



İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

**Grafit-Platin Ara Yüzeylerinde Nano Sürtünmenin
Atomistik Modellenmesi**

Yüksek Lisans Tezi

Sümeyye Cörüt

Haziran 2024



İSTANBUL MEDENİYET ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

**Grafit-Platin Ara Yüzeylerinde Nano Sürtünmenin
Atomistik Modellenmesi**

Yüksek Lisans Tezi

Sümeyye Cörüt

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Semran İpek

Haziran 2024

TEZ JÜRİSİ ONAYI

Sümeyye Cörüt tarafından hazırlanan "Grafit-Platin Ara Yüzeylerinde Nano Sürtünmenin Atomistik Modellenmesi" başlıklı bu Yüksek Lisan Tezi, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı'nda hazırlanmış ve jürimiz tarafından kabul edilmiştir.

JÜRİ ÜYELERİ

İMZA

Tez Danışmanı:

Dr. Semran İpek
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Üyeler:

Prof. Dr. Kemal Özdoğan
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Emine Can
İstanbul Medeniyet Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 24/ 06 / 2024

BEYANLAR

Yazım ve Kaynak Gösterme Kılavuzu Beyanı

Danışmanlığımda yazılan bu tezin APA yazım ve kaynak gösterme kılavuzunda belirtilen kurallara uygun olarak yapılandırıldığı ve bu kılavuzun metin içi kaynak gösterme standartlarının bu tezde tutarlı olarak uygulandığı tarafımdan incelenerek teyit edilmiştir.

İmza

Dr. Öğr. Üyesi Semran İpek

Etik İlkeler Sadakat Beyanı

Hazırladığım bu tezin tamamen kendi çalışmam olduğunu, akademik ve etik kuralları gözeterek çalıştığımı ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi beyan ederim.

İmza

Sümeyye Cörüt

ÖZET

Grafit-Platin Ara Yüzeylerinde Nano Sürtünmenin Atomistik Modellenmesi

Cörüt, Sümeyye

Yüksek Lisans Tezi, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Semran İpek

Haziran 2024

Nano ölçekte sürtünme mekanizması günümüzde zorlu bir problemdir. Çünkü, bu mekanizma temas eden yüzeylerin yapısal özelliklerine ve atom ölçeğinde dengede olmayan süreçlerine bağlıdır. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) deneylerindeki son gelişmeler, atom ölçeğindeki sürtünmenin yapışkan kayma veya sürekli davranış sergileyebileceğini ortaya koymaktadır. Yapısal kayganlık kayıtsız ara yüzler (orantılı olmayan) ve kayıtlı ara yüzler (orantılı) için yağlama davranışını açıklar ve bu da yüzeyler arasındaki etkileşime bağlıdır. Ayrıca, ortam koşullarında, bu yüzeyleri kirleten moleküllerle bile yapısal yağlama elde edilebilir. Yapısal kayganlık, kayıtlı ara yüzler arasındaki etkileşime bağlı olduğundan, atom ölçeğindeki etkileşim enerjisi profili, bu sürtünme mekanizması için daha iyi bir görüş sağlar. Bu nedenle, bu çalışmada atomik modelleme yöntemlerini kullanarak platin nanopartikülün grafit katmanları üzerindeki kayganlık özelliklerini inceledik. Yarıçapı 6.5 Å olan 369 atomlu [111] yönünde heaxgonal yüzlerden oluşan Platin nanoparçacık seçtik. Pt nanoparçacık ve grafit arasındaki sürtünme simülasyonu için dört katmanlı grafit seçilmiştir. Pt nanoparçacık, belirli bir yönde sabit bir hızla AFM ucu ile deneylerde için de aynı değer $16 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ yay sabitne sahip bir yay ile çekilmiştir. 4 K'deki simülasyon sırasında sürtünme kuvveti (yanal kuvvet) ve hem orantılı hem de orantısız olmayan ara yüzler arasındaki toplam enerji profili (20- 140 nN) yükleme kuvvetleri altında hesaplanmıştır. Sürtünme katsayısının yükleme kuvvetinin artmasıyla arttığını bulduk. Sürtünme katsayısının, Pt nanoparçacık ve grafitin orantılı ara yüzü için yükleme kuvvetine bağlı olarak 0.01 ile 0.06 arasında olduğu bulunmuştur. Ayrıca Pt nanoparçacık grafit yüzeyine göre 17° döndürülmüş orantısız arayüz için sürtünme kuvveti hesapladık. Bu teorik çalışmanın düşük sürtünmeli yeni malzemelerin tasarlanmasına yardımcı olabileceğini ve böylece daha az enerji tüketimine neden olacağını umuyoruz.

Anahtar Kelimeler: Süper kayganlık, Yapısal Kayganlık, Nanotribolji, Platin Nanopartikülle

ABSTRACT

Atomistic Modelling Of Nanofriction On Graphite-Platinum Interfaces

Cörüt, Sümeyye

Master's Thesis, Department of Nanoscience and Nanoengineering

Supervisor: Dr. Öğr. Semran İpek

Haziran 2024

The friction mechanism at nanoscale is a challenging problem today. Because, this mechanism depends on the structural properties of contacting surfaces and non-equilibrium processes at atomic scale. Recent advances in Atomic Force Microscope (AFM) experiments reveal that friction at atomic scale can exhibit stick-slip or continuous behaviour. Structural lubricity explains the lubric behaviour for unregistered interfaces (incommensurate) and registered interfaces (commensurate) and it depends on the interaction between surfaces. Since it depends on the interaction between surfaces. Moreover, at ambient conditions structural lubricity can be realized even with molecules that contaminate these surfaces. Since structural lubricity depends on the interaction between registered interfaces, interaction energy profile at the atomic scale gives better insight for this friction mechanism. Therefore, In this study we have studied lubricity properties of the platinum nanoparticle on the graphite layers using atomic modelling methods. We have chosen Platinum nanoparticle with 369 atoms having radius of 6.5 Å. with hexagonal faces in the direction of [111]. Four layer graphite is chosen for simulation of friction between Pt nanoparticle and graphite. Pt nanoparticle have been pulled with a spring with spring constant of $16 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ which is the same value for AFM tip experiments with a constant velocity in certain direction. During simulation at 4 K, the friction force (lateral force) and total energy profile between both commensurate and incommensurate interfaces have been calculated under loading forces of (20- 140 nN). We have found that the friction coefficient increases with increasing of loading force. The friction coefficient have been found to be between 0.01 and 0.06 depending on the loading force for commensurate interface of Pt nanoparticle and graphite. We also have calculated friction force for incommensurate interface where Pt nanoparticle has been rotated by 17° relative to graphite surface. And, we have found that stick slip behaviour is main mechanism for sliding of Pt nanoparticle. We expect that this theoretical work can help to design new materials having low friction thus give rise to less energy consumption.

Keywords: Superlubricity, Structural Lubricity, Nanotribology, Platinum Nanoparticles.

ÖNSÖZ

Çalışma sürecinde her türlü yol gösterici olan, olumlu tavrıyla beni hep cesaretlendiren, bilgi birikimiyle çalışmama farklı açılardan bakmamı sağlayan beraber çalışmaktan ve her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Semran İpek'e sonsuz teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca benim yanımda olan, aldığım kararlarda her zaman arkamda olup destekleyen, bu çalışma dahil tüm hayatım boyunca moral verip cesaretlendiren annem Rabiye Şahin'e, hayatta olmasa da kalbimde ve anılarımla yaşattığım, hayatımın her alanında onun destekleyici cümlelerini hatırlayıp hayat mücadelesiyle gurur duyduğum babam Mustafa Şahin'e sonsuz teşekkür ediyorum.

Son yılların bana kazandırdığı en değerlilerim eşim Tahir Cörüt'e ve kızım Zeynep Neva Cörüt'e sonsuz teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Sümeyye Cörüt

İstanbul-2024

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
KISALTMALAR.....	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	iv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 NANO ÖLÇEKTE SÜRTÜNME.....	1
1.2 NANOTRİBOLOJİ.....	3
1.3 YAPISAL KAYGANLIK.....	5
2. METOT.....	13
2.1 ENERJİ HESAPLAMALARI İÇİN KUVVET-ALAN METODU.....	13
2.2 ENERJİ MİNİMİZASYONU.....	17
3. SONUÇ.....	20
KAYNAKÇA.....	43

KISALTMALAR

NEMS	:Nano Elektro Mekanik Sistemler
MEMS	:Mikro Elektro Mekanik Sistemler
IBM	:International Business Machines (Uluslararası İş Makinaları)
STM	:Scanning Tunneling Microscope (Taramalı Tünelleme Mikroskobu)
AFM	:Atomic Force Microscopy (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
LFM	:Lateral Force Microscopy (Yanal Kuvvet Mikroskobu)
FFM	:Friction Force Microscopy (Sürtünme Kuvveti Mikroskobu)
MD	:Molecular Dynamics (Moleküler Dinamik)
UHV	:Ultra-high Vacuum (Ultra Yüksek Vakum)
LAAMPS	:Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator(Büyük Ölçekli Atomik / Moleküler Devasa Paralel Simülatör)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1: Atomlar için ihtiyaç duyulan potansiyel enerji bariyeri ve kayan atomların sürtünme kuvveti görseli (Hölscher, Schirmeisen, & Schwarz, 2007)

Şekil 1.2: Kayma sırasında meydana gelen davranışların simülasyonu

Şekil 1.3: Altın yapıların grafit üzerinde yanal manipülasyonu

Şekil 1.4: Ortam koşulları altında yapısal kayganlık

Şekil 1.5: Grafit yüzeyin ve grafit yüzeyine göre farklı açılarda sürtünmesi

Şekil 2.1: Pt kümesi ve 4 katmanlı grafit sisteminin simüle edilmiş modeli

Şekil 2.2: 10 katman Grafit 6 Katman Platinum(111) Minimizasyonu

Şekil 3.1: Grafit / Pt (111) orantılı fazda toplam yük $L = 0$ nN sürtünme kuvveti grafiği

Şekil 3.2: Grafit / Pt (111) minimizasyon sonrası toplam enerji grafiği

Şekil 3.3: Grafit / Pt (111) orantılı fazda $L = 0$ nN mesafeye göre ΔE grafiği

Şekil 3.4: Grafit / Pt (111) orantılı fazda toplam yük $L = 0$ nN atom başına $d\Delta E/dx$ grafiği

Şekil 3.5: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 0$ nN mesafeye göre sürtünme kuvveti grafiği

Şekil 3.6: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 0$ nN mesafeye göre atom başına ΔE grafiği

Şekil 3.7: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 0$ nN mesafeye göre atom başına $d\Delta E/dx$ grafiği

Şekil 3.8: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 0$ nN ve $L = 20$ nN mesafeye göre sürtünme grafiği

Şekil 3.9: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 20$ nN mesafeye göre atom başına ΔE grafiği

Şekil 3.10: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 20$ nN mesafeye göre atom başına $d\Delta E/dx$ grafiği

Şekil 3.11: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 0$ nN ve $L = 20$ nN mesafeye göre sürtünme kuvveti grafiği

Şekil 3.12: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 50$ nN mesafeye göre atom başına ΔE grafiği

Şekil 3.13: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 50$ nN mesafeye göre atom başına $d\Delta E/dx$ grafiği

Şekil 3.14: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 80$ nN mesafeye göre sürtünme kuvveti grafiği

Şekil 3.15: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 80$ nN mesafeye göre atom başına ΔE grafiği

Şekil 3.16: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 80$ nN mesafeye göre atom başına $d\Delta E/dx$ grafiği

Şekil 3.17: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 0$ nN ve $L = 110$ nN mesafeye göre sürtünme kuvveti grafiği

Şekil 3.18: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 0$ nN ve $L = 140$ nN mesafeye göre sürtünme kuvveti grafiği

Şekil 3.19: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 140$ nN mesafeye göre atom başına ΔE grafiği

Şekil 3.20: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 140$ nN mesafeye göre atom başına $d\Delta E/dx$ grafiği

Şekil 3.21: Pt-Grafit sisteminin sırasıyla (A) orantılı temas ve (B) orantısız temasının değişen yükleri için sürtünme katsayısı

Şekil 3.22: Farklı yük kuvvetleri altında orantılı ve orantısız temaslar için potansiyel enerji değişimi ($\Delta E/\text{atom}$) (meV). (A) Yük kuvveti: $L = 20$ nN. (B) Yük kuvveti: $L = 170$ nN

1. GİRİŞ

1.1 Nano Ölçekte Sürtünme

Sürtünme hayatımızdaki fiziksel olguların arasında büyük alana sahip bir konudur. Bu gizemli konu üzerinde insanlar uzun yıllardır çalışmalarını sürdürmektedirler. Alt Paleolitik Çağ'da iki çubuğun birbirine sürtünerek ateşin oluşmasını sağlamaları (Berna vd., 2012) ve aynı şekilde Mısırlıların ağır malzemelerini bir kızak yardımıyla taşıma esnasında kumu ıslatma metodunu kullanması (Van Wijk, Schuring, Katsnelson, & Fasolino, 2014) ile sürtünme olgusunun farkındalığı o tarihlerden itibaren ortaya çıkmıştır. Sürtünme alanında bilimsel yaklaşım olarak ise Hutchings'in incelediği Leonardo da Vinci'nin çizimleri, onun sürtünme kanunlarını 1493 yılında ortaya çıkardığını kanıtlıyor.(Hutchings, 2016) Böylece o tarihlerde henüz 'Triboloji' kavramı olmamasına rağmen Da Vinci'nin temel sürtünme, aşınma ve kayganlık kavramlarına hâkim olduğu açıkça ortadadır. Yaklaşık 200 yıl sonra 1699'da Fransız fizikçi Guillaume Amontons klasik ve makroskopik sürtünmenin 2 temel ana yasasını "sürtünme kanunları" olarak yayınlamıştır. (Amontons) Bunlar:

- 1) Sürtünme kuvveti normal yük ile orantılıdır.
- 2) Sürtünme kuvveti sürtünme yüzeyinin alanına bağlı değildir.

Böylece Amontons'un yaygın olarak bilinen sürtünme formülü ortaya çıkmıştır:

$$F_s = \mu F_n \quad (1.1)$$

Buradaki F_s sürtünme kuvveti, F_n temas eden yüzeyler arasında etkili olan normal kuvvettir, μ sürtünme katsayısıdır. "Coulomb-Amontons Yasası" olarak da bilinen bir diğer

sürtünme yasası Charles Augustin de Coulomb'un yaklaşık 80 yıl sonra eklediği şu yasadır:

3)Kinetik sürtünme kayma hızından bağımsızdır ve statik sürtünmeden daha küçüktür.

Statik sürtünme, nesnenin kayması ile kinetik sürtünmeyi başlatmak için gerek olan bir kuvvettir. Sürtünmenin temas alanından bağımsız olması o tarihlerde sezgisel yaklaşımlara neden olsa da birçok bilim insanları tarafından kolayca kabul edilememiştir (Mate, 2008).Sürtünmenin asıl olarak yüke orantılı olan gerçek temas alanıyla ölçeklendirildiği, Browden ve Tabors tarafından 1954'te ancak keşfedilmiştir. Bu keşifler sürtünmenin gerçekte ne olduğu, sürtünme katsayısının neye bağlı olduğu hala tam olarak çözülebilmemiş değil olduğunu göstermiştir. (Urbakh, Klafter, Gourdon, & Israelachvili, 2004)

Büyük boyuttaki sürtünmenin sebebi pürüzlülük, kir gibi etkenlerden oluşurken atomik ölçekte sürtünme atomların birbiriyle etkileşmesi sonucu oluşmaktadır. Bu yüzden makro ölçeklerdeki sürtünme kurallarının uygulanması pek mümkün olmayan bir alan olarak nano ölçekte sürtünme alanı doğmuştur. Nano ölçekte yapılan çalışmalar sürtünmenin temel sorunlarına ve yönlerine daha kolay cevap vermektedir. Ayrıca bu ölçekte sürtünmenin incelenmesi mikro ve nano ölçekteki elektromekanik sistemlerin(mems/nems) gelişimi için de önem taşımaktadır. Son on yılda bilgisayar ve deneysel tekniklerin uygulandığı çalışmalar sayesinde bu ölçekte sürtünmeyi araştıran bilim toplulukları artmış ve bununla birlikte kayganlık ve aşınma çalışmalarının hızlanmasına da büyük bir etken olmuştur. Özellikle "Nanotriboloji" alanı olarak bilinen bu alan nanometre (0-100nm) ölçeğini temel alarak çalışmalarını sürdürmektedir. (Szlufarska, Chandross, & Carpick, 2008)

1.2 Nanotriboloji

Triboloji hareket halindeki madde yüzeylerinin birbiriyle etkileşim sonucunda oluşan yapışma kayganlık ve aşınma olgularını inceleyen bilim alanıdır. Bu fiziksel olguların işlenmesinde temel bir yaklaşım getirebilmek için hareket halindeki iki maddenin etkileşme mekanizmalarına ve dinamiklerinin mikro boyuttan nano boyuta kadar iyi anlaşılması gerekmektedir (Bhushan, 2011). Sistemlerin daha küçük boyutlarda yapılması istenildiğinde tribolojik sorunların daha da ön planda olduğu görülmektedir. Sistem bileşenleri nano ölçeğe yaklaştıkça, sürtünme veya yapışma gibi yüzey alanına bağlı statik yüzey kuvvetlerinin kütle atomları kuvvetlerine göre daha etkili olduğu görülmüştür. Tribolojik olaylar, mikro ve nano mekanik sistemlerin (MEMS / NEMS) gelişimini yavaşlattı ve ticari uygulamalarda temas halinde olan fakat kayan ara yüzlere sahip olmayan sistemlerin üretilmesiyle sınırlandırılmıştı (Romig Jr, Dugger, & McWhorter, 2003). MEMS bileşenleri veya NEMS cihazları nano ölçekte yüksek bir yüzey hassasiyetle üretilir. Düzlemsel ve hareketli üretilen bu sistem bileşenleri makro ölçeklerde bir yüzeysel kuvvet ihmal ile herhangi bir temas halinde iken büyük bir tribolojik sorun oluşturur. Örneğin bir MEMS sürücüsünde mikro dişlilerin yan yüzeylerindeki çıkıntıları birbirine sürtünerek aşınmaya neden olur ve ortaya çıkan döküntü dişlilerin dönmesine engel olabilir (Prasad, Dugger, Christenson, & Tallant, 2004). Başka bir uygulamada ise özel katı kayganlaştırıcı ile sert aşınmaya dayanıklı kaplamalar, disk sürücüsünün düzgün çalışmasını sağlamıştır. Böylece alan depolama hızında artış görülmüştür (Mate, 2008). Sürtünme ve buna bağlı aşınmanın yanı sıra, yapışma, mikro veya nano ölçekte diğer önemli tribolojik problemdir. Nano ölçekteki tribolojik sorun mikro ölçekteki problemlere nispeten daha karmaşıktır. Nano ölçekte artan yüzey enerjisi sebebiyle, elektrostatik, kimyasal ve van der Waals gibi yüzey kuvvetlerinden büyük ölçüde etkilenme olduğunu söylememiz mümkündür (Ansari &

Ashurst, 2011). Daha iyi ve uzun ömürlü nano ölçekli cihazlar tasarlamak için, özellikle cihazların atom düzeyinde kökenine ilişkin bir sürtünme ve yapışma anlayışını incelemek gerekmektedir. Sürtünme arttıkça, yerel sıcaklık da artar, bu da yapışmayı artırır (Yang & Liao, 2007). Böylece MEMS / NEMS cihazlarının çalışmasının sağlanmasında önemli zorluklar ortaya çıkmakla beraber bu alanda yapılan her çalışmanın oluşacak problemlere ışık tutacaktır. Proksimal problemlerin, özellikle uç-bazlı mikroskopların (örneğin, taramalı tünelleme mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu) ve uç yüzey etkileşimlerinin ve ara yüzey özelliklerinin simülasyonu için hesaplamalı teknikler yüksek çözünürlükte ara yüzey problemlerinin sistematik olarak incelenmesine olanak sağlamıştır (Avouris, Dresselhaus, & Dresselhaus, 2000).

Binnig ve Rohrer ve arkadaşları tarafından 1981'de IBM Zürih Araştırma Laboratuvarı, Forschungslabor' da atomik çözünürlükte katı yüzey görüntülerini elde edebilmek için tarama tüneli mikroskobu (STM) geliştirdiler (Mastrangelo & Becker, 2001). STM tasarımlarına dayanarak, 1985 yılında Binnig ve ekibi AFM uç yüzeyi ve numune yüzeyi arasında meydana gelen küçük kuvvetleri (1 mN' den az) ölçmek için bir atomik kuvvet mikroskobu (AFM) geliştirdi. AFM sürtünme kuvvetinin ölçümüyle FFM mikroskopları veya LFM yanal kuvvet mikroskopları diye de adlandırılmıştır. AFM' ler ayrıca yapışma, çizilme, aşınma, kayganlık, yüzey sıcaklıkları çalışmaları ve elastik / plastik mekanik özelliklerin ölçümleri için de kullanılır (Goddard III, Brenner, Lyshevski, & Iafrate, 2012). Bununla birlikte kuru ve ıslak koşullarda mühendislik çalışmalarında yüzeylerin atomik çözünürlükte incelemek için sadece AFM'ler / FFM'ler kullanılabilir.

Bilgisayar yardımıyla atom düzeyindeki simülasyon sayesinde, özellikle moleküler dinamikleri (MD) kullanılarak, araştırmacılar nanotriboloji alanında farklı geometrik yapıların kayma, sürtünme çalışmaları yapmaktadırlar. Bu simülasyonlar, atom ölçeğinde enerji, yapı, dinamik ve tribolojik süreçlerin reolojik yönleri hakkında

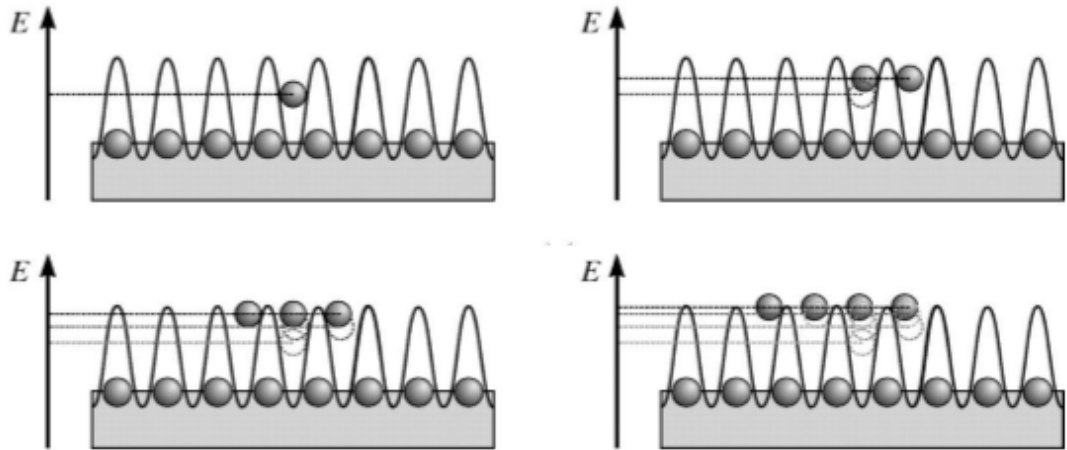
bilgiler sağlar. Ayrıca, bu teorik çözümler deneysel verilerin yorumlanmasına ve yeni deneylerin tasarımına rehberlik eder ve atomistik kurallara dayalı yeni fenomenlerin tahminini mümkün kılar.

1.3 Yapısal Kayganlık

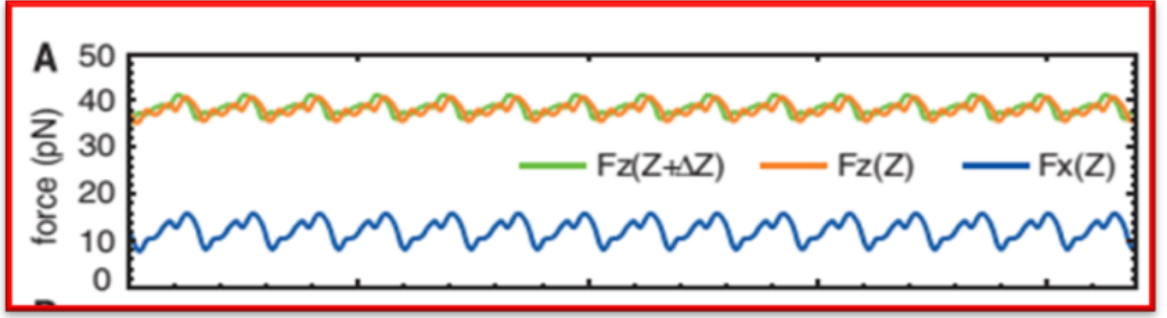
Sürtünmenin var oluşunun yaşamımızda önemli bir yeri olsa da teknolojik uygulamalarda yok oluşu istenilmektedir. Sürtünmeden dolayı ürettiğimiz enerjinin ve malzemenin büyük bir kısmını kaybedebiliriz. Yapısal kayganlık verimliliğimizi artırmanın yanında teknoloji alanında gelişen çalışmaların sürdürülebilirliğini sağlayacaktır. Süper kayganlık da olarak da ifade edilen bu olgunun elde edilmesinin anahtarı ise sürtünmeyi en temel düzeye indirgemektir.

Nano ölçekli araştırmaların çoğunda, tek bir temasın sürtünmesinin temas alanı ile doğrusal olarak arttığı bulunmuştur.(Dietzel vd., 2008).Atomik boyutta sürtünme yapı üzerinde kaydırılan atomların atomik olarak kilitlenmesinden ortaya çıkar. Bu yüzeyler arası kilitlenmenin potansiyel enerji dağılımının minimal bölgelerinde olduğu gözlem edilmiştir. Ayrıca çevredeki kirletici moleküller kayan yüzeyler arasında bir ara tabaka oluşturabilir. Bu hareketli moleküller hem kayan atom tabakanın hem de alt tabakanın potansiyel enerjinin minimal olduğu bölgelerde kilit noktası olurlar. Hirano ve ekibi deneysel bir çalışma olan taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ölçümleriyle desteklediği monokristal bir tungsten ucunun Si (001) yüzeyinde kaydırılması ile oluşan 'süper kayganlık' olarak adlandırdıkları olguyu gözlemledi. Bununla birlikte Müser tarafından ortaya konulan “yapısal kayganlık” terimi, temas eden yüzeylerin orantısız olduğunda çok düşük seviyede sürtünme gerçekleştirildiğini deneysel çalışmalar ile gösterdi.(Müser, 2004) Yapısal kayganlık olgusu, iki kristalimsi, atomik olarak düz olmayan yüzeylerin birbiriyle orantılı olmayan yüzeyleri üzerinde kaydığında meydana

gelir. Atomların sayısı arttıkça, her bir atom için ihtiyaç duyduğu potansiyel enerji bariyeri azalmakta, bu da toplam sürtünme kuvveti ve kayan atom sayısı arasında bir doğrusal ilişki ile sonuçlanmaktadır (Şekil 1.1) (Hölscher, Schirmeisen, & Schwarz, 2007). Diğer bir çalışmada ise atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanarak grafit yüzey üzerinde farklı açılarda küçük bir grafit ince parça hareket ettirildi. (Dienwiebel vd., 2004) .Bu çalışmalar gibi ardından gelen çalışmalarda UHV ortamı ve hatta çevre koşullarında nano boyutlu metal nanoparçacıklar için sürtünmenin nasıl değiştiğinin sistematik bir araştırması yapılmıştır. Bu alanla ilgili çalışmalara bakıldığında yüksek vakum ortamında grafen nanoribonların altın üzerinde belli bir hızla kaydırılmıştır ve bunun sonucunda sürtünme kuvveti pikonewton seviyelerinde olduğu görülmüştür (Şekil 1.3) (Kawai vd., 2016). Bu deneyler, çevredeki kirlenici moleküllerin sayısını önemli ölçüde azaltmak için UHV koşulları altında yapılmıştır.

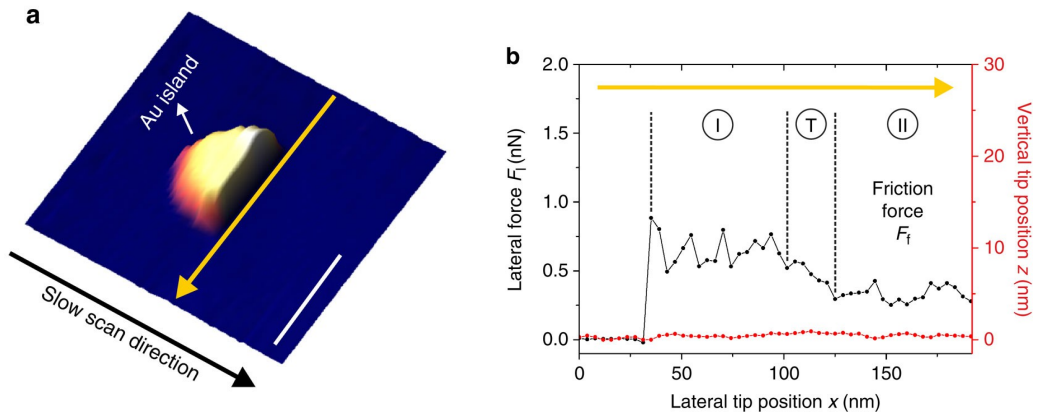


Şekil 1.1: Atomlar için ihtiyaç duyulan potansiyel enerji bariyeri ve kayan atomların sürtünme kuvveti görseli (Hölscher, Schirmeisen, & Schwarz, 2007)

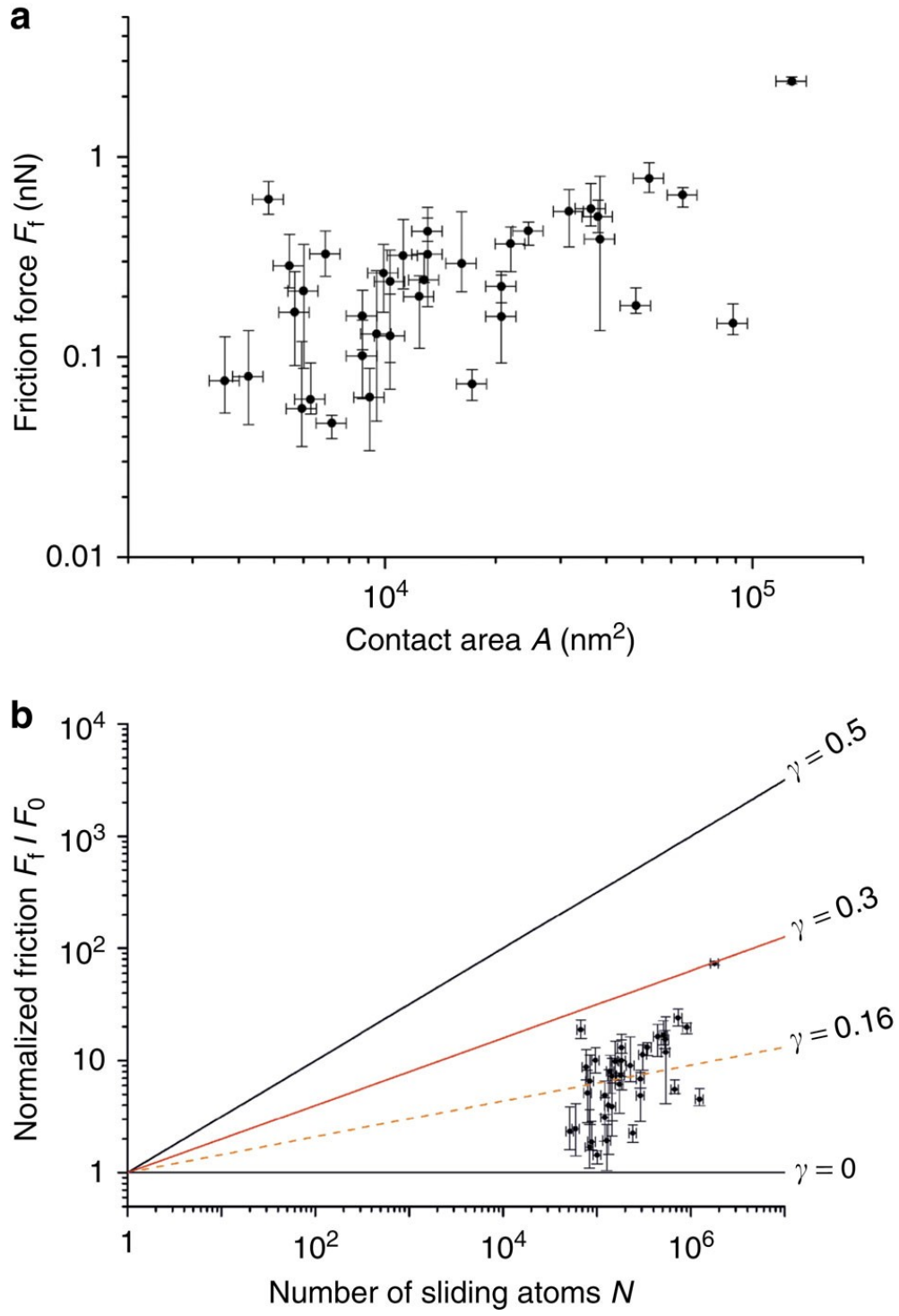


Şekil 1.2:Kayma sırasında meydana gelen davranışların simülasyonu

Bundan farklı olarak Mehmet Baykara ve ekibi çevre koşullarında(Cihan, Ipek, Durgun, & Baykara, 2016) grafit üzerinde altın yapıları kaydırarak (Şekil 1.4) sürtünme katsayısının oldukça küçük neredeyse yok olduğunu gözlem etmişler ve yapısal kayganlık olgusunun çevre koşullarında da gerçekleştirebileceği gösterilmiştir (Şekil 1.5).

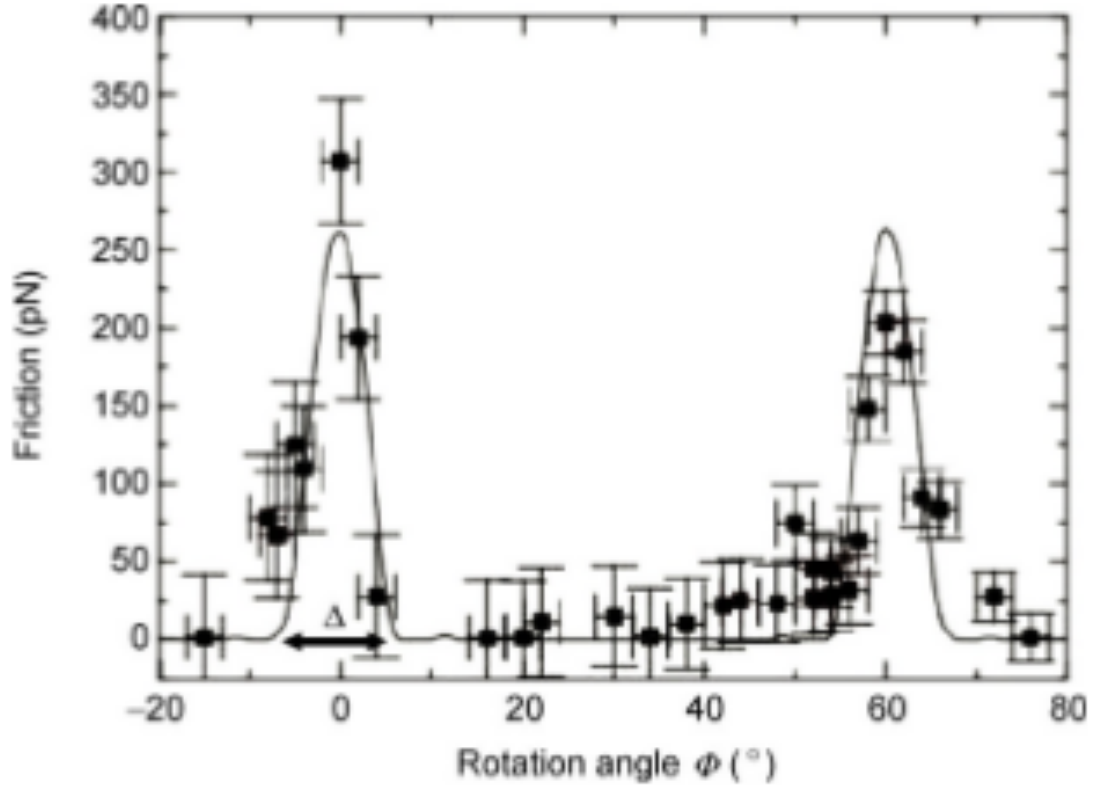


Şekil 1.3:Altın yapıların grafit üzerinde yanal manipülasyonu



Şekil 1.4 Ortam koşulları altında yapısal kayganlık **(a)** Alana göre sürtünme kuvveti grafiği **(b)**Kayan atom sayısına göre sürtünme katsayı grafiği

İnce parça grafit yüzeyinin ve grafit yapının kristalografik yönleri çakıştığında (0 veya 60 ° 'de), sürtünme ara açılar için azaltıldığında sürtünme artışı görülür (Şekil 1.6). Bu, birbirine kenetlenen atomlarla orantılı bir temasın maksimum sürtünme verme beklentisine karşılık gelir, oysa temasın orantısız bir karakteri sürtünmenin azalmasına yol açar (Dienwiebel vd.,2004).



Şekil 1.5:Grafit yüzeyin ve grafit yüzeyine göre farklı açılarda sürtünmesi

Prensip olarak hem kristal hem de amorf partiküller yapısal süper kayganlık için uygun olabilirler. Bununla birlikte, yapısal süper kayganlık farklı malzeme temaslarında gözlemlenmiş olsa da (Lee ve Spencer, 2008; Sweeney vd., 2012; Bylinskii vd., 2016; Rees vd., 2016; Berman vd., 2018; Gigli vd., 2018; Mandelli vd., 2019), pratik katı-katı kayganlık şemalarında uygulanması oldukça zor olmaya devam etmektedir. Kayma

sırasında kayan katmanların kendiliğinden orantılı bir duruma sabitlenmesi, uygulanan yük aralığı, kayma hızı, elastik deformasyonlar, kenar etkileri ve temas boyutu gibi çeşitli faktörler, yapısal süper kayganlık için temel sınırlayıcı faktörler olarak hareket eder (Dietzel ve diğerleri, 2017; Vanossi ve diğerleri, 2020). Nanoparçacıklar, yapısal süper kayganlık konusundaki temel zorlukları ele almak ve atomistik düzeyde sürtünme mekanizmaları hakkında bilgi edinmek için umut vericidirler. Bunun nedeni, yığın yapılara kıyasla daha yüksek Young modülleri ve doğal yüksek sertlikleridir. Böylece kayma sırasında daha az elastik deformasyon sergileyebilirler. Örneğin, altın nanoparçacıklarının grafit üzerinde “balistik kayma” adı verilen bir kayma rejimine sahip olduğu simülasyonlarla gösterilmiştir (Guerra vd., 2010). İlginç bir şekilde, nispeten büyük metal nanoparçacıklarının sürtünmesiz hareketler yapar. Atom sayısı 2.300-250 aralığında olan antimon nanoparçacıklarının ve 250 atomdan oluşan altın nanoparçacıkları grafit yüzeyinde hızlı difüzyon sergiler (Bardotti vd., 1996). Ayrıca, ortam koşulları altında oksitlenmeye karşı inert bir karaktere sahip olan ve böylece alt tabaka ile atomik olarak düz bir ara yüzeyi koruyarak kir moleküllerinin nüfuz etmesini önleyen nanoparçacıkların yapısal olarak kaygan davranış sergilediği gösterilmiştir (Cihan vd., 2016). Dahası, aynı malzeme için bile, monoatomik adalar ve kalın nanoparçacıklar, boyutlarına ve kalınlıklarına bağlı olarak metal nanoparçacıklar için gösterildiği gibi aynı sürtünmeyi sergilemeyecektir (Guerra vd., 2010; Brndiar vd., 2011; Reguzzoni ve Righi, 2012; Guerra vd., 2016). Dahası, aynı malzeme için bile, monoatomik adalar ve kalın nanoparçacıklar, boyutlarına ve kalınlıklarına bağlı olarak metal nanoparçacıklar için gösterildiği gibi aynı sürtünmeyi göstermeyecektir (Guerra ve diğerleri, 2010; Brndiar ve diğerleri, 2011; Reguzzoni ve Righi, 2012; Guerra ve diğerleri, 2016), 2016) Örneğin, Kr adaları için elde edilen sürtünme kuvveti sonuçları, kritik bir boyutun altındaki orantılı konfigürasyonların bu konfigürasyonda kararlı olduğunu ve

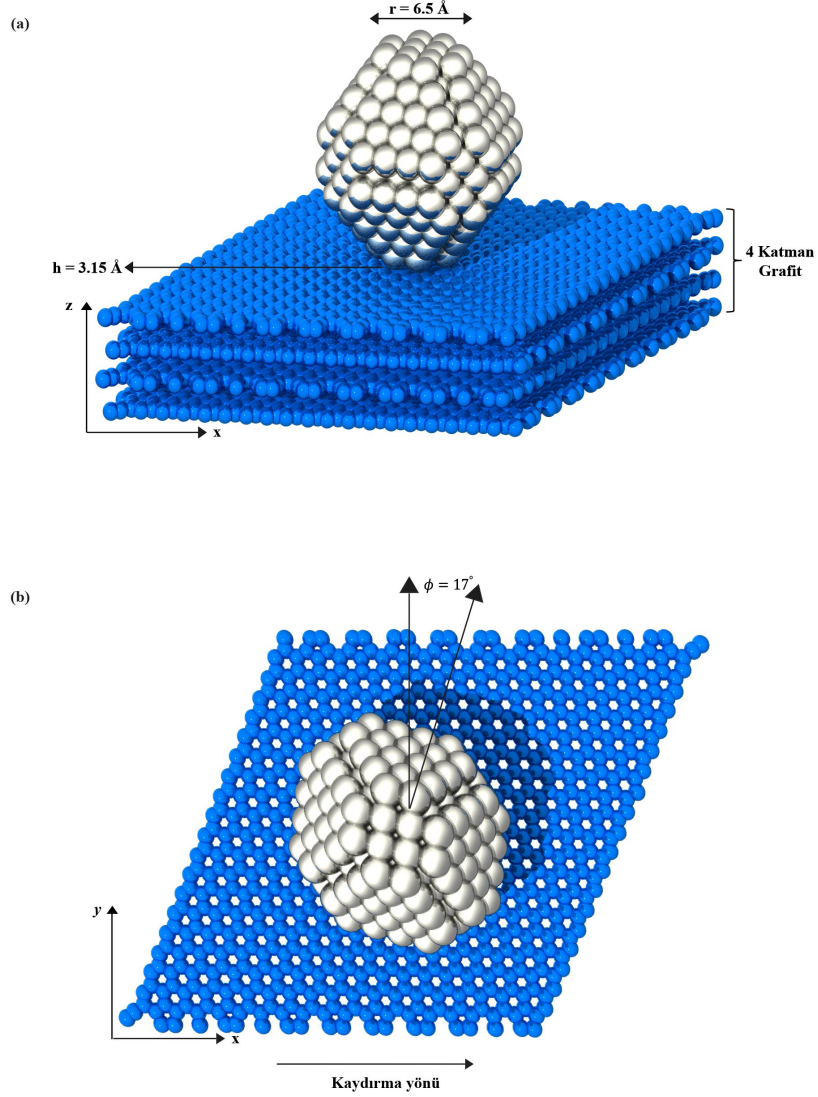
sürtünme kuvveti ölçüm deneylerinde uçlar için yaygın olarak gözlemlenen yapışma-kayma davranışının ortaya koyduğu gibi statik sürtünme sergilediğini göstermektedir (Reguzzoni ve Righi, 2012). Öte yandan, Aubry teorisinde belirtildiği gibi, orantısız bir 1D zincir/alt tabaka ara yüzü, alt tabaka potansiyel oluklanmasının kritik değerine bağlı olarak bir süper kayganlık kayma durumu veya sabitlenmiş bir sürtünme durumu yaşar. Yani, kayan yüzeyler arasındaki kimyasal etkileşimler, nano sürtünmeyi yönetmek için (Dietzel vd., 2017)'de doğrulandığı gibi nano parçacıkların kritik bir boyutundan daha güçlüdür. Bu teori nano temaslar için de geçerli olduğundan, düşük sürtünme durumunun atom-atom kontrolünün ancak temastaki karşılıklı etkileşimler, ara yüzdeki kuantum mekaniksel etkiler tarafından tamamen yönetilen gerekli koşulları karşıladığında mümkün olduğu açıktır (Zanca ve ark., 2018).

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) uçları, temas eden cisimlerin dinamik sürtünmesini araştırmak ve statik sürtünmeyi ölçmek için değerli bir araç olarak hizmet eder. Nano ölçekte sürtünme yasaları oluşturmak için AFM kullanmanın zorluğu, temas davranışının yüzey kimyası veya uç geometrisi gibi belirli deneysel koşullara karşı büyük hassasiyetinde yatmaktadır. Bu zorlukların üstesinden gelmek, sürtünmenin altında yatan atomistik olayları tanımlamada ve anlamada paha biçilmez olduğu kanıtlanan moleküler dinamik simülasyonlarının kullanılmasıyla mümkün olmuştur (Gao vd., 2007; Chandross vd., 2008; Klemenzen vd., 2014; Gigli vd., 2018; Mandelli vd., 2019; Jiang vd., 2020). Sınırlamalara rağmen, belirli potansiyellerle nano ölçekte sürtünmenin MD modellemesinin tüm seviyeleri oldukça bilgilendirici ve öngörücüdür. Çünkü atomik ölçekteki karmaşık davranışı nedeniyle hala tüm durumlara uygulanabilen kapsamlı ve özlü bir sürtünme teorisine sahip değiliz. Bu nedenle, Pt nanoparçacığının grafit yüzey üzerindeki sürtünme özelliklerini araştırmak için Pt nanoparçacığını seçtik. Pt nanoparçacığın ortam koşulları altında oksidasyona direnç gösterdiği bilinmektedir.

Nanoparçacıklarının yığın muadillerine kıyasla yüksek Young modülü nedeniyle, Pt nanoparçacığın içsel sertliği sayesinde yüksek yükleri tolere edebilmesini bekleriz. Ayrıca, büyük Pt nanoparçacıklarının, benzer boyuttaki Au nanoparçacıklarına kıyasla nispeten daha yüksek sürtünme kuvvetleri oluşturma eğiliminde olmalarına rağmen, grafit üzerinde süper kaygan olmayan kayma sergiledikleri gözlemlenmiştir (Ozoğul vd., 2017). Yığın Pt'nin (111) düzleminde 11 atomik katman halinde düzenlenmiş 200 atomdan oluşan küçük bir Pt nanoparçacığın sürtünme özelliklerini incelemek için moleküler dinamik simülasyonları gerçekleştirdik. Araştırmamız hem ısı yayılımı hem de yük etkilerini göz önünde bulundurarak, orantılı ve orantısız yönelimlerin etkilerini değerlendirmeye odaklandı. Simülasyon kısıtlamalarımız dahilinde, sürtünme kuvvetini, sürtünme katsayısını ve potansiyel enerji değişikliklerini 4K sıcaklıkta analiz ettik. Ek olarak, sıcaklığı 4 K'de tutmak için bir termal termostat uyguladık ve termal yayılmayı hesaba katarken Pt nanoparçacığın sürtünme davranışını analiz etmemize izin verdik.

2. METOT

2.1 Enerji Hesaplamaları İçin Kuvvet-Alan Metodu



Şekil 2.1: Pt nanoparçacığı ve 4 katmanlı grafit sisteminin simüle edilmiş modeli **(a)** Sistemin yandan görünümü. Başlangıç denge mesafesi $h = 3,15 \text{ Å}$ ve Pt nanoparçacığın yarıçapı $6,5 \text{ Å}$ 'dur **(b)** simüle edilen sistemin uyumsuz temasta üstten görünümü. Sanal AFM ucu ile hareket yönü de gösterilmiştir.

Şekil 2.1'de simülasyon düzeneğimiz gösterilmekte ve 11 katmanlı (yığın Pt'nin (111) düzleminden kesilmiş) ve 4 katmanlı bir grafit yüzey içinde istiflenmiş 200 atomlu bir Pt nanoparçacığı arasındaki sürtünme tasvir edilmektedir. Yarıçapı 6,5 Å olan Pt nanoparçacığı, grafit alt tabakanın üzerinde kayacak şekilde simüle edilmiştir. Pt nanoparçacığı için 11 atomik katman kullanmanın ara yüzeyde uyumsuz bir durumu korumak için yeterli olacağını tahmin ediyoruz. Bunun nedeni, kalın nanoparçacıkların ince nanoparçacıklara ve adalara kıyasla kayma sırasında uyumsuz bir durumu sürdürmek için gereken daha küçük bir kritik temas boyutuna sahip olmasıdır. Genel olarak, Pt (111) levha yüzeyi ve grafit, aralarındaki geometrik kafes uyumsuzluğu nedeniyle karşılıklı uyumsuzluk sergiler. Sürtünme özelliklerinin karşılaştırmalı bir analizini kolaylaştırmak için, kasıtlı olarak grafit yüzeyiyle uyumsuz bir Pt nanoparçacık yöneliminin yanı sıra uyumlu bir yönelim de oluşturduk. Bu kasıtlı seçim, bu farklı yönelimler arasındaki sürtünme davranışını daha etkili bir şekilde incelememize ve karşılaştırmamıza olanak tanır. Pt-Pt, C-C ve Pt-C atomları arasındaki etkileşimler, bu katman içi ve katmanlar arası etkileşimleri tanımlama kabiliyeti nedeniyle Reaxx potansiyeli kullanılarak modellenmiştir (Sanz-Navarro vd., 2008). Reaxx potansiyeli, atomların farklı yük durumlarını hesaba katmak için bir öz enerji terimi, elektrostatik etkileşimler için bir Coulomb enerji terimi ve bağlı olmayan etkileşimleri yakalamak için uzun menzilli bir van der Waals enerji terimi içerir. Sonuç olarak, uygun şekilde parametrelendirilmiş bir Reaxx potansiyeli, Pt-C ara yüzündeki atomik düzeydeki kimyasal ve mekanik etkileşimlerin yanı sıra gevşeme mekanizmalarını da etkili bir şekilde tanımlayabilir. Birinci prensip yöntemlerine kıyasla hesaplama verimliliği avantajları sunar (Liang vd., 2013). Gerçek bir atomik kuvvet mikroskobu (AFM) deneyini simüle etmek ve temas yönüne bağlı olarak Pt ile grafit yüzey arasındaki sürtünme mekanizması hakkında bilgi edinmek için, her bir Pt nanoparçacık atomuna harmonik yaylar aracılığıyla bağlı bir

çekme ucu kullandık. Bu yaylar, gerçek bir AFM ucunun sertliğini taklit etmek için seçilen $16 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 'lik bir kuvvet sabiti (K) değerine sahipti. Kuvvet sabiti değeri, simülasyonun AFM çalışmalarında karşılaşılan deneysel koşullara yakından yaklaşmasını sağlar. Bu simülasyon düzeni Frenkel-Kontorova-Tholinson modelinin (Weiss ve Elmer, 1996) genişletilmiş bir versiyonudur ve simüle edilen nanosistem bağlı yaylarla sabit bir hız tarafından yönlendirilir. MD yaklaşımımızda, atomlar arasındaki etkileşim potansiyelleri $U(r)$ Reaxx potansiyeli kullanılarak hesaplanmaktadır. R_i koordinatlarındaki atomlar üzerindeki kuvvetler şu şekilde yazılır:

$$F_i = -\nabla_{R_i} U \quad (2.1)$$

Gerçek bir AFM deneyinde, kantilever bükülmeleri bir cisimle olan elastik etkileşimlere bağlı olduğundan, bu elastik etkileşimler belirli bir sertliğe sahip yaylar olarak ele alınabilir (Vanossi vd., 2013). Simülasyonlarımızda, bir atomik kuvvet mikroskobu (AFM) deneyinde uygulanan normal yüklerin etkisini taklit etmek için Pt nanoparçacığı yüzeyine dik olarak normal yükler uygulanmaktadır. Bu yükler, ağırlığın merkezi boyunca uygulanan sabit bir kuvvet olarak muhafaza edilir ve değerler pozitifdir. Farklı yükler altında sürtünme davranışını araştırmak için Pt nanoparçacığı 0,05 ila 0,38 nN/atom arasında değişen normal yüklere maruz kalır. Bu yükler ayrıca 0,25 ila 1,9 GPa arasında değişen basınçlarla ilişkilendirilebilir. Çalışma, uygulanan yükleri bu aralıkta değiştirerek, farklı basınç koşullarına yanıt olarak sürtünmenin nasıl değiştiğini incelemeyi amaçlamaktadır. Sistemin sürtünme davranışını araştırmak için, Pt nanoparçacığın grafit yüzeyinde $0,001 \text{ \AA}/\text{fs}$ 'lik sabit bir yanal hız ile sürüklenmesini simüle ediyoruz. Bu sürükleme işlemi sırasında uygulanan normal yükün sabit kaldığına dikkat etmek önemlidir. Bu yaklaşım, atomlar arası kuvvetleri ve uygulanan normal yükün sistemin sürtünme özellikleri üzerindeki etkisini incelememize olanak tanıyarak, gözlemlenen sürtünme davranışının altında yatan mekanizmalar hakkında değerli bilgiler

sağlar. Bu çalışmada, tüm simülasyonlar LAMMPS kodu (Plimpton, 1995) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kuasistatik simülasyon yaklaşımımız daha önce Fasolino (van Wijk vd., 2013) ve Bonelli (Bonelli vd., 2009) tarafından da takip edilmiştir. Anlık çekme kuvveti F_x , belirli bir zamanda $\vec{v}$ çekme hızı ile x kayma yönünde ucun maruz kaldığı toplam kuvvet olarak tanımlanır ve şu şekilde verilir:

$$\vec{F}_x = -K(\vec{x} - \vec{v}t) \quad (2.2)$$

Burada, K yay sabitini temsil eder ve $16 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ değerine atanmıştır, x ise ucun kayma yönünü temsil eder. Tüm Pt atomları bu yaylarla sözde bir AFM ucuna bağlandığından ve sürüklendiğinden, hiçbir tork oluşamaz ve Pt nanoparçacığı simülasyonlar sırasında dönemez. Bu nedenle, Pt nanoparçacığı grafit yüzeyine göre başlangıçtaki orantılı veya orantısız konumunu koruyabilir. Simülasyon sırasında sanal AFM ucu için kayma hızı $\vec{v}$ sabit olduğundan, bu yanal çekme kuvveti, yanal yönde kayma sırasında ucun maruz kaldığı sürtünme kuvvetine eşit olmalıdır. Dolayısıyla, yarı statik protokolümüzde F_x 'in ortalaması uç konumunun periyodik bir fonksiyonudur. Ayrıca F_x , Normal yük (N) ve sürtünme katsayısı μ cinsinden yazılabilir. F_x 'in zaman ortalaması, yay ile sürüklenen Pt nanoparçacığının sabit hızından kaynaklanan sürtünme kuvvetine eşittir. Bu sürtünme kuvveti aynı zamanda aşağıdaki gibi verilen yol boyunca sistemin toplam enerji değişimine (ΔW) eşdeğerdir.

$$F_{\text{sürtünme}} = \frac{\Delta W}{\text{path}} = \langle F_x \rangle \quad (2.3)$$

Pt nanoparçacık atomlarının maruz kaldığı toplam F_{toplaml} kuvveti, Pt ve grafit arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimin moleküller arası ve molekül içi etkileşimlerden gelen katkıları vardır.

$$F_{\text{toplaml}} = F_{\text{reaxx}} + F_x + F_{\text{yük}} \quad (2.4)$$

Burada, F_{reaxx} Pt-C, C-C ve Pt-Pt atomları arasındaki kuvveti gösterirken, F_x kayma yönünde etki eden kuvveti temsil eder. Ek olarak $F_{yük}$, Pt atomlarının z yönünde (Pt yüzeyine dik) maruz kaldığı yük kuvvetini açıklar. $F_{yük}$ olarak gösterilen Pt atomu başına maruz kalınan yük kuvveti, $Yük$ olarak gösterilen toplam yük kuvvetinin N olarak gösterilen toplam Pt nanoparçacık atomu sayısına bölünmesiyle hesaplanabilir:

$$F_{yük} = Yük / N \quad (2.5)$$

Ayrıca her bir ayrı simülasyon sırasında farklı yüklerin belirli değerleri için bir sabittir. Sürtünme katsayısı μ , her bir yük değeri için sürtünme kuvvetinin zaman ortalamasının yüke bölünmesi ile hesaplanır ve şu şekilde verilir:

$$\mu = F_{sürtünme} / Yük \quad (2.6)$$

Tüm simülasyonlar grafit üzerinde 5 Å'luk bir yol boyunca gerçekleştirilmiştir.

2.2 Enerji Minimizasyonu

Hesaplamalı fizikte genel olarak tüm kuvvetlerin yaklaşık olarak sıfır olduğunu ve enerjinin yerel minimumda olduğu kararlı bir yapıda bulunması istenilir. Enerji minimizasyonu, simülasyonun başlangıcında enerjinin serbest kalmasını engellemek için Moleküler Dinamik(MD) simülasyonunda önceliği yapıyı gevşetmek için ve atomların kararlı bir yapıda olmasını sağlamaktadır. Bu çalışmada ise Grafit ve Platin yapılarının minimizasyonu için kullanılan Eşlenik Gradyan yöntemi yapı enerjisinin hızlı bir şekilde yerel minimuma getirebilmek için kullanılan standart bir yöntemdir.

Eşlenik Gradyan yöntemi:

Sayısal optimizasyon için kullanılan bu yöntem bir kuadratik fonksiyon olan $f(x)$ için

$$f(x) = \|Ax - b\|^2 \quad (2.7)$$

Minimum zaman elde edilir gradyan 0: f

$$\nabla_x f = 2A^T(Ax - b) = 0 \quad (2.8)$$

Doğrusal eşlenik gradyan çözümlerinde lineer denklemde bir çözüm nanoparçacığı elde edilirken, doğrusal olmayan eşlenik gradyan çözümlerinde yerel minimum değerini bulma beklenir. Fonksiyonun işlevi minimumda iki kez türevlenebilir ve ikinci türev orada olmayan tekil olduğunda durum minimuma yaklaşık kuadratik olduğunda

$$A^T Ax = A^T b \nabla_x f \quad (2.9)$$

Fonksiyonu en aza indirmek için verilen değişkenler, gradyanı maksimum artış yönünü gösterir. Bu dik iniş yönünde olduğunu söyler.

$$f(x)N\nabla_x f \quad (2.10)$$

$$\Delta x_0 = -\nabla_x f(x_0) \quad (2.11)$$

ayarlanabilir bir adım uzunluğu ile ve yerine minimum değerine ulaşana kadar bu yönde devam eder : αf

$$\alpha_0 = \arg \min_{\alpha} f(x_0 + \alpha \Delta x_0) \quad (2.12)$$

$$x_1 = x_0 + \alpha_0 \Delta x_0 \quad (2.13)$$

Dik yönde, birinci tekrardan sonra aşağıdaki aşamalar takip edilerek bir eşlenik yönü boyunca hareket eden bir yineleme oluşturmaktadır:

$$\Delta x_0 s_n s_0 = \Delta x_0 \quad (2.14)$$

1. Dik yönde hesaplanır,

$$\Delta x_n = -\nabla_x f(x_n) \quad (2.15)$$

2. Aşağıdaki formüle göre hesaplamak, β_n

3. Birleşen yönü güncelleme,

$$s_n = \Delta x_n + \beta_n s_{n-1} \quad (2.16)$$

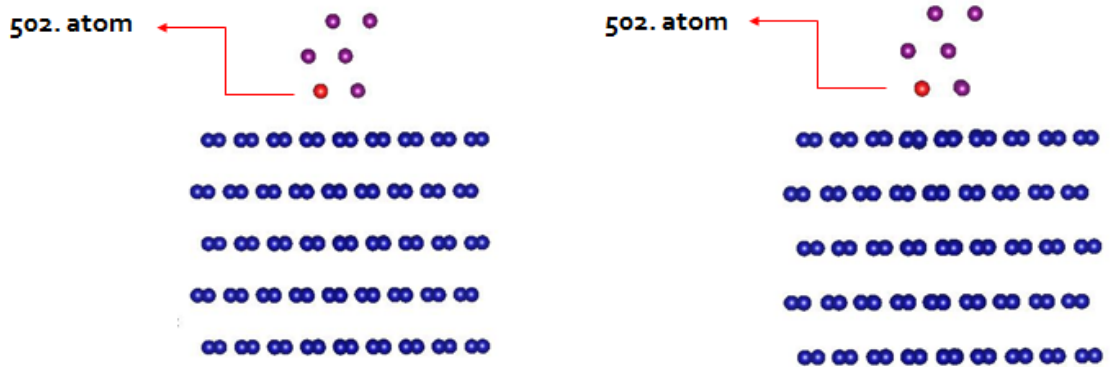
4. Satır arama ile optimize etme,

$$\alpha_n = \arg \min_{\alpha} f(x_n + \alpha s_n) \quad (2.17)$$

5. Pozisyon güncelleme,

$$x_{n+1} = x_n + \alpha_n s_n \quad (2.18)$$

Böylelikle zaman ayarlaması ile bu adımlar tekrarlanarak yapının optimizesi yapılır. Bu çalışmada LAMMPS programının da arkasındaki bu eşlenik gradyan algoritması ile yapıların optimize edilmesini mümkün kılar. Çalışmanın başında çalışılan 10 katman grafit ve 6 katman platin için minimizasyon örneği Şekil 2.2'deki gibidir. Bunun sonucunda yapımının gevşemişine ve atomların istenilen gerçek konumunda olması sağlanmıştır. Bu çalışma sayesinde kullandığımız 4 katman Grafit ve 1nm Platin(111) için eşlenik gradyan yöntemiyle malzemeler minimize edilmiş ve daha sonrasında birbiri üzerinde kayma hesaplamaları yapılmıştır.



Şekil 2.2:10 katman Grafit 6 Katman Platin(111) Minimizasyonu. Birinci şekil

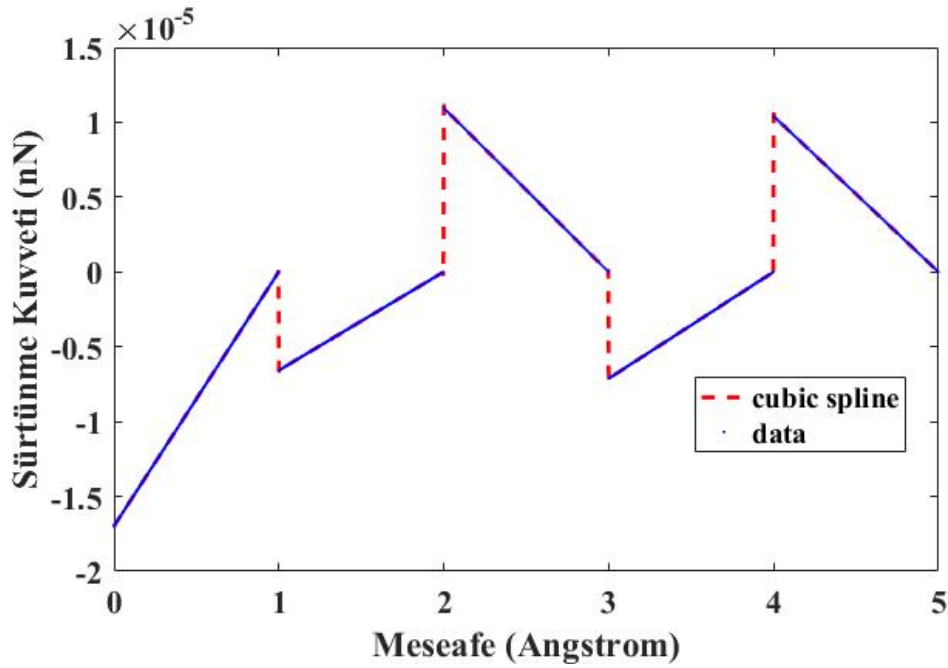
minimizasyon öncesi 502.atom , ikinci şekil minimizasyon sonrası 502.atom

3. SONUÇ

Süper kayganlık, sürtünme kuvvetlerinin önemli ölçüde azaltıldığı veya etkili bir şekilde ortadan kaldırıldığı anlamına gelir ve AFM ucunun yüzey üzerinde pürüzsüz ve zahmetsiz kayma hareketi ile sonuçlanır. Bu nedenle, sürtünme neredeyse sıfır ise, AFM deneyleri bağlamında, uygulanan yükten bağımsız olarak, genellikle süper kayganlık olarak adlandırılır. Simülasyonlarımızda, Pt parçacığını grafit yüzey üzerinde sabit hızla sürükledik. Bir parçacık yanal bir yön boyunca sabit bir hızla kayıyorsa, parçacığa etki eden yanal kuvvetler ideal olarak herhangi bir dış etkinin yokluğunda sıfır olmalıdır, bu da sürtünmesiz bir hareketle sonuçlanır. Bununla birlikte, yüzey pürüzlülüğü, ara yüzey etkileşimleri ve sistemin elastik tepkisi gibi çeşitli faktörler nedeniyle pratikte bu tür mükemmel süper kayganlık özelliğine ulaşmanın zor olabileceğine dikkat etmek önemlidir. Örneğin, moleküller arası kuvvetlerin, özellikle de Van der Waals etkileşimlerinin rolü, sürtünme katsayısı ile uygulanan yükteki değişiklikler arasındaki ilişkinin anlaşılmasında önemlidir. London dağılım kuvvetlerini ve dipol-dipol etkileşimlerini içeren Van der Waals kuvvetleri, atomlar ve moleküller arasındaki çekim ve itimden sorumludur.

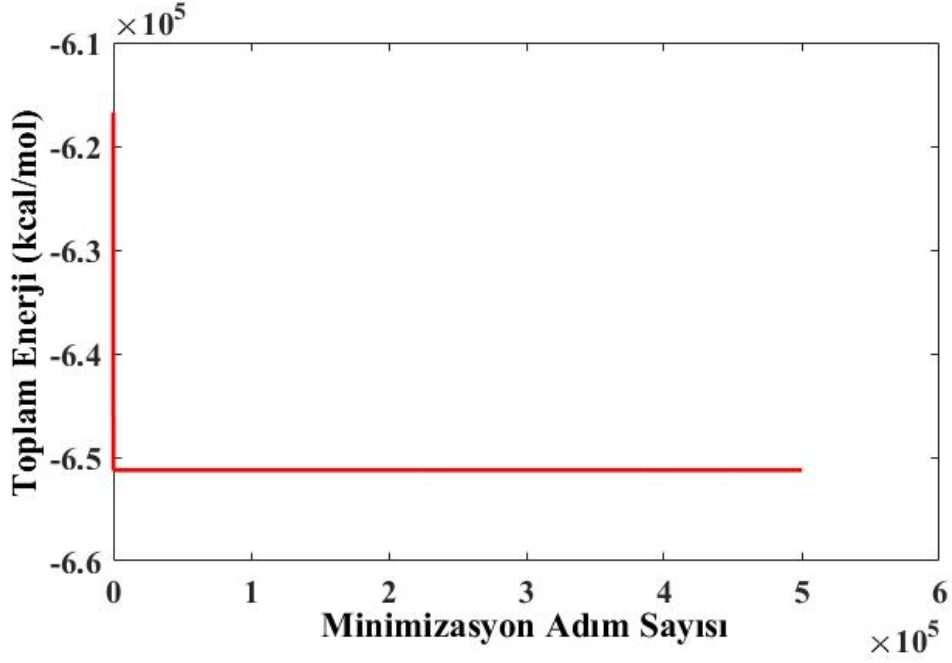
Pt nanoparçacığının sürtünme davranışını aydınlatmak için, başlangıçta grafit yüzeyle orantılı ve orantısız temaslarla başladık. Şekil 2.1’de gösterildiği gibi, grafit yüzey normali ile Pt nanoparçacığı arasındaki uyumsuzluk açısı ϕ 0° ise, temas atomları çoğunlukla çok iyi kaydedilir ve grafitin zikzak yönüne karşılık gelen orantılı temasla sonuçlanır. Oysa ϕ orantısızlık açısına bağlı olarak Pt nanoparçacığı ve grafit arasında muhtemelen birçok orantısız temas vardır. Uyumsuz temas, atomların ara yüzeyde daha az kaydolmasına yol açarak, ortak temasa kıyasla atomların birbirleriyle daha az temas etmesine neden olduğundan, simülasyon sonuçlarını elde etmek için potansiyel orantısız

temaslardan biri olarak kasıtlı olarak $\phi = 17^\circ$ 'lik bir orantısızlık açısı seçtik. Sıfır yük koşulları altında ($L = 0$ nN), Pt nanoparçacığı ile grafit yüzey arasındaki ilk orantısız temas, önemli bir direnç veya sürtünme eksikliği ile karakterize edilen yumuşak bir hareket sergiler (Şekil 3.5). Bu davranış, kolay kaymaya ve minimum enerji dağılımına izin veren iki yüzey arasındaki zayıf etkileşimlere bağlanabilir. Ek yük uygulanmadığında, Pt nanoparçacığı kayma sırasında süper kayganlık davranışı sergiler.



Şekil 3.1: Grafit / Pt (111) orantılı fazda toplam yük $L = 0$ nN sürtünme kuvveti grafiği

Grafit / Pt(111) birebirlerine orantılı bir fazda 4 Kelvin sıcaklıkta sabit bir hızla yay sabiti $16 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ olan bir yay ile çekilmiştir. $5\text{\AA}$ kaydırılması sonucunda üzerindeki toplam yük $L = 0$ nN iken sürtünme kuvvet tutma-bırakma davranışı sergilemiştir (Şekil 3.1) 4 katman Grafit ve 1nm Platin (111) nano parçacıkların atomlarının koordinatlarını tekrar tekrar ayarlayarak sistemin enerji minimize etmesini sağlayan optimizasyon yöntemini kullanarak yapıların enerjilerinin yerel minimumda olması sağlandı (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Grafit / Pt (111) minimizasyon sonrası toplam enerji grafiği

Başlangıçta, Pt nanoparçacığı yük altında hareket ederken, Pt atomları ve grafit yüzey arasındaki Van der Waals etkileşimleri gibi zayıf moleküller arası kuvvetler nanoparçacığının yüzeye yapışmasına veya “yapışmasına” izin verir. Bu yapışma kuvveti nanoparçacığının hareketine direnç göstererek ara yüzey bölgesinde stres ve deformasyon birikmesine neden olur.

Bununla birlikte, uygulanan yük 20nN ve üzeri belirli bir eşiği aştığında veya stres birikimi yeterince yüksek olduğunda, ara yüzey bağları zayıflar veya kopar, bu da depolanan elastik enerjinin aniden serbest kalmasına ve Pt nanoparçacığının yüzey boyunca hızlı bir şekilde “kaymasına” neden olur. Bu kaymaya sürtünme kuvvetlerinde bir azalma eşlik eder, bu da harekete karşı dirençte geçici bir azalmaya ve uyumsuz bir durumdan yerel bir uyumlu duruma geçişe neden olur. Yapışma-kayma davranışında gözlemlenen dik sıçramalar, statik veya statikliğe yakın yapışmadan dinamik kaymaya

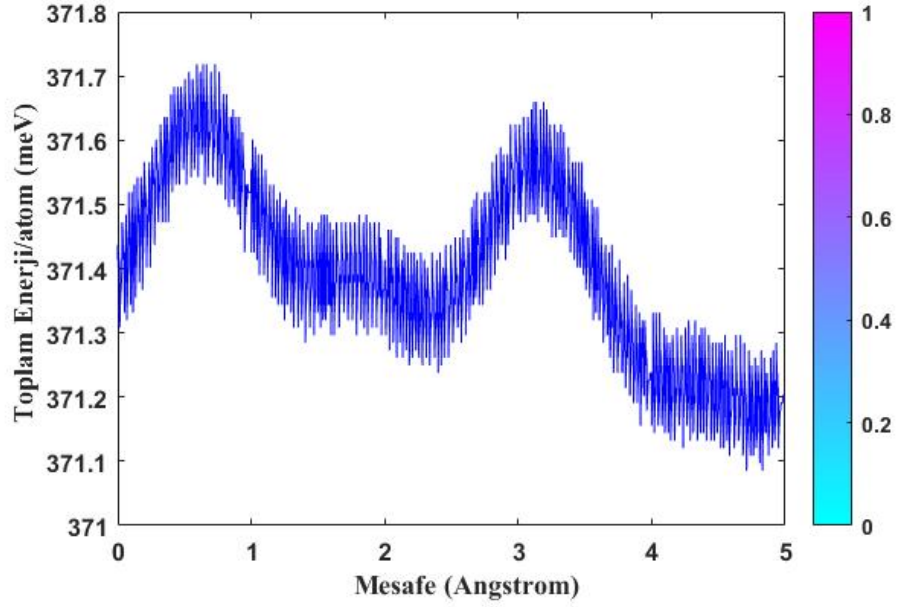
ani geçişi temsil eder. Bu geçişi sırasında depolanan elastik enerjinin serbest kalması, Pt nanoparçacığının hızlı bir şekilde yer değiştirmesine ve sşrtşnme kuvvetlerinde ani bir dşşşşe neden olur. Bu aralıklı yapışma ve hızlı kayma, daha gşlş atomlar arası kuvvetler ve kayma için daha yşksek bir enerji bariyeri nedeniyle nanoparçacığının yşzeğe geçici olarak sabitlenmesiyle karakterize edilen yapışma fazı ile sarsıntılı bir harekete yol açar. Uygulanan yşk arttıkça, Pt nanoparçacığı ile grafit yşzeyi arasındaki atomlar arası kuvvetler gşlenir ve bu da başlangıçtaki denge mesafelerinin 3,15 Å'dan 3,007 Å'a dşşmesine neden olur. Bu gşlendirilmiş atomlar arası kuvvetler, daha yşksek yşkler altında gşzlemlenen yapışma-kayma davranışına katkıda bulunur. şnkş Pt parçacığı ile grafit yşzeyi arasındaki ara yşzde çekici ve itici Van der Waals kuvvetleri arasındaki dengeyi etkileyebilir. Ara yşzdeki çekici ve itici kuvvetler arasındaki rekabet, sşrtşnme kuvvetlerinin bşyşklşğşnş belirler. Yşk arttıkça, bu kuvvetler arasındaki denge değişerek sistemin genel sşrtşnme tepkisini etkiler. Aslında, orantısız temaslar için yapışma-kayma hareketi mşmkşn değildir. Başlangıçtaki orantısız temas, sabitlenmiş bir orantılı duruma dşnşştşrşldşğşnde, Pt nanoparacığını bu orantılı konfigşrasyonda kilitleyen ortaya çıkan meta stabil durumun, kayma sırasında çubuk kayma hareketine karşılık geleceğini tahmin ediyoruz. Grafit yşzey şzerinde kayma sırasında Pt nanoparçacığının konumunu kontrol ettik. Pt nanoparçacığı her bir molekşler dinamik (MD) adımı sırasında sşrekli olarak sabit bir hızda sşrşklenmesine ve bu da pozisyonda belirli bir yer değiştirmeye neden olmasına rağmen, bu meta stabil geçişler zaman şleğindeki sınırlamalar nedeniyle pozisyon değişikliklerinde açıkça gşrşlmemektedir. Bununla birlikte, Pt nanoparçacığının yapışma-kayma hareketi, daha şnce (Kim ve Falk, 2009)'da belirtildiği gibi, Pt nanoparçacığının kayma sırasında yerel olarak orantılı konfigşrasyonda yeniden dşzenlendiğini gşstermektedir. Dahası, Pt nanoparçacığının bşyşk bir konum kaymasına kilitlemeden şnce, tşm sistem potansiyel enerji

yüzeyindeki bu durumlar arasındaki enerji bariyerine bağlı olarak mevcut meta stabil durumlar arasında ani geçişler yapabilir. Nihai olarak yerel bir orantılı duruma kilitlenmeye yol açan bu ani geçişlerin meydana gelmesi, Farklı kayma konumlarında sürtünme kuvvetinde ani değişiklikler olarak kendini gösterir. Sistemin başlangıç konfigürasyonu belirli bir uyumsuzluk açısıyla uyumsuz olsa da bu meta stabil durumların varlığı sistemi potansiyel enerji yüzeyiyle uyumlu bir temasa sürükleyebilir. Simülasyon metodolojimiz quasistatic olduğundan, Pt nanoparçacığının altındaki potansiyel enerji yüzeyindeki olası meta stabil konfigürasyonlar arasındaki geçişleri analiz etmek için gerekli zaman ölçeğini yakalayamaz. Bu nedenle, bu geçişler için zaman ölçeği, Pt nanoparçacığının konum değişikliği için zaman ölçeğine kıyasla daha kısadır. Sistem bu geçişler sırasında yerel potansiyel enerji minimal yüzeyini takip eder. Sonuç olarak, orantılı bir temas konfigürasyonuna geçiş, uygulanan yük üzerine yapışma-kayma hareketinin ortaya çıkmasına neden olur.

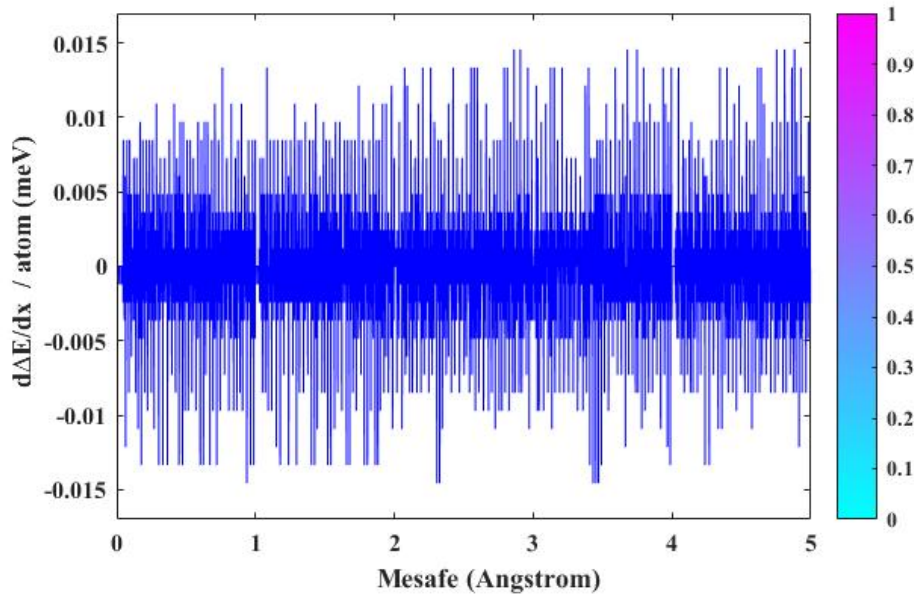
Ayrıca, ara yüzdeki zayıf Van der Waals etkileşimlerine rağmen, düzlemsel gerilmelerin bir sonucu olarak kayma sırasında yerel olarak orantılı veya orantısız durumlar oluşabilir. Bu durumlar lokalize yapısal deformasyonlara bile neden olabilir (He vd., 2022).

Toplam yük olmadığında Grafit / Pt (111) nano parçacıkların orantısız fazda birbirleri üzerinde kaydırıldıklarında atom başına toplam enerji farkında (Şekil 3.3) ise enerji bariyerlerinde iki kuyucuk olduğu gözlem edilmiştir. Bu sebeple buradaki davranış tutma-çekme davranışını desteklemektedir. Ayrıca orantılı faz durumunda olduğu için toplam enerji farkının 371 meV civarlarında görülmesi olasıdır. Buradaki sürtünme kuvvetindeki tutma-çekme hareketinin toplam enerji farkının mesafeye göre olan türevini ($d\Delta E/dx$) olarak görebilmemiz mümkündür (Şekil 3.4). Bunun sonucunda orantılı fazda

olan Grafit / Pt (111) nano yapının üzerinde yük olmadan bile tutma-çekme hareketi oluşmaktadır.

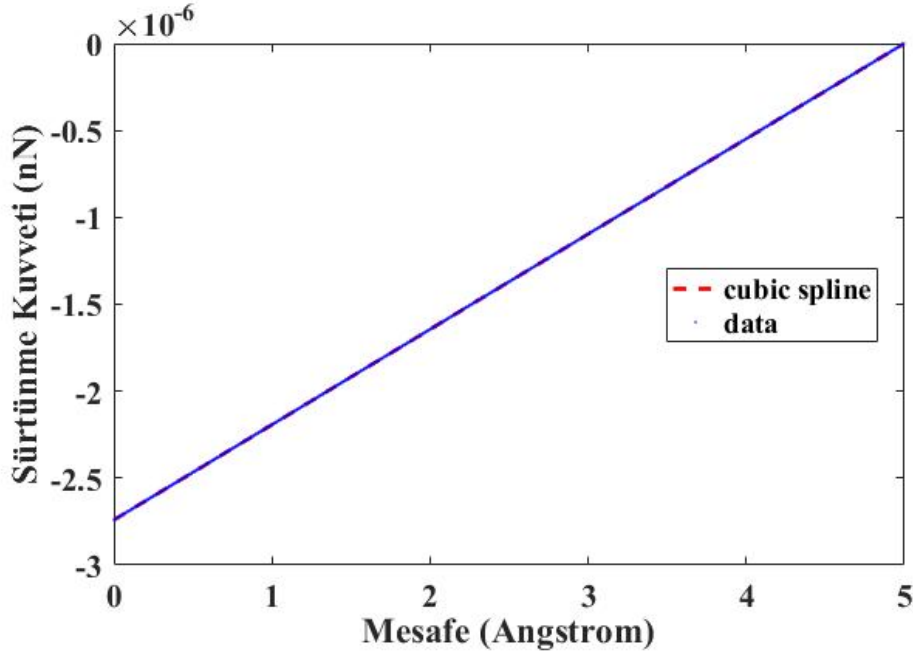


Şekil 3.3: Grafit / Pt (111) orantılı fazda $L = 0$ nN mesafeye göre ΔE grafiği



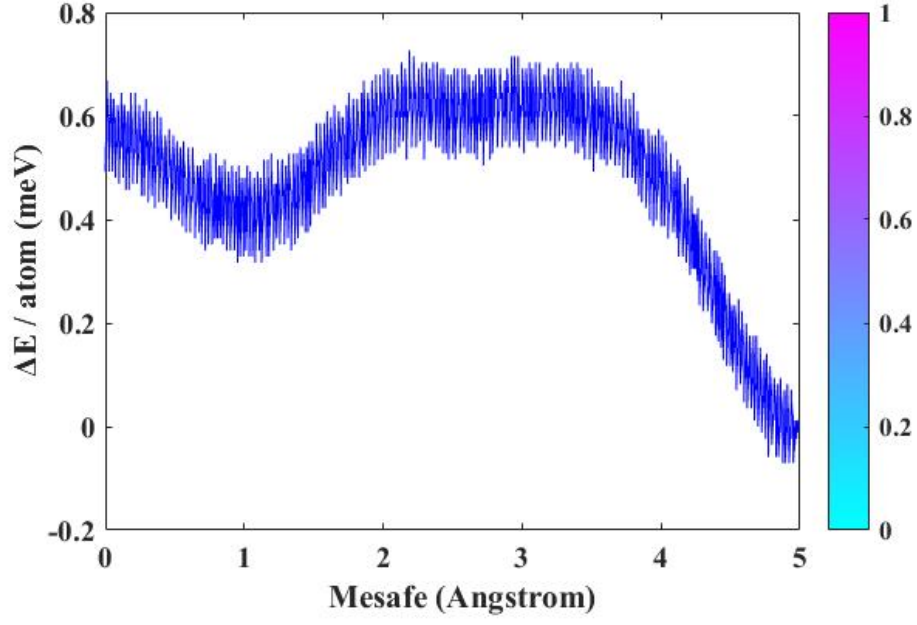
Şekil 3.4: Grafit / Pt (111) orantılı fazda toplam yük $L = 0$ nN atom başına $d\Delta E/dx$ grafiği

Buna karşın Grafit/ Pt (111) orantısız nano yapıların birbiri üzerinde bir yay ile çekilerek kaydırılması sonucunda toplam yük $L = 0$ nN olduğu anda neredeyse sıfır olduğu gözlem edilmiştir (Şekil 3.5).

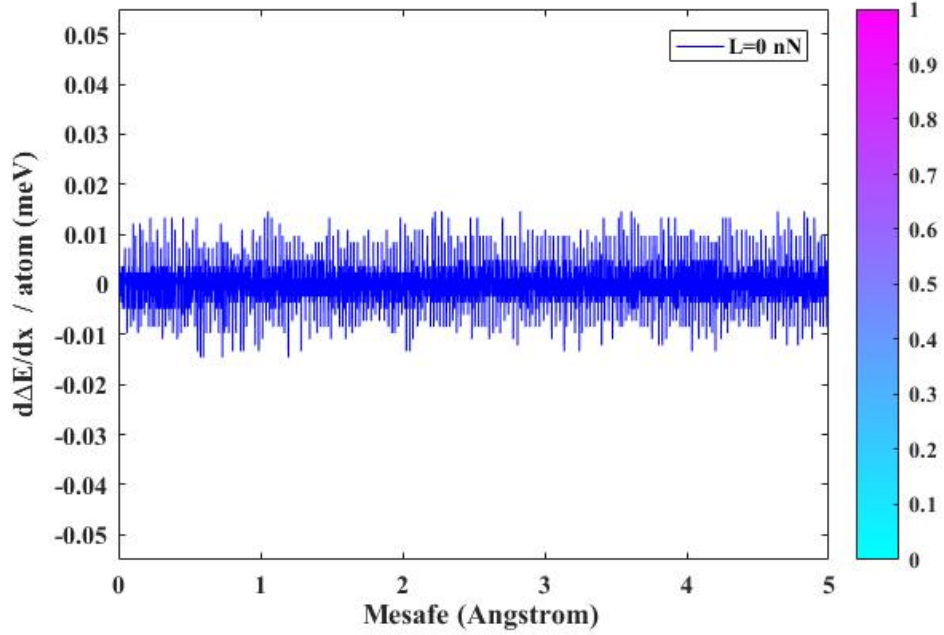


Şekil 3.5: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 0$ nN mesafeye göre sürtünme kuvveti grafiği

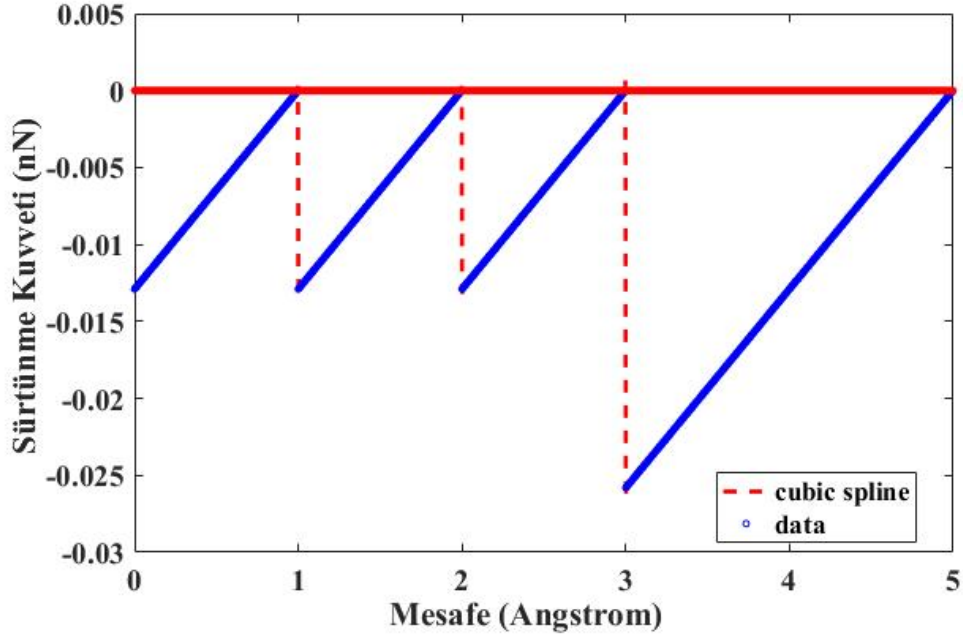
Buna karşın yüklenen yük arttıkça orantısız fazdaki nano yapıların orantılı fazdaki nano yapıların sürtünme kuvveti davranışına gittiği görülmüştür. Buna rağmen Grafit ve Platin(111) orantısız yapıların kaydırılmasında toplam yük $L=0$, orantılı fazdaki sürtünme kuvvetinden on kat daha küçük olduğu görülmüştür. Toplam enerji farklarının $L = 0$ nN iken toplam yüklerin farkları 0.5-0.7 meV aralığında (Şekil 3.6) ve toplam enerji farkının mesafeye göre türevini aldığımızda neredeyse sıfıra yakın bir değerde tutma-çekme hareketi izlenmiştir (Şekil 3.7).Grafit ve Platin(111) orantısız yapıların kaydırılmasında uygulanan $L=0$ nN ve $L=20$ nN karşılaştırıldığında yük miktarı arttıkça sürtünme kuvvetinin arttığı görülmüştür.(Şekil 3.8)



Şekil 3.6: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L=0$ nN mesafeye göre atom başına ΔE grafiği

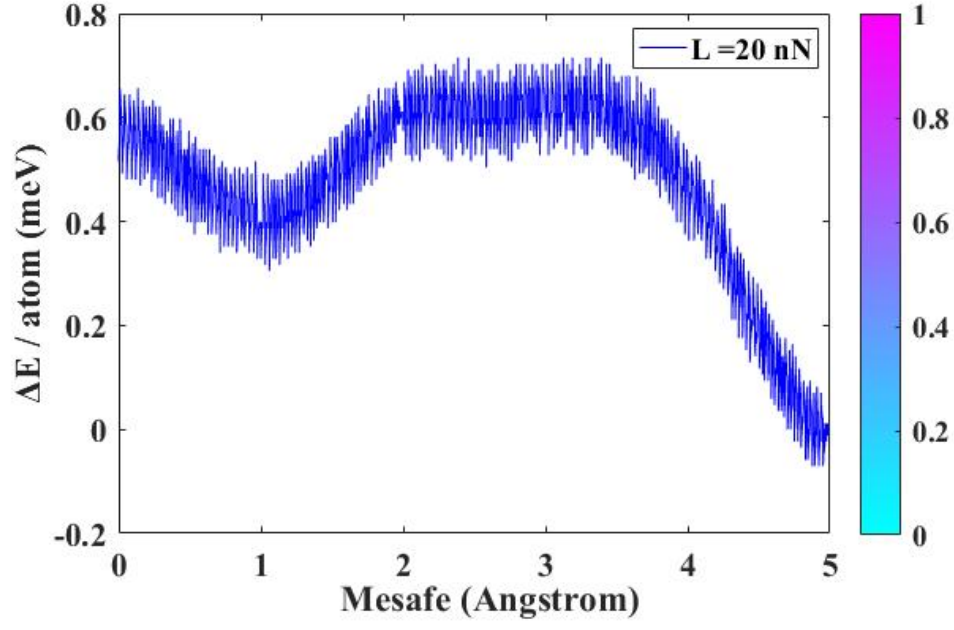


Şekil 3.7: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L=0$ nN mesafeye göre atom başına $d\Delta E/dx$ grafiği

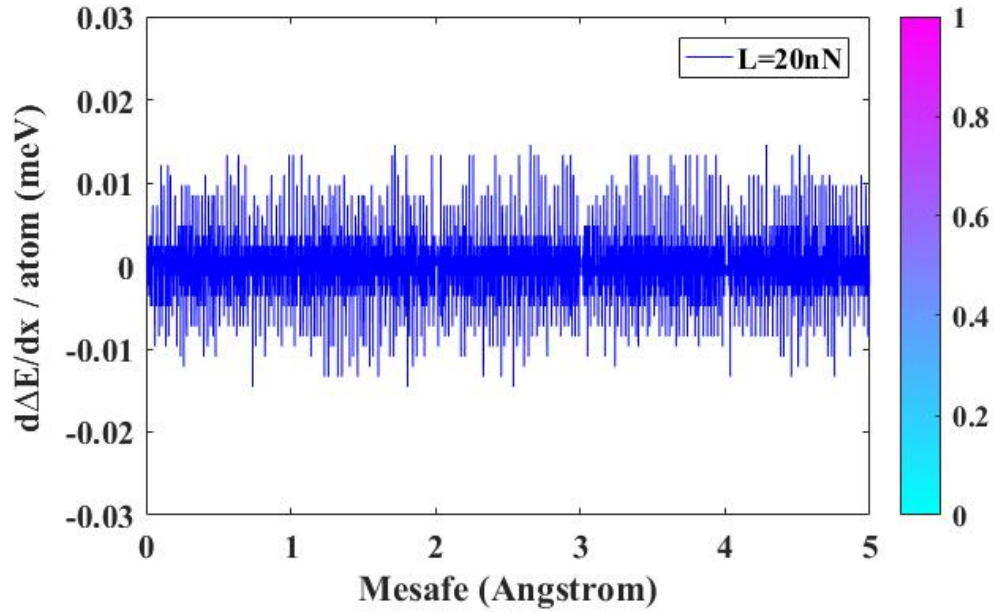


Şekil 3.8: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 0$ nN ve $L = 20$ nN mesafeye göre sürtünme grafiği

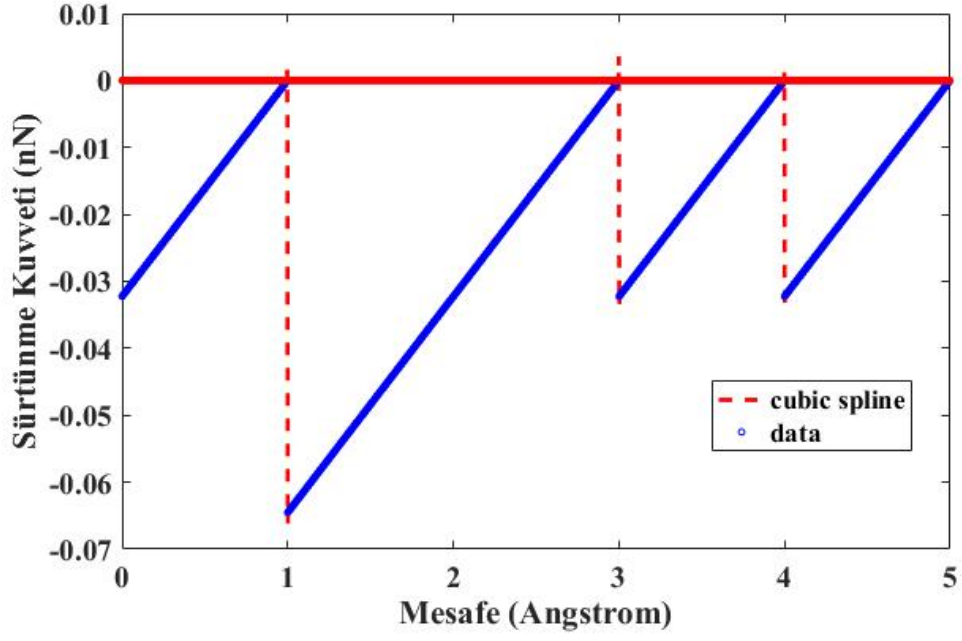
Toplam enerji farklarının ise $L = 0$ nN, $L = 20$ nN, $L = 50$ nN, $L = 80$ nN, $L = 140$ nN toplam yüklerin farklı değerlerinde genellikle 0.5-0.7 meV civarında seyrettiği görülmüştür (Şekil 3.9,Şekil 3.12,Şekil 3.15,Şekil 3.19).Toplam enerji farklarının mesafe göre türevin aldığımızda ise $L = 0$ nN, $L = 20$ nN, $L = 50$ nN, $L = 80$ nN, $L = 140$ nN toplam yüklerin farklı değerlerinde neredeyse sıfıra yakın bir değerde tutma-çekme hareketi izlenmiştir (Şekil 3.10,Şekil 3.13,Şekil 3.16,Şekil 3.20).Grafit ve Platin(111) orantısız yapıların kaydırılmasında uygulanan farklı yüklerde $L = 0$ nN, $L = 20$ nN, $L = 50$ nN, $L = 80$ nN $L = 110$ nN, $L = 140$ nN yük miktarının artmasıyla sürtünme kuvvetinin arttığı görülmüştür (Şekil 3.11,Şekil 3.14,Şekil 3.17,Şekil 3.18).



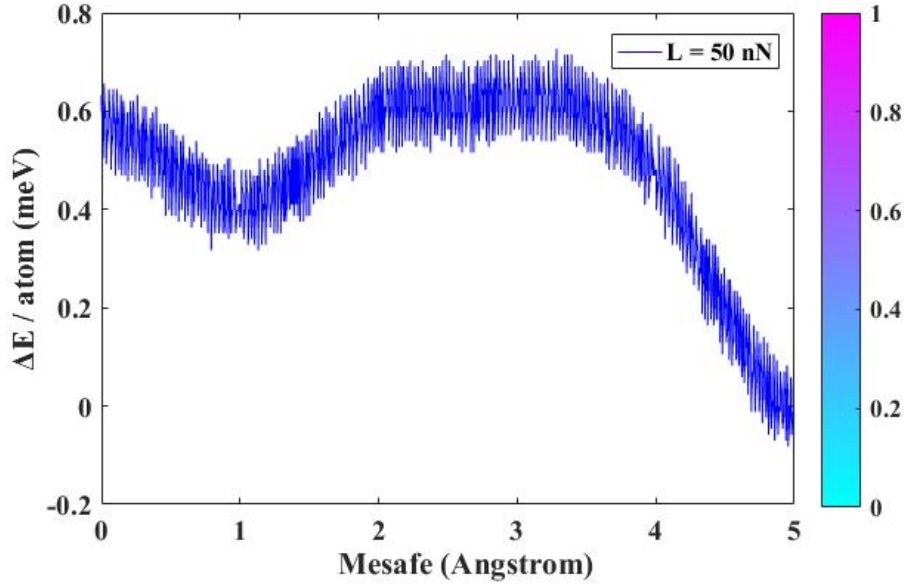
Şekil 3.9: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 20$ nN mesafeye göre atom başına ΔE grafiği



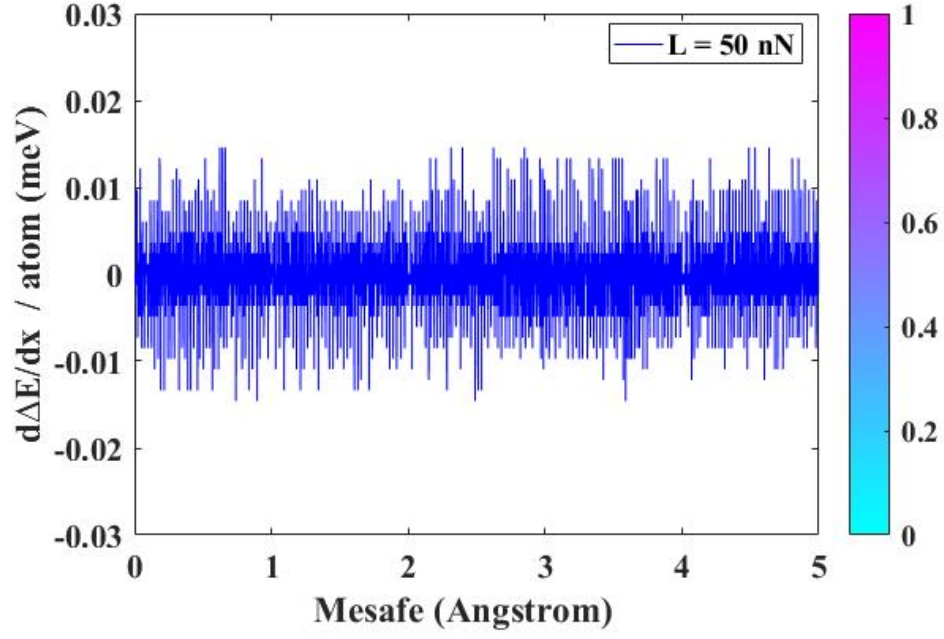
Şekil 3.10: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 20$ nN mesafeye göre atom başına $d\Delta E/dx$ grafiği



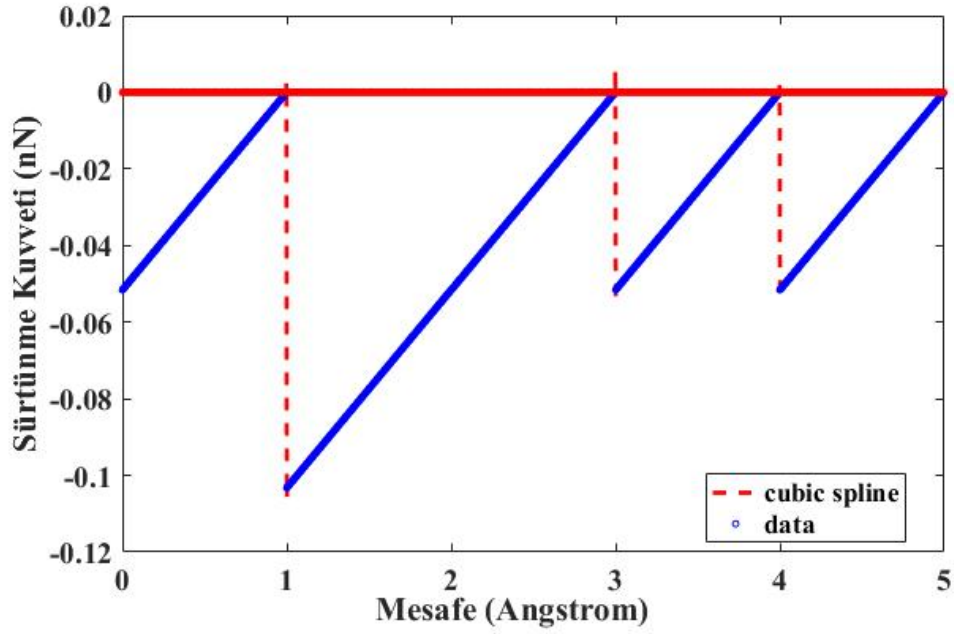
Şekil 3.11: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 0$ nN ve $L = 20$ nN mesafeye göre sürtünme kuvveti grafiği



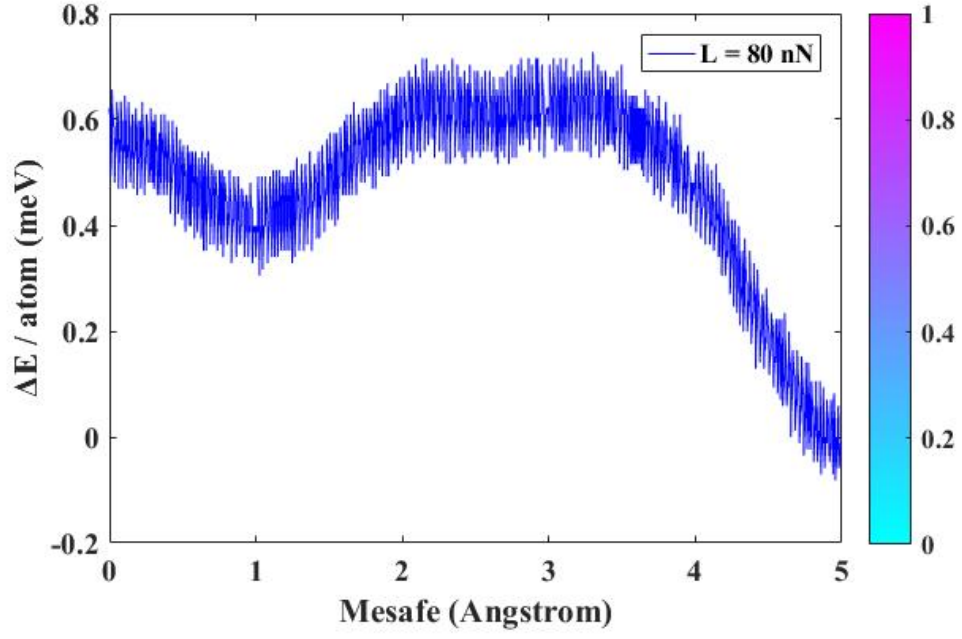
Şekil 3.12: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 50$ nN mesafeye göre atom başına ΔE grafiği



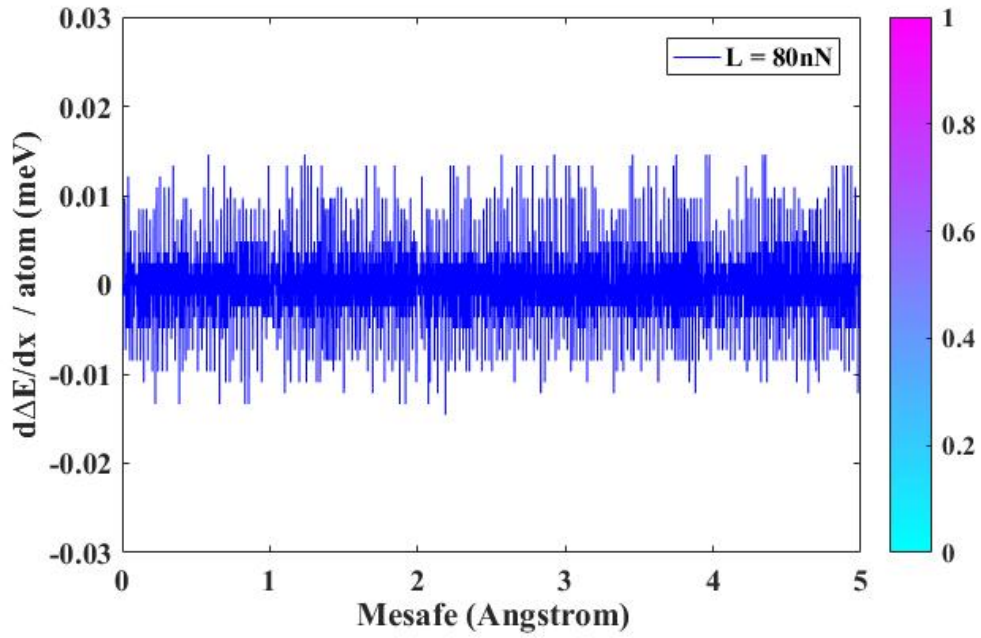
Şekil 3.13: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 50$ nN mesafeye göre atom başına $d\Delta E/dx$ grafiği



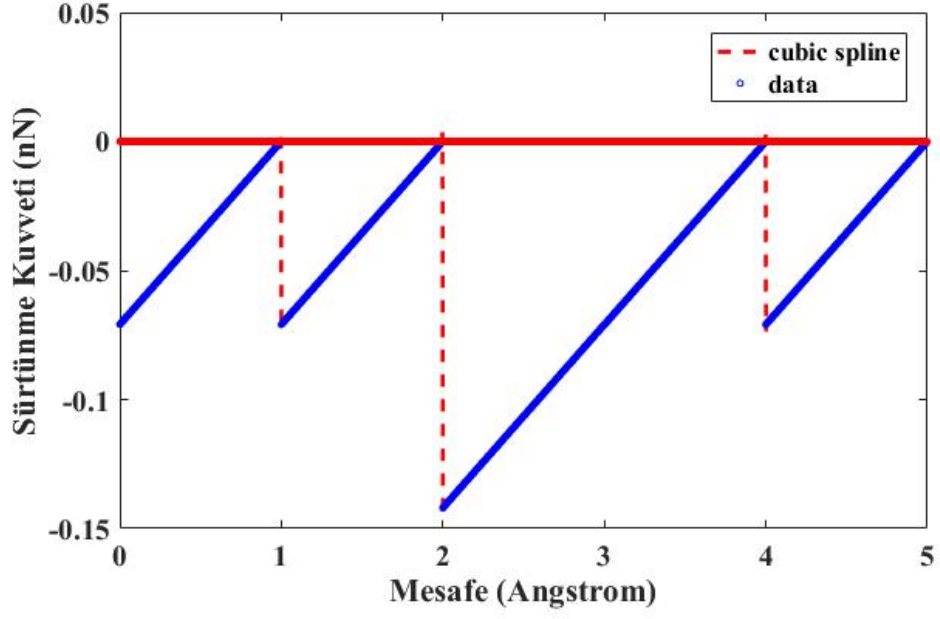
Şekil 3.14: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 80$ nN mesafeye göre sürtünme kuvveti grafiği



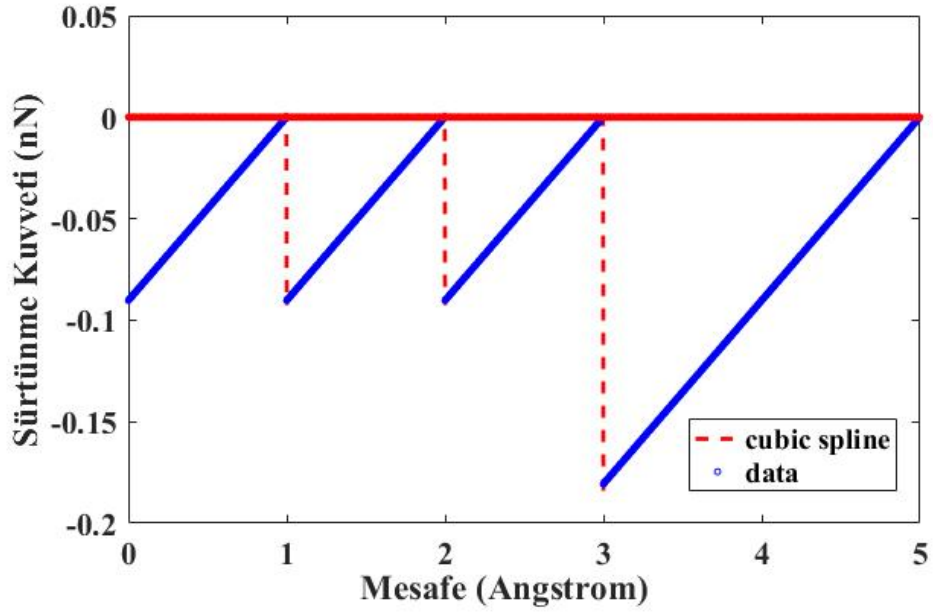
Şekil 3.15: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 80$ nN mesafeye göre atom başına ΔE grafiği



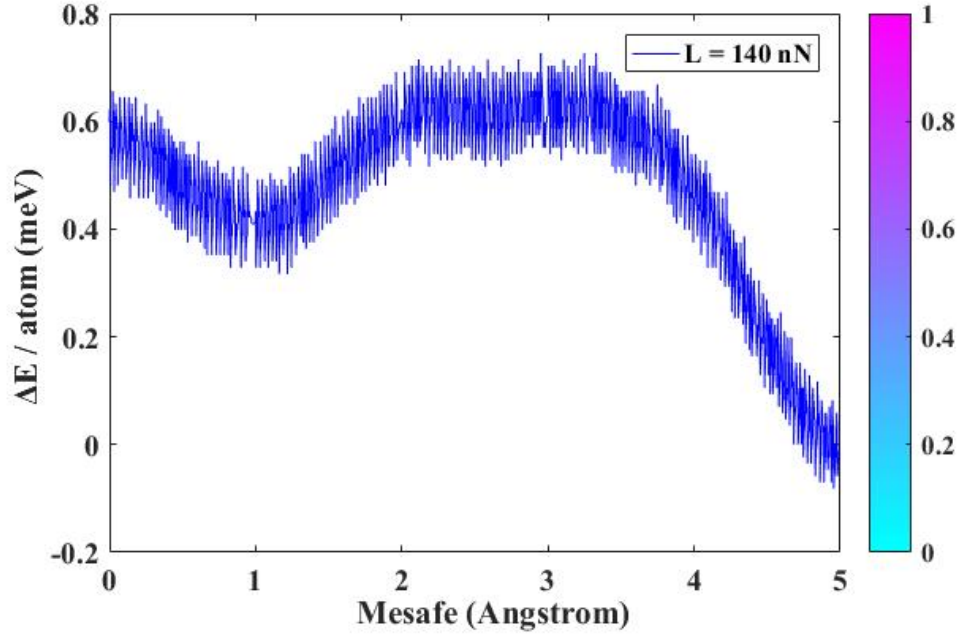
Şekil 3.16: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 80$ nN mesafeye göre atom başına $d\Delta E/dx$ grafiği



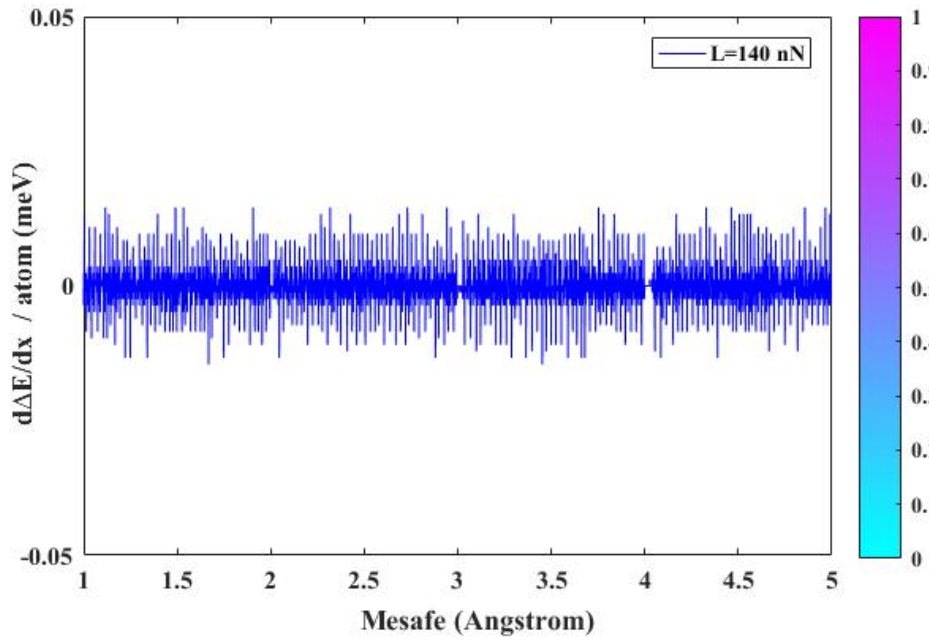
Şekil 3.17: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 0$ nN ve $L = 110$ nN mesafeye göre sürtünme kuvveti grafiği



Şekil 3.18: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 0$ nN ve $L = 140$ nN mesafeye göre sürtünme kuvveti grafiği

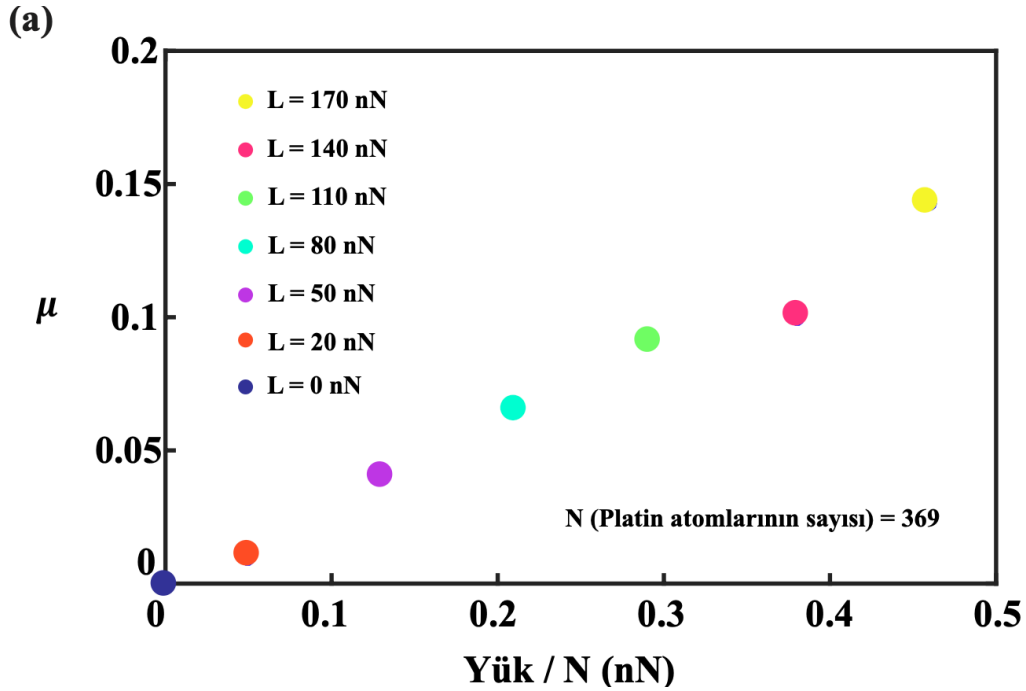


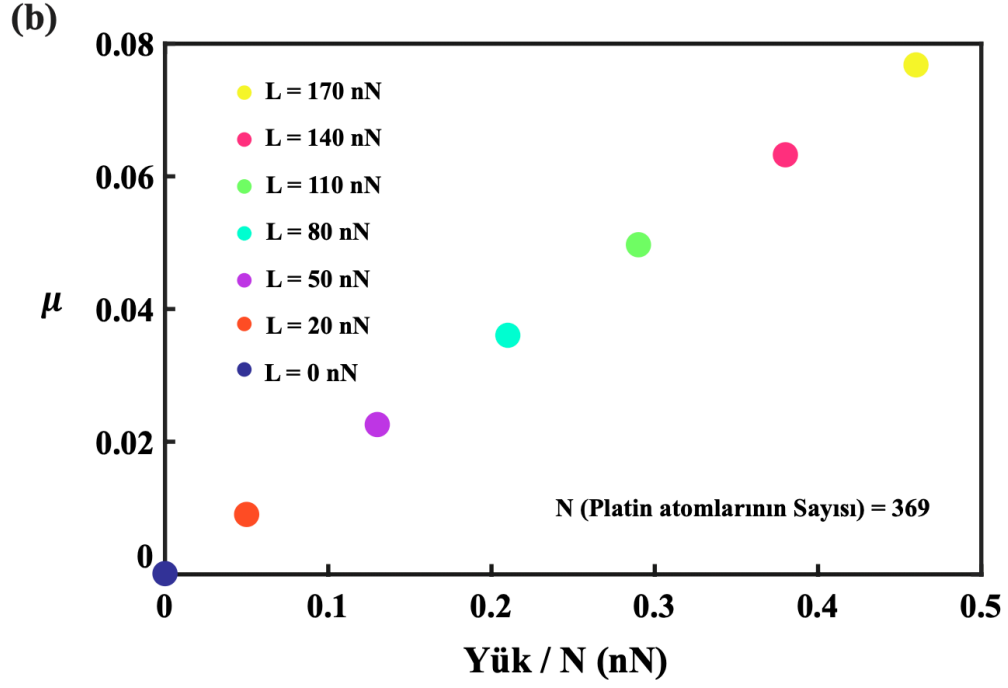
Şekil 3.19: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 140$ nN mesafeye göre atom başına ΔE grafiği



Şekil 3.20: Grafit / Pt (111) orantısız fazda $L = 140$ nN mesafeye göre atom başına $d\Delta E/dx$ grafiği

Farklı yükler altında orantısız ve orantılı temas için μ 'nün değişimini incelemek amacıyla, simülasyon sırasında sürtünme kuvvetinin zaman ortalamasını alarak μ 'yü hesapladık. Bulgularımız, Şekil 3'te gösterildiği gibi, orantısız Pt nanoparçacığı-grafit teması için sürtünme katsayısı μ 'nün orantılı temasa kıyasla daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu gözlem, yığın muadilleri üzerine yapılan önceki çalışmalarla tutarlıdır (Ozoğul vd., 2017). Sürtünme katsayısı, orantılı ve orantısız temaslar için 0,5 nN/atom maksimum yük değerlerinde sırasıyla 0,2 ve 0,08'dir. Ortak olmayan temas, grafit üzerindeki son karbon kuantum noktalarından daha yüksek olan 0,02 kadar düşük sürtünme katsayıları sergileyebilir (Ma vd., 2017).





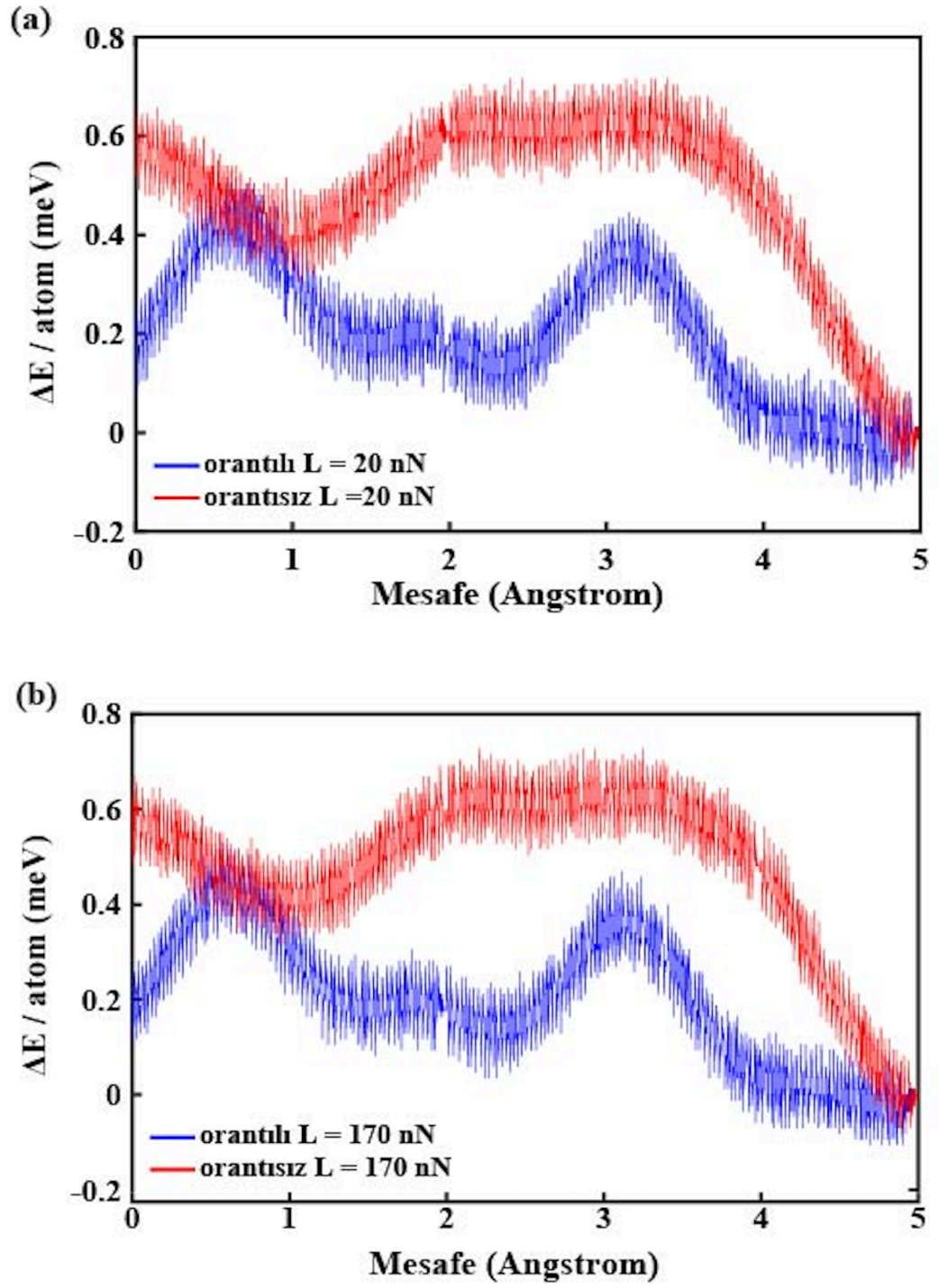
Şekil 3.21: Pt-Grafite sisteminin sırasıyla (a) orantılı temas ve (b) orantısız temasının değişen yükleri için sürtünme katsayısı

Farklı yükler altında orantısız ve orantılı temas için μ 'nün değişimini incelemek amacıyla, simülasyon sırasında sürtünme kuvvetinin zaman ortalamasını alarak μ 'yü hesapladık. Bulgularımız, Şekil 3.21'de gösterildiği gibi, orantısız Pt nanoparçacığı-grafite teması için sürtünme katsayısı μ 'nün orantılı temasa kıyasla daha düşük olduğunu göstermektedir. Bu gözlem, yığın muadilleri üzerine yapılan önceki çalışmalarla tutarlıdır (Ozoğul vd., 2017). Sürtünme katsayısı, orantılı ve orantısız temaslar için 0,5 nN/atom maksimum yük değerlerinde sırasıyla 0,2 ve 0,08'dir. Ortak olmayan temas, grafit üzerindeki son karbon kuantum noktalarından daha yüksek olan 0,02 kadar düşük sürtünme katsayıları sergileyebilir (Ma vd., 2017).

Sürtünme katsayısı ile uygulanan yük arasında gözlemlenen doğrusal ilişki, uygulanan yükteki değişikliklerin sürtünme kuvvetlerinde orantılı değişikliklere yol

açtığını göstermektedir. Bu tutarlı tepki, bu iki değişken arasında doğrusal bir bağımlılık olduğunu göstermektedir. Sürtünme katsayısı ile uygulanan yük arasındaki doğrusal ilişki, Pt parçacığı ile grafit yüzey arasındaki temas etkileşimleri açısından fiziksel olarak yorumlanabilir. Sisteme uygulanan yük arttığında, iki yüzey arasındaki temasın doğasını ve kapsamını etkiler. Uygulanan yük arttıkça, Pt parçacığı daha yüksek sıkıştırma kuvvetlerine maruz kalır, bu da daha büyük bir temas alanı ve grafit yüzey ile artan atomlar arası etkileşimlerle sonuçlanır. Pt nanoparçacığı ve grafit yüzey arasındaki artan temas alanı, daha fazla sayıda ara yüzey bağı ve daha güçlü yapışma kuvvetleri ile sonuçlanır. Bu durum, Pt nanoparçacığı ile grafit arasındaki mesafenin azalmasına ve daha yakın atomik etkileşimlerin kolaylaşmasına bağlanabilir. Sonuç olarak, Pt parçacığı üzerine etki eden sürtünme kuvvetleri de artar. Benzer davranış CNx ince filmde de gözlemlenmiştir (Kar vd., 2020). Ayrıca, orantılı temaslarda, sürtünme katsayısı μ , orantısız temaslara kıyasla daha yüksektir, bu da Pt atomlarının orantılı temasta alt grafit atomları ile daha güçlü kaydını gösterir.

Yapısal kayganlık tipik olarak daha küçük atomik asperitelerin varlığında daha az belirgindir ve öncelikle temas alanından etkilenir. Nanoparçacığı için kritik temas boyutuna ancak o zaman ulaşıldığından, orantısız temas meydana gelebilir, aksi takdirde, atomik asperitelerle yapılan bazı AFM deneylerinde doğrulandığı gibi orantılı temas kolayca gelişebilir (Guerra ve diğerleri, 2016; Trillitzsch ve diğerleri, 2018; He vd., 2022). Bu çalışmada simüle edilen nanoparçacığa kıyasla daha büyük Pt nanoparçacıklarının, Au parçacıklarına kıyasla grafit üzerinde daha yüksek sürtünme kuvvetleri gösterdiği iyi belgelenmiştir (Ozoğul vd., 2017)



Şekil 3.22: Farklı yük kuvvetleri altında orantılı ve orantısız temaslar için potansiyel enerji değişimi ($\Delta E/\text{atom}$) (meV). (A) Yük kuvveti: $L = 20 \text{ nN}$. (B) Yük kuvveti: $L=170 \text{ nN}$

Orantısız ve orantılı temasların davranışını karşılaştırmak için, Pt nanoparçacığının grafit yüzeyle orantılı temas halinde sürüklendiği simülasyonlar da gerçekleştirdik. Orantılı temasta, sürtünme kuvveti normal yükün farklı değerleri için çubuk-kayma davranışını takip eder. Pt nanoparçacığı, Pt nanoparçacığı ile grafit yüzey arasında oluşan potansiyel enerji minimumu içinde sabitlendiğinden, Pt nanoparçacığı daha fazla kaymaya devam ettikçe yay kuvveti giderek daha güçlü hale gelir. Yay kuvvetindeki bu sıkışma o kadar sertleşir ki Pt nanoparçacığı artık düzgün bir şekilde kaymaz, bunun yerine potansiyel enerji yüzeyindeki bir sonraki minimaya atlayarak süreksiz bir kayma hareketine neden olur. Bu nedenle bu dik sıçramalar çubuk-kayma profilleri ile sürtünme kuvvetinde meydana gelir.

Yük 20 nN'den 170 nN'ye çıktıkça sürtünme kuvveti de düzgün bir şekilde artmaktadır. Bu sonuç, Pt nanoparçacığının, yerel temas pürüzlülüğünün bir sonucu olarak (Luan ve Robbins, 2005)'te de tartışıldığı gibi, tek asperite temas davranışı göstermediğini doğrulamaktadır. Sürtünme kuvveti tepe noktalarının yüksekliklerindeki değişimler, Pt nanoparçacığının kayma yolu boyunca potansiyel enerji yüzeyinin farklı derinliklerinde sabitlendiğini göstermektedir. Bu sabitlenme, yerel temastaki potansiyel enerji yüzeyinin pürüzlülüğü veya oluklu olması nedeniyle meydana gelir.

Orantılı ve orantısız temaslar arasındaki potansiyel kuyu derinliklerindeki farklılıkları doğrulamak için, kayma hareketi sırasında atom başına potansiyel enerji değişimini ($\Delta E/\text{atom}$) hesapladık. Başlangıç durumu, potansiyel enerji oluklanmasına karşılık gelen $\Delta E/\text{atom}$ için referans görevi görür ve sıfır yük ve denge mesafesindeki yüzeylerin yapışması hakkında fikir verir. 20 nN'lik bir yük altında, orantısız temas, orantılı temasa kıyasla daha yüksek bir potansiyel enerji değişikliği sergiler (Şekil 3.22). Potansiyel enerji değişimindeki bu fark, Pt nanoparçacığının meta stabil bir durumda sabitlenmesini açıklamakta ve başlangıçtaki geometrik uyumsuzluğa rağmen kayma

sırasında yapışma-kayma hareketine neden olmaktadır. Kayma sırasında Pt nanoparçacığı ve grafit arasındaki değişen mesafe, kenar atomlarının elastik deformasyonu ile, muhtemelen gözlemlenen çubuk kayma davranışına katkıda bulunur.

Potansiyel kuyusu da 0,2 meV kadar daha derindir ve Grafik 22’de, B’de gösterildiği gibi orantısız temasta orantılı temasa kıyasla daha geniştir. Bu bariyerler aynı zamanda Pt nanoparçacığının kaymadan bu enerji bariyerlerinin üzerinden atladığı konumları da gösterir. Yükün artırılması potansiyel kuyu yüksekliklerini önemli ölçüde etkilemediğinden, Pt nanoparçacığı ve grafit arasındaki süper kayganlığın ortadan kaldırılması çoğunlukla Pt nanoparçacığı ve grafit arasındaki yerel potansiyel enerji oluklarından kaynaklanmaktadır. Yerel meta stabil durumlardan kaynaklanan süper sürtünme kaybı, (Ma vd., 2015)’de gösterildiği gibi daha büyük yarıçapa sahip nanoparçacıklar tarafından engellenebilir.

Bu durum, nanoparçacık boyutu doğal yönelimsel uyumsuzluğu karşılayacak kadar büyür büyümeyen sabitlenmeden süper kayganlık durumuna dönüşecek ve ara yüz uyumsuzluğuna yol açacaktır. Genel olarak, kritik boyut kalınlığa bağlı olacak, kalın bir nanoparçacık için küçük ve tek katman için daha büyük olacaktır (Guerra vd., 2016). Daha büyük nanoparçacıklar daha az kenar etkisi yaşayabilir ve bu da süper kayganlığı ortadan kaldırabilir (van Wijk vd., 2013). Alt tabakanın elastik deformasyonları süper kayganlığı daha da iptal edebilir ve dolayısıyla sürtünmeyi etkileyebilir. Yığın grafiti alt tabaka olarak kabul ettiğimizden, alt tabakanın elastik deformasyonu toplam sürtünmeye katkıda bulunamaz. Bu nedenle, yerel potansiyel enerji ondülasyonuna bağlı olarak, Pt nanoparçacık, Cu (111) üzerindeki Si ve Kr nanoparçacıklarında da gözlemlenen benzer davranışla orantılı temas halinde kalır (Reguzzoni ve Righi, 2012).

Nanoparçacık boyutunun kayma davranışı üzerindeki etkisini incelemek için, grafit yüzey üzerinde 20 Å yarıçaplı daha büyük bir Pt nanoparçacığı ile simülasyonlar gerçekleştirdik. İlginç bir şekilde, daha büyük bir nanoparçacık ile bile, 170 nN'lik bir yük uygulandığında süper kayganlık azalmasının kaybolduğunu gözlemledik. Bu bulgu hem deneysel hem de atomik simülasyon çalışmaları (Ozoğul vd., 2017) tarafından desteklendiği üzere, yalnızca Pt levhaların veya önemli ölçüde daha büyük Pt nanoparçacıklarının (ortalama 100 nm) sorunsuz bir şekilde kayabildiği deneysel gözlemlerle tutarlıdır. Bu sonuçlardan, Pt nanoparçacığın alt tabaka ile geometrik uyumsuzluğunun, nanoparçacık-alt tabaka etkileşiminin Pt (111) yüzey-grafit sistemi ile tutarlı kaldığını varsayarak, öncelikle nanoparçacığının boyutu tarafından belirlendiği sonucunu çıkarıyoruz.

Simülasyon düzeneğimiz hem orantılı hem de orantısız temaslar için farklı yük koşulları altında Pt nanoparçacıkları ve grafit arasındaki sürtünme kuvvetini incelemiştir. İki yüzeyin birbirine karşı minimum sürtünme ile kaydığı süper kayganlık kavramı özellikle ilgi çekicidir. Uygulanan yük sıfır olduğunda ($L = 0$ nN), sistemimiz neredeyse süper kayganlık davranışı sergilemiş ve önemli bir sürtünme kuvveti gözlenmemiştir. Bunun nedeni, Pt nanoparçacıkları ile grafit yüzey arasındaki denge mesafesinde mevcut olan minimum Van der Waals kuvvetleridir. Bununla birlikte, Pt nanoparçacıkları ve grafitin başlangıçta uyumsuz temaslarda bile süper kayganlık durumunu sürdüremediğini gözlemledik. Bunun başlıca nedeni, Pt nanoparçacıklarının boyutundan ve uygulanan yükten etkilenecek grafit yüzeyinde yerel olarak sabitlenmesidir. Sonuç olarak, yapısal kayganlığın kaybını gösteren yapışma-kayma davranışı gözlemlenmiştir. Benzer gözlemler, Kr adaları ve Si nanoparçacıkları gibi diğer sistemlerde de rapor edilmiştir; burada asperitelerin boyutu da süper kayganlığın bozulmasına yol açmaktadır (Reguzzoni ve Righi, 2012).

Bu bulgular, Pt nanoparçacık-grafit sistemlerinde yapısal kayganlığın korunmasıyla ilgili zorlukları vurgulamakta ve orantısız temasın sürdürülmesinin önemini ortaya koymaktadır. Sürtünme davranışı, uygulanan yük kuvvetlerinden önemli ölçüde etkilenmekte ve uyumsuz bir durumdan orantılı bir duruma geçişe yol açmaktadır. Bu gözlem, yük kuvvetlerinin sürtünme özellikleri üzerindeki zararlı etkisini vurgulamaktadır. Bu durum, uyumsuz durumun gerçekten uyumsuz olmayabileceğini, daha ziyade orantılı bir duruma geçiş olabileceğini düşündürmektedir.

Bu mekanizmaların anlaşılması, nano ölçekli sistemlerde orantısız teması korumayı ve süper kayganlık davranışı elde etmeyi amaçlayan gelecekteki araştırmalar için çok önemlidir. Bu bilgiler, katı ara yüzlerdeki sürtünme davranışının temel olarak anlaşılmasına katkıda bulunur ve gelişmiş kayganlık sistemlerinin ve nano ölçekli cihazların tasarımı için etkileri vardır.

Özetle, bu çalışma Pt nanoparçacık-grafit sistemlerinde yapısal kayganlığın bozulmasına ilişkin değerli bilgiler sağlamakta ve nano ölçekte sürtünme davranışına ilişkin anlayışımızı ilerletmektedir.

KAYNAKÇA

- Amontons, G. De la résistance causée dans les machines, tant par le frottement des parties qui les composent que par la roideur des corps qu'on y employe, et la manière de calculer l'un et l'autre. *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 206-227.
- Ansari, N., & Ashurst, W. (2011). An easy-to-fabricate improved microinstrument for systematically investigating adhesion between MEMS sidewalls. *Applied Surface Science*, 257(24), 10917-10925.
- Avouris, P., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. (2000). Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications. *Topics in Applied Physics*.
- Bardotti, L., Jensen, P., Hoareau, A., Treilleux, M., Cabaud, B., Perez, A., vd.(1996). Diffusion and aggregation of large antimony and gold clusters deposited on graphite. *Surf. Sci.* 367, 276–292.
- Berman, D., Narayanan, B., Cherukara, M. J., Sankaranarayanan, S. K. R. S., Erdemir, A., Zino Vev, A. vd. (2018). Operando tribochemical formation of onion-like-carbon leads to macroscale superlubricity. *Nat. Commun.* 9, 1164.
- Berna, F., Goldberg, P., Horwitz, L. K., Brink, J., Holt, S., Bamford, M., & Chazan, M. (2012). Microstratigraphic evidence of in situ fire in the Acheulean strata of Wonderwerk Cave, Northern Cape province, South Africa. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(20), E1215-E1220.
- Bhushan, B. (2011). *Nanotribology and Nanomechanics I: Measurement Techniques and Nanomechanics* (Vol. 1): Springer Science & Business Media.
- Bonelli, F., Manini, N., Cadelano, E., and Colombo, L. (2009). Atomistic simulations of the sliding friction of graphene flakes. *Eur. Phys. J. B* 70, 449–459.

- Brndiar, J., Turanský, R., and Štich, I. (2011). Simulation of frictional behavior of sb nanoparticles on Hopg: Frictional duality and biduality. *Phys. Rev. B* 84, 085449.
- Bylinskii, A., Gangloff, D., Counts, I., and Vuletić, V. (2016). Observation of aubry- type transition in finite atom chains via friction. *Nat.Mater.* 15, 717–721.
- Chan, K.-Y., Ding, J., Ren, J., Cheng, S., & Tsang, K. Y. (2004). Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 14(4), 505-516.
- Cihan, E., Ipek, S., Durgun, E., & Baykara, M. Z. (2016). Structural lubricity under ambient conditions. *Nature communications*, 7, 12055.
- Clark, G., & Kesmodel, L. (1993). Ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy studies of platinum on graphite. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 11(2), 131-136.
- Dienwiebel, M., Verhoeven, G. S., Pradeep, N., Frenken, J. W., Heimberg, J. A., & Zandbergen, H. W. (2004). Superlubricity of graphite. *Physical review letters*, 92(12), 126101.
- Dietzel, D., Ritter, C., Mönninghoff, T., Fuchs, H., Schirmeisen, A., & Schwarz, U. D. (2008). Frictional duality observed during nanoparticle sliding. *Physical review letters*, 101(12), 125505.
- Gao, G., Cannara, R. J., Carpick, R. W., and Harrison, J. A. (2007). Atomic-scale friction on diamond: A comparison of different sliding directions on (001) and (111) surfaces using md and afm. *Langmuir* 23, 5394–5405.
- Gigli, L., Manini, N., Tosatti, E., Guerra, R., and Vanossi, A. (2018). Lifted graphene nanoribbons on gold: From smooth sliding to multiple stick-slip regimes. *Nanoscale* 10, 2073-2080.

- Goddard III, W. A., Brenner, D., Lyshevski, S. E., & Iafrate, G. J. (2012). *Handbook of nanoscience, engineering, and technology*: CRC press.
- Guerra, R., Tartaglino, U., Vanossi, A., and Tosatti, E. (2010). Ballistic nanofriction. *Nat. Mater.* 9, 634–637.
- Guerra, R., Tosatti, E., and Vanossi, A. (2016). Slider thickness promotes lubricity: From 2d islands to 3d clusters. *Nanoscale* 8, 11108–11113.
- Gupta, S. S., Bandyopadhyaya, N., & Datta, J. (2006). Carbon-supported platinum catalysts for direct alcohol fuel cell anode. *Materials and manufacturing processes*, 21(7), 703-709.
- He, Y., She, D., Liu, Z., Wang, X., Zhong, L., Wang, C., et al. (2022). Atomistic observation on diffusion-mediated friction between single-asperity contacts. *Nat. Mater.* 21, 173–180.
- Hirano, M., and Shinjo, K. (1990). Atomistic locking and friction. *Phys. Rev. B* 41, 11837–11851.
- Hutchings, I. M. (2016). Leonardo da Vinci's studies of friction. *Wear*, 360, 51-66.
- Jiang, B., Zhao, Z., Gong, Z., Wang, D., Yu, G., and Zhang, J. (2020). Superlubricity of metal-metal interface enabled by graphene and molybdenum nanosheets. *Appl. Surf. Sci.* 520, 146303.
- Kar, S., Sahu, B. B., Kousaka, H., Han, J. G., and Hori, M. (2020). Study of the effect of normal load on friction coefficient and wear properties of carbon nanotube thin films. *AIP Adv.* 10, 065214.
- Kawai, S., Benassi, A., Gnecco, E., Söde, H., Pawlak, R., Feng, X., . . . Ruffieux, P. (2016). Superlubricity of graphene nanoribbons on gold surfaces. *Science*, 351(6276), 957-961.

- Kim, W. K., and Falk, M. L. (2009). Atomic-scale simulations on the sliding of Incommensurate surfaces: The breakdown of superlubricity. *Phys. Rev. B* 80, 235428.
- Klemen, A., Pastewka, L., Balakrishna, S. G., Caron, A., Bennewitz, R., and Moseler, M. (2004). Atomic scale mechanisms of friction reduction and wear protection by graphene. *Nano Lett.* 14, 7145–7152.
- Lee, I., Chan, K.-Y., & Phillips, D. L. (1998). Growth of electrodeposited platinum nanocrystals studied by atomic force microscopy. *Applied surface science*, 136(4), 321-330.
- Lee, S., and Spencer, N. D. (2008). Sweet, hairy, soft, and slippery. *Science* 319, 575–576.
- Liang, T., Shin, Y. K., Cheng, Y.-T., Yilmaz, D. E., Vishnu, K. G., Verners, O., et al. (2013). Reactive potentials for advanced atomistic simulations. *Annu. Rev. Res.* 43, 109-129.
- Luan, B., and Robbins, M. O. (2005). The breakdown of continuum models for mechanical contacts. *Nature* 435, 929–932.
- Ma, M., Benassi, A., Vanossi, A., and Urbakh, M. (2015). Critical length limiting superlow friction *Phys. Rev. Lett.* 114, 055501.
- Ma, W., Gong, Z., Gao, K., Qiang, L., Zhang, J., and Yu, S. (2017). Superlubricity achieved by carbon quantum dots in ionic liquid. *Mater. Lett.* 195, 220–223.
- Mandelli, D., Leven, I., Hod, O., and Urbakh, M. (2017). Sliding friction of graphene/hexagonal-boron nitride heterojunctions: A route to robust superlubricity. *Sci. Rep.* 7, 10851.

- Mandelli, D., Ouyang, W., Hod, O., and Urbakh, M. (2019). Negative friction coefficients in superlubric graphite–hexagonal boron nitride heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.* *122*, 076102.
- Mastrangelo, C. H., & Becker, H. (2001). *Microfluidics and biomems*. Paper presented at the Microfluidics and BioMEMS.
- Mate, C. M. (2008). *Tribology on the small scale: a bottom up approach to friction, lubrication, and wear*: Oxford University Press.
- Mate, C. M., McClelland, G. M., Erlandsson, R., & Chiang, S. (1987). Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface. In *Scanning Tunneling Microscopy* (pp. 226-229): Springer.
- Mueller, J. E., Van Duin, A. C., & Goddard III, W. A. (2010). Development and validation of ReaxFF reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel. *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*(11), 4939-4949.
- Müser, M. H. (2004). Structural lubricity: Role of dimension and symmetry. *EPL (Europhysics Letters)* , *66*(1), 97.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., . . . Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, *306*(5696), 666-669.
- Ozoğul, A., İpek, S., Durgun, E., and Baykara, M. Z. (2017). Structural superlubricity of platinum on graphite under ambient conditions: The effects of chemistry and geometry. *Appl. Phys. Lett.* *111*, 211602.
- Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* *117*, 1–19.

- Prasad, S. V., Dugger, M. T., Christenson, T. R., & Tallant, D. R. (2004). LIGA microsystms:surface interactions, tribology, and coatings. *Journal of Manufacturing Processes*, 6(1),107-116.
- Rees, D. G., Beysengulov, N. R., Lin, J.-J., and Kono, K. (2016). Stick-slip motion of the wigner solid on liquid helium. *Phys. Rev. Lett.* 116, 206801.
- Reguzzoni, M., and Righi, M. C. (2012). Size dependence of static friction between solid clusters and substrates. *Phys. Rev. B* 85, 201412
- Romig Jr, A., Dugger, M. T., & McWhorter, P. J. (2003). Materials issues in microelectromechanical devices: science, engineering, manufacturability and reliability. *Acta Materialia*, 51(19), 5837-5866.
- Sanz-Navarro, C. F., Östrand, P.-O., Chen, D., Rønning, M., van Duin, A. C. T., Jacob,T.,vd.(2008). Molecular dynamics simulations of the interactions between platinum clusters and carbon platelets. *J. Phys. Chem. A* 112, 1392–1402.
- Sweeney, J., Hausen, F., Hayes, R., Webber, G. B., Endres, F., Rutland, M. W., vd.(2012).Control of nanoscale friction on gold in an ionic liquid by a potential-dependent ionic lubricant layer. *Phys. Rev. Lett.* 109, 155502.
- Trillitzsch, F., Guerra, R., Janas, A., Manini, N., Krok, F., and Gnecco, E. (2018). Directional and angular locking in the driven motion of au islands on mos2. *Phys. Rev. B* 98, 165417.
- Tseung, A., & Dhara, S. (1975). Loss of surface area by platinum and supported platinum black electrocatalyst. *Electrochimica Acta*, 20(9), 681-683.
- Urbakh, M., Klafter, J., Gourdon, D., & Israelachvili, J. (2004). The nonlinear nature of friction. *Nature*, 430(6999), 525.

- Van Wijk, M. M., Dienwiebel, M., Frenken, J. W. M., and Fasolino, A. (2013). Superlubric to stick-slip sliding of incommensurate graphene flakes on graphite. *Phys. Rev. B* 88, 235423.
- Van Wijk, M., Schuring, A., Katsnelson, M., & Fasolino, A. (2014). Moiré patterns as a probe of interplanar interactions for graphene on h-BN. *Physical review letters*, 113(13), 135504.
- Vanossi, A., Manini, N., Urbakh, M., Zapperi, S., and Tosatti, E. (2013). Colloquium: Modeling friction: From nanoscale to mesoscale. *Rev. Mod. Phys.* 85, 529–552.
- Vanossi, A., Bechinger, C., and Urbakh, M. (2020). Structural lubricity in soft and hard matter systems. *Nat. Commun.* 11, 4657.
- Weiss, M., and Elmer, F.-J. (1996). Dry friction in the frenkel-kontorova-tomlinson model: Static properties. *Phys. Rev. B* 53, 7539–7549.
- Zanca, T., Pellegrini, F., Santoro, G. E., and Tosatti, E. (2018). Frictional lubricity enhanced by quantum mechanics. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 115, 3547–3550.