierles R. (bkz, Dash, 1999) tarafından dikkat çekilmiştir ve deneyle de desteklenmiştir.

Powlow'un (Pawlow, 1999) deneysel çalışması ile başlayan farklı boyutlardaki nano ölçekli malzemlere olan ilgi hem deneysel hemde teorik olarak artmaktadır. Bu ilginin nedeni nano ölçekte malzemelerin yeni özelliklerinin elde edilmesinden ve bu özelliklerin malzemelerin ebatlarına ve şekillerine göre değişmelerinden dolayıdır.

Farklı şekillerdeki Nanokristallerin özelliklerindeki değişim deneysel olarak Burda ve çalışma arkadaşları tarafından da ayrıntılı bir şekilde ortaya konmuştur ( Burda, Chen, Narayanan ve El-Sayed, 2005).

Ergime sıcaklığı sadece boyutla değil aynı zamanda yüzey yönlerinin kristalografik şekil oryantasyonu ile de belirlenir (Barnard, Lin ve Curtiss, 2005; Barnard, 2010). Kristal düzlemler yüzey enerjisini ve dolayısıyla ergime davranışını etkiler.

Nano malzeme modellemelerinde iki yaklaşım söz konusudur. Yukarıdan aşağıya yaklaşımda makro ölçekli malzemelerden nanoboyutlu malzemelere geçerken değişen sistem özelliklerine bakılmaktadır. Diğer yaklaşımda ise aşağıdan yukarıya yaklaşımda bir atomdan başlar bu atoma diğer atomlar eklenerek yapının özelliklerinin nasıl değiştiği incelenir. Teorik çalışmalarda klasik termodinamik kurallarının uygulandığı boyut 4 nm ve üstü ebattaki nanomalzemeler için kullanılmaktadır (Guisbiers, 2010). Guisbier (Guisbier, 2010) nanomateryallerin özellikleri üzerine bir genelleştirme yaparak "Üniversal Denklem" önermiştir.

Bu denklem nano ölçekte malzemelerin erime sıcaklığı, Debye sıcaklığı, Curie Sıcaklığı, gibi sıcaklıkları aynı malzemelerin bulk özelliklerinden yola çıkarak tahmin eder ve denklem (2.1) ile verilir.

$$\frac{T_x}{T_{x,\infty}} = \left[1 - \frac{\propto_{şekil}}{D}\right]^{1/2S} \quad (2.1)$$

Burada "x" erime sıcaklığını temsil eder. $\alpha_{şekil}$ boyut etkisini gösteren parametredir. Nano yapıya bağlı olarak değişmektedir. $\alpha_{şekil}$, malzeme özelliklerine ve nano yapının şekline bağlı olarak boyut etkisinin miktarını belirleyen parametredir. "D" nano yapının ebadını belirtmektedir. Söz konusu nano yapıda yer alan parçacıkların Fermi-Dirac veya Bose-Einstein istatistiklerine uyması durumunda S, sırasıyla yarı yarıya veya 1'e eşittir. Erime ve ferromanyetizma için (Curie) S yarıya eşittir, süper iletkenlik ve titreşim için (Debye) S bire eşittir.

Malzemelerin termodinamik özelliklerinin birçoğunun elde edilebileceği önemli özelliklerden birisi Kohesif (bağlanma) enerjidir. Kohesif (bağlanma) enerji atomik yapıdan, termal stabilite, atomik difüzyon, kristal büyümesi gibi malzeme özelliklerinden sorumludur. Aşağıdaki denklem (2.2)'de Erime sıcaklığı, $T_m$ ile difüzyon aktivasyon enerjisi, $E_a$ ve boşluk oluşturma enerjisi, $E_v$ arasındaki bağıntıyı vermektedir.

$$\frac{E_c(D)}{E_{c,\infty}} = \frac{E_a(D)}{E_{a,\infty}} = \frac{E_v(D)}{E_{v,\infty}} = \frac{T_m(D)}{T_{m,\infty}} \quad (2.2)$$

Eşitlik (2.1) genel denklem ile eşitlik (2.2) karakteristik sıcaklık-kohesif enerji orantı denklemi ile ilişkilendirildiğinde malzemelerin herhangibir özelliğine karşılık gelen universal denklem (2.3) elde edilir.

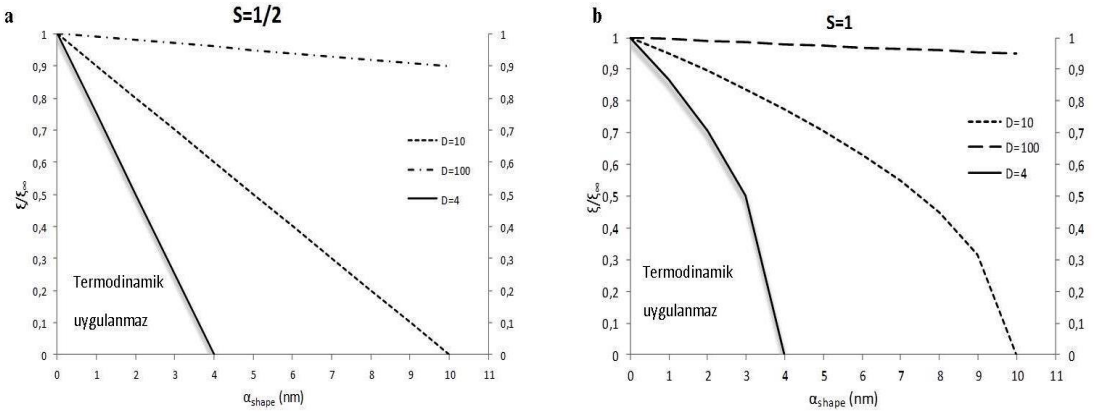
$$\frac{\xi(D)}{\xi_\infty} = \left[1 - \frac{\propto_{şekil}}{D}\right]^{\frac{1}{2S}} \quad (2.3)$$

Burada ξ(D) malzemenin şekil ve ebatına bağlı olarak herhangibir termodinamik özelliğine karşılık gelmektedir. $\xi_\infty$ bulk malzemenin termodinamik özelliğini göstermektedir. D(nm) malzemenin ebatını vermektedir. $\alpha_{şekil}$ boyut etkisini gösteren parametredir. Eşitlikteki S ifadesi mazeme atomlarının son yörüngelerindeki elektronlarının spin dönüş yönlerini göstermektedir. S=1/2 olduğunda malzeme fermionik özellikler göstermektedir. S=1 olduğunda ise malzeme bozonik özellikler göstermektedir. Çizelge 2.1'de malzemelerin fermionik ve bozonik olarak malzeme özelliklerinin sınıflandırılması verilmektedir.

**Çizelge 2.1 Fermionik ve bozonik malzeme özellikleri arasındaki ayrım**

| | **S = 1/2 (''fermionik özellikler'')** | **S = 1 (''bozonik özellikler'')** |
|---|---|---|
| Materyal özellikleri | Erime | Süper iletkenlik |
| | Ferromanyetizma | Titreşim |
| | Kohezyon | |
| | Difüzyon | |
| | Boşluk | |

Malzemelerin fermiyonik ve bozonik olarak tanımlanan özelliklerinin aynı malzemenin




**Şekil 2.7 Farklı ebatlardaki nomalzeme özelliklerinin $\xi/\xi_\infty$ oranı: (a) Fermi – Dirac (b) Bose-Einstein istatistiği ile tanımlandığında**

bulk özelliklerine göre farklı ebatlardaki değişimi Şekil 2.7'de verilmiştir.

Nano yapıdaki malzemeyi temsilen malzeme ebatı olarak D= 4 ve 10 nm olarak alınmıştır. 4 nm ebatın altında kuantum etkilerden dolayı en düşük bu ebat seçilmiştir.

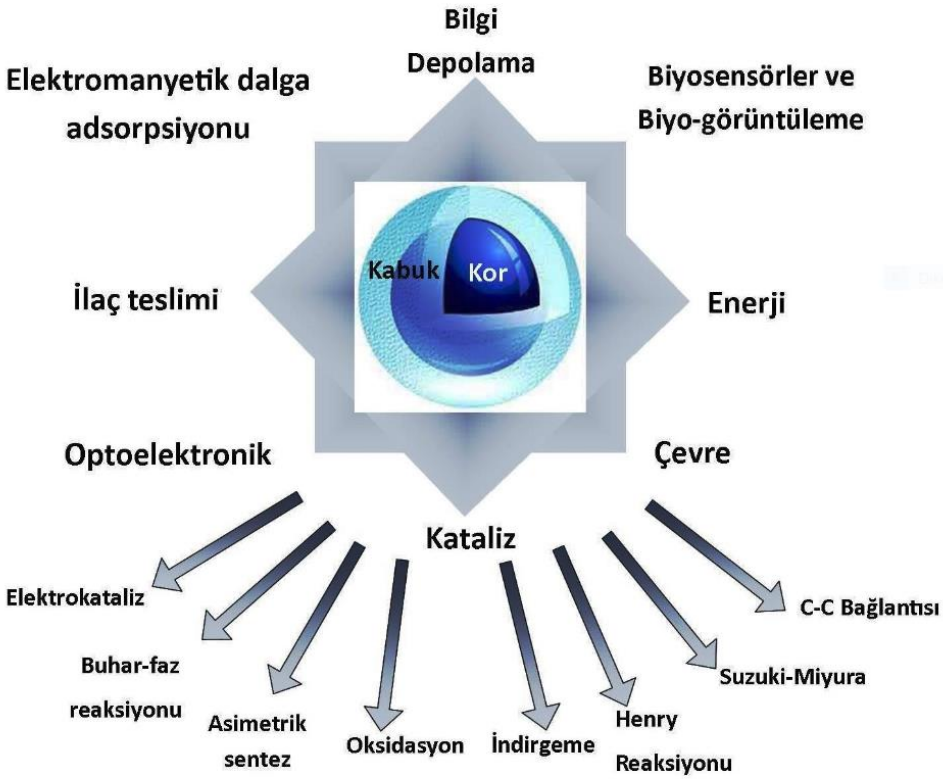
Bulk yapıdaki malzemeyi temsilen D=100 nm olarak ele alınmıştır. Malzemeler 100 nm ve üstündeki ebatlarda bulk malzeme özelliği göstermektedir.

## 2.2 Nanoparçacıklar

Nanoparçacıklar büyüklüğü 1 ve 100 nanometre arasında değişen malzemelerdir. Bir nanometre metrenin milyarda biridir. Nanomalzemeler nanoteknolojinin en temel yapılarını oluşturmaktadırlar ve bu anlamda birbirlerinden çok farklı optik, manyetik ve elektriksel özellikler taşırlar. Nanoteknolojinin bu kadar ilgi odağı haline gelmesinin sebebi, malzemelerin bu boyutta makro dünyadan farklı davranmalarıdır. Makro boyuttan nano boyuta geçerkenmalzemelere ait iletkenlik, optik ve manyetik özellikler kayda değer biçimde değişiklik göstermektedir.

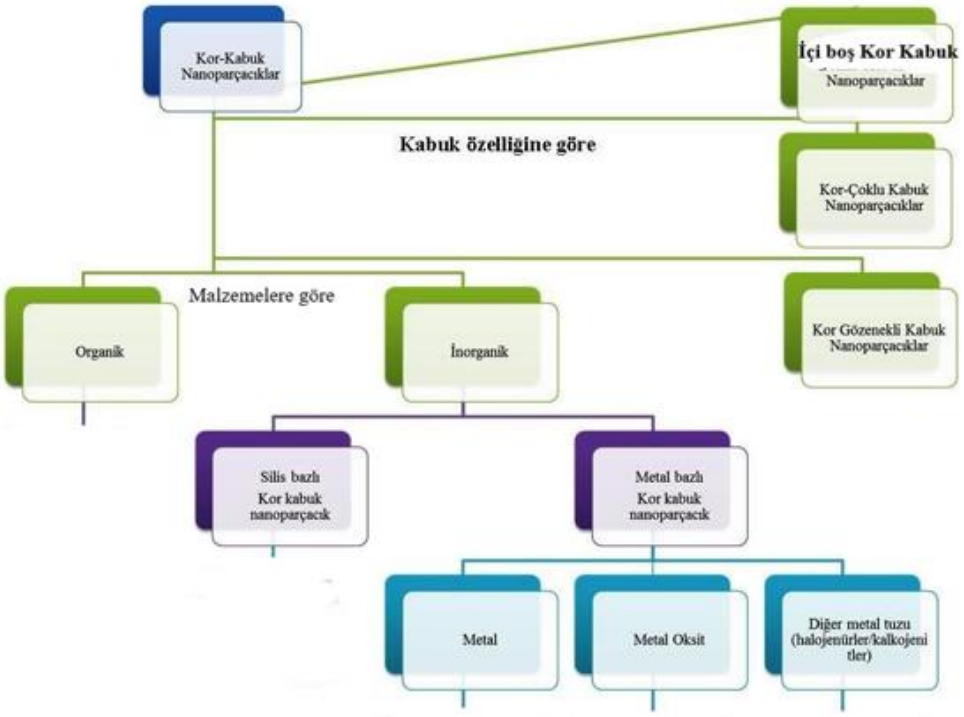
Yapıları gereği atomik düzeyde elementler ile bulk metaller arasında bir düzeyde yer almaktadır. Önemli özelliklerinden biride yapıların yüzeyinde yüksek oranda atom bulundurmalarıdır. Boyutları küçük olmaları nedeniyle büyük parçalara göre daha kusurludur. Daha fazla kenar ve köşelere sahip olurlar. Nanoparçacıklar aynı ya da farklı atom veya moleküllerin bir araya gelmesi ile oluşabilir. Nanoparçacıkların boyutlarına bağlı olarak özelliklerin değişmesi nedeniyle büyük ilgi görmektedirler.

Monometalik yapılı nano parçacıklar aynı türden atomların bir araya gelmesi ile oluşmaktadır. Örneğin Sadece Ag atomlarının bir araya gelerek oluşturulduğu nano yapılardır. Bimetalik nanoparçacıklar, iki farklı türden atomların bir araya gelerek oluşturduğu nanoyapılardır. İki farklı türden atomların oluşturduğu nanokümeler biraraya geldiklerinde a) kor-kabuk, b) janus tipi ve c)bimetallik düzenli alaşım ya da bimetallik düzensiz alaşım şeklinde yapı oluştururlar. (Fernando, R., Jellinek, J., Johnston, R. L., 2008). Bunların içerisinden kor-kabuk nanoparçacıkları ilginç özellikleri ve sensor, kataliz, biyokimya ve malzeme kimyasındaki geniş uygulama alanları ile dikkati çeker. (Gawande, vd. , 2015). Şekil 2.8'de Kor-Kabuk nanoparçacıklarının kullanım alanları şematik olarak gösterilmiştir.




**Şekil 2.8 Kor-Kabuk nanoparçacıklarının kullanım alanları**

Kor-kabuk nanoparçacıklarının deneysel yöntemlerle sentezlenmesinde "Yukarıdan aşaığıya" olan yöntemler mümkün olsada genelde "Aşağıdan yukarıya" yöntemi kullanılır. Kor-Kabuk nanoparçacıklarının özellikleri nanoparçacığı oluşturan kor materyelinin ve kabuğun özelliklerine bağlıdır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kor-kabuk sınıflaması modelleme çalışmalarında da yol gösteridir. Gawande ve arkadaşları (Gawande vd, 2015) tarafından yapılan sınıflandırma kısaca Şekil 2.9'da şematik olarak verilmiştir. Bu sınıflandırma kor-kabuk nanoparçacıklarının modelleme çalışmalarında da kullanılmaktadır.




**Şekil 2.9 Kor-Kabuk nanoparçacıklarının malzeme ve kabuk yapılarına göre sınıflandırılması**

Yukarıdaki şekilden görüldüğü üzere inorganik malzeme tabanlı kor-kabuk nanoparçacıkları metal, metaloid ve metal tuzu nanoparçacıklarını içerir. Organik sınıfı ise çoğunlukla karbon esaslı malzemelerle ilgilidir, bunlar çoğunlukla polimerlerdir. Bu sınıflandırmalara ek olarak son yıllarda bazı hibrid yapılarda ortaya çıkmıştır. Bunlara örnek olarak metal-organik (frameworks) hibrid nanokompozit yapıları ve covalent-organik frameworks verilebilir.

Deneysel çalışmalardaki ilerlemelere nazaran kor-kabuk nanoparçacıkların modelleme çalışmaları oldukça yavaş gitmektedir. Nanoparçacıkların modelleme çalışmalarında ebad etkisi, şekil etkisi ve nanomalzemelerin kristal yapısını dikkate alarak analitik bir model ortaya konması gerektiği bazı biliminsanları tarafından ortaya konmuştur (Barnard, 2011; Barnard ve Chen, 2011). Bu konuda yapılan çalışmalarda ergime sıcaklığının boyuta bağlı olmasının aksine, ergime sıcaklığınında kristal yapının etkisine bağlı olduğunu anlamak için nispeten daha az uğraşılmıştır. Aslında 1909 da yayınlanan ilk modelden beri (Pawlow, 1909), önerilen bütün modeller arasında,

Guisbier ve Abulkelimu (Guisbier ve Abdulkelimu, 2013) çalışmasına kadar sadece iki çalışmada nanoparçacıkiarın ergimesi üzerine kristal yapı dikkate alınmıştır; bunlar Sun (Sun, 2007) ve Safaei grubunun(Safaei, Shandiz, Sanjabi ve Barber, 2008) çalışmalarıdır. Bu nedenledir ki, Guisbier ve ekibi herhangi ayarlanabilir parametrelerden bağımsız kristal yapıyı ve şekli dikkate alarak ebada bağlı ergime sıcaklığını hesaplamak için basit bir analitik model üzerinde çalışmışlardır (Guisbiers ve Abdukelimu, 2013). Ayrıca, öne sürdükleri model ergime sıcaklığı ve katalitik aktivasyon enerjisi arasındaki orantılılıktan dolayı (Guisbier, 2010), (Lu ve Meng, 2010) farklı konveks çok yüzlü nanokristalinin katalitik aktivasyon enerjisini elde etmek için de kullanılabilmektedir.

### 2.2.1. Mono metalik Nanoparçacıkların Büyüklük ve Şekle Bağlı Özellikleri

Bu kısımda monometalde nanoparçacıkların büyüklük ve şekle bağlı bağlanma enerjisi ve erime sıcaklığının değişimi üzerine yapılan iki farklı model ele alınmıştır. Nanda (Nanda, 2001) tarafından öne sürülen sıvı damlası modeli nanomalzemelerin bu alandaki çalışmalarında ilk modeldir ve aşağıda özetlenmiştir. Son yıllarda Guisbiers ve Abdülkelimu (Guisbiers ve Abdülkelimu, 2013) tarafından öne sürülen çok yüzlü nanoparçacıkların katalitik aktivasyon, bağlanma enerjileri ve erime sıcaklıkları değişimini içeren modelde ileriki kısımlarda verilmektedir.

#### 2.2.1.1. Sıvı Damla Modeli (Liquid Drop Model)

Nanoparçacıkların erime sıcaklıkları boyuta bağlı olarak değişmektedir. Bu durum hem deneysel hem de teorik olarak iyi bilinmektedir. Sıvı damla modeli düşük boyutlu sistemlerin büyüklüğe bağlı erimelerine açıklık getirir.

Bu modelde iki durum önemlidir.

1. Matris içinde alt tabakalarda depolanmış kümelere sıcaklığın etkisi
2. Ortam içine gömülmüş naoparçacıkların yüksek ısı ile ısıtılması ve nanoparçacıkların büyüklüğe bağlı erimelerinin açıklanması

Erime sıcaklığı metal ile nanoparçacıklar arasındaki arayüze bağlıdır. Sıvı damlası modeline göre N atomlu bir nanoparçacığın kohesif bağlanma enerjisi, nanoparçacığın

hacim enerjisi ($a_vN$) ile yüzey enerjisinin farkına eşittir. Nanoparçacığın atom başına kohesif (bağlanma) enerjisi $a_{v,d}= E_b/N$'dir.

$$a_{v,d} = a_v - \frac{4\pi r_a^2 \gamma}{N^{\frac{1}{3}}} = a_v - a_s N^{-1/3} \quad (2.4)$$

Burada $a_v$ malzemenin atom başına düşen bulk kohesif bağlanma enerjisidir. $r_a$ atom yarıçapıdır. 'N, nanomalzemedeki atom sayısıdır. Materyalin γ yüzey enerjisi katsayısının, $a_v$ hacim enerjisidir. "d" çaplı küresel nanoparçacıkta Atom sayısı $N=d^3/(2r_a)^3$

Atom başına kohesif bağlanma enerjisi;

$$a_{v,d} = a_v - \frac{6v_0\gamma}{d} \quad (2.5)$$

Denklemi ile verilir. Parçacık büyüklüğü azaldıkça atom başına bağlanma enerjisi azalır. Bu azalma düşüş oranına bağlıdır. Bağlanma enerjisi ile erime sıcaklığı arasındaki ilişki

$$T_m = \frac{n a_v f^2}{3 k_b Z} \quad (2.6)$$

Denklemi ile verilir. Burada 'n, birleşen atomlar arasındaki etkileşim potansiyelinin itici kısmının üssüdür. Z, atomların değerliğidir, f, Tm noktasındaki atomik yer değiştirmenin dengedeki interatomik ayırmaya oranı olan karakteristik kısmıdır. $k_B$ Boltzmann sabitidir.

Nanda (Nanda, 2001) farklı atomik yapıdaki katıların bağlanma enerjisi ve erime sıcaklıkları arasında bir bağlantı olduğunu ortaya koymuştur.

FCC yapı için $y = 0.00055424x - 0.2403539$

BCC yapı için $y = 0.0005919x + 0.0363878$

Elmas yapı için $y = 0.0005736x + 1.285456$

Burada "x" erime sıcaklığı kelvin cinsinden "y" atomik koordinasyon başına kohesif bağlanma enerjisidir. Ve

$$Koordinasyon\ başına\ kohesif\ enerji = \frac{Atom\ başına\ kohesif\ enerji}{Atom\ başına\ koordinasyon\ sayısı} \quad (2.7)$$

Denklemi ile verilir. Bu denklemlerden farklı katıların bağlanma enerjileri ile ergime sıcaklıkları arasında lineer bir ilişki olduğu görülmektedir. Buna göre $a_v$ nanomalzemenin atom başına bulk kohesif bağlanma enerjisi bulk erime sıcaklığı cinsinden ($T_{m,\infty}$) ifade edilebilir.

$$a_v = 0{,}0005736T_{m,\infty} + c \quad (2.8)$$

Yukarıda verilen (2.5) ve (2.8) nolu denklemler birleştirilerek nanomalzemenin erime sıcaklığı

$$T_m = T_{m,\infty} - \frac{6v_0\gamma}{0{,}0005736d} = 1 - \frac{\beta}{d} \quad (2.9)$$

Denklemi ile verilir. 'd, çaplı küresel geometri parçacıkları için, yüzey-hacim oranı A=6/d'dir. Denklem 2.8'te yerine konulduğunda

$$\frac{T_m}{T_{m,\infty}} = 1 - \frac{\beta}{d}A \quad (2.10)$$

Denklem 2.10 elde edilir. Küresel olmayan nanoparçacıklar için düzenleyecek olursak, Diğer yandan l uzunluğunda d çapında silindirik geometrik bir parçacık için yüzeyin hacme oranı; $A = \frac{4}{d} + \frac{2}{l}$ Şeklinde verilir. Bu oran denklem 2.10'da yerine konulduğunda

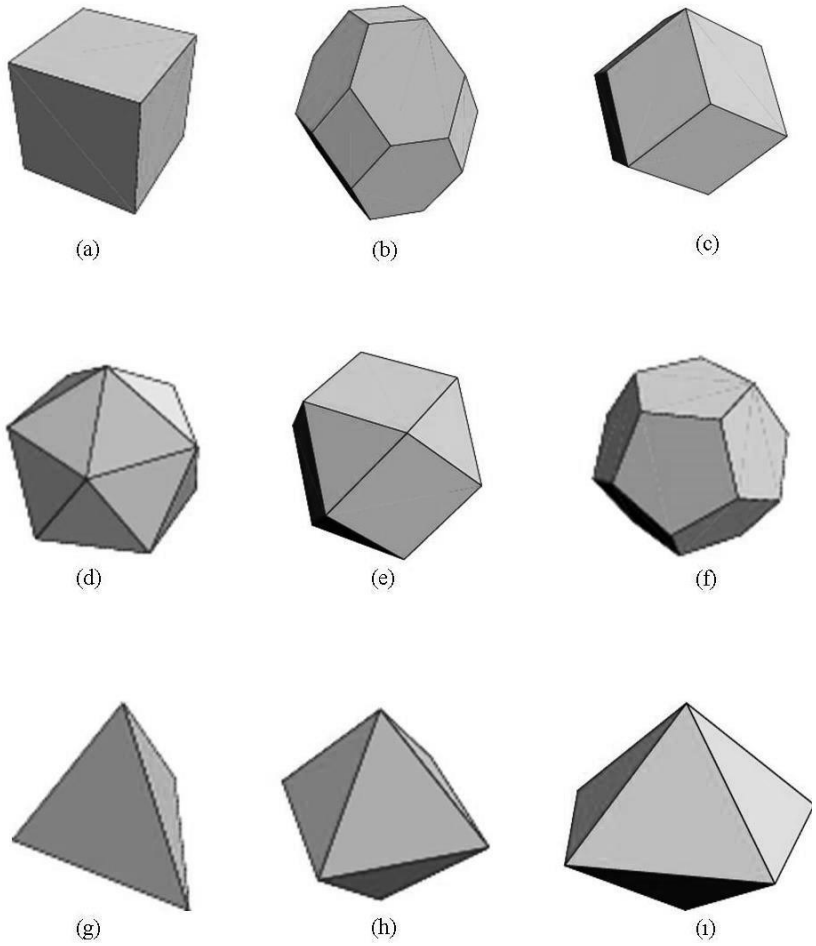
$$\frac{T_m}{T_{m,\infty}} = 1 - \frac{\beta}{6}\left(\frac{4}{d} + \frac{2}{l}\right) \quad (2.11)$$

Denklemi elde edilir. Bu denklem Nano parçacıkların pankek benzeri bir geometrisi için l uzunluğunun d'den çok küçük l<<d ve A>>6/d olması durumunda geçerlidir. Bu nedenle parçacıkların erime sıcaklığı d çaplı küresel bir parçacığa göre daha düşük olacaktır.

### 2.2.2 Monometalik Çok Yüzlü Nanoparçacıkların Şekil ve Büyüklüklerine Bağlı Özellikleri

#### 2.2.2.1 Guisbiers Modeli

Fizikte en önemli faz dönüşümlerinden biride erimedir. Nanoyapıların erime özelliklerinin belirlenmesi nanoteknolojide çok büyük önem taşımaktadır. Nanoparçacıkların erime modellemesini için yapılan hesaplama çalışmalarında boyut etkisi, şekil etkisi, nanomalzemenin kristal yapısı dikkate alınarak çok yönlü hesap yapılmalıdır. Bu nedenle analitik bir model gerçekleştirmek gerekmektedir. Deneylerde en çok üçgen prizma küp, sekiz yüzlü, on yüzlü, on ikiyüzlü, kesik sekiz yüzlü, sekiz yüzlü küp, yirmi yüzlü çok yüzlü şekilli nanoyapılar kullanılmaktadır. Guisbiers Modellemesinde bu şekilleri temel almıştır. Guisbiers modelinde kullanılan çok yüzlü katı cisim örnekleri Şekil 2.10'da verilmektedir.




**Şekil 2.10 Platonik, Archimedean, Johnson ve Katalan katı cisimlerinden örnekler (a) küp (b) kesik sekiz yüzlü (TO) (c) eşkenar on iki yüzlü (d) yirmi yüzlü (e) on yüzlü (f) on iki yüzlü (g) dört üçgen yüzlü (h) sekiz yüzlü (ı) on yüzlü**

Nanoparçacıkta boyut küçüldükçe yüzey alanı ile hacimin oranı artar. Bunun dışında yüzey eğriliği de artar. Aynı hacme sahip nanotaneciklerin farklı şekilleri farklı yüzey alanlarına sahiptir. Bu nedenle farklı erime sıcaklıkları değerlerine sahiptirler. Erime sıcaklığı nanoyapıların sadece karalı boyutuna bağlı değildir. Yüzey yönlerinin kristalografik yapısıda erime sıcaklığı üzerinde etkilidir.

Nano malzemelerin erime davranışları, klasik termodinamiğe ve enerjinin korunumu yasasını uygulayarak gibbs serbest enerji farkını hesaplayarak belirlenebilir. Aslında, Gibbs serbest enerjisi, hem termal hem de mekanik olarak kapalı sistemlere karşılık gelmektedir. Bu nedenle nanoyapıları ve özellikle katı-sıvı faz geçişini açıklayabilmek için çok uygundur. Nanoölçekte serbest halde nanotaneciklerin erime

sıcaklığı malzemenin bulk erime sıcaklığına, şekil faktörü ve parçacığın boyutuna bağlı olarak ifade edilebilir.

$$\frac{T_m}{T_{m,\infty}} = 1 - \frac{\propto_{şekil}}{D} \tag{2.12}$$

Denklemi ile ifade edilir. Burada $\alpha_{şekil}$ şekil faktörüdür. Nanoparçacığın şekline bağlı olarak boyut etkisinin ölçülmesini sağlayan parametredir. Aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\propto_{şekil} = \frac{AD(\gamma_s - \gamma_l)}{(V\Delta H_{m,\infty})} \tag{2.13}$$

Burada A/V yüzey alanının hacme oranıdır. D nanotanecigin büyüklüğünü, küresel nanoparçacıklar için çapı vermektedir. Nanoyapı çok yüzlü ise kenar uzunluğunu belirtir. $\Delta H_{m,\infty}$ Katı sıvı bulk erime entalpileri arasındaki fark. $\gamma_s$ katı faz yüzey enerjisi $\gamma_l$ sıvı faz yüzey enerjisidir. Genellikle, katıların yüzey enerjileri, sıvıların yüzey enerjileriyle karşılaştırıldıklarında deneysel yöntemle oldukça doğru olarak elde edilebilir. $\alpha_{şekil}$ etkileri katıların yüzey enerjilerine kadar, aslında son derece hassas sınırda ve katı yüzey enerjilerine bağlı parametredir. Katı yüzey enerjisinde 0,1 J/m2 ninbir tutarsızlığı nanotaneciğin ergime sıcaklığını belirlemede %10 luk bir değişime neden olabilir; bu $\alpha_{şekil}$ parametresini değerlendirmede yaklaşık 0,5 nm lik bir değişime karşılık gelir.

Termodinamik uygulanabilirliği üzerine nanoölçekte bir ebat sınırı konulması biliminsanları tarafından kabul görmüştür. Termodinamik dengede bir malzeme için , küçük termal dalgalanmaların v.b. olduğu yere kadar tanımlanmış bir hacimde,dalgalanma %1 den daha az ve yaklaşık 4 nm den daha büyük boyutlar için meydana gelir (Guisbiers, 2010; Guisbiers ve Buchaillot, 2009). Nanoölçekte kuantum

etkilerinin ortaya çıkmasıyla enerji seviyelerinin farklı karakteri görüntülenirken klasik termodinamik artık uygulanabilir olduğundan, termodinamik ebat sınırı olarak 4nm belirlenmiştir. Enerji ardışık iki seviye arasındaki bant aralığında oluştuğunda termal enerjiden daha büyük olur. Tahminen, yaklaşık 10nm civarında boyutlar ile taneciklerde yaklaşık 1 K enerji seviye aralığı bulunabilir. Malzemelerde enerji aralıkları boyuta bağlıdır ve yaklaşık %50 si sadece bir aralıkta değişir (Halperin, 1986). Nanotaneciğin kristal yapısı v.b. nanokristal dikkate alınarak, atomların toplam numarasına göre atomların yüzeylerinin oranı ile yüzey alanı hacim oranıyla gerekli bağlantı kurulur (Abudukelimu, 2009). Nanokristalde atomların toplam sayısı denklem 2.14'te verilmiştir.

$$N_{top} = N_{a\check{g}} n_{hacim} \tag{2.14}$$

$N_{ağ}$ olduğu yer kafeslerin numarası ve $n_{hacim}$ olduğu yer kafes başındaki atomların numarasıdır. Nanokristalin yüzeyindeki atomların toplam numarası eşittir:

$$N_{yüzey} = N_{a\check{g}} n_{yüzey} \tag{2.15}$$

$n_{yüzey}$ olduğu yer kafesin yüzeyinde verilen atomların numaralarıdır. Nanokristalin hacmini veren ise:

$$V = N_{a\check{g}} a^3 \tag{2.16}$$

a olduğu yer bulk latis parametresidir. Aslında latis parametresinde boyut etkisi 4nm den daha büyük boyutlar için önemsiz olduğu (yaklaşık %1 den daha az) görünmektedir (Qi, Wang, Su. 2002; Qi ve Wang, 2005). Yüzeydeki atomların sayısı ve yüzeyin alanı (100) yüzeyi için :

$$A = N_{a\check{g}} a^2 \tag{2.17}$$

$$N_{yüzey} = \frac{A}{a^2} n_{yüzey,100} \quad (2.18)$$

Denklemleri ile verilir. Yüzeydeki atomların sayısı ve yüzeyin alanı (110) yüzeyi için :

$$A = N_{ağ} a^2 \sqrt{2} \quad (2.19)$$

$$N_{yüzey} = \frac{A}{a^2\sqrt{2}} n_{yüzey,110} \quad (2.20)$$

Denklemleri ile; (111) yüzeyi için ise:

$$A = N_{ağ} a^2 \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (2.21)$$

$$N_{yüzey} = \frac{2A}{a^2\sqrt{3}} n_{yüzey,111} \quad (2.22)$$

Denklemleri ile tanımlanır.

Yüzey merkezli kübik yapıda birim hücre içinde 6 kare yüz ve 8 köşe olmak üzere 14 bölge vardır. Bir köşede bulunan atom 8 küp arasında paylaşılır. Bu nedenle bir birim hücreye 1/8 pay düşer. Merkezdeki atomlar iki küp arasında paylaşılır. Bundan dolayı bir birim hücreye 1/2 pay düşer.

$$n_{hacim} = 8.\frac{1}{8} + 6.\frac{1}{2} = 4 \text{ atom/ağ} \quad (2.23)$$

(100) yüzü üzerinde köşede bulunan bir atom 4 kare tarafından paylaşılırken merkezdeki atom paylaşılmaz.

$$n_{yüzey,100} = 4.\frac{1}{4} + 1 = 2\ atom \quad (2.24)$$

$$N_{yüzey} = \frac{2A}{a^2} \quad (2.25)$$

$$\frac{N_{yüzey}}{N_{toplam}} = \frac{aA}{2V} \quad (2.26)$$

(110) yüzü üzerinde köşede bulunan bir atom 4 kare tarafından paylaşılırken merkezdeki atomlar 2 kare arasında paylaşılır.

$$n_{yüzey,100} = 4.\frac{1}{4} + 2.\frac{1}{2} = 2\ atom \quad (2.27)$$

$$N_{yüzey} = \frac{\sqrt{2}A}{a^2} \quad (2.28)$$

$$\frac{N_{yüzey}}{N_{toplam}} = \frac{aA}{2\sqrt{2}V} \quad (2.29)$$

(111) yüzü üzerinde köşede bulunan bir atom 6 üçgen tarafından paylaşılırken merkezdeki atomlar 2 üçgen arasında paylaşılır.

$$n_{yüzey,111} = 3.\frac{1}{6} + 3.\frac{1}{2} = 2\ atom \quad (2.30)$$

$$N_{yüzey} = \frac{4A}{\sqrt{3}a^2} \quad (2.31)$$

$$\frac{N_{yüzey}}{N_{toplam}} = \frac{aA}{\sqrt{3}V} \quad (2.32)$$

FCC yapıdaki kübik kristal için model parametreleri çizelge 2.2'de verilmektedir.

**Çizelge 2.2 FCC kübik kristal yapısı için model parametreleri**

| Yapı | Miller indexi | $N_{yüzey}$ / $N_{toplam}$ | $X_{(hkl)}$ |
|---|---|---|---|
| fcc | 100 | $\frac{aA}{2V}$ | $\frac{1}{2}$ |
| | 110 | $\frac{\sqrt{2}aA}{4V}$ | $\frac{\sqrt{2}}{4}$ |
| | 111 | $\frac{\sqrt{3}aA}{3V}$ | $\frac{\sqrt{3}}{3}$ |

Yüzey alandaki atomların toplam atomlara oranını, yüzey alanın hacme oranına bağlayan eşitlik;

$$\frac{N_{yüzey}}{N_{toplam}} = X_{(hkl)} a \frac{A}{\sqrt{3}V} \tag{2.32}$$

Denklemi ile verilmiştir. Bu eşitlik ile denklem(2.12) birleştirildiğinde kristal yapının şeklinin fonksiyonu olarak nanoparçacıkların boyuta bağlı etime sıcaklığını veren aşağıdaki eşitliği elde edilir.

$$\frac{T_m}{T_{m,\infty}} = 1 + \left(\frac{N_{yüzey}}{N_{toplam}} \frac{1}{X_{(hkl)} a}\right)\left(\frac{\gamma_l - \gamma_s}{\Delta H_{m,\infty}}\right) \tag{2.33}$$

Katı yüzey enerjilerini hesaba katarken iki durumu ayrı değerlendirilir. Birincisi hesaplanan çok yüzlü şeklin aynı hkl yüzeylerinin alanı aynı ise (ör: üçgen prizma, küp, sekiz yüzlü, on yüzlü, on ikiyüzlü, kesik on ikiyüzlü, yirmi yüzlü) katı yüzey enerjisi yüzey enerjilerinin ağırlıklı ortalaması olarak aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

$$\gamma_s = \frac{\left(N_{(hkl)_1}\gamma_{(hkl)_1} + N_{(hkl)_2}\gamma_{(hkl)_2} + N_{(hkl)_3}\gamma_{(hkl)_3}\right)}{N_{yüzler}} \tag{2.34}$$

Burada $N_{(hkl)}$ hkl yüzey sayısıdır. $\gamma_{(hkl)}$ hkl yüzeyine ait yüzey enerjisidir. Yukarıdaki eşitlik tüm platonic katılarda için catalan katılar için ayrıca bazı Johnson katılar için uygulanabilir. Modelde kullanılan çok yüzlü katıların kristal düzlemlerinin sayısı Çizelge 2.3'te verilmiştir. (Guisbiers, 2013)

**Çizelge 2.3 Çok yüzlü katıların kristal yüzey düzlemlerinin sayısı**

| **Çok Yüzlü Şekil** | **$N_{100}$** | **$N_{110}$** | **$N_{111}$** | **Type** |
|---|---|---|---|---|
| Dört üçgen üzlü | 0 | 0 | 4 | Platonic |
| Küp | 6 | 0 | 0 | Platonic |
| Sekiz yüzlü | 0 | 0 | 8 | Platonic |
| On yüzlü | 0 | 0 | 10 | Johnson |
| On ikiyüzlü | 0 | 0 | 12 | Platonic |
| Eşkenar on ikiyüzlü | 0 | 12 | 0 | Catalan |
| Kesik sekiz yüzlü | 6 | 0 | 8 | Archimedean |
| Küp sekiz yüzlü | 6 | 0 | 8 | Archimedean |
| Yirmi yüzlü | 0 | 0 | 20 | Platonic |

İkinci durum, hesaplanan çok yüzlü şeklin tüm yüzeyleri farklı ise (kesik sekiz yüzlü, kübik sekiz yüzlü gibi) katı yüzey enerjisi aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.

$$\gamma_s = \frac{\left(N_{yüzey1}A_{yüzey1}\gamma_{(hkl)1}+N_{yüzey2}A_{yüzey2}\gamma_{(hkl)2}\right)}{A} \tag{2.35}$$

Burada $N_{yüzey1,2}$ farklı şekildeki yüzeylerin sayısını vermektedir. (ör: kesik sekiz yüzlü için 6 kare ve 8 altıgen gibi) $A_{yüzey1,2}$ söz konusu yüzeyin alanını vermektedir. $\gamma_{(hkl)}$ hesaplanacak yüzeye ait yüzey enerjisini vermektedir. Yukarıdaki eşitlik Archimedean katıları için de geçerlidir. Bunu dışında ikinci durumda $X_{(hkl)}$ aşağıdaki bağıntı ile de hesaplanmaktadır.

$$X_{(hkl)} = \frac{\left(N_{yüzey1}X_{(hkl)1}+N_{yüzey2}X_{(hkl)2}\right)}{N_{yüzler}} \tag{2.36}$$

Burada $X_{(hkl)1,2}$ hesaplanacak yüzün sayısal değeridir. (ör: kesik sekiz yüzlü için $X_{111}$ veya $X_{100}$ gibi)

Kataliz, kimyasal kinetiği etkileyen bir terimdir. Katalizör ise kimyasal reaksiyonda kataliz etkisi yapan etmendir. Kimyasal reaksiyonun hızı $r = k(D,T)[A]^x[B]^y$ denklemi ile belirlenir. Burada $k(D,T)$ reaksiyon hız katsayısıdır. Kimyasal reaksiyonda sıcaklık, boyut ve katalizörü değiştirirsek reaksiyon hız katsayısını da değiştirebiliriz. O nedenle nanomalzemelerin katalitik özelliklerini incelemek için sıcaklık ve boyuta bağlı değişen reaksiyon hız katsayısı önemlidir. Reaksiyon hız katsayısı aşağıdaki eşitlilikle hesaplanır.

$$k(D,T) = Pe^{-Eca(D)/RT} \tag{2.37}$$

Burada P üstel fonksiyon faktörüdür. $E_{ca}$ katalitik aktivasyon enerjisidir. R ideal gaz sabiti T ise sıcaklıktır.

Parçacıkların erime sıcaklıkları ne olursa olsun reaksiyon hızının aynı olduğunu varsaydığımızda boyut değişse de $k(D,T_m) = k(\infty,T_\infty)$ eşitliliği olur. Bu nedenle sıvı parçacıkların aynı kimyasal reaksiyonun katalize edilmesi esnasında aynı katalitik aktiviteye sahip olması beklenmektedir. Bu durum genelleştirildiğinde aşağıdaki eşitlik elde edilmiş olur.

$$\frac{E_{ca}}{E_{ca,\infty}} = \frac{T_m}{T_{m,\infty}} \tag{2.38}$$

Burada $E_{ca,\infty}$ Bulk malzeme katalitik aktivasyon enerjisidir. Denklem genel olarak katalitik aktivasyon enerjisi ile nanoparçacığın erime sıcaklığı arasındaki ilişkiyi vermektedir.

### 2.2.3. Bimetalik Kor-Kabuk Nanoparçacıkları

Bu kısımda Bimetallik kor-kabuk nanoparçacıklarının şekil ve ebada göre erime sıcaklıkları ve katalitik aktivasyon enerjileri ile ilgili bu tezde önerilen modeller sunulmaktadır. Li ve arkadaşları (Li, Qi, Huang, Wang, Xiong , 2009) tarafından bimetalik nanokatıların termodinamik özelliklerini incelemek için öne sürdükleri model kor-kabuk formundaki küresel nanoparçacıkları için genişletilmiş ve 2.2.3.1'de verilmiştir. Guisbiers ve Abdülkelimu (Guisbiers ve Abdülkelimu, 2013) tarafından çok yüzlü nanoparçacıklar için önerilen model ise kor-kabuk nanoparçacıkları için geliştirilen model 2.2.3.2'de sunulmuştur.

#### 2.2.3.1. Bimetalik Kor-Kabuk Nanoparçacıkları İçin Genişletilen Li Modeli

Bimetalik nanotanecikler (NPs) nano bilim ve nanoteknolojide son zamanlarda özellikle kataliz, optik ve manyetizim alanlarında mükemmel bir öneme sahiptirler. Çünkü yüzeylerde atom yüzeyleri fraksiyonu geniş fiziksel, kimyasal, elektronik özellikleri, boyut şekil ve kompozisyonlarına kesinlikle bağlıdır ki kimyasal fiziksel elektronik ve manyetik özellikleri olağandışı sonuçlar verir. Bimetalik nanoparçacıkların yüzey segregasyonu ve kompozisyon etkileri konusunda öne sürülen nadir çalışmalardan biri olan Li (Li vd. , 2010) modeli aşağıda özetlenmiştir.

Verilen bir sıcaklıkta sabit bulk değerlerine rağmen boyutta azalmayla kohersif enerjide azalma gösterir. NPs metaliğin ergimesi ve NPs nin boyut ve yüzey koşulları deneysel ve teorik olarak her ikisi de keşfedilmitir, NPs nin geliştirilmesi ve ergime noktasının bastırılması boyuta bağlı gösterilmiştir. Katı ve sıvı küresel NPs nin Gibbs serbest enerji eşitlenmesine dayanarak termodinamik model ilk 1909 da Pawlow tarafından önerilmiştir. Tm (D) fonksiyonu için en erken deneysel ölçüm Takagi tarafından alınmıştır. Farklı malzemelerin boyuta bağlı ergime sıcaklığı için çeşitli varsayımlara dayanarak birçok klasik termodinamik model ve diğer modeller gibi modeller kurulmuştur. Nanoparçacıkların ferromanyetik özellikleri için curie sıcaklığı ktitik bir parametredir. Tc (D) deneysel ölçüm sonuçlarını anlamak için bazı modeller geliştirilmiştir. Ferromanyetik sistemde sonlu boyut etkileri için ilk başta Fisher ve Barber tarafından kurulan bir ölçekleme teorisi öne sürülmüştür. Son zamanlarda ferromanyetik, ferroelektrik ve süperiletkenken NPs nin Tc(D) curie sıcaklığını tahmin

etmek için bağ derecesi-boy-mukavemet korelasyon mekanizması kullanılmıştır. Curie sıcaklığı bazı katıların yapısal karakteristiklerinde önemli bir parametredir. Son çalışmalar Curie sıcaklığının düzensiz fazların oluşumunda şebeke sabitinin boyut ile azalması ile ilgili olduğunu göstermiştir. Kohesif enerji malzemelerin elde edebildiğimiz en yakın tüm termodinamik özellikleriyle bir katının bağ kuvveti için ve ayrıca malzemelerin basit bir termodinamik niceliği için önemli bir fiziksel niceliktir. Eğer boyuta bağlı kohersif enerji için bir ifade yazabilirsek bu boyuta bağlı diğer termodinamik özellikleri ( ergime sıcaklığı, curie sıcaklığı, takım sıcaklığı, faz diyagramı v.b. gibi ) de tahmin edebiliriz anlamına gelir. Li ( Liv d, 2010) bu çalışmada simülasyona uyan yarı ampirik model ve deneysel veriler ile kompozisyon, yüzey segregasyonu, şekil, boyut ve bimetalik nanokatıların boyuta bağlı termodinamik özellikleri ve tahminlerinin karşılaştırılmasıyla bir kohersif enerji modeli geliştirmiştir.

**Model Hesaplaması**

Bir malzemenin kohersif enerjisi, malzemedeki izole atomlarını o malzemden koparılması için gerekli enerjidir, dolayısı ile bağlanma enerjisidir. Malzemenin ölçülen ya da hesaplanan kohesif enerjisi ile malzemeyi oluşturan atomların bulk kohesif enerjilerinin kompozisyonları oranında yaptıkları katkı arasındaki fark yüzey alanındaki atomların enerjisini verirki bu malzemenin kohersif enerjisindeki artışa bağlı olarak değişecektir. Bu yüzey-alan farkı modelin temel bir kavramıdır. Bir bimetalik nanokatının kohersif enerjisi ($A_{xA}$, $B_{xB}$) gibi yazılabilir.

$$E_n = nx_A\pi d_a^2\gamma_A + nx_B\pi d_B^2\gamma_B - \frac{1}{2}(Nx_A^{sc}\pi d_a^2\gamma_A + Nx_B^{sc}\pi d_B^2\gamma_B) \qquad (2.39)$$

n ve N sırasıyla nanokatıdaki toplam atom sayısını ve yüzey atomlarının sayısını vermektedir. x, d ve γ ise sırasıyla; ($X_A + X_B$=1) olacak sekilde bileşenlerin atomik oranını, çapı ve birim alan başına yüzey enerjisini gösterir. A ve B indisleri kompozisyonu ve üst indisler sc yüzey atomlarını ifade eder. Nanokatıların yüzey kompozisyonu olarak bilinen $X_A{}^{sc}$ genellikle ortalama $X_A$ veya bulk kompozisyondan farklıdır. Bu öngörü yüzey segregasyonu olarak tanımlanır. SE nanokatının atomik yüzeyinin önemli bölümündeki katkı nedeniyle bulk'tan farklı olması beklenmektedir.

SE ile ilgili nanokatılardaki teorik çalışmaların birçoğu kolayca elde edilemeyen giriş parametreleri içermektedir. Li modelinde (Liv d, 2010) yüzey segregasyonu basit bir SE faktörü ile belirtilmektedir.

$$e_{SE} = \frac{x_A^{sc}}{x_A} \tag{2.40}$$

$e_{SE}$=1'ise bunun anlamı yüzey segregasyonu yok demektir. A kompozisyonunun SE'si $1 \leq e_{SE} \leq 1/X_A$ iken A'nın maxsimal segregasyonu $e_{SE,max} = 1/X_A$ ile ifade edilir; bu durumda B kompozisyonunun SE'si $0 \leq e_{SE} \leq 1$ di ve B'nin maxsimal segregasyonu $e_{SE,min}$=0 ifade eder. Böylece bir nanokatının atomik kohersif enerjisi aşağıdaki denklem ile yazılabilir.

$$\frac{E_c(D)}{E_c(\infty)} = \frac{1}{E_c(\infty)}\left\{x_A E_A + x_B E_B - \frac{N}{2n}\left[e_{SE} x_A E_A + (1 - e_{SE} x_A) E_B\right]\right\} \tag{2.41}$$

Burada $E_i (= \pi d_i^2 \gamma_i, i = A, B)$ kristalin atom başına kohesif enerjisidir ve $E_c(\infty)$ bulk binary alaşımın kohersif enerjisidir. İkili bulk alaşımlarda formasyon entalpisi yani alaşım oluşturma entalpisi alaşımı oluşturan bileşenlerin alaşım oluşturma sırasındaki enerji değişimleri ile ilgilidir. Düzensiz bir katı için binary bulk alaşımı için entalpi oluşumuna ait enerji değişimi, alaşımın kohesif enerji ile alaşımı oluşturan bileşenlerin saf kristalin durumdaki kohesif enerjilerinin toplamı arasındaki farka eşittir, $E_f(\infty) = E_c(\infty) - x_A E_A - x_B E_B$ . Bu nedenledir ki alaşımın bulk kohesif enerjisi .

$$E_c(\infty) = x_A E_A + x_B E_B + E_f(\infty) \tag{2.42}$$

Şeklinde ifade edilir. Bulk Entalpi oluşumu değeri $E_f(\infty)$ deneysel verilere fit edilerek elde edilebilir. Görünen o ki tüm nano katılar ( nanotanecikler ve disk benzeri nanokatılar ) için kilit nokta olarak yüzey/hacim atomik oranı N/n yi hesaplanmaktır. Bir NP için, hacim n atomun hacmine bağlıdır ve böylece $n = fD^3/(x_A d_A^3 + x_B d_B^3)$ dir. Burada D bir küresel NP nin çapı ve f paketlenme faktörüdür (fcc yapı için f=0,74 alınır.). S=$\pi D^2$ NP nin yüzey alanıdır. $P_s S = N x_A^{sc} \pi (\frac{d_A}{2})^2 + N x_B^{sc} \pi (\frac{d_B}{2})^2$ elde edilir.

$$N = \frac{4P_S D^2}{x_A^{SC} d_A^2 + x_B^{SC} d_B^2} \tag{2.43}$$

Bu denklemde, $P_S$ kristalin düzlem yüzeyinin paketlenme faktörüdür ( düzlemin toplam alanı işgal eden atomlar ile düzlem yüzeyinin alanına oranı, fcc yapısının (111) düzlemi için $P_S$ =0,91 alınır.) Bu nedenle bir NP için N/n i hesaplayabiliriz.

$$\frac{N}{n} = \frac{4P_S(x_A d_A^3 + x_B d_B^3)}{f(x_A^{SC} d_A^2 + x_B^{SC} d_B^2)} \frac{1}{D} \tag{2.44}$$

J Parametresine bağlı olarak, nanokatının modeli için aşağıdaki genel ifade yazılabilir. (NFs için j=1, NWs için j=2, küresel NPs için j=3)

$$\frac{E_c(D)}{E_c(\infty)} = \frac{1}{E_c(\infty)} \left\{ x_A E_A + x_B E_B - \frac{2jP_S(x_A d_A^3 + x_B d_B^3)}{3f\left[e_{SE} x_A d_A^2 + (1 - e_{SE} x_A) d_B^2\right]} \left[ e_{SE} x_A E_A + (1 - e_{SE} x_A) E_B \right] \frac{1}{X} \right\} \tag{2.45}$$

Denklem (2.45) nanokatıların kohesif enerjisi için genel bir denklemdir ( küresel NPs, silindirik NWs ve NFs ). Küresel olmayan NPs hesaba katılırken, bir şekil faktörü (α) dikkate alınmalıdır. Bu küresel olmayan bir NP (S) nin yüzey alanının aynı hacimdeki küresel NP (S) alanına oranı olarak tanımlanır.

$$\propto = \frac{S'}{S} \tag{2.46}$$

Düzenli çok yüzlü şekil için şekil faktörü 1 ile 1,49 arasında, küresel NPs için α=1 ve dört yüzlü şekilden biri için α=1,49 dur. Denklem 2.45 ve 2.46 ile birlikte nanokatıların kohesif enerjisi her bir bileşenin sadece kompozisyonlarına ve atomik çapına bağlı değil, ama aynı zamanda şekil ve boyuta bağlıdır.

**Erime Sıcaklığı**

Ergime sıcaklığı metal bağların dayanıklılığını tahmin etmek için bir parametredir; dolayısıyla kohesif enerjiyle orantılıdır. Katıların evrensel bağlanma teorisinden saf metallerin kohesif enerjileri ile ergime noktası arasındaki ölçekleme ilişkisi sonucunda $T_m(\infty)$=0,032$E_c(\infty)/k_B$ elde edilir. Bu ifade bulk malzemelerin kohesif enerjisi ve ergime noktası arasındaki doğrusal bir ilişkiyi ortaya koyar. Lindemann'nın ergime kriterinin temelinde, ergime sıcaklığı şebeke titreşimlerin kuvvet dabiti ile lineer orantılıdır. Bimetalik katılar için nanoölçekte bu orantılılığın uygulanmasıyla;

$$\frac{T_m(D)}{T_m(\infty)} = \frac{E_c(D)}{E_c(\infty)} \tag{2.47}$$

Elde edilir.

Li modelinde parçacık boyutunun azalmasıyla bimetalik nanoparçacığın ergime sıcaklığının da azaldığı gösterilmiştir. Ergime sıcaklığındaki azalma yeterince büyük ebadlarda düzgünce oluyorken, düşük boyut aralığında dramatik olarak azalmaktadır. Partikül boyutu çok küçük olduğu zaman, yüzey alanı arttıkça yüzey / hacim atomik oranı artmaktadır. Bir tane için, yüzey atomları NP nin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin etkisiyle ve 10nm çapta yüzey atomları toplam atom sayısının %25 ini kapsar. Her biri ayrı olarak 100 ve 1000 nm çaptaki bir atom için yüzey atomları toplam atom sayısının sadece %2,5 ve %0,25 idir. Bu nedenle, tane boyutu arttıkça yüzeyin termodinamik özelliklere etkisi daha az belirgin olur. Eğer NPs, NWs ve NFs nin boyut ve kompozisyonları aynıysa NPs en düşük ergime sıcaklığı daralmasına sahip olur.

Saf metal NPs için, çeşitli tane boyutu ve ona bağlı olarak metal NPs nin yapısı deneysel olarak gösterilmiştir. Sadece 10 dan 100 e kadar bir takım atomlardan oluşan taneler için, taneler amorf benzeri yapıda olabilirler. Bir malzemenin yapısını kohesif enerji ergime sıcaklığı gibi özellikleri belirler. Bu yeni bir malzeme keşfetmede bir 'altın rolü' gibi kabul edilebilir. Dolayısıyla, amorf benzeri bir yapıyla kümelerinin ergime özelliklerini belirlemek zordur. Tanelerin yapısı boyut artışıyla (100 atom veya daha fazla ) daha kararlı olur. Bilindiği gibi, saf bir NPs metal de tam erime önce yüzey

tabakasının ergimesi ile başlar ki bulk sistemler bir minör etkisine sahiptirler. Bu yüzden sıvı ve katı fazlar termodinamik olarak bir denge durumunda ve tam ergime ve yüzey ergimesi arasında bir arada olur ki geniş bir sıcaklığı aralığı ve ergime geçişi yaparlar. Boyut arttıkça, yüzey ergimesi etkisi güçsüz olur, daha sonra yüzey ve tam ergime noktası bulk sisteme bir noktada katılır.

Denklem 2.47'de Saf metalik nanokatıların olduğu yerler, , $x_B$=0 veya , $x_A$=0 olarak sadeleştirilebilir.

$$\frac{T_m(D)}{T_m(\infty)} = 1 - \frac{2jP_s d}{3f}\frac{1}{X} \tag{2.48}$$

Ag-Pd NPs (j=3) nin nano faz diyagramı hesaplanabilir. Yüzey ergime sıcaklığı NP nin başlangıç ergimesindeki sıcaklıklar olarak belirtilir ve nano faz diyagramı sümulasyonunda katıların sıcaklık çizgisi olarak tanımlanır. Bir nano-boyut sisteminde yüzey ergimesi anlamlı bir fenomendir. Bulk faz diyagramında sıvı ve katı fazlardayken katılaşması termodinamiksel açıdan bir denge durumunda ve bir aradadır, hâlbuki local alanın yüzeyi eritilirken başlangıç sıcaklığına ait olan nano faz diyagramının katılaşma çizgisi denge durumunu verir. Şekil faktörü α=1,49 alınarak model ve simülasyon sonuçları karşılaştırılmış olan modelde daha önce bahsedildiği gibi, şekil faktörü α basit çok yüzlü şekil için 1 ile 1,49 Aralığındadır, küresel nanotaneciklere ait olanlar için α=1 ve dört yüzlü şekillerden birisi için α=1,49 dur. NPs nin farklı şekillerinin ortalama değerleri değişen ve belirlemek zordur, onların ortalama değerleri gelişmiş modelde daha fazla hesaplamak için 1,245 seçilmiştir. Bununla birlikte, simülasyon sonuçlarına en yakın değeri gösteren α=1,49 değeri Ag-Pd nano faz hesaplamalarında kullanılmıştır.

Yüzey / hacim oranının aynı boyut ve kompozisyonda NPs, NWs ve NFs için 3: 2: 1 olduğu tespit edilebilir. Bu nedenle NWs ve NFs ile NPs karşılaştırıldığında yüzey etkisi daha belirgin hale gelmektedir. Yaklaşık birkaç atom ila birkaç onluk atomdan oluşan küçük parçacıklar için yapısal stabiliteleri ve özellikleri, atomik kümeler için "sihirli etki" olarak adlandırılan toplam atom sayısına duyarlıdır. Amorf benzeri yapıda atomik kümelerde yapıların bazı yerlerinde yapı kararlı değildir. Aynı zamanda quantum boyut etkisi 1 nm den daha küçük tanecikler için apaçık ortadayken atomlar

yüze veya daha fazla sayıya ulaştığında büyülü etki dramatik olarak azalmaktadır. 1 nm den daha küçük olduğu belirtilen bir NP için, 'dejenere yapı ' dan söz edilebilir. 100 nm den daha büyük NPs için, diğer yapılar, bulk malzemelere uyan en yakın yapılardır. 1-20nm ebattaki yapılar verildikleri koşullarda ki atomik yapılarda kararlıdır. Büyük ebaddaki tanecikler için bir yarı deneysel modeller geçerli olup nano kavramı belirli ebaddaki paraçacıklar içinki modelleri ele almalıdır.

### 2.2.3.2. Bimetalik Çok Yüzlü Kor-Kabuk Nanoparçacıkları İçin Genişletilen Guisbiers Modeli

Yukarıda bir önceki kısımda anlatılan Guisbiers modeli monometalik çok yüzlü nanoparçacıklar için erime sıcaklıklarının ve katalitik aktivasyon enerjilerinin şekle bağlı değişimi incelenmiştir. Bu tezde bimetalik kor-kabuk yapıya sahip bimetalik nanoparçacıklar için Guisbiers modeli genişletilerek Ag@Pd ve Pd@Ag için uygulanmıştır. Termal özelliklerden erime sıcaklıklarının şekle bağlı değişimini ve katalitik aktivasyon enerjilerin değişimini inceledik. Şekle bağlı erime sıcaklığı denklem 2.52 ile hesaplanmıştır.

$$\frac{T_m^{A_xB_y}}{T_{m,\infty}^{A_xB_y}} = 1+\left(\frac{N_{\text{yüzeyler}}}{N_{toplam}}\frac{1}{X_{(hkl)}a}\right)_{A_xB_y}\left(\frac{\gamma_l-\gamma_s}{\Delta H_{m,\infty}}\right)_{A_xB_y} \tag{2.52}$$

Çok yüzlü nanoparçacığın yüzey katsayıları aşağıdaki denklem 2.53 ile hesaplanmıştır.

$$X_{(hkl)}^{A_xB_y} = \frac{[xN^A_{\text{yüzey},1}+yN^B_{\text{yüzey},1}]X_{(hkl),1}}{N_{\text{yüzler}}} + \frac{[xN^A_{\text{yüzey},2}+yN^B_{\text{yüzey},2}]X_{(hkl),2}}{N_{\text{yüzler}}} \tag{2.53}$$

Bimetalik nanoparçacıklar için katı yüzey enerjisi aşağıdaki denklem 2.54 ile hesaplanmıştır.

$$\gamma_S^{A_xB_y} =$$

$$\left(\frac{\left(xN^A_{\text{yüzey},1}+yN^B_{\text{yüzey},1}\right)S_{\text{yüzey}1}\gamma_{(hkl)1}}{S}\right)+\left(\frac{\left(xN^A_{\text{yüzey},2}+yN^B_{\text{yüzey},2}\right)S_{\text{yüzey}2}\gamma_{(hkl)2}}{S}\right) \quad (2.54)$$

Burada x ve y alaşımı meydana getiren bimetalik Ag ve Pd alaşımdaki konsantrasyon katsayılarını ifade eder. Ag-Pd alaşımının erime sıcaklığı ile katalitik aktivasyon enerjisi arasındaki bağlantı da aşağıdaki denklem 2.55 ile hesaplanmıştır.

$$\frac{E_{ca}^{A_xB_y}}{E_{ca,\infty}^{A_xB_y}} = \frac{T_m^{A_xB_y}}{T_{m,\infty}^{A_xB_y}} \quad (2.55)$$

# BÖLÜM 3

# SONUÇ VE TARTIŞMA

## 3.1 Monometalik Çok Yüzlü Gümüş ve Paladyum Nanoparçacıkları

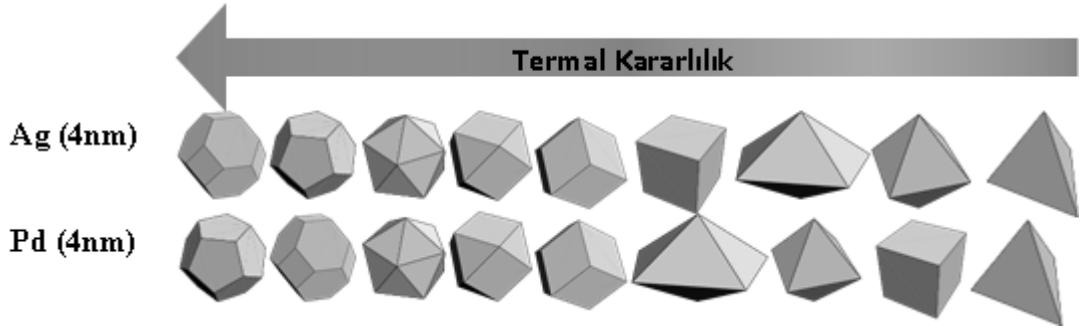
Çok yüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkların 4nm, 6nm, 8nm,10nm ve 100nm ebatları için şekle bağlı termal kararlılıkları Bölüm2 de verilen 2.12 denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda bulk Ag ve Pd için kullanılan materyal özellikleri (sırasıyla Guisbiers 2013, Guisber, 2011) aşağıda Çizelge 3.1 de verilmiştir. Ayrıca çok yüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkları için Guisbiers Modeli şekil parametresi (Guisbiers, 2008) Çizelge 3.2 de verilmiştir.

**Çizelge 3.1 Gümüş ve paladyum elementlerine ait bulk malzeme özellikleri**

| **Materyal Özellikleri** | **Ag** | **Pd** |
|---|---|---|
| **Kristal yapısı** | fcc | fcc |
| **$T_{m,\infty}$ (K)** | 1235 | 1828 |
| **$\Delta H_{m,\infty}$ (kj/mol)** | 11.297 | 17 |
| **$\gamma_l$ ($j/m^2$)** | 0.923 | 1.47 |
| **$\gamma_s$ ($j/m^2$)** | 1.25 | 2.027 |
| **$\gamma_{s,111}$ ($j/m^2$)** | 1.172 | 1.920 |
| **$\gamma_{s,100}$ ($j/m^2$)** | 1.200 | 2.326 |
| **$\gamma_{s,110}$ ($j/m^2$)** | 1.238 | 2.225 |

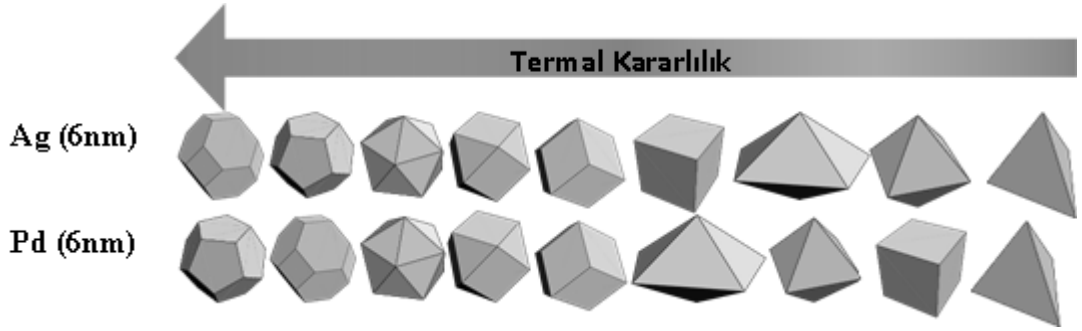
Yukarıdaki Çizelge 3.1 de $T_{m,\infty}$ ve $\Delta H_{m,\infty,}$ sırasıyla saf Ag ve Pd elementlerinin bulk erime sıcaklıklarını ve Katı sıvı bulk erime entalpileri arasındaki farkı göstermektedir. $\gamma_l$ ve $\gamma_s$, sırasıyla Ag ve Pd elementlerinin sıvı ve katı yüzey enerjileridir.

Çok yüzlü Ag ve Pd nanoparçacıklarının 4nm, 6nm, 8nm ve 10nm ebatlarındaki termal kararlılıklarının şekle göre değişimi sırasıyla Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 te verilmiştir. Burada herbir ebatta çok yüzlü nanoparçacık için hesaplanan erime sıcaklıkları endüşük sıcaklıktan en yüksek sıcaklığa karşı gelen çokyüzlü şekle göre sıralanmıştır. En yüksek erime sıcaklığı en kararlı nanoparçacığı verir.



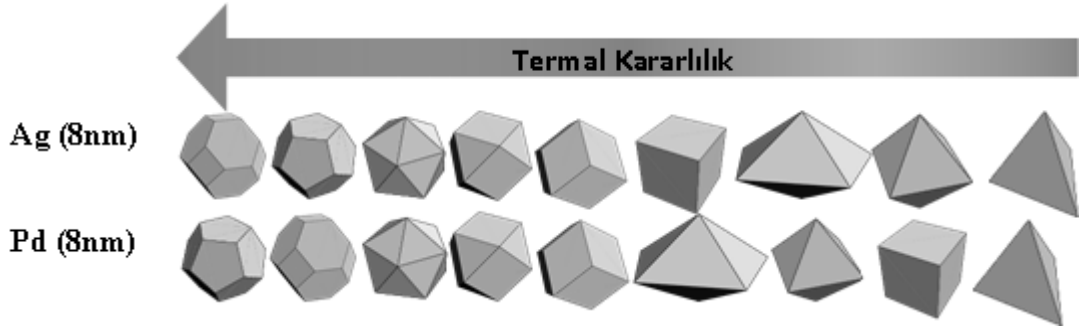

**Şekil 3.1 Çokyüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkların 4nm ebattaki termal kararlılıklarının şekle göre değişimi**

Çizelge 3.2'deki şekil parametreleri baz alınarak yapılan hesaplamalarda ebatları aynı olsada (her iki parçacık için parçacık ebatı 4 nm)Ag ve Pd nanoparçacıklarının termal kararlılık açısından şekil sıralamaları farklıdır. Ag için en kararlı şekil kesik sekiz yüzlü iken Pd için en kararlı şekil on ikiyüzlüdür.

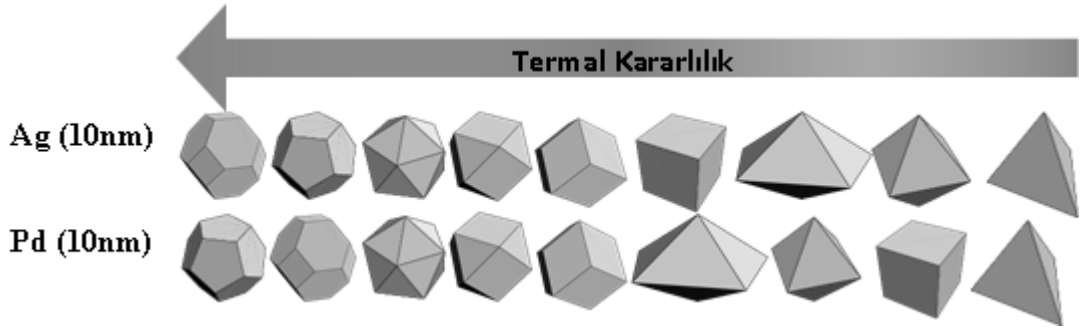



**Şekil 3.2 Çokyüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkların 6nm ebattaki termal kararlılıklarının şekle göre değişimi**

Çizelge 3.2'deki şekil parametreleri baz alınarak yapılan hesaplamalarda ebatları aynı olsada (her iki parçacık için parçacık ebatı 6 nm) Ag ve Pd nanoparçacıklarının termal kararlılık açısından şekil sıralamaları farklıdır. Ancak 4nm ebaddaki termal kararlılıklar 6nm ebadı için de aynı sırada devam etmektedir.



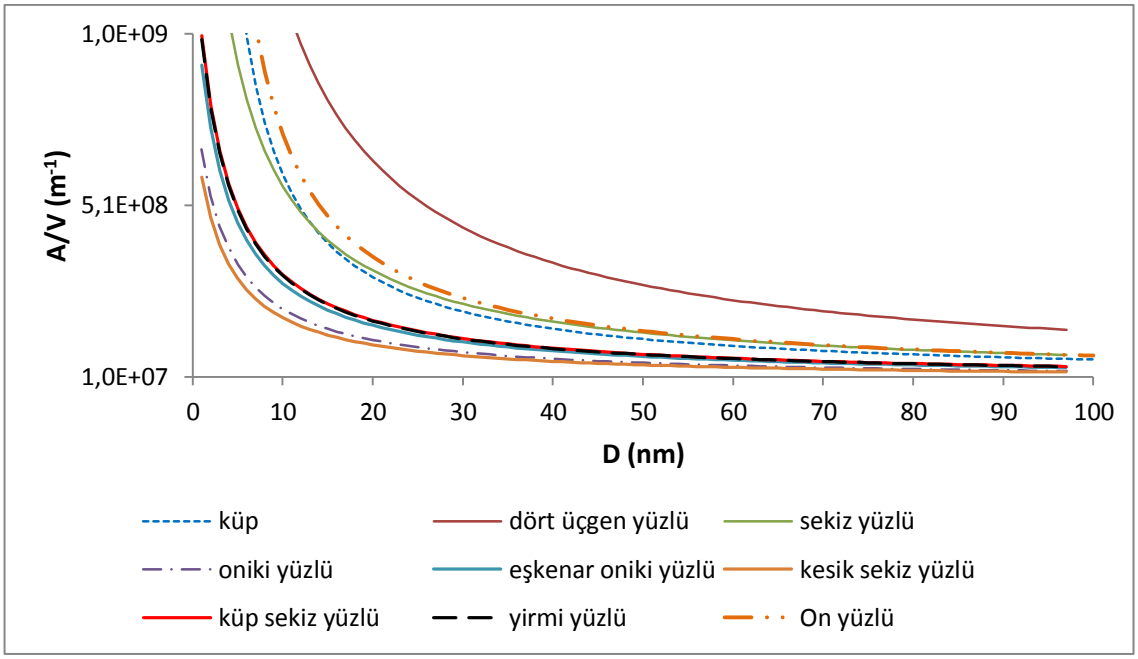

**Şekil 3.3 Çokyüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkların 8nm ebattaki termal kararlılıklarının şekle göre değişimi**




**Şekil 3.4 Çokyüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkların 10nm ebattaki termal kararlılıklarının şekle göre değişimi**

Çizelge 3.2'deki şekil parametreleri baz alınarak 4nm, 6nm, 8nm ve 10nm ebadları için yapılan hesaplamalarda ebatları aynı olsada çok yüzlü Ag ve Pd nanoparçacıklarının termal kararlılıkları diğer bir deyişle şekil sıralamaları farklıdır. Ancak Çizelge 3.3'deki kendi hesapladığımız şekil parametreleri ile termal kararlılıkları hesapladığımızda Şekil 3.1, şekil 3.2, Şekil 3.3 ve şekil 3.4'deki sıralamadan farklı olduğu görülmektedir.

Çok yüzlü nanoparçacıkları için alfa şekil parametresinin ebata bağlılığı Guisbiers modelinde 2.13 denklemi ile verilmiştir. Bu denklemde ebat bağlılığı A/V yüzey hacim oranı ile tanımlanmaktadır. A/V nin çok yüzlü şekle bağlı değişimi Şekil 3.5'te verilmiştir.




**Şekil 3.5 Çok Yüzlü Nanoparçacıkların alan – hacim oranını gösteren grafik**

Nano parçacıkların farklı şekilleri için yapılan hesaplamalarda Yüzey alanı-Hacim oranı nanoparçacık boyutu küçüldükçe artmaktadır. Ebada bağlılığın yanı sıra bu oran şekillere göre farklılık göstermektedir.

Guisbiers alfa şekil parametresi denklemi (2.13) ile ilgili 2.34 ve 2.35 denklemeleri kullanılarak farklı ebatlardaki Ag ve Pd için hesaplanan şekil parametresi değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Ayrıca Çok yüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkları için verilen şekil parametresi değerleri Guisbiers (2008) tarafından Vitos (1998) katı yüzey enerjileri kullanılarak referans alınan değerlerdir. Hesaplanan değerler Referans alınan değerler ile karşılaştırıldığında bazı farklılıklar göze çarpmaktadır. Bunun nedeni şekil parametresi için çok yüzlü şekillerin katı yüzey enerjilerinin ortalamasının alınmasından dolayıdır.

**Çizelge 3.2 Çokyüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkları için Guisbiersden referans alınan ve hesaplanan şekil parametresi değerleri**

| ŞEKİL PARAMETRESİ $\alpha_{şekil}$(nm) | ELEMENT | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Ag | | Pd | |
| | Hesaplanan | Guisbiers Referans | Hesaplanan | Guisbiers Referans |
| $\alpha_{dört\ üçgen\ yüzlü}$ (Tetrahedron)  | 3,60 | 3.33 | 3,44 | 3.27 |
| $\alpha_{küp}$ (Cube)  | 1,62 | 1.62 | 2,68 | 2.72 |
| $\alpha_{sekizyüzlü}$ (Octahedron)  | 1,80 | 1.80 | 1,72 | 1.64 |
| $\alpha_{onyüzlü}$ (Decahedron)  | 1,76 | 1.76 | 1,68 | 1.60 |
| $\alpha_{onikiyüzlü}$ (Dodecahedron)  | 0,66 | 0.66 | 0,63 | 0.60 |
| $\alpha_{yirmi\ yüzlü}$ (İcosahedron)  | 0,97 | 0.97 | 0,86 | 0.95 |
| $\alpha_{kesik\ sekiz\ yüzlü}$ (Truncated octahedron)  | 0,58 | 0.59 | 0,55 | 0.74 |
| $\alpha_{küp\ sekizyüzlü}$ (Cuboctahedron)  | 2,09 | 1.05 | 2,68 | 1.26 |
| $\alpha_{eşkenar\ oniki\ yüzlü}$ (Rhombic dodecahedron)  | 1,12 | 1.12 | 0,93 | 1.41 |

Matematikte terminolojik isimleri aşağıda listelenmiş Çok yüzlü katı cisimleri için Literatürdeki karşılıkları aşağıda verilmiştir.

Dörtüçgen yüzlü: Tetrahedron

Küp: Cube

Sekiz yüzlü: Octahedron

On yüzlü: Decahedron

Oniki yüzlü: Dodecahedron

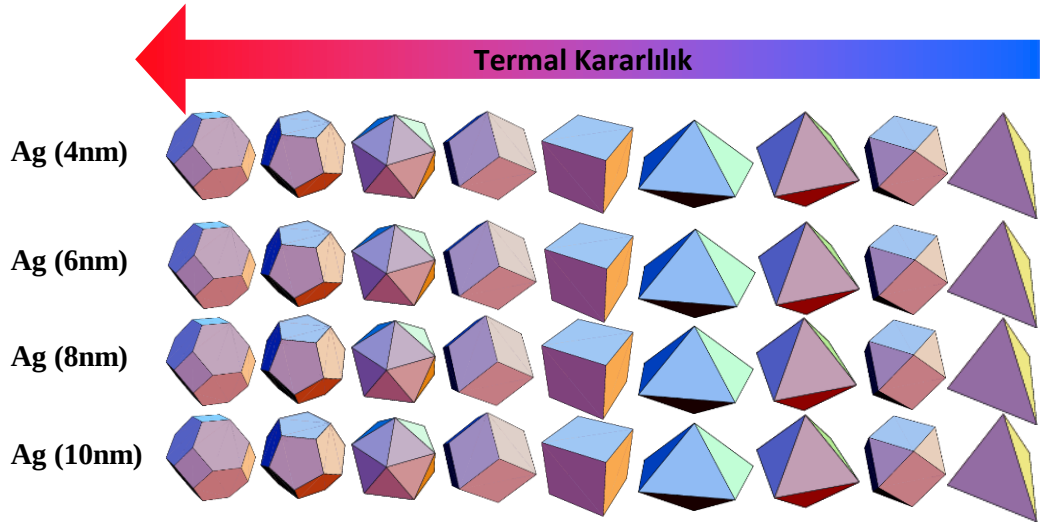
Yirmi yüzlü: İcosahedron

Kesik sekiz yüzlü: Truncated octahedron

Küp sekizyüzlü: Cuboctahedron

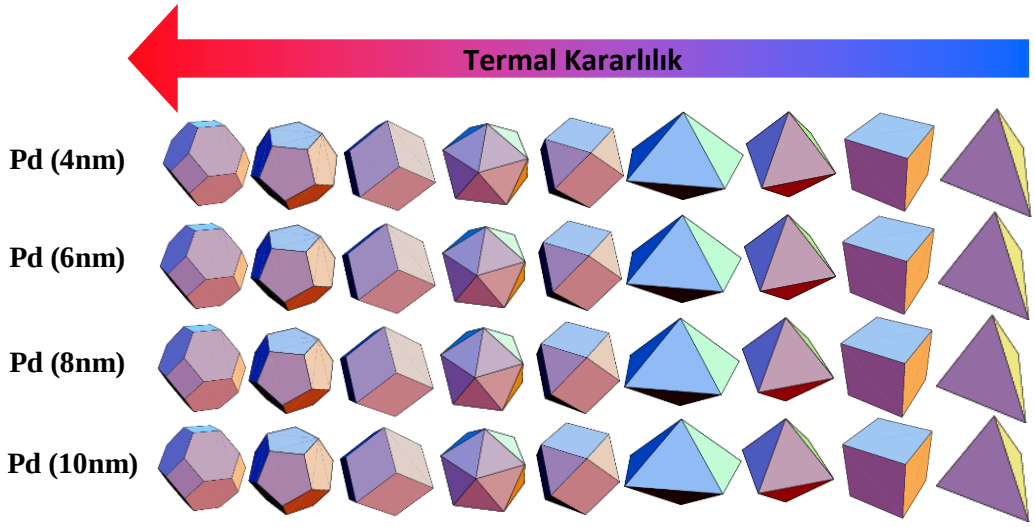
Eşkenar on iki yüzlü: Rhombic dodecahedron

Farklı ebatlardaki çok yüzlü Ag ve Pd nanoparçacıkları için hesaplanan şekil parametrelerine göre Ag ve Pd için termal kararlılık değişimi Şekil 3.6 ve Şekil 3.7 de verilmiştir.




**Şekil 3.6 Ag nanoparçacğnı 4nm,6nm,8nm ve 10nm ebatları için elde edilen şekle bağlı termal kararlılıkları**

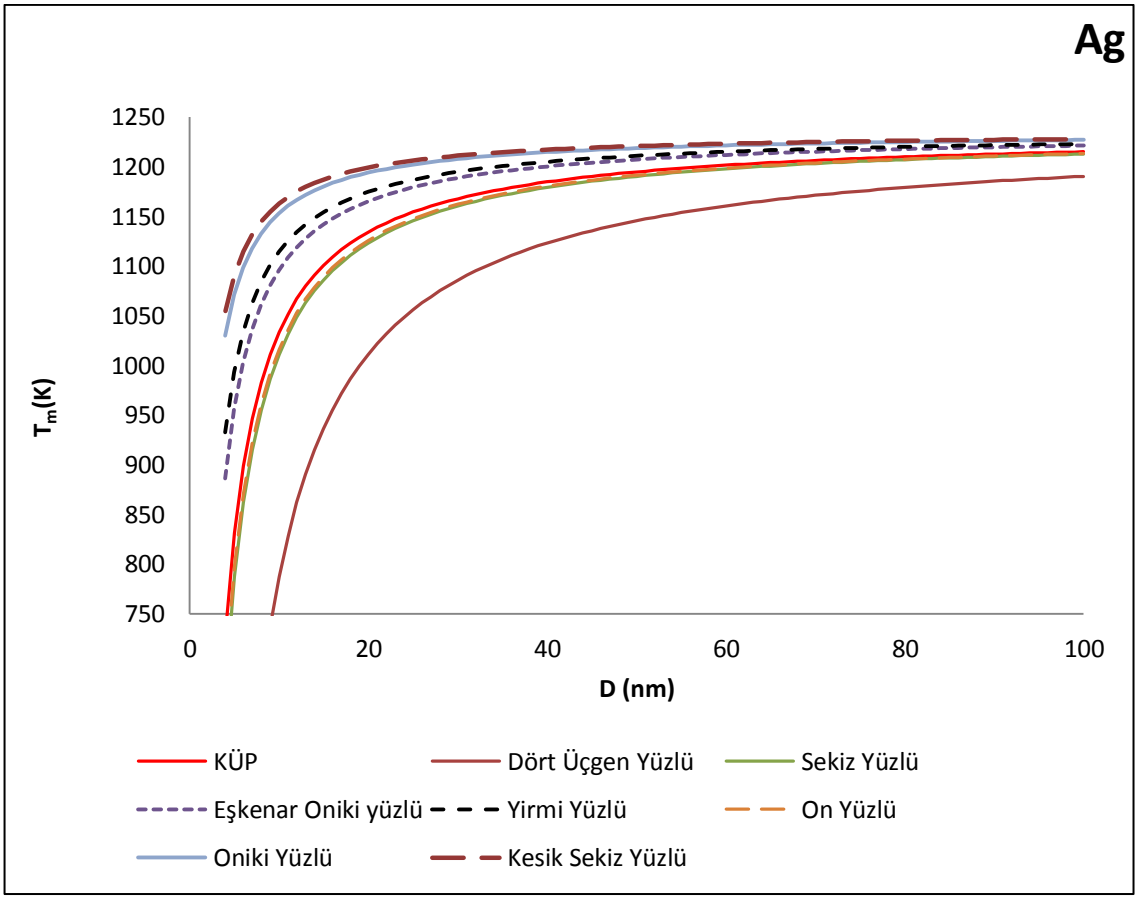
Ag nanoparçacıkların boyutları değişse de şekle bağlı termal kararlılıklarının aynı olduğu görülmektedir.




**Şekil 3.7 Pd nanoparçacığının 4nm,6nm,8nm ve 10nm ebatları için elde edilen şekle bağlı termal kararlılıkları**

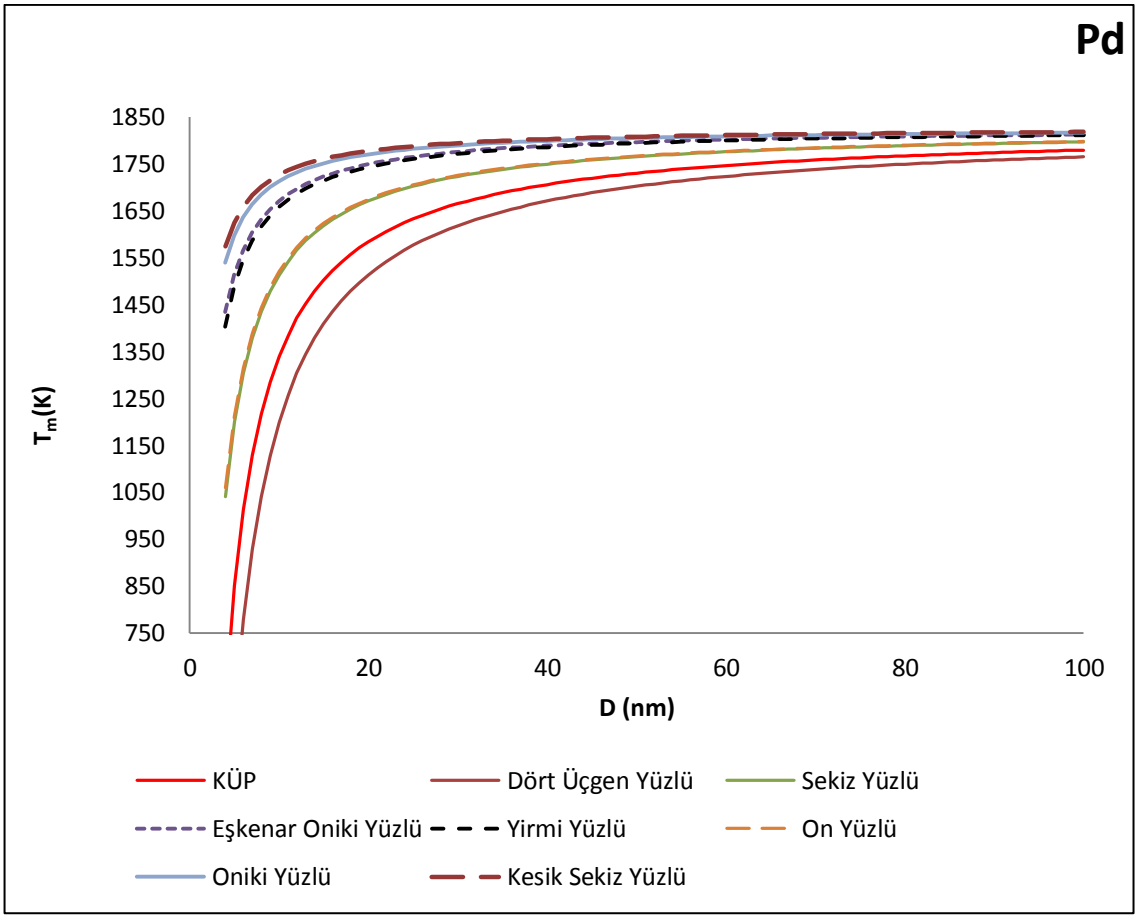
Pd nanoparçacıkların boyutları değişse de şekle bağlı termal kararlılıklarının aynı olduğu görülmektedir. Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de görüldüğü üzere Ag ve Pd için hesapladığımız şekil parametreleri (α) kullanılarak, elde edilen termal kararlılıkları nanoparçacıkların şekillerine bağlı olarak değişmektedir. Ag için 4 nm, 6 nm, 8 nm ve 10 nm için hesapladığında nanoparçacık şekillerinin sırlamasının aynı olduğu görülmektedir. Aynı durum Pd içinde söylenebilir. Fakat Ag ve Pd nanoparçacıkları karşılaştırdığımızda nanoparçacık şekillerinin farklı şekilde sıralandığı gözlemlenmektedir.

Çok yüzlü yapılar için Gümüş ve paladyum nanoparçacıklarının şekle bağlı erime sıcaklıklarının değişimi aşağıda verilmiştir.




**Şekil 3.8 Çok yüzlü farklı şekillere sahip gümüş nanoparçacılarının şekle bağlı erime sıcaklığı değişim grafiği**

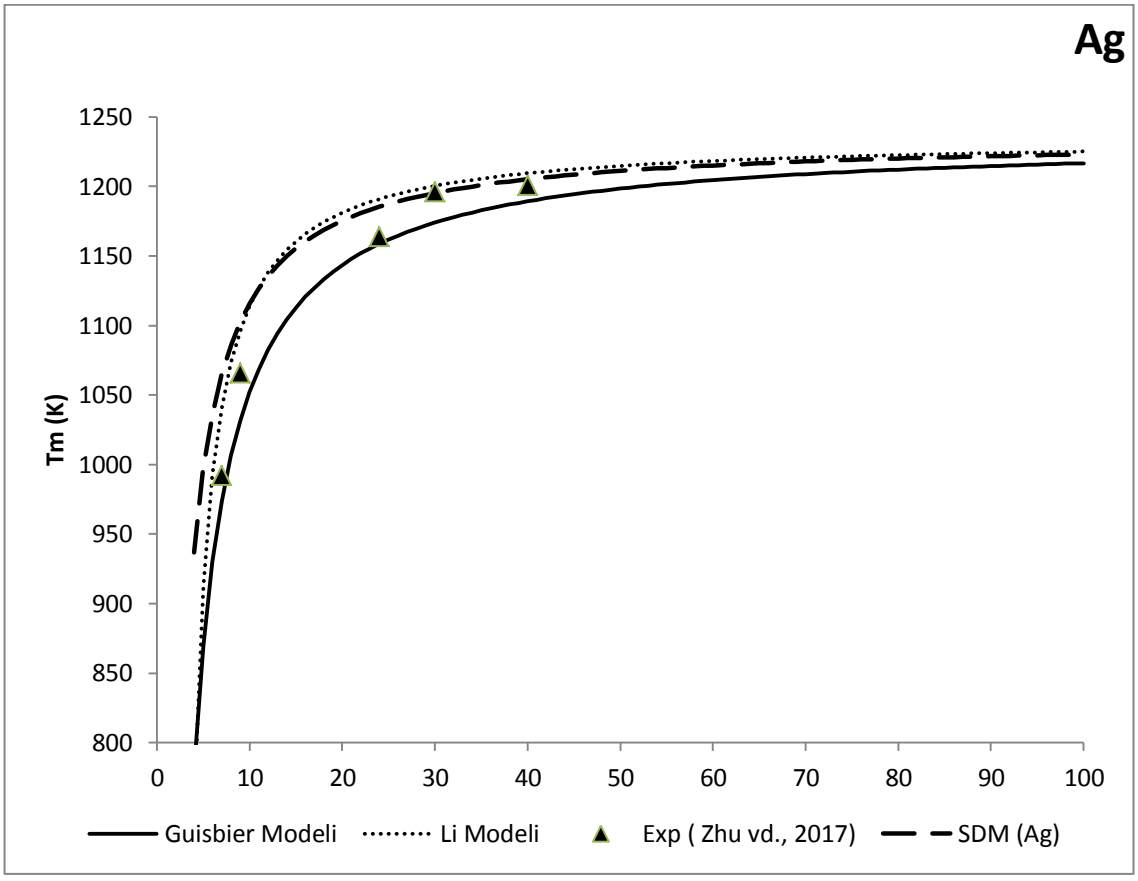
Ag nanoparçacıklarının farklı şekilleri için yapılan hesaplamalarda nanoparçacıkların erime sıcaklıklarının değişiminin küçük ebatlardan büyük ebatlara doğru gidildikçe arttığı görülmektedir. Ayrıca ebata bağlılığın dışında farklı şekillerin erime sıcaklığı değişiminin farklı oldukları gözlemlendi. Çok yüzlü Ag nanoparçacıkları için Guisbier modeli hesaplanan en kararlı yapısının kesik sekiz yüzlü olduğu Şekil 3.8'den görülmektedir.




**Şekil 3.9 Çok yüzlü farklı şekillere sahip Paladyum nanoparçacılarının şekle bağlı erime sıcaklığı değişim grafiği**

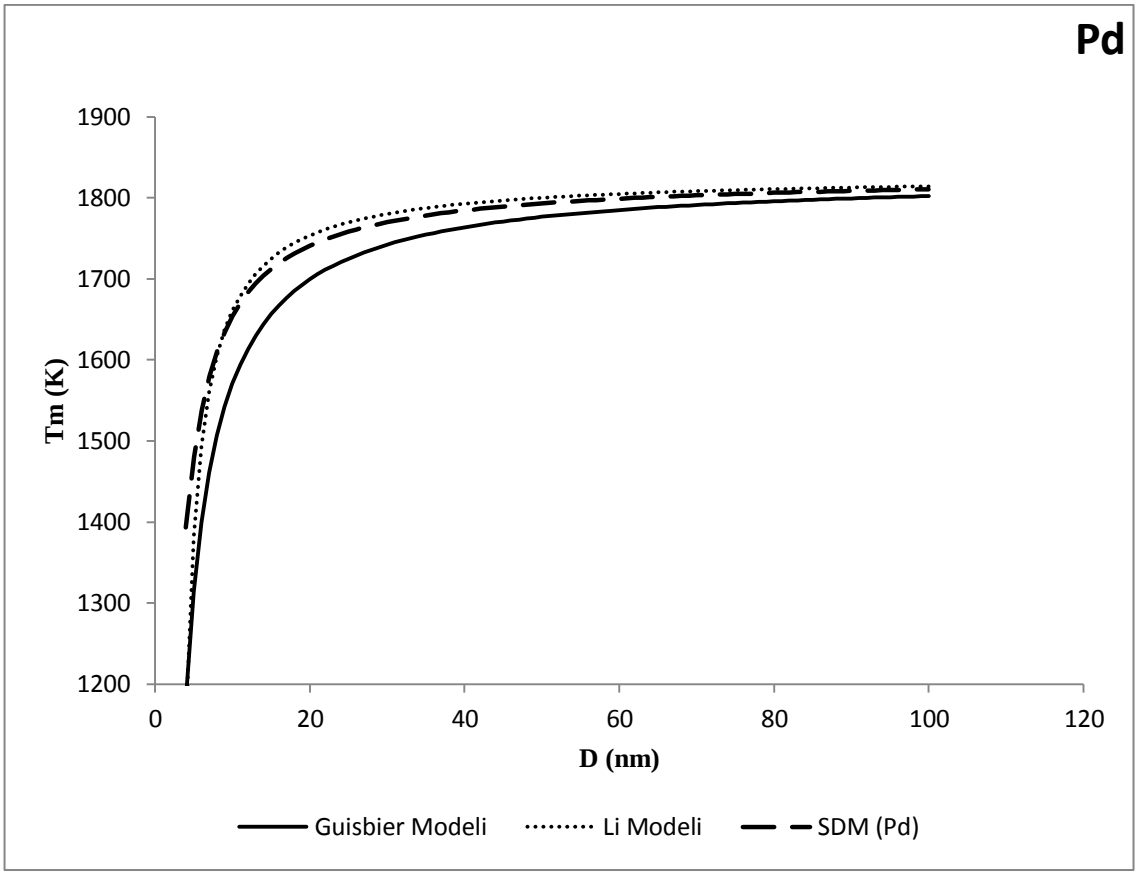
Pd nanoparçacıklarının farklı şekilleri için yapılan hesaplamalarda nanoparçacıkların erime sıcaklıklarının değişiminin küçük ebatlardan büyük ebatlara doğru gidildikçe arttığı ve bulk erime sıcaklığına gittiği görülmektedir. Ayrıca ebata bağlılığın dışında farklı şekillerin erime sıcaklığı değişiminin farklı oldukları gözlemlendi. Pd nanoparçacığı için Şekil 3.9 'da en kararlı yapının kesik sekiz yüzlü olduğu bulunmuştur.

Gümüş ve paladyum monometalik küresel nanoparçacıkların Guisbiers ve Li modeline göre hesaplanan erime sıcaklıkları deneysel değerler (Jinhua ve Zhu 2017) ve SDM den elde edilenler ile karşılaştırılması yapılmış olup sıcaklığın çapa göre değişim grafikleri aşağıda verilmiştir.




**Şekil 3.10 Küresel gümüş nanoparçacıkları için farklı modeller ile hesaplanan erime sıcaklıklarının karşılaştırılması**

Şekil 3.10'da ki küresel Ag nanoparçacığı için elde edilen erime sıcaklıkları karşılaştırıldığında; Li modeli ile elde edilen sıcaklıkların 10nm çapından büyük nanoparçacıklar için diğerlerinden farkedilebilir derecede yüksek olduğu gözlenmektedir. Guisbiers modeli ile elde edilen erime sıcaklıklarının ise tüm ebatlarda deneysel değerlere daha yakın ve Li modeline göre karşılaştırıldığında ise 5nm den daha büyük ebatlarda daha düşük olduğu gözlenmiştir.




**Şekil 3.11 Küresel paladyum nanoparçacıkları için farklı modeller ile hesaplanan erime sıcaklıklarının parçacık çapına göre değişimi**

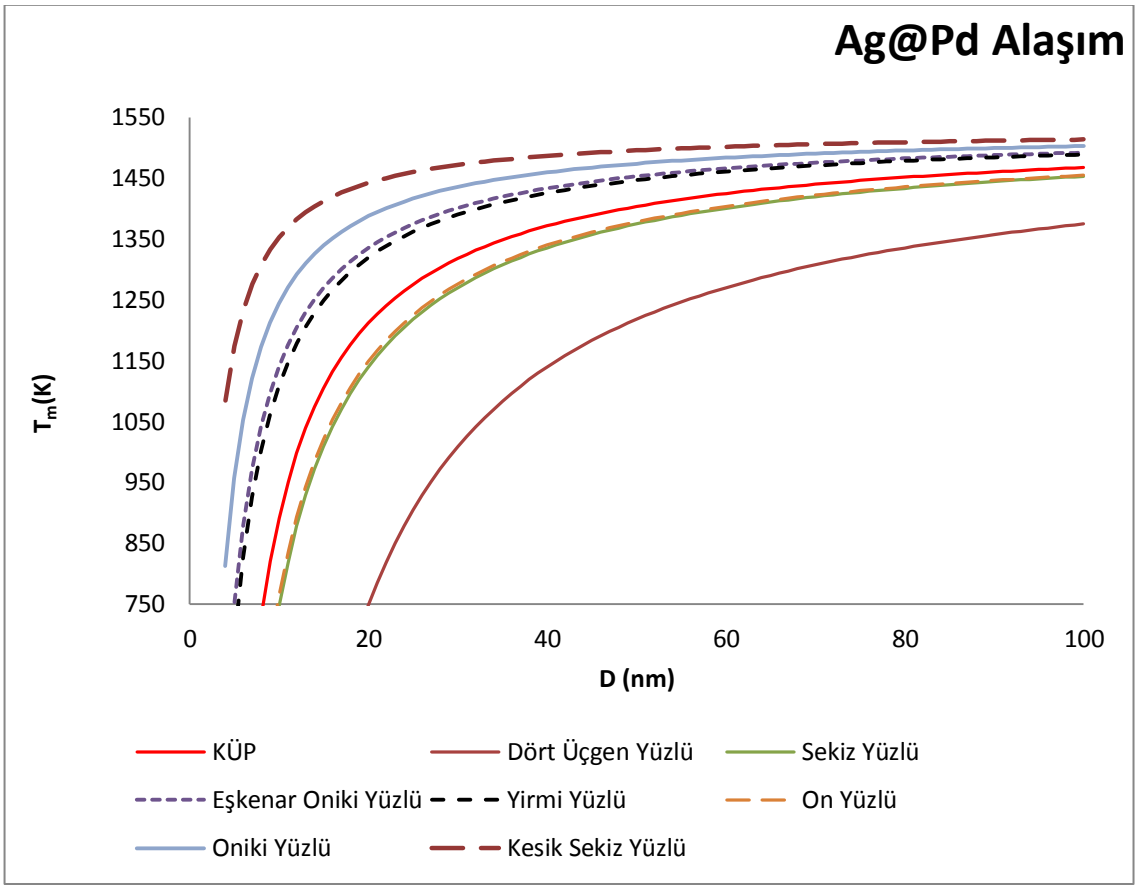
Küresel Pd nanoparçacığı Guisbiers modeli ve Li modeline göre karşılaştırıldığında Li modelindeki erime sıcaklığı değişiminin Guisbiers modeline göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

## 3.2 Bimetalik Çok Yüzlü Kor-Kabuk Ag-Pd Nanoparçacıkları

Bu kısımda çok yüzlü yapılar için Ag@Pd ve Pd@Ag kor-kabuk yapısındaki noparçacıklarının şekle bağlı erime sıcaklıklarının değişimi ve ebada bağlı katalitik aktivasyon enerjisinin bulk katalitik aktivasyon enerjisi cinsinden sonuçları sunulmaktadır. Bölüm2 de Guisbiers modeli (Guisbiers ve Abdulkelimu, 2013)'nin kor-kabuk nanoparçacıkları için geliştirilen model hesaplamaları Denklem (2.52) ile elde edilmiştir. Sonuçlar ayrıca Bölüm 2 de verilen Li modelinin Pd konsantrasyonunun %50 olduğu Ag@Pd ve Pd@Ag kor kabuk-yapısı için genişletilmiş olan küresel nanoparçacıklar içinki sonuçları Guisbiers modeli ile karşılaştırılmıştır.

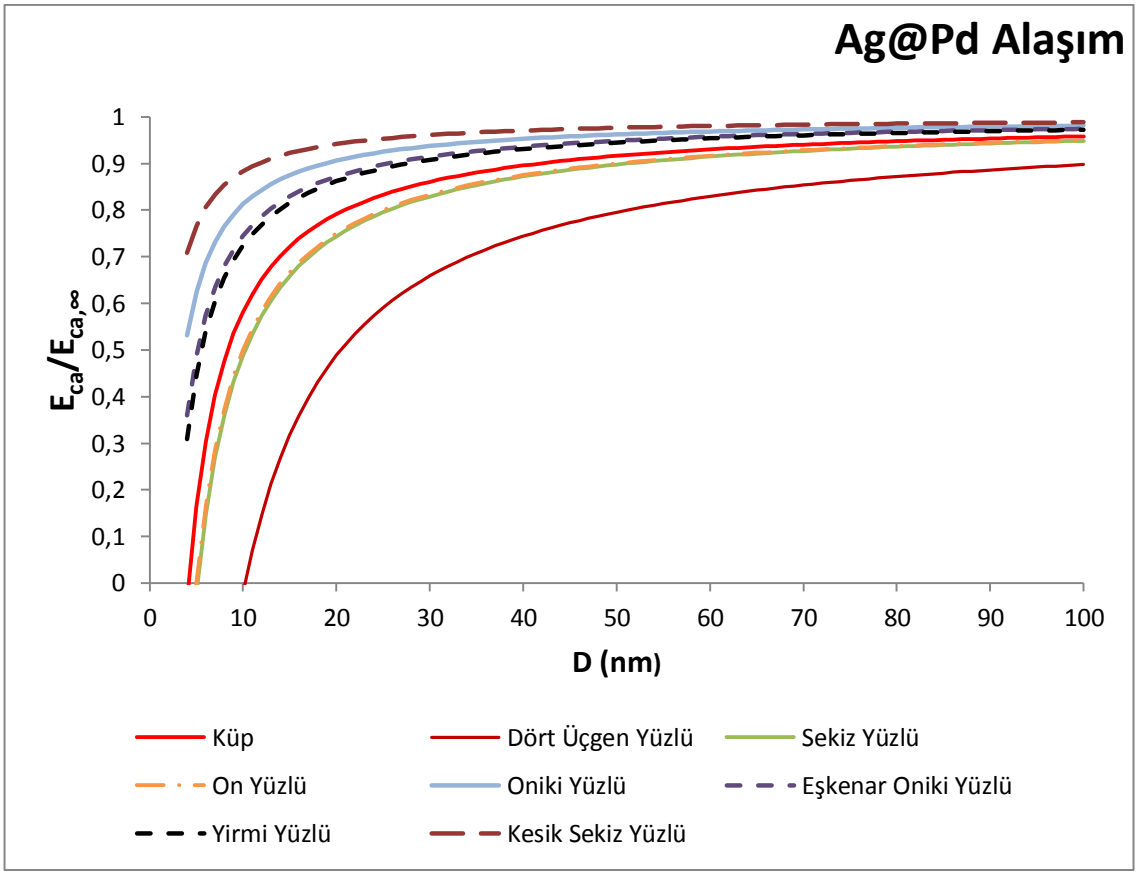
### 3.2.1 Çok Yüzlü Ag@Pd Kor-Kabuk Nanoparçacıkları

%50 kor Ag ve %50 kabuk Pd olarak, farklı şekillerde bir araya getirildiklerinde her bir şekil için erime sıcaklığının boyuta bağlı değişimi hesaplandığında farklı şekillerde boyuta bağlı erime sıcaklığının değişimlerinin de farklı olduğu görünmektedir. Şekillere bağlı olan erime sıcaklıkları farkı en belirgin olarak kesik sekizyüzlü şekil ile dört üçgen yüzlü şekil arasında gözlemlenmektedir. Bu durumdan anlaşılacağı üzere nano boyutta şekil faktörü parçacıkların fiziksel özellikleri açısında önemli bir etkendir.



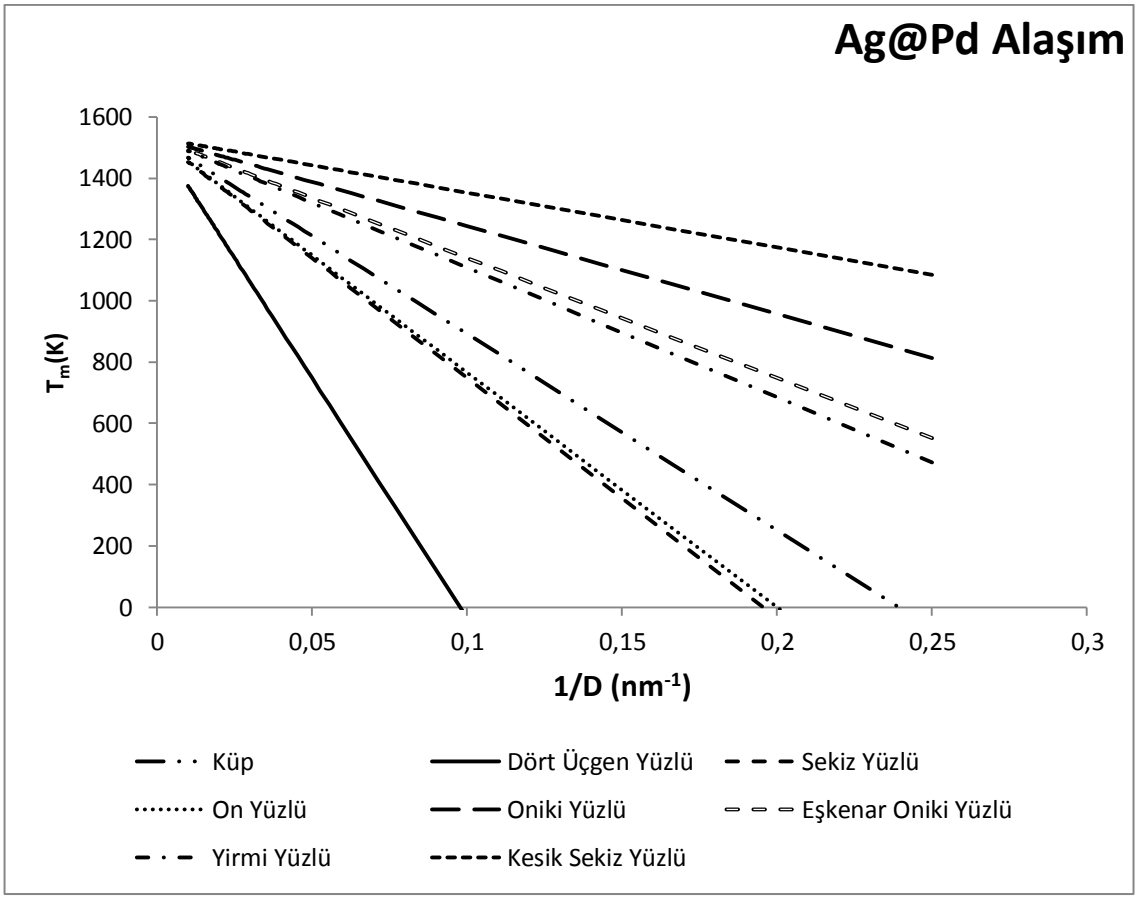

**Şekil 3.12 Gümüş-Paladyum kor-kabuk yapısına sahip farklı çok yüzlü nanoparçacıklara ait sıcaklık değişim grafiği (%50 Gümüş kor %50 Paladyum Kabuk)**

Ag@Pd kor-kabuk bimetalik nanoparçacıkların hem şekillerinin hem de boyutlarının farklılığına bağlı olarak erime sıcaklığındaki değişim de farklılık göstermektedir.



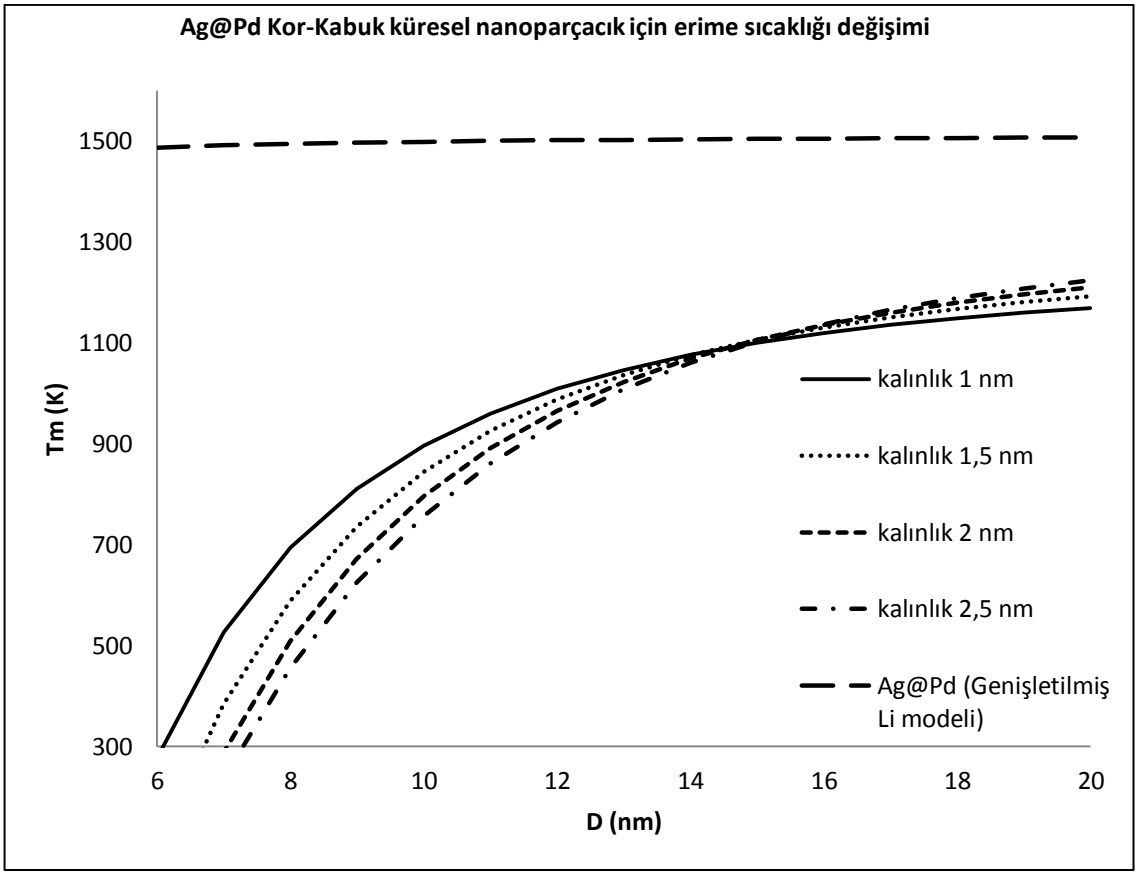

**Şekil 3.13 Ag@Pd bimetalik çok yüzlü nanoparçacıkların ebada bağlı katalitik aktivasyon enerjilerinin bulk katalitik aktivasyon enerjisi oranında nanoparçacık ebadı ile değişimini gösteren grafik**

Ag@Pd kor-kabuk bimetalik nanoparçacıkların nanoboyuttaki katalitik aktivasyon enerjisinin bulk katalitik aktivasyon enerjisine oranı hem şekillerinin hem de boyutlarının farklılığına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Şekil 3.13'ten de görüldüğü üzere truncated octahedron Ag@Pd kor-kabuk bimetalik nanoparçacıkları en kararlı yapıyı göstermektedir. Kararlılık sırası ilk üç için kesik sekiz yüzlü > on ikiyüzlü > yirmi yüzlü'dür.



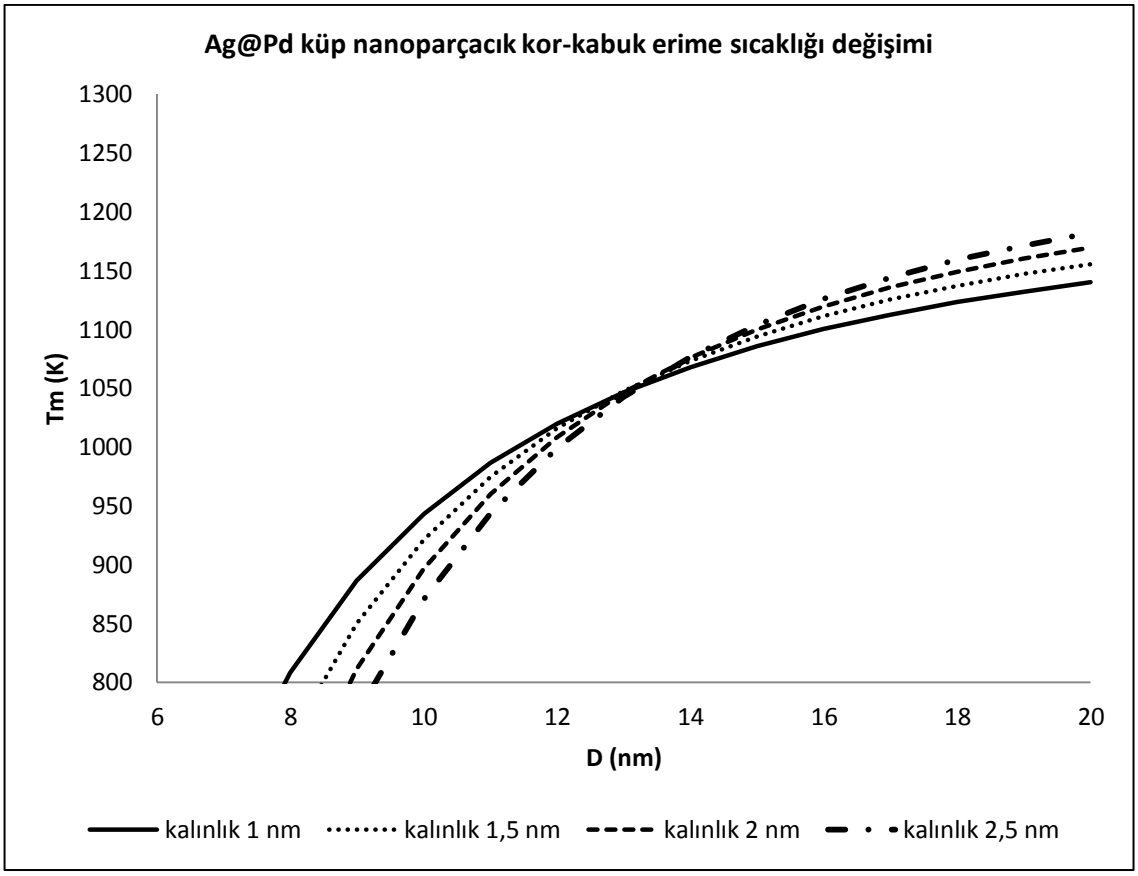

**Şekil 3.14 Çok yüzlü Ag@Pd kor-kabuk nanoparçacıklarının boyutun tersi ile sıcaklık değişimi.**

Şekil 3.14'de Ag@Pd kor-kabuk nanoparçacıkları erime sıcaklığının boyutun tersi ile değişimi gösterilmiştir. Nanoparçacık şeklinin erime sıcaklığı değişimine etkisi bariz bir şekilde görülmektedir. Şekil 3.13 teki enerji kararlılığını Şekil 3.14 'te çok yüzlü Ag@Pd kor-kabuk nanoparçacıkların erime noktalarının sıralanmasında görmekteyiz. En yüksek erime noktası truncated octahedron olarak bilinen sekiz yüzlü Ag@Pd nanoparçacıklarına aittir.



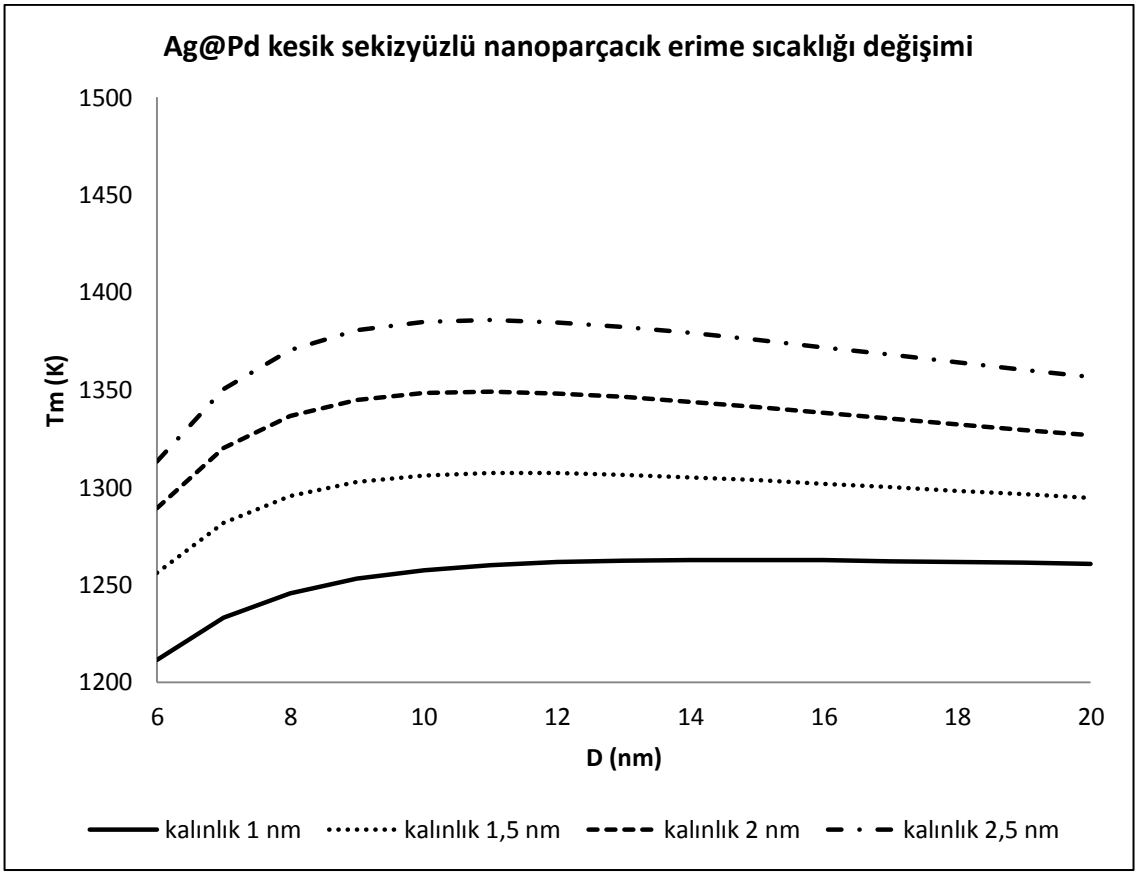

**Şekil 3.15 Gümüş paladyum kor kabuk küresel nanoparçacık erime sıcaklığı değişimini gösteren grafik**

Ag@Pd küresel kor-kabuk nanoparçacıklarının kabuk kalınlıkları değiştikçe erime sıcaklığındaki değişimde hem nanoparçacık kalınlığına hem de boyutuna bağlı olarak farklılık göstermektedir. 14nm'lik Ag@Pd çap ebadına kadar Pd kabuk kalınlığı azaldıkça, Ag@Pd parçacığının çapı küçüldükçe erime noktaları azalmaktadır.




**Şekil 3.16 Gümüş paladyum kor kabuk küp nanoparçacık erime sıcaklığı değişimini gösteren grafik**

Ag@Pd küp kor-kabuk nanoparçacıklarının kabuk kalınlıkları değiştikçe erime sıcaklığındaki değişimde hem nanoparçacık kalınlığına hem de boyutuna bağlı olarak farklılık göstermektedir. Kabuk kalınlığına bağlı olarak kararlılık değişimi 13nm ebadından sonra görülmektedir.

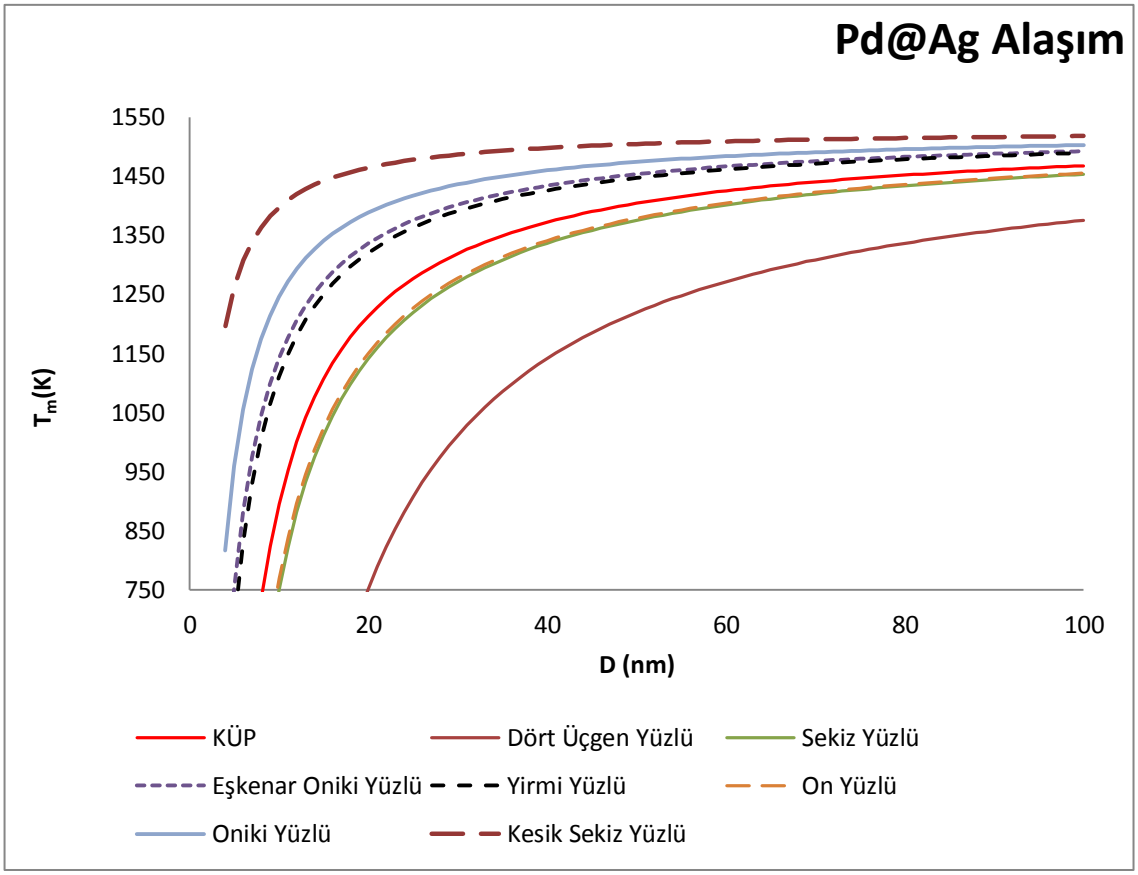



**Şekil 3.17 Gümüş paladyum kor kabuk kesik sekiz yüzlü nanoparçacık erime sıcaklığı değişimini gösteren grafik**

Ag@Pd kesik sekizyüzlü kor-kabuk nanoparçacıklarının kabuk kalınlıkları değiştikçe erime sıcaklığındaki değişimde hem nanoparçacık kalınlığına hem de boyutuna bağlı olarak farklılık göstermektedir. Kalın kabuklu Ag@Pd nanoparçacıkları daha kararlılık göstermektedir.

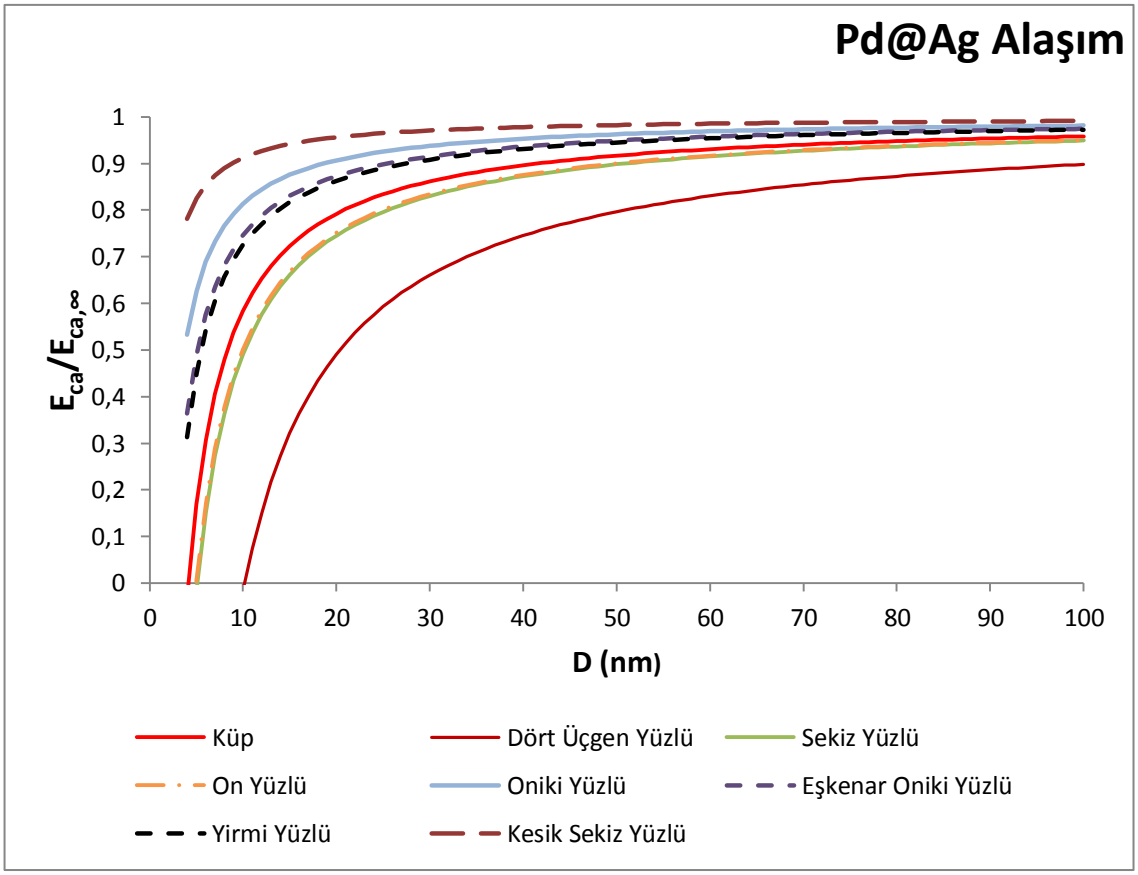
### 3.2.2 Çok Yüzlü Pd@Ag Kor-Kabuk Nanoparçacıkları

Pd kor Ag kabuk olacak şekilde kalınlıkları 1 nm, 1,5nm, 2nm ve 2,5nm olan küresel, küp ve kesik sekizyüzlü olmak üzere farklı nanoparçacıkların boyutlarına bağlı erime sıcaklıklarındaki değişimler geliştirilen Guisbiers ( Guisbiers ve Abdulkelimu, 2013) modeli ile Denklem 2.52 kullanılarak hesaplanmıştır. Aşağıdaki Şekil 3.18, Şekil 3.19 ve Şekil 3.20'de gösterilmektedir.



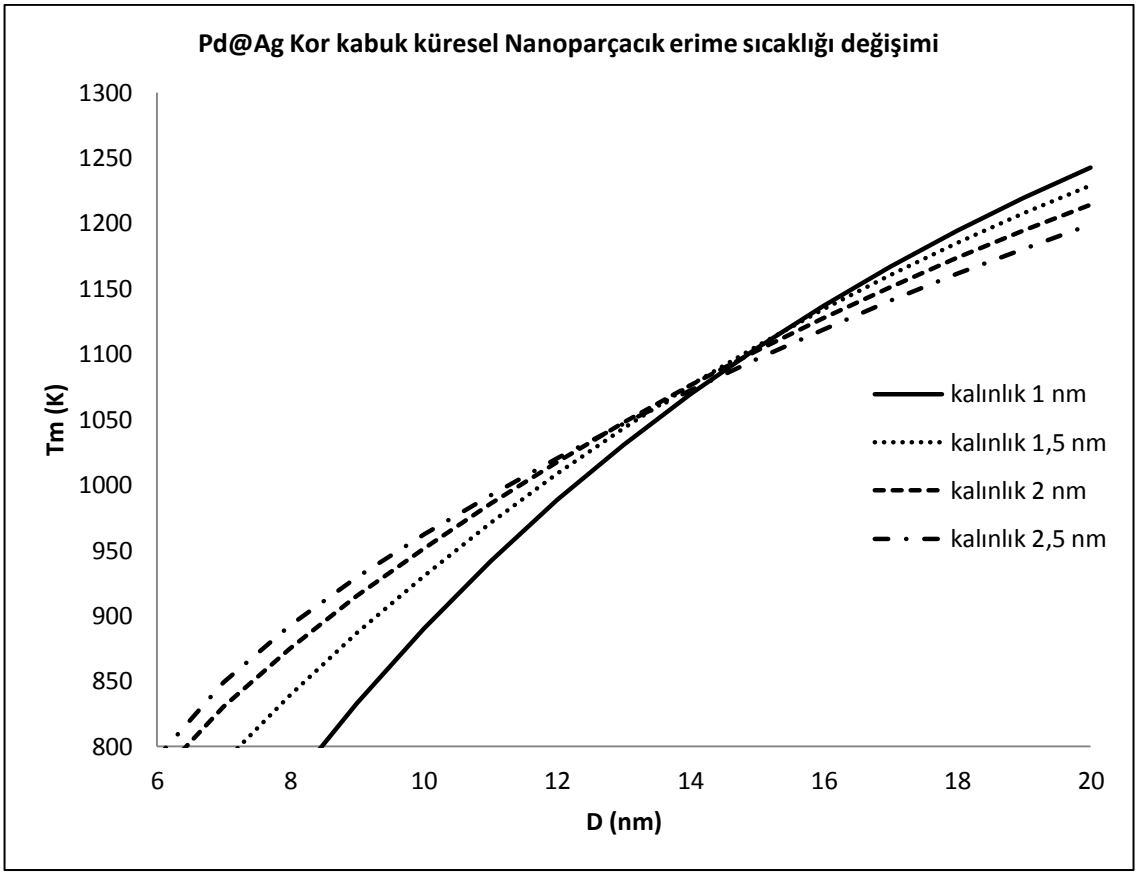

**Şekil 3.18 Paladyum-Gümüş kor-kabuk yapısına sahip farklı çok yüzlü nanoparçacıklara ait sıcaklık değişim grafiği (%50 Gümüş kor %50 Paladyum Kabuk)**

Pd@Ag kor-kabuk bimetalik nanoparçacıkların hem şekillerinin hem de boyutlarının farklılığına bağlı olarak erime sıcaklığındaki değişim de farklılık göstermektedir. Pd@Ag için en kararlı yapı kesik sekiz yüzlüdür.



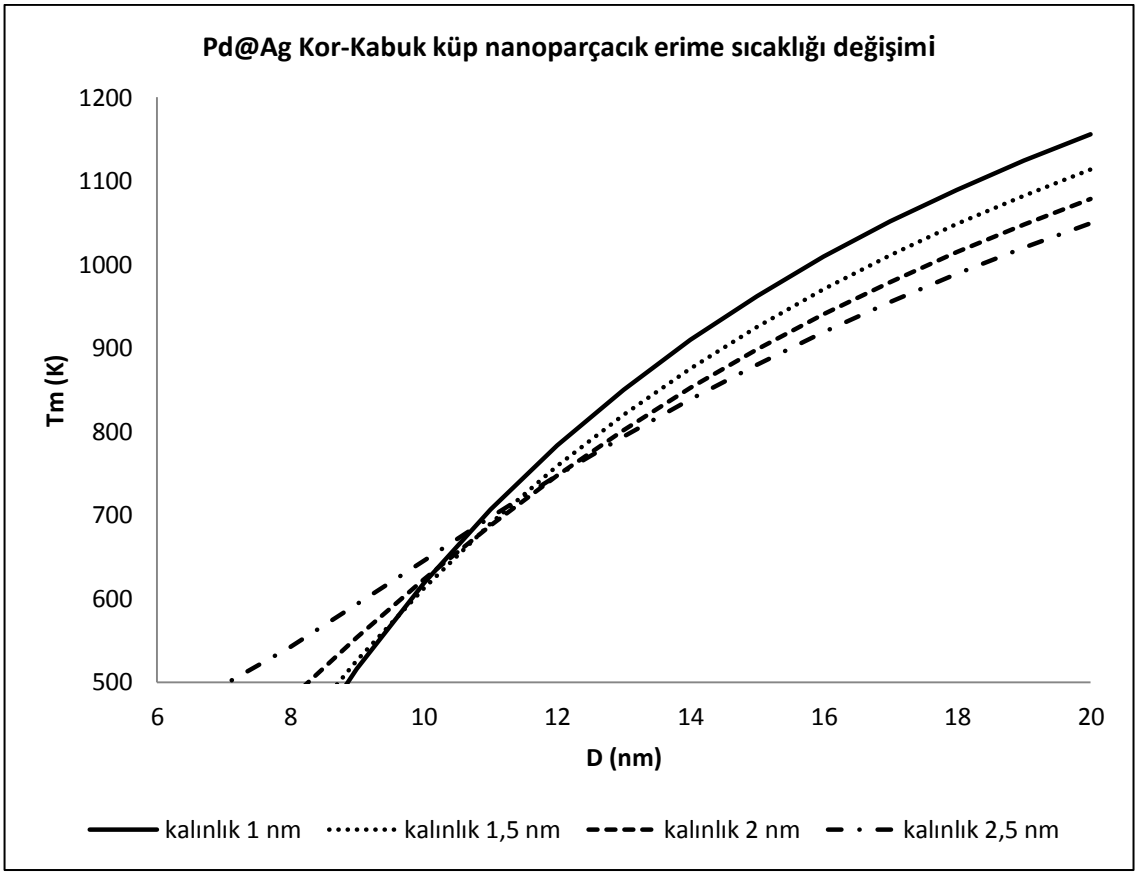

**Şekil 3.19 Pd@Ag bimetalik çok yüzlü nanoparçacıkların ebada bağlı katalitik aktivasyon enerjilerinin bulk katalitik aktivasyon enerjisi oranında nanoparçacık ebadı ile değişimini gösteren grafik**

Pd@Ag kor-kabuk bimetalik nanoparçacıkların nanoboyuttaki katalitik aktivasyon enerjisinin bulk katalitik aktivasyon enerjisine oranı hem şekillerinin hem de boyutlarının farklılığına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kesik sekiz yüzlü Pd@Ag nanoparçacıkları katalitik aktivasyonu en fazla değişenidir.



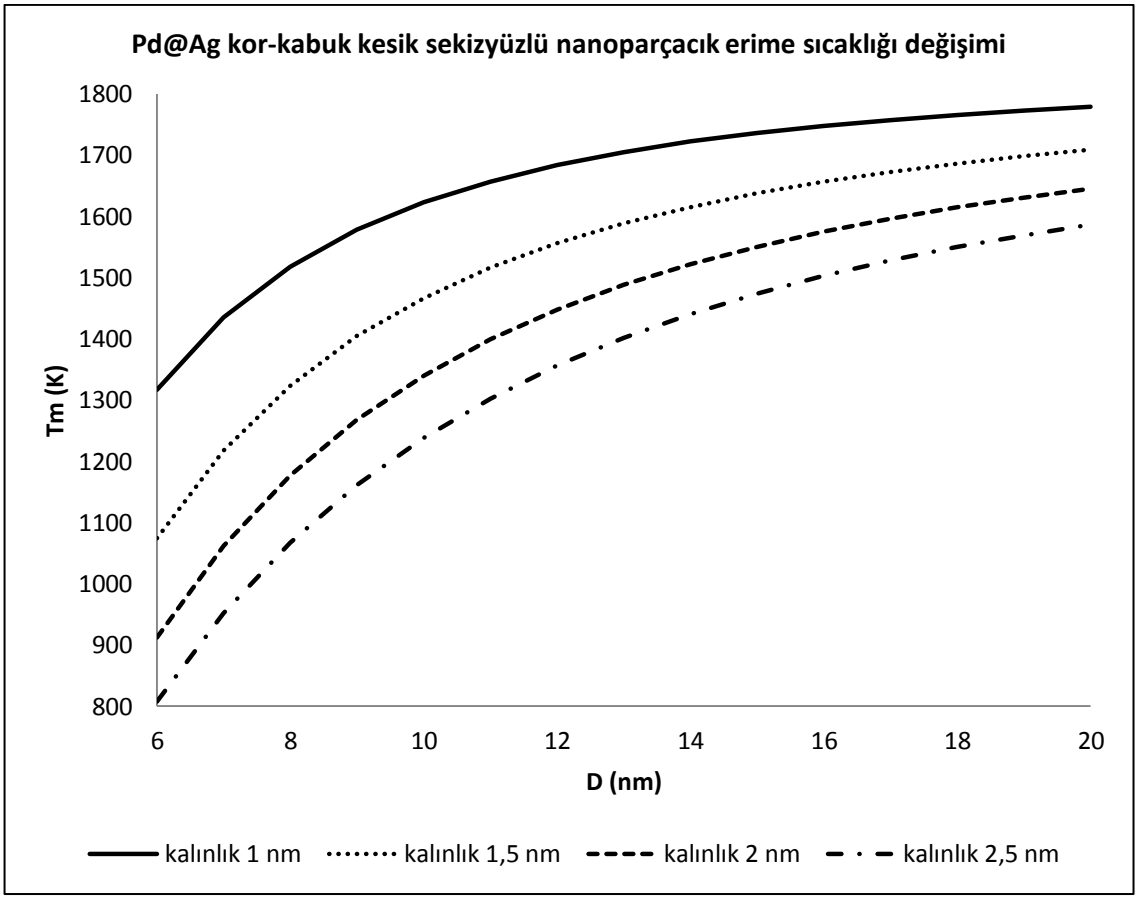

**Şekil 3.20 Paladyum gümüş kor kabuk küresel nanoparçacık erime sıcaklığı değişimini gösteren grafik**

Pd@Ag küresel kor-kabuk nanoparçacıklarının kabuk kalınlıkları değiştikçe erime sıcaklığındaki değişimde hem nanoparçacık kalınlığına hem de boyutuna bağlı olarak farklılık göstermektedir. 15nm ebadından sonra kabuk kalınlığı ile kararlılık değişmektedir.




**Şekil 3.21 Paladyum gümüş kor kabuk küp nanoparçacık erime sıcaklığı değişimini gösteren grafik**

Pd@Ag küp kor-kabuk nanoparçacıklarının kabuk kalınlıkları değiştikçe erime sıcaklığındaki değişimde hem nanoparçacık kalınlığına hem de boyutuna bağlı olarak farklılık göstermektedir.




**Şekil 3.22 Paladyum gümüş kor kabuk kesik sekiz yüzlü nanoparçacık erime sıcaklığı değişimini gösteren grafik**

Pd@Ag kesik sekizyüzlü kor-kabuk nanoparçacıklarının kabuk kalınlıkları değiştikçe erime sıcaklığındaki değişimde hem nanoparçacık kalınlığına hem de boyutuna bağlı olarak farklılık göstermektedir.

## 3.3 Sonuç

Ag monometalik nanoparçacıklarının Guisbiers modeline göre hesaplanmasında en karalı şeklin kesik sekiz yüzlü olduğu görünmektedir. En kararsız şekilde dört üçgün yüzlüdür.

Pd monometalik nanoparçacıklarının Guisbiers modeline göre hesaplanmasında en karalı şeklin kesik sekiz yüzlü olduğu görünmektedir. En kararsız şekilde dört üçgün yüzlüdür.

Ag@Pd %50 oranlarında kor-kabuk alaşım için Guisbiers modeline göre farklı şekiller hesaplandığında en karalı şeklin kesik sekiz yüzlü, en kararsız şeklin ise dört üçgen yüzlü olduğu görülmüştür. Şekillerin kararlılık sıralamaları Kesik sekizyüzlü > oniki yüzlü > eşkenar oniki yüzlü > yirmi yüzlü > küp > on yüzlü > sekiz yüzlü > Dört üçgen yüzlü olacak şekildedir. Nanoparçacık şekilleri değiştikçe erime sıcaklığı değişimleride farklılık göstermektedir. Ayrıca nanoparçacığın boyutu arttıkça kararlılıkta artmaktadır.

Ag@Pd küresel kor-kabuk nanoparçacıklarda en az kalınlık olan 1 nm'lik kalınlık en kararlı yapıya sahip iken 2,5 nm'lik en büyük kalınlığa sahip olan küresel nanoparçacık en kararsız yapıya sahiptir. Bu kararlılık eğilimi 14 nm'lik ebattan sonra tersine dönmektedir. Ag@Pd küp kor-kabuk nanoparçacıklarda en az kalınlık olan 1 nm'lik kalınlık en kararlı yapıya sahip iken 2,5 nm'lik en büyük kalınlığa sahip olan küp nanoparçacık en kararsız yapıya sahiptir. Bu kararlılık eğilimi 12 nm'lik ebattan sonra tersine dönmektedir. Bu iki farklı şekildeki nanoparçacık için küçük ebatlarda modelin revize edilmesi gerekebilir.

Ag@Pd kesik sekiz yüzlü kor-kabuk nanoparçacıklarda en büyük kalınlık olan 2,5 nm'lik kalınlık en kararlı yapıya sahip iken 1 nm'lik en küçük kalınlığa sahip olan kesik sekiz yüzlü nanoparçacık en kararsız yapıya sahiptir. Bu beklenen durumdur.

Pd@Ag %50 oranlarında kor-kabuk alaşım için Guisbiers modeline göre farklı şekiller hesaplandığında en karalı şeklin kesik sekiz yüzlü, en kararsız şeklin ise dört üçgen yüzlü olduğu görülmüştür. Şekillerin kararlılık sıralamaları Kesik sekizyüzlü > oniki yüzlü > eşkenar oniki yüzlü > yirmi yüzlü > küp > on yüzlü > sekiz yüzlü > Dört üçgen yüzlü olacak şekildedir. Nanoparçacık şekilleri değiştikçe erime sıcaklığı değişimleride farklılık göstermektedir. Ayrıca nanoparçacığın boyutu arttıkça kararlılıkta artmaktadır.

Pd@Ag küresel kor-kabuk nanoparçacıklarda en az kalınlık olan 1 nm'lik kalınlık en kararlı yapıya sahip iken 2,5 nm'lik en büyük kalınlığa sahip olan küresel nanoparçacık en kararsız yapıya sahiptir. Bu kararlılık eğilimi beklenen durumdur. Deneysel sonuçlar ve simülasyon hesaplamaları ile de doğrulanmıştır.

Pd@Ag küp kor-kabuk nanoparçacıklarda en büyük kalınlık olan 2,5 nm'lik kalınlık en kararlı yapıya sahip iken 1 nm'lik en küçük kalınlığa sahip olan küp

nanoparçacık en kararsız yapıya sahiptir. Bu kararlılık eğilimi 10 nm'lik ebattan sonra tersine dönmektedir. Küçük ebatlar için modelin kübik nanoparçacıklar için revize edilmesi gerekebilir.

Pd@Ag kesik sekiz yüzlü kor-kabuk nanoparçacıklarda en küçük kalınlık olan 1 nm'lik kalınlık kararlı yapıya sahip iken 2,5 nm'lik en büyük kalınlığa sahip olan kesik sekiz yüzlü nanoparçacık en kararsız yapıya sahiptir. Beklenen durumdur.

Hesaplanan Ag@Pd ve Pd@Ag için küresel kor kabuk nanoparçacıklarının 1nm kabuk kalınlıkta olanları karşılaştırıldığında Pd@Ag alaşımı, 1,5nm kalınlıkta Pd@Ag alaşımı, 2nm kalınlıkta Ag@Pd alaşımı, 2,5nm kalınlıkta Ag@Pd alaşımı daha kararlı haldedir.

Hesaplanan Ag@Pd ve Pd@Ag için küp kor kabuk nanoparçacıklarının 1nm kabuk kalınlıkta olanları karşılaştırıldığında Ag@Pd alaşımı, 1,5nm kalınlıkta Ag@Pd alaşımı, 2nm kalınlıkta Ag@Pd alaşımı, 2,5nm kalınlıkta Ag@Pd alaşımı daha kararlı haldedir.

Hesaplanan Ag@Pd ve Pd@Ag için kesik sekiz yüzlü kor kabuk nanoparçacıklarının 1nm kabuk kalınlıkta olanları karşılaştırıldığında Pd@Ag alaşımı, 1,5nm kalınlıkta Pd@Ag alaşımı, 2nm kalınlıkta Pd@Ag alaşımı, 2,5nm kalınlıkta Pd@Ag alaşımı daha kararlı haldedir.

Li modeli baz alınarak küresel Ag@Pd bimetalik nanoparçacıkları için yapılan hesaplamada erime sıcaklıklarının oldukça yüksek olduğu bulunmuştur.

Genel olarak bakıldığında kesik sekiz yüzlü nanoparçacıkların hem Ag hemde Pd için en kararlı morfoloji olduğu, Kor-kabuk Ag@Pd ve Pd@Ag içinde kararlı morfolojsini koruduğu tespit edilmiştir.

# KAYNAKLAR


Barnard, A. S. (2010). Modelling of nanoparticles: approaches to morphology and evolution. *Reports on Progress in Physics, 73*(8), 86502. Doi:10.1088/0034-4885/73/8/086502.

Barnard, A. S. (2011). Useful equations for modeling the relative stability of common nanoparticle morphologies. *Computer Physics Communications, 182*, 11–13. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2010.07.034

Barnard, A. S., Chen, Y. (2011). Kinetic modelling of the shape dependent evolution of faceted gold nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry, 21*, 12239–12245. Doi: 10.1039/c1jm11677k

Barnard, A. S, Lin, X. M., Curtiss, L. A. (2005). Equilibrium morphologyof face-centered cubic gold nanoparticles[3 nm and the shape changes induced by temperature. *Journal of Physical Chemistry B, 109,* 24465–24472. https://doi.org/10.1021/jp054279n

Bonnemann, H., Richards, R.M. (2001). Nanoscopic metal particles—synthetic methods and potential applications, *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2455–2480. https://doi.org/10.1002/1099-0682(200109)2001:10<2455::AID-EJIC2455>3.0.CO;2-Z

Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., El-Sayed, M. A. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews, 105*, 1025–1102. https://doi.org/10.1021/cr030063a

Dash, J. G. (1999). History of the search for continuous melting. *Reviews of Modern Physics, 71*, 1737–1743. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1737

Demir, H., (2018). 1 Haziran 2019 tarihinde https://anahtar.sanayi.gov.tr/tr/news/nanomalzemeler/9683 adresinden erişildi

Fernando, R., Jellinek, J., Johnston, R. L. (2008). Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews, 108*, 845-910. https://doi.org/10.1021/cr040090g

Gawande, M. B., Goswami, A., Asefa, T., Guo, H., Biradar, A. V., Peng, D-L., Zboril, R., Varma, R. S. (2015). Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chemical Society Reviews, 44*, 7540-7590. Doi: 10.1039/C5CS00343A

Guisbiers, G., Buchaillot, L. (2008). Size and shape effects on creep and diffusion at the nanoscale. *Nanotechnology, 19*, 435701. doi:10.1088/0957-4484/19/43/435701

Guisbiers, G., Buchaillot, L. (2009). Universal size/shape-dependent law for characteristic temperatures. *Physics Letters A, 374,* 305-308. doi:10.1016/j.physleta.2009.10.054

Guisbiers, G., Buchaillot, L. (2009). Modeling the melting enthalpy of nanomaterials. *Journal of Physical Chemistry, 113*, 3566. https://doi.org/10.1021/jp809338t

Guisbiers G. (2010). Size-Dependent Materials Properties Toward a Universal Equation *Nanoscale Research Letters, 5*, 1132–1136 doi: 10.1007/s11671-010-9614-1

Guisbiers, G., Liu, D., Jiang, Q., Buchaillot, L. (2010). Theoretical predictions of wurtzite III-nitrides nano-materials properties. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *12*, 7203. doi: 10.1039/c002496a

Guisbiers, G., Abudukelimu, G., Hourlier, D. (2011). Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles. *Nanoscale Research Letters, 6*, 396. http://www.nanoscalereslett.com/content/6/1/396

Guisbiers, G. ,Abdukelimu, G. (2013). İnfluence of nanomorphology on the melting and catalytic properties of convex polyhedral nanoparticles, *J Nanoparticle Research*, *15*, 1431. doi: 10.1007/s11051-013-1431-x

Guisbiers, G., R. Mendoza-Pérez, L. Bazán-Díaz, R. Mendoza-Cruz, J. Jesús Velázquez-Salazar, and M. José-Yacamán. (2017). Size and Shape Effects on the Phase Diagrams of Nickel-Based Bimetallic Nanoalloys *The Journal of Physical Chemistry 121*, 6930−6939. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09115

Halperin, W. P. (1986). Quantum size effects in metal particles. *Rev Mod Phys 58*, 533. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.58.533

Jiang, Q., Lu, H. M. (2008) Size dependent interface energy and its applications, *Surface Science Reports*. *63*, 427–464. doi: 10.1016/j.surfrep.2008.07.001

Kittel, C. (1995). *Introduction to solid state physics. 7 edition*. New York: Wiley.

Köksal F, Köseoğlu R, (2014) *Nanobilim ve Nanoteknoloji*. Ankara: Nobel.

Li, Y. J., Qi W.H., Huang B.Y., Wang M.P., Xiong S.Y. (2009). Modeling the thermodynamic properties of bimetalic nanosolids, *Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71, 810*-817 doi: 10.1016/j.jpcs.2010.02.003

Lindemann, F. A. (1910). The calculation of molecular vibration frequencies, *Physik Z. 11*, 609-611

Lu H. M., Meng X. K. (2010). Theoretical model to calculate catalytic activation energies of platinum nanoparticles of different sizes and shapes. *The Journal of Physical Chemistry C 114*, 1534–1538. Doi: 10.1021/jp9106475

Mei, Q. S., Lu, K. (2007). Melting and superheating of crystalline solids: from bulk to nanocrystals. *Progress in Material Science. 52*, 1175–1262 doi: 10.1016/j.pmatsci.2007.01.001

Nanda, K. K. (2009). Size-dependent melting of nanoparticles: 100 years of thermodynamic model. Pramana *Journal of Physics 72*, 617–628. https:// http://link.springer.com/article/10.1007/s12043-009-0055-2

Nanda, K.K., Sahu S.N., Behera S.N., (2002) Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems, *Physical Review A 66*, 013208–013215. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.66.013208

Pawlow, P. (1909). The dependency of the melting point on the surface energy of a solid body, *Zeitschrift für Physikalische Chemie. 65*, 545.

Qi W. H., Wang M. P. (2005). Size and shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles. *J Nanoparticle Research, 7*, 51–57. Doi: 10.1007/s11051-004-7771-9

Qi WH., Wang MP., Su YC. (2002). Size effect on the lattice parameters of nanoparticles. *Journal of Materials Science Letters 21*, 877–878. http:// https://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1015778729898?LI=true

Ramsden J (2011). *Nanoteknolojinin esasları*, Ankara: ODTU.

Safaei A, Shandiz MA, Sanjabi S, Barber ZH. (2008). Modeling the melting temperature of nanoparticles by an analytical approach. *The Journal of Physical Chemistry C C 112*, 99–105. Doi: 10.1021/jp0744681

Sakai H., (1996). Surface-induced melting of small particles, *Surface Science 351*, 285–291. Doi: 10.1016/0039-6028(95)01263-X

Sun C.Q. (2007). Size dependence of nanostructures: impact of bond order deficiency. Prog *Solid State Chem 35*(1), 1–159. Doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2006.03.001

Wilson, M., Kannangara, K., Smith, G., Simmons, M., Raguse, B. (2002). *Nanoteknolojiye giriş*. İstanbul: Değişim.

Vitos L., Ruban AV., Skriver HL., Kollar J. (1998). The surface energy of metals. *Surface Science*, *411*, 186-202. Doi: 10.1016/S0039-6028(98)00363-X

Zhu J., Fu Q., Xue Y., Cui Z. (2017). Accurate thermodynamic relations of the melting temperature of nanocrystals with different shapes and pure theoretical calculation. *Materials Chemistry and Physics, 192*, 22-28. Doi:10.1016/j.matchemphys.2017.01.049

# ÖZGEÇMİŞ

Ben 01.09.1985 yılında İstanbul-Bakırköy'de dünyaya geldim. Aslen Edirne-Uzunköprülüyüm. İlköğretim, ortaöğretim, lise eğitimimi Konyada tamamladım. Lisans eğitimimi Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde tamamladım. 2008-2012 yılları arasında Özel Dershane, Özel Kurs ve Milli Eğitim okullarında sözleşmeli Fizik Öğretmeni olarak çalıştım. 2012 yınıdan itibaren farklı endüstriyel işletmelerde farklı pozisyonlarda görev yaptım. Halen Tekirdağ ili Saray ilçesinde yer alan Avery Dennison firmasında fabrika Stok Kontrol Sorumlusu olarak çalışmaktayım.

# BİLİMSEL FAALİYETLER

S. SENTURK DALGIC, A. SERBES, Modelling of Size Dependent Catalytic Activation Energies of Ag@Pd Spherical Core-shell Nanoparticles, 3rd International Symposium on Biomaterials & Biosensors (BIOMATSEN 2017), April 22-26, 2017, Fethiye-Muğla-Turkey.

S. SENTURK DALGIC, G.TEZGOR, A. SERBES, Catalytic Activation Energies of Pd@Ag core-shell cubic nanoparticles, AFMAT2016, 2nd International Conference on Advanced and Functional Material Technologies, 20-22 October 2016, Kemer-Antalya-Turkey.

S. SENTURK DALGIC, A. SERBES, Modelling of Hollow Truncated Octahedral (TO) Ag Nanoparticles, AFMAT2016, 2nd International Conference on Advanced and Functional Material Technologies, 20-22 October 2016, Kemer-Antalya-Turkey.

S. SENTURK DALGIC, G. TEZGOR, A. SERBES, A Thermodynamic model for size and composition dependent catalytic properties of TO Ag-Pd nanoparticles, 6th APMAS, The International Advances in Applied Physics and Material Science Congress, 1-3 June 2016, Istanbul-Turkey.