

147 Atomlu Co-Pd Nanoalaşımının Erime Dinamiği

Melting Dynamics of 147 Atom Co-Pd Nanoalloys

Ali Kemal Garip

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

Öz

Bu çalışmada, gaz fazındaki 147 atomlu Co-Pd nanoalaşımının teorik bir çalışması, atomlar arası etkileşimler Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu ile modellenerek yapılmıştır. Co_mPd_n ($m+n=147$) nanoalaşımının bazı kompozisyonları için en düşük enerjili yapılar Basin Hopping optimizasyon metodu ile elde edilmiştir. Tüm kompozisyonlar için ($m=0, 1, 13, 55, 92, 134, 147$) ikosaedron geometrisi belirlenmiştir. $Co_{13}Pd_{134}$ nanoalaşımı tüm bu kompozisyonlar arasında en yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Bu çalışmada aynı zamanda Co-Pd nanoalaşımının iç ve kabuk katmanlarını da içeren erime dinamiği incelendi. Genel olarak erimenin en dıştaki kabuktan başladığı sonucu elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Erime, İç-kabuk, Nanoalaşım, Optimizasyon, Topak

Abstract

A theoretical study has been made of 147 atom Co-Pd nanoalloy clusters in gas phase, with the interatomic interactions modelled by Gupta many-body potential. Basin Hopping algorithm has been used to find the lowest energy structures for some compositions of Co_mPd_n ($m+n=147$) clusters. Icosahedron geometry has been identified for all compositions ($m=0, 1, 13, 55, 92, 134, 147$). $Co_{13}Pd_{134}$ nanoalloy has the highest melting point among for all these compositions. It's also investigated the melting dynamics including core and shell layers of Co-Pd clusters in this study. It's concluded that melting begins from outermost shell generally.

Keywords: Melting, Core-shell, Nanoalloy, Optimization, Cluster

1. Giriş

Nano ölçekte bir araya gelen metal atom topakları yüksek yüzey/hacim oranına sahip olmaları sebebiyle katalizör olarak bilim ve teknolojiye büyük ilgi çekmektedirler (Baletto ve Ferrando 2005, Ferrando vd. 2008, Johnston 2002, Li ve Cheng 2013, Shibuta ve Suzuki 2008). Sinerjik etkilere bağlı olarak iki farklı türde metal atomundan oluşan topakların katalitik aktiviteleri ise, tek tür atomdan oluşan topaklara göre daha fazladır (Liu vd. 2005a, Liu vd. 2005b).

Katalitik özellikleri açısından nanoalaşım, kimya endüstrisi, petrokimya endüstrisi, ayrıca yakıt hücresi ve lityum-iyon pilleri gibi yeni enerji depolama kaynakları için çok önemlidirler (Wen vd. 2014). Nanoalaşımın yapısal özelliklerinin de katalitik özellikler üzerinde çok büyük etkisi vardır (Cheng, vd. 2006b, Parsina ve Baletto 2010, Zhang

vd. 2012). Katalitik reaksiyonların çoğunlukla metal atom topağı yüzeyinde gerçekleştiği bilinmektedir. Bu yüzden kimyasal işlemlerin bazı aşamalarında katalizör olarak kullanılan malzemenin yüzey karakteristikleri çok kritik ve önemli bir rol oynamaktadır (Wen vd. 2014). Petrolün ayrıştırılması, otomobillerin egzozlarından çıkan zararlı gazların arıtılması gibi katalitik reaksiyonlar genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği için kullanılan nano parçacığın yüzey yapısı sıcaklığın etkisi ile değişebilir ve bu durum katalitik özellikler üzerine olumsuz etkiler yapabilir (Asgari vd. 2014, Wen vd. 2014). Bu sebeple atom topağının termodinamik kararlılığının incelenmesi büyük önem taşımaktadır.

Oksijen indirgeme reaksiyonlarında (Oxygen Reduction Reaction, ORR) Platine (Pt) alternatif bir katalizör olarak Paladyum (Pd) kullanılması, önemli bir araştırma alanı olarak karşımıza çıkmaktadır (Xiao vd. 2009). Pt benzeri bir metal olan Pd, doğada da oldukça bol bulunmaktadır. Ancak ORR yönündeki katalitik aktivitesinin çok daha düşük olduğu bilinmektedir (Xiao vd. 2009). Son zamanlardaki araştırmalar göstermiştir ki Pd'un Co gibi bazı geçiş metalleriy-

*Sorumlu yazarın e-posta adresi: akemal.garip@beun.edu.tr

le alaşımlanması katalitik aktivitesinin gelişmesi açısından oldukça etkili bir yoldur (Lin vd. 2008, Liu ve Manthiram 2008, Suo vd. 2007, Zhang vd. 2013).

Geçiş metallere dönüşen nanoalaşımın çeşitli yapısal türler, örneğin yüzey merkezli kübik (ymk), poliikosahedron, dekahedron vs. sahiptir. Bu sayede farklı türdeki uygulama alanları için atom topağının yapı ve özellikleri amaca uygun hale getirilebilir (Baletto vd. 2002, Ferrando vd. 2008, Ismail vd. 2013).

Bazı sihirli sayılarda (Baletto ve Ferrando 2005, Gonzalez vd. 2011, Harb vd. 2010, Noya vd. 2007) (13, 55, 147, 309) atom içeren nanoalaşımın yapısal ve dinamik özelliklerinin incelenmesi, bu nanoalaşımın özel yapısal, elektronik ve termodinamik kararlılıklar sergilemeleri itibarıyla oldukça önemlidir (Rossi vd. 2004).

Cheng ve arkadaşları Cu_1Au_{54} and $Cu_{12}Au_{43}$ nanoalaşımının dinamik özelliklerini de içeren çalışmalarında, artan Cu atomu konsantrasyonu ile Cu-Au nanoalaşımının erime sıcaklığının da arttığını bulmuşlardır (Cheng vd. 2006a). Mottet ve arkadaşları tek bir Ni ya da Cu atomu safsızlığının ikosahedron yapıdaki Ag metal atom topaklarının erime sıcaklığını, yüz atomdan fazla boyutlar için bile önemli ölçüde artırdığını bulmuşlardır (Mottet vd. 2005). Chen ve arkadaşları 55 atomlu Ag-Au nanoalaşımının erime dinamiğini inceledikleri çalışmalarında, artan Au atomu konsantrasyonu ile erime sıcaklığının azaldığı sonucunu elde etmişlerdir (Chen vd. 2007). Cheng ve arkadaşları 55 atomlu Ag-Pd nanoalaşımının erime dinamiğini yine kompozisyon etkisini göz önüne alarak teorik olarak incelemişler ve bu nanoalaşımın erime sıcaklıklarının Ag atomu konsantrasyonuna göre monotonik değişmediği sonucunu elde etmişlerdir (Cheng vd. 2008). Co-Pd nanoalaşımının yapısal (Arslan 2007, Arslan 2008, Arslan vd. 2015, Garip ve Arslan 2014) ve dinamik özellikleri (Arslan ve İrmak 2009) daha önce de çalışılmıştır. Arslan ve arkadaşları hem 34 ve 38 atomlu nanoalaşımının tüm kompozisyonlarının yapısal özelliklerini hem de $(Co-Pd)_{N/2}$ nanoalaşımının 1:1 kompozisyonlarının ($N=150$) yapısal özelliklerini teorik olarak çalıştılar. Co atomlarının topağın iç kısmında, Pd atomlarının ise kabuk kısmında bulunmayı tercih ettiklerini

buldular (Arslan vd. 2015). Bu çalışmada 147 atomlu Co-Pd nanoalaşımına ait (Co_mPd_n) ($m+n=147$) farklı kompozisyonların ($m=0, 1, 13, 55, 92, 134, 147$) erime dinamiği çalışılmıştır. Bu kompozisyonlar için erime sıcaklıklarının tespit edilmesinin yanında, erimenin topağın hangi bölgesinden itibaren başladığı ile ilgili bilgiler elde edilmesi amaçlanmıştır.

2. Gereç ve Yöntem

2.1. Model

Co_mPd_n ($m+n=147$) nanoalaşımının farklı kompozisyonlarının detaylı teorik bir çalışması, atomlar arası etkileşimler Gupta çok cisim potansiyeli (Gupta 1981), (Cleri ve Rosato 1993) ile modellenerek yapılmıştır. Gupta Potansiyel Enerji Fonksiyonu Tight-Binding (Sıkı-Bağlı) teorisinin ikinci moment yaklaşımına dayalıdır. Tüm N atomları üzerinden toplam alınarak elde edilen itici çift (V_i) ve çekici çok cisim (V_m) terimleri cinsinden yazılır.

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

İtici çift bileşen denklem (1.b) şeklinde yazılmaktadır.

$$V_i^r = \sum_{j \neq i}^N A(a, b) \exp\left(-p(a, b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a, b)}{r_0(a, b)}\right)\right) \quad (1b)$$

Çekici çok cisim bileşen ise denklem (1.c) ile verilmektedir.

$$V_i^m = \left[\sum_{j \neq i}^N \zeta^2(a, b) \exp\left(-2q(a, b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a, b)}{r_0(a, b)}\right)\right) \right]^{1/2} \quad (1c)$$

Burada a ve b element cinsini ifade etmektedir. r_{ij} topaktaki i. ve j. atomlar arası uzaklığı temsil etmektedir. A çift (itici) enerji ölçeklendirme parametresi, ζ çok cisim (çekici) enerji ölçeklendirme parametresidir. p ve q çift ve çok cisim menzildir. r_0 ise denge en yakın komşu uzaklığıdır. A, r_0 , ζ , p ve q parametreleri kohesif enerji, örgü parametreleri ve bağımsız elastik sabitlerin deneysel değerlerine mutlak sıfırdaki referans bulk kristal yapı için fit edilmiştir (Cleri ve Rosato 1993), (Pacheco-Contreras vd. 2010). Gupta deneysel potansiyel enerji fonksiyonunun parametre setleri Çizelge 1'de verilmiştir. Co-Pd alaşım parametreleri Co ve Pd parametrelerinin aritmetik ortalaması alınarak elde edilmiştir.

Çizelge 1. Co, Pd ve Co-Pd nanoalaşımını için Gupta potansiyel enerji fonksiyonu parametreleri.

	A(eV)	ζ (eV)	p	q	r_0 (Å°)
Pd-Pd	0.1746	1.718	10.867	3.742	2.7485
Co-Co	0.1757	1.843	9.21	2.975	2.50
Co-Pd	0.17515	1.7805	10.0385	3.3585	2.62425

2.2. Optimizasyon

Basın Hopping Global Optimizasyon metodu Monte Carlo simülasyonlarına dayalı stokastik bir araştırma yöntemidir (Wales ve Scheraga 1999). Yapılan çalışmadaki optimizasyonlarda basın-hopping algoritması kullanılmıştır.

2.3. Erime

Nanoalaşımın erime davranışı Gupta çok cisim potansiyel enerji fonksiyonu modeli ile Global Minimum (GM) enerji yapılarından başlanarak Kanonik Moleküler Dinamik simülasyonları ile incelenmiştir. Newton hareket denklemleri 7 fs zaman adımıyla, Verlet algoritması kullanılarak çözülmüştür. Sıcaklık Andersen termostatıyla kontrol edilmiş ve hızlar adımlar halinde, 40000 adımda 1 K'lık sıcaklık artışı olacak şekilde artırılmıştır. Isı artışı erime sıcaklığı aralığında 1K/ns gibi yeterince istatistiksel örnek elde etmeye yetecek kadar uzun alınmıştır.

3. Bulgular

147 atomlu Co-Pd nanoalaşımının (Co_mPd_n ($m+n=147$)) farklı kompozisyonları için ($m=0, 1, 13, 55, 92, 134, 147$) Global Optimizasyonlar Basın Hopping Algoritması ile yapılmış ve elde edilen yapılar şekil 1'de verilmiştir.

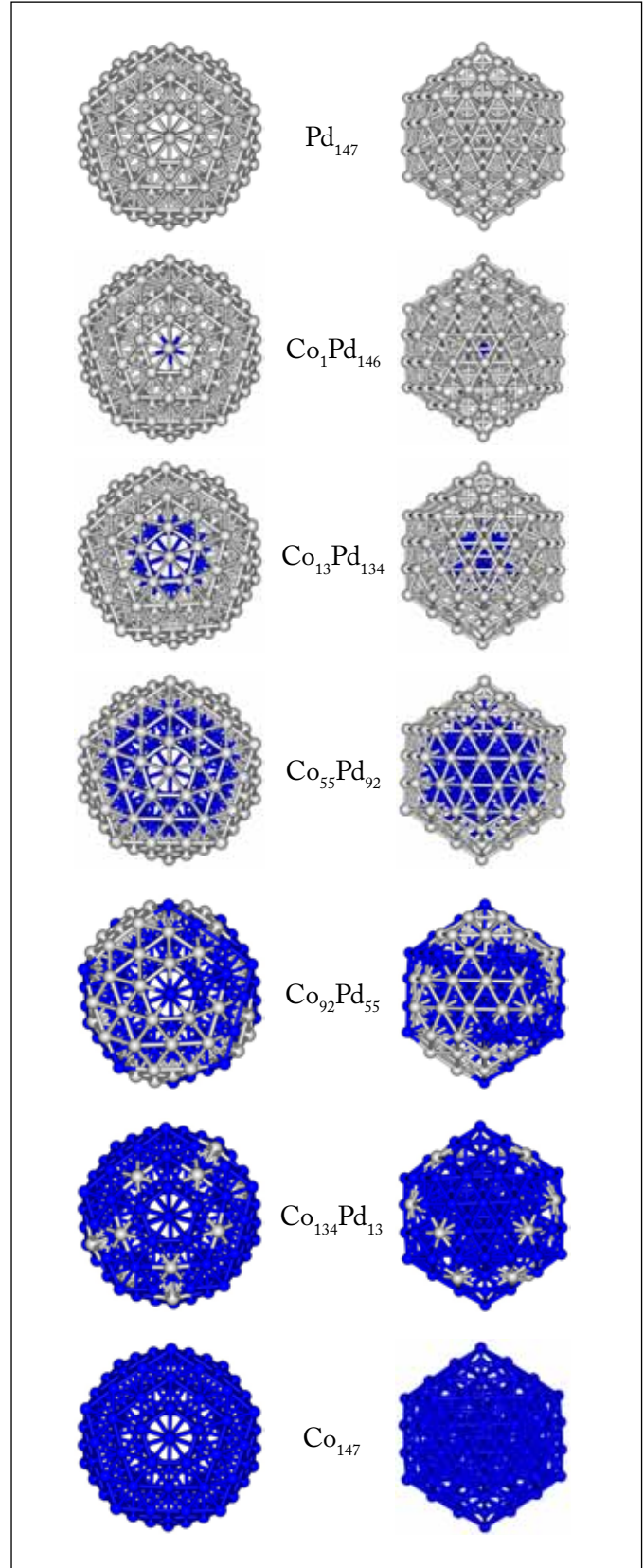
Şekil 1'de verilen tüm kompozisyonlar için Ortak Komşu Analizi (Common Neighbor Analysis (CNA)) işaretleri, nanoalaşımın merkezinde birer ikosahedron atomu olduğunu göstermektedir. Ayrıca Global optimizasyonları yapılan tüm nanoalaşım 30'ar adet hegzagonal sıkı paketli yapı (hexagonal-close-packed (HCP)) atomu içermektedir.

K tane kabuktan oluşan ikosahedron geometrisine sahip bir topağın toplam atom sayısı şu şekilde hesap edilmektedir.

$$N = \frac{10}{3}K^3 - 5K^2 + \frac{11}{3}K - 1 \quad (2)$$

Denklem 2 incelendiğinde ikosahedron yapısına sahip 147 atomlu bir topağın kütle merkezinden itibaren 4 katmanlı olduğu görülmektedir. Bu bağıntıdan faydalanılarak küreselimsi nanoalaşımın hangi kabuğunda kaç atom olduğu hesap edilmektedir. Uygun bir kabuk kalınlığı belirlendiğinde kütle merkezindeki ikosahedron atomunu çevreleyen birinci kabuk içersinde 1 atom, takip eden ikinci kabuk içersinde 12 atom, üçüncü kabuk içersinde 42 atom ve dördüncü kabuk içersinde ise 92 atom olacak şekilde 147 atomlu küreselimsi nanoalaşım dört katmana ayrılmaktadır.

Lindemann kriteri, yani bağ uzunluğu dalgalanmalarının kare ortalamalarının karekökü, metal atom topağının erime geçişini karakterize etmek için kullanılmaktadır. Lindemann



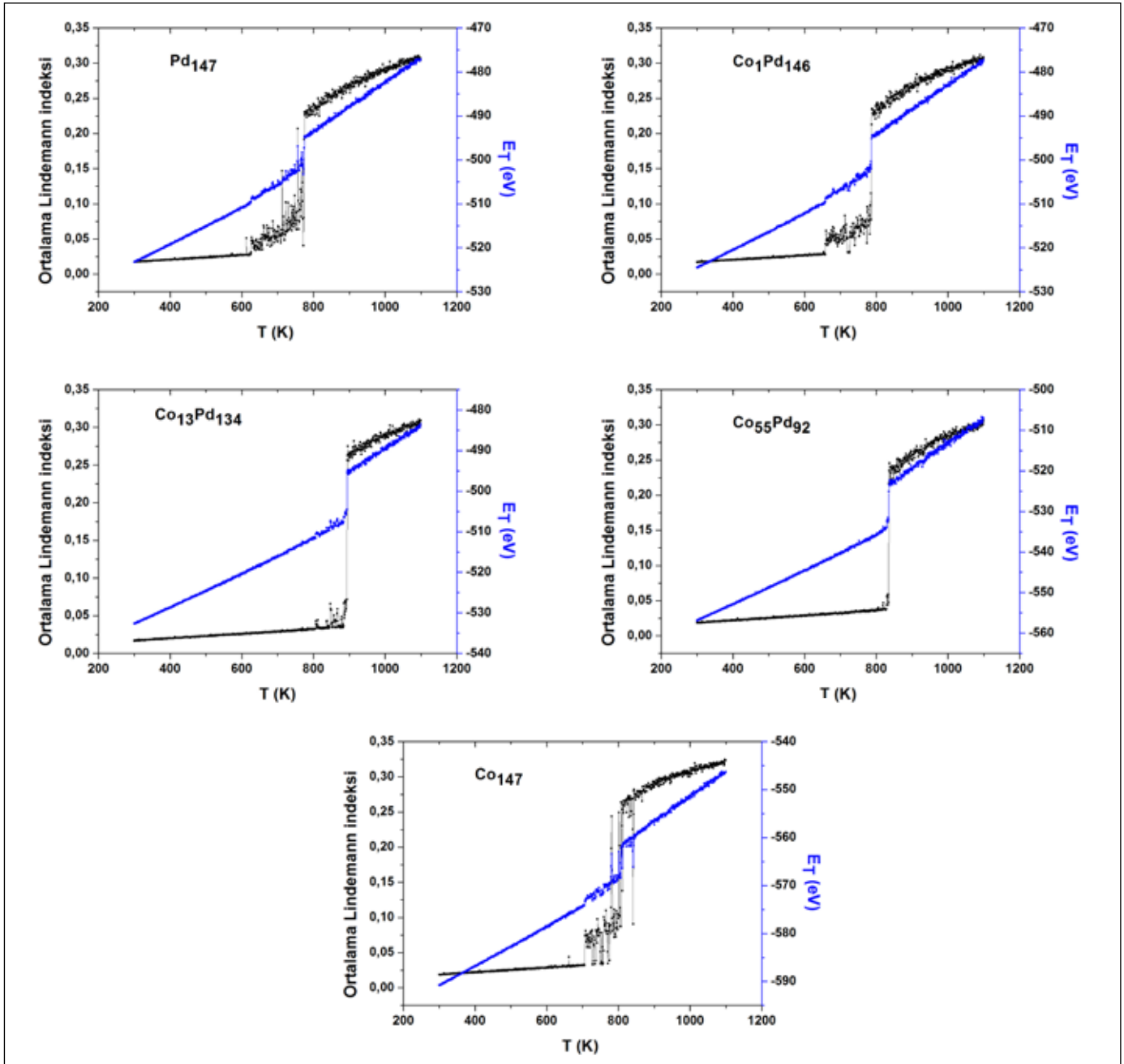
Şekil 1. Co_mPd_n ($m+n=147$) için Global Minimum (GM) yapıların üstten ve yan görünüşleri.

kriterine gore indeks malzemeye de bağlı olarak yaklaşık 0.1-0.15 aralığına geldiğinde (Lindemann indeksindeki değişim %10'u geçtiği zaman) (Shibuta ve Suzuki 2010) erime gerçekleşmiş olmaktadır (Wen vd. 2014). Her bir katman için Lindemann katsayısı ise şoyle ifade edilmektedir.

$$\delta_{L(i)} = \frac{2}{N_{L(i)}(N_{L(i)} - 1)} \sum_{j < k} \frac{\sqrt{\langle r_{jk}^2 \rangle - \langle r_{jk} \rangle^2}}{\langle r_{jk} \rangle} \quad (3)$$

Burada $N_{L(i)}$ i. katmandaki atom sayısıdır. r_{jk} ise j. ve k. atom arasındaki uzaklıktır.

şekil 1'deki Global Minimum (GM) yapılarından başlanarak Kanonik Moleküler Dinamik Simülasyon yontemiyle nanoalaşımların erime dinamiği incelenmiştir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak nanoalaşıma ait ortalama Lindemann indeksi değişimi ve kalorik eğri grafikleri şekil 2'de verilmiştir. Nanoalaşımların erime sıcaklığları bu grafikler yardımıyla tespit edilmiştir. Atom topağının toplam enerjisi sıcaklık arttığı monoton artıyorsa erimeden soz edilemez. Ancak sıcaklık artışıyla birlikte toplam enerjide ayır



şekil 2. $m=0, 1, 13, 55$ ve 147 için ortalama Lindemann indeksinin sıcaklığa bağlı değişimi grafiği ve kalorik eğriler.

edilebilir bir artış gerçekleşiyorsa, bu artışın olduğu sıcaklık topağın erime sıcaklığı olarak belirlenmektedir.

Şekil 2'deki kalorik eğri ve Lindemann indekslerinin sıcaklığa bağlı değişimi grafiklerinden elde edilen erime sıcaklıkları değerleri birbirleriyle tutarlıdır.

147 atomlu Co-Pd nanoalaşımının (Co_mPd_n ($m+n=147$)) farklı kompozisyonlarının ($m=0, 1, 13, 55, 92, 134, 147$) kalorik eğri ve ortalama Lindemann indeksi kriterlerine göre belirlenen erime sıcaklıkları Şekil 3'de verilmiştir.

Nanoalaşımın katmansal erime dinamiği ile ilgili olarak dikkat edilmesi gereken nokta, nanoalaşımın yukarıda tarif edildiği üzere katmanlarına ayrıldıktan sonra, ısıtma işlemi esnasında termal hareketler sebebiyle kabuklar içersindeki atom sayılarının değişmesidir. Her ne kadar artan sıcaklıkla birlikte kabuklardaki atom sayısı değişebilse de yapılan çalışmada yine başlangıç sınıflandırmasındaki kabuk numaraları kullanılarak incelemeler yapılmıştır. Böyle bir yolla tüm simülasyon süreci boyunca belli bir gruptaki atomların (yani başlangıç sınıflandırmasındaki katmanlar) erime dinamiği ayrıntılı olarak incelenmektedir.

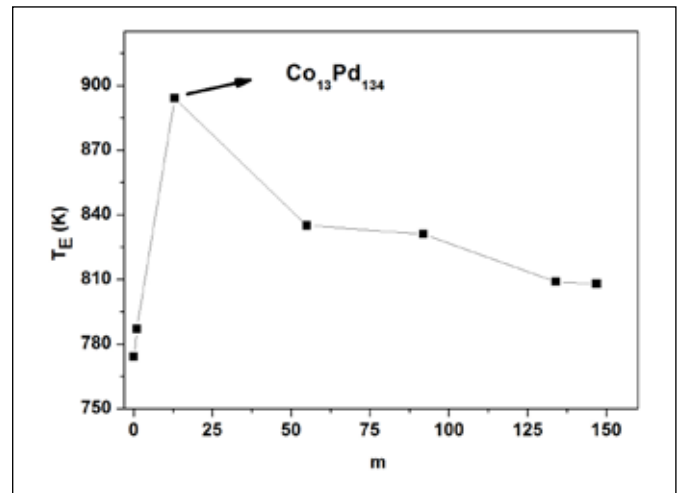
Erime dinamiği ile ilgili simülasyon sonuçları göstermiştir ki, saf Co ve saf Pd atomlarından oluşan topaklar incelenen kompozisyonlar arasında en düşük erime sıcaklıklarına sahiptir. Co_mPd_n ($m+n=147$) nanoalaşımının farklı kompozisyonları ($m=0, 1, 13, 55, 92, 134, 147$) arasında en yüksek erime sıcaklığına sahip olan ise $\text{Co}_{13}\text{Pd}_{134}$ nanoalaşımıdır. $\text{Co}_{55}\text{Pd}_{92}$ nanoalaşımının erime sıcaklığı $\text{Co}_{13}\text{Pd}_{134}$ nanoalaşımına göre yaklaşık 60 K daha düşüktür. Şekil 4'te (Co_mPd_n ($m+n=147$)) nanoalaşımını için katmansal erime dinamiğine ait sonuçlar verilmiştir. $m=0, 1, 13, 55$ ve 147 için sıcaklığın fonksiyonu olarak herbir kabuğun Lindemann indeksi grafikleri incelenecek olursa erime noktasının çok aşağısındaki bölgelerde Lindemann indekslerinin herbir kabuk için çok küçük olduğu görülmektedir. Lindemann indekslerinin çok küçük olması nanoalaşımın tüm katmanlarının katı halde bulunduğu fikrini vermektedir. Yine erime sıcaklığının aşağısında olmak üzere, belirli bir sıcaklığa gelindiğinde genellikle yüzeydeki kabuğa ait olan (4. kabuk) Lindemann indeksleri içerdeki kabuklara kıyasla farkedilir derecede bir artış göstermektedir. Yüze yakın atomların iç bölgelerdeki atomlara göre daha hareketli olması yüzey erimesinin bir göstergesidir. Ancak $\text{Co}_{55}\text{Pd}_{92}$ ikili metal atom topağının tüm katmanlarına ait olan sıcaklığın fonksiyonu olarak Lindemann indeksleri incelendiğinde erime noktası öncesinde tüm katmanlar için indekslerin çok küçük olduğu görülmektedir. Nanoalaşım

erime noktasına kadar katı halini korumuş ve bu noktada bir bütün halinde erimiştir.

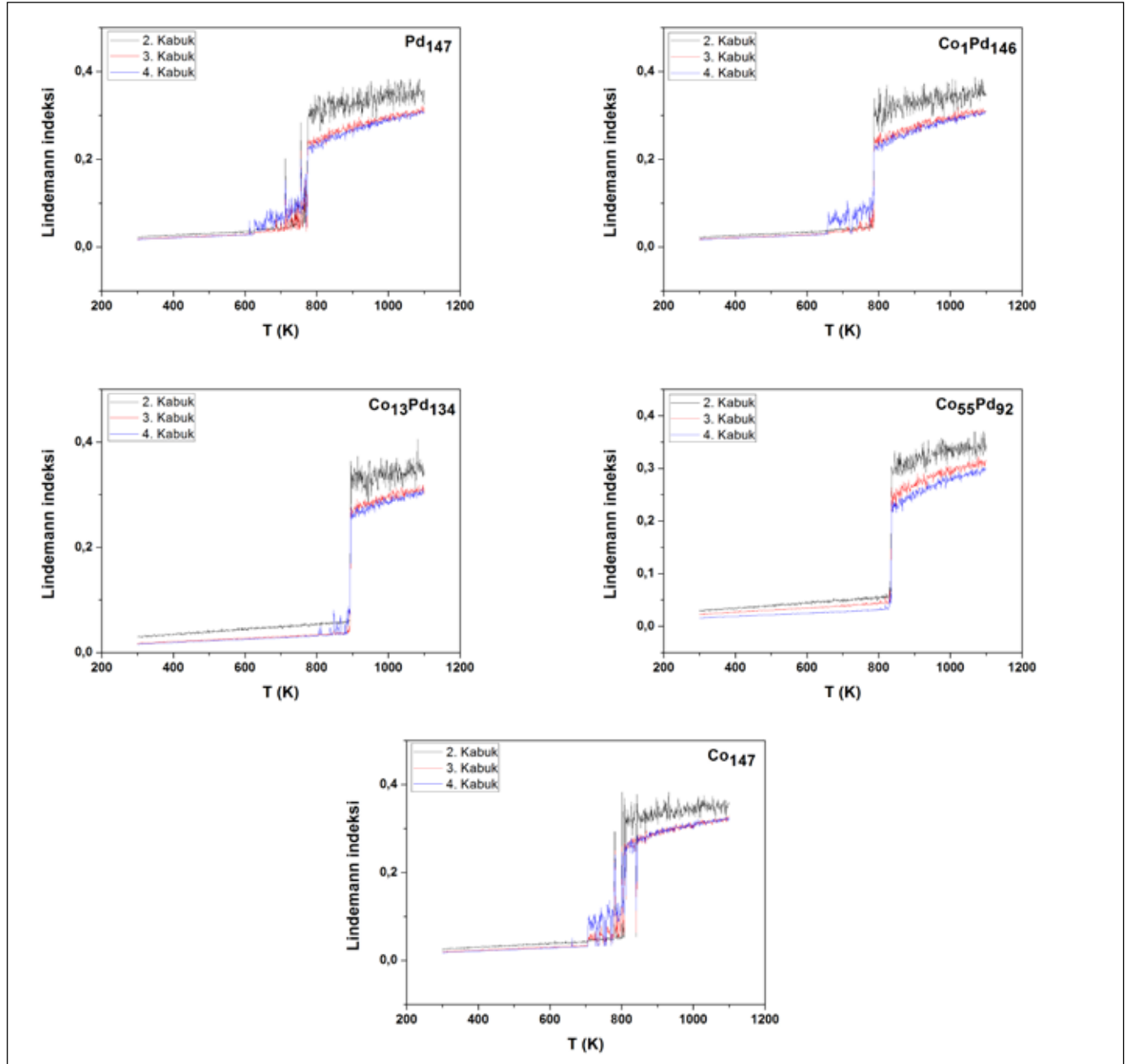
Şekil 4'teki Lindemann indeksleri incelendiğinde erime noktasına gelen nanoalaşımın tüm katmanlarındaki ortalama Lindemann indekslerinin erimeyi işaret edecek derecede arttığı görülmektedir. Bu artışın gözlemlendiği sıcaklıklarda artık nanoalaşımın sıvı halde olduğu söylenmektedir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada 147 atomlu Co-Pd nanoalaşımına ait (Co_mPd_n ($m+n=147$)) farklı kompozisyonların ($m=0, 1, 13, 55, 92, 134, 147$) erime dinamiği çalışılmıştır. Elde edilen simülasyon sonuçları göstermektedir ki 147 atomlu Co-Pd nanoalaşımının erime sıcaklıkları kompozisyona bağlı olarak değişmektedir. Gerçekleştirilen simülasyonlar neticesinde incelenen kompozisyonlar arasında $\text{Co}_{13}\text{Pd}_{134}$ nanoalaşımının en yüksek erime sıcaklığına sahip olduğu belirlenmiştir. $\text{Co}_{55}\text{Pd}_{92}$ nanoalaşımının ise en yüksek ikinci erime sıcaklığına sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu iki topağın yapısal özellikleri oldukça benzerdir. Her iki nanoalaşım da iç-kabuk ayrışmasına sahiptir. $\text{Co}_{13}\text{Pd}_{134}$ nanoalaşımının iç kısmında 13 Co atomundan oluşan bir ikosahedron, $\text{Co}_{55}\text{Pd}_{92}$ nanoalaşımının iç kısmında ise 55 Co atomundan oluşan bir ikosahedron vardır. Pd atomlarından oluşan dış kabuk kalınlığı $\text{Co}_{13}\text{Pd}_{134}$ nanoalaşımında daha fazladır. Co atomlarının topağın iç kısmında bulunmayı tercih ettiği, Pd atomlarının ise daha çok yüzey kısımlarında bulunduğu sonucu öne çıkmaktadır. İç-kabuk ayrışması baskın olarak gözlenmektedir. Arslan ve arkadaşları da Pd atomlarının daha çok yüzeyde bulunmayı, Co atomlarının



Şekil 3. Co_mPd_n ($m+n=147$) için erime sıcaklığının kompozisyon bağımlılığı.



Şekil 4. $m=0, 1, 13, 55$ ve 147 için sıcaklığın fonksiyonu olarak herbir kabuğun ortalama Lindemann indeksi grafiği.

ise topağın iç kısmında bulunmayı tercih ettiğini buldular (Arslan vd. 2015).

Nanoalaşımlar yüksek yüzey/hacim oranına sahiptirler. Düşük koordinasyon sayısına sahip yüzey atomlarının zayıf bağlarıyla ilişkili olarak nispeten düşük yüzey n erime sıcaklıkları vardır. Bu durum teorik ve deneysel olarak

daha önce yapılan çalışmalarla da doğrulanmıştır (Breux vd. 2005, Kang vd. 2010, Mei ve Lu 2007, Wen vd. 2014). Co-Pd topakları için (Co_mPd_n ($m+n=147$)) elde edilen simülasyon sonuçlarına göre de erimenin genel olarak en dıştaki kabuktan başladığı tespit edilmiştir.

5. Kaynaklar

- Arslan, H. 2007.** Global minima for Pd-N (N=5-80) clusters described by Sutton-Chen potential. *Int J Mod Phys C*, 18: 1351-1359.
- Arslan, H. 2008.** Structures and energetic of Palladium-Cobalt binary clusters. *Int J Mod Phys C*, 19: 1243-1255.
- Arslan, H., Garip, A.K., Johnston, R.L. 2015.** Theoretical study of the structures and chemical ordering of cobalt-palladium nanoclusters. *Phys Chem Chem Phys*, 17: 28311-28321.
- Arslan, H., Irmak, A.E. 2009.** Heat Capacity of 13-and 19-Atom Pd-Co Binary Clusters: Parallel Tempering Monte Carlo Study. *Int J Mod Phys C*, 20: 1737-1747.
- Asgari, M., Behnejad, H., Fortunelli, A. 2014.** Composition-dependent melting behaviour of NaxK55-x core-shell nanoalloys. *Mol Phys*, 112: 2933-2944.
- Baletto, F., Ferrando, R. 2005.** Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Rev Mod Phys*, 77: 371-423.
- Baletto, F., Ferrando, R., Fortunelli, A., Montalenti, F., Mottet, C. 2002.** Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters. *J Chem Phys*, 116: 3856-3863.
- Breaux, G.A., Neal, C.M., Cao, B., Jarrold, M.F. 2005.** Melting, premelting, and structural transitions in size-selected aluminum clusters with around 55 atoms. *Phys Rev Lett*, 94.
- Chen, F.Y., Curley, B.C., Rossi, G., Johnston, R.L. 2007.** Structure, melting, and thermal stability of 55 atom Ag-Au nanoalloys. *J Phys Chem C*, 111: 9157-9165.
- Cheng, D.J., Huang, S.P., Wang, W.C. 2006.** (a) Thermal behavior of core-shell and three-shell layered clusters: Melting of Cu₁Au₅₄ and Cu₁₂Au₄₃. *Phys Rev B*, 74.
- Cheng, D.J., Wang, W.C., Huang, S.P. 2006.** (b) The onion-ring structure for Pd-Pt bimetallic clusters. *J Phys Chem B*, 110: 16193-16196.
- Cheng, D.J., Wang, W.C., Huang, S.P. 2008.** Melting phenomena: effect of composition for 55-atom Ag-Pd bimetallic clusters. *Phys Chem Chem Phys*, 10: 2513-2518.
- Cleri, F., Rosato, V. 1993.** Tight-Binding Potentials for Transition-Metals and Alloys. *Phys Rev B*, 48: 22-33.
- Ferrando, R., Jellinek, J., Johnston, R.L. 2008.** Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem Rev*, 108: 845-910.
- Garip, A.K., Arslan, H. 2014.** 40 atomlu Pd-Co ikili metal atom topaklarının yapısal özelliklerinin incelenmesi. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4: 38-45.
- Gonzalez, R.I., Garcia, G., Ramirez, R., Kiwi, M., Valdivia, J.A., Rahman, T.S. 2011.** Temperature-dependent properties of 147-and 309-atom iron-gold nanoclusters. *Phys Rev B*, 83.
- Gupta, R.P. 1981.** Lattice-Relaxation at a Metal-Surface. *Phys Rev B*, 23: 6265-6270.
- Harb, M., Rabilloud, F., Simon, D. 2010.** Structural, electronic, magnetic and optical properties of icosahedral silver-nickel nanoclusters. *Phys Chem Chem Phys*, 12: 4246-4254.
- Ismail, R., Ferrando, R., Johnston, R.L. 2013.** Theoretical Study of the Structures and Chemical Ordering of Palladium-Gold Nanoalloys Supported on MgO(100). *J Phys Chem C*, 117: 293-301.
- Johnston, R.L., 2002** *Atomic and Molecular Clusters*. London: Taylor & Francis Ltd.
- Kang, J., Wei, S.H., Kim, Y.H. 2010.** Origin of the Diverse Melting Behaviors of Intermediate-Size Nanoclusters: Theoretical Study of Al-N (N=51-58, 64). *J Am Chem Soc*, 132: 18287-18291.
- Li, M.J., Cheng, D.J. 2013.** Molecular Dynamics Simulation of the Melting Behavior of Crown-Jewel Structured Au-Pd Nanoalloys. *J Phys Chem C*, 117: 18746-18751.
- Lin, C.L., Sanchez-Sanchez, C.M., Bard, A.J. 2008.** Methanol tolerance of Pd-Co oxygen reduction reaction electrocatalysts using scanning electrochemical microscopy. *Electrochem Solid St*, 11: B136-B139.
- Liu, H., Manthiram, A. 2008.** Tuning the electrocatalytic activity and durability of low cost Pd₇₀Co₃₀ nanoalloy for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Electrochem Commun*, 10: 740-744.
- Liu, H.B., Pal, U., Medina, A., Maldonado, C., Ascencio, J.A. 2005.** (a) Structural incoherency and structure reversal in bimetallic Au-Pd nanoclusters. *Phys Rev B*, 71.
- Liu, J.H., Wang, A.Q., Chi, Y.S., Lin, H.P., Mou, C.Y. 2005.** (b) Synergistic effect in an Au-Ag alloy nanocatalyst: CO oxidation. *J Phys Chem B*, 109: 40-43.
- Mei, Q.S., Lu, K. 2007.** Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals. *Prog Mater Sci*, 52: 1175-1262.
- Mottet, C., Rossi, G., Baletto, F., Ferrando, R. 2005.** Single impurity effect on the melting of nanoclusters. *Phys Rev Lett*, 95.
- Noya, E.G., Doye, J.P.K., Wales, D.J., Aguado, A. 2007.** Geometric magic numbers of sodium clusters: Interpretation of the melting behaviour. *Eur Phys J D*, 43: 57-60.
- Pacheco-Contreras, R., Arteaga-Guerrero, A., Borbon-Gonzalez, D.J., Posada-Amarillas, A., Schon, J.C., Johnston, R.L. 2010.** Energetic and Structural Analysis of 102-Atom Pd-Pt Nanoparticles: A Composition-Dependent Study. *J Comput Theor Nanos*, 7: 199-204.
- Parsina, I., Baletto, F. 2010.** Tailoring the Structural Motif of AgCo Nanoalloys: Core/Shell versus Janus-like. *J Phys Chem C*, 114: 1504-1511.

- Rossi, G., Rapallo, A., Mottet, C., Fortunelli, A., Baletto, F., Ferrando, R. 2004.** Magic polyicosahedral core-shell clusters. *Phys Rev Lett*, 93.
- Shibuta, Y., Suzuki, T. 2008.** A molecular dynamics study of the phase transition in bcc metal nanoparticles. *J Chem Phys*, 129.
- Shibuta, Y., Suzuki, T. 2010.** Phase transition in substrate-supported molybdenum nanoparticles: a molecular dynamics study. *Phys Chem Chem Phys*, 12: 731-739.
- Suo, Y.G., Zhuang, L., Lu, J.T. 2007.** First-principles considerations in the design of Pd-alloy catalysts for oxygen reduction. *Angew Chem Int Edit*, 46: 2862-2864.
- Wales, D.J., Scheraga, H.A. 1999.** Review: Chemistry - Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules. *Science*, 285: 1368-1372.
- Wen, Y.H., Huang, R., Zeng, X.M., Shao, G.F., Sun, S.G. 2014.** Tetrahedral Pt-Pd alloy nanocatalysts with high-index facets: an atomistic perspective on thermodynamic and shape stabilities. *J Mater Chem A*, 2: 1375-1382.
- Xiao, L., Zhuang, L., Liu, Y., Lu, J.T., Abruna, H.D. 2009.** Activating Pd by Morphology Tailoring for Oxygen Reduction. *J Am Chem Soc*, 131: 602-608.
- Zhang, H.J., Watanabe, T., Okumura, M., Haruta, M., Toshima, N. 2012.** Catalytically highly active top gold atom on palladium nanocluster. *Nat Mater*, 11: 49-52.
- Zhang, L., Wan, L., Ma, Y.R., Chen, Y., Zhou, Y.M., Tang, Y.W., Lu, T.H. 2013.** Crystalline palladium-cobalt alloy nanoassemblies with enhanced activity and stability for the formic acid oxidation reaction. *Appl Catal B-Environ*, 138: 229-235.