



# Sihirli Sayı Davranışı Gösteren Cu, Pd ve Ti Metal Kümelerinin Katı-Sıvı Faz Geçişleri

*The Solid-Liquid Phase Transitions of Magic Numbers of Metal Clusters: Cu, Pd and Ti*

Meral Eryürek

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

## Öz

Çok cisim Gupta potansiyelinin kullanıldığı mikrokanonik Moleküler Dinamik (MD) yöntemi ile Cu, Pd ve Ti metal atomlarının sihirli sayı kümelerinin erime özellikleri incelenmiştir. Çoklu histogram yöntemi kullanılarak termodinamik nicelikler hesaplanmıştır. Kalorik eğriler, bağ uzunluğundaki dalgalanmaların kare ortalamasının karekökü ( $\delta_{rms}$ ), konfigürasyonel entropi, ısı kapasitesi ve potansiyel enerji dağılım eğrileri elde edilmiştir. Bu niceliklerden yararlanılarak erime sıcaklıkları ve erime davranışının geometriye bağlılığı belirlenmiştir. Potansiyel enerji dağılımlarının, kümelerin erime davranışlarını belirlemede kritik rol alabileceği bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Atomik Küme, Sihirli Sayı, Erime, Isı Kapasitesi, MD, Histogram Yöntemi

## Abstract

The melting properties of Cu, Pd and Ti Metal clusters magic numbers geometries were simulated by a micro-canonical molecular dynamics method using Gupta many body potential. Their thermodynamic quantities were calculated by using multiple histogram method. The caloric curves and, relative root-mean square (rms) bond length fluctuation, configurational entropy, heat capacity and potential energy distributions graphs were evaluated. The dependence of these quantities on the geometries of the clusters was examined, melting temperatures was determined and it is found that potential energy distribution is the key quantity to determine the melting type.

**Keywords:** Atomic cluster, Magic number, Melting, Heat Capacity, MD, Histogram methods.

## 1. Giriş

Bilgisayar teknolojisindeki önemli ve hızlı gelişmeyle birlikte hesaplamalı fizik/kimya alanında yeni araştırma olanakları doğmuştur. Bu araştırmaların bir bölümü bir veya birden fazla türde atomların bir araya geldiği iki ile birkaç yüz tane atomdan oluşan kümelerin faz geçişlerinin doğasını anlamaya yöneliktir. Bu amaç için yaygın olarak kullanılan hesaplama yöntemleri ya klasik mekaniğe (Monte Carlo-MC, Moleküler Dinamik-MD, Paralel Tavlama-PT vb) ya da kuantum kimyasına (ab initio, yoğunluk fonksiyoneli yöntemleri vb) dayanır.

Kümelere faz geçişlerini ve karakteristiklerini belirlemek beraberinde termodinamik nicelikleri de hesaplamayı gerektirir. Bu nicelikleri elde etmek istatistik mekaniğin

konusudur. Klasik istatistik mekaniğin kullanıldığı Çoklu Histogram Yöntemi (Labastie ve Whetten 1990, Calvo ve Labastie 1995) ile konfigürasyonel entropi elde edilerek istenen tüm termodinamik nicelikler hesaplanabilmektedir.

Kümelere katı-sıvı faz geçişi davranışını ve erime sıcaklıklarını elde etmek pek çok parametreyi birlikte dikkate almakla sağlanabilmektedir. Bunlar kalorik eğri, bağ uzunluğundaki dalgalanmaların kare ortalamasının karekökü, entropi, ısı kapasitesi, potansiyel enerji dağılımı gibi niceliklerdir.

Bu çalışmada alaşım kümelerde yaygın olarak kullanılan Cu, Pd ve Ti metal kümelerinin erime davranışlarının araştırılması hedeflenmiştir. Faz geçişi araştırmalarında sihirli sayı davranışı gösteren kümelerin farklılıklarını ortaya koymak önemlidir. Bu nedenle  $N=6-55$  atomlu Cu, Pd ve Ti metallerinin sihirli sayı davranışı gösteren kümeleri belirlenmiş, bu kümelerin erime sıcaklıkları elde edilmiş ve erime davranışının geometriye bağlılığı incelenmiştir.

\*Sorumlu yazarın e-posta adresi: [meral.eryurek@beun.edu.tr](mailto:meral.eryurek@beun.edu.tr)

## 2. Gereç ve Yöntem

### 2.1. Genetik Algoritma

Kümelelerin en düşük enerjili geometrik yapıları Genetik Algoritma ile elde edilirken, etkileşme potansiyeline bağlı olarak kümedeki atomların rastgele yerleştiği geometriler oluşturulur. Bu geometrilerden, enerjileri en düşük çiftler çarpılarak, enerjileri daha düşük geometriler oluşturulmaya çalışılır. Bu çalışmada minimizasyon yöntemleri arasında en güncel ve en iyi sonuç verenlerden biri olan ve Johnston (2003) tarafından geliştirilen BCGA (Birmingham Cluster Genetic Algorithm) metodu kullanılmıştır.

### 2.2. Potansiyel Enerji

Parçacıklar arasındaki etkileşmeler metal kümeler için yaygın olarak kullanılan ve çok cisim etkilerini de içinde barındıran Gupta Potansiyeli ile tanımlanmıştır. Potansiyel ifadesi

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1 \neq i}^N A \exp - p \frac{r_{ij}}{r_o} - 1 \sqrt{\sum_{j=1 \neq i}^N \xi^2 \exp - 2q \frac{r_{ij}}{r_o} - 1} \quad (1)$$

olup,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  olmak üzere i. ve j. atomlar arası uzaklığa karşılık gelmektedir. Cu, Pd ve Ti ye ait potansiyel parametreleri Çizelge 1 de sunulmuştur (Nunez ve Johnston 2003, Johnston 2003, Cleri ve Rosato 1993).

### 2.3. Moleküler Dinamik Simülasyonu

Hesaplamalar Hamilton Hareket denklemlerinin Hamming'in modifiye dördüncü dereceden predictor corrector algoritmasının kullanıldığı mikrokronik MD simülasyon programı ile yapılmıştır. Kümenin minimum enerjili geometrisine karşılık gelen koordinatlar hareket yörüngesinin başlangıç değeri olarak verilmiş, açılmalı ve çizgisel momentum bileşenleri sıfıra eşitlenmiştir. Simülasyonlarda 9000 adım sistemin termal dengeye gelmesi için kullanılmak üzere toplam 509000 simülasyon adımı atılmıştır. Adım uzunluğu  $5 \times 10^{-15}$ s seçilmiştir. Her bir simülasyon sonucu elde edilen koordinat ve momentum değerleri bir sonraki simülasyonun hareket yörüngesinin başlangıcı olacak şekilde ardışık 20 simülasyon gerçekleştirilmiştir. Her bir simülasyonda toplam enerjideki artış miktarı, Cu, Pd ve

Ti için sıcaklıkta sırasıyla 95K, 100K, ve 125K artışa karşılık gelecek şekilde

$$\Delta E = (3N-6)k\Delta T \quad (2)$$

bağıntısına göre ayarlanmıştır. Bu sıcaklık aralıkları, metallerin erime sıcaklığı ve simülasyon süresince toplam enerjinin sabit kalması gibi kriterler dikkate alınarak seçilmiştir.

### 2.4. Çoklu Histogram Yöntemi

MD simülasyonlarında her bir toplam enerji için elde edilen potansiyel enerjilerin dağılımlarından konfigürasyonel entropiler, Çoklu Histogram Yöntemi ile hesaplanmış ve termodinamik denklemler kullanılarak iç sıcaklık, ısı kapasitesi eğrileri elde edilmiştir. Bunun için ilk simülasyondan (düşük sıcaklık) elde edilen potansiyellerin minimum değeri, son simülasyonun (yüksek enerji) ise maksimum potansiyel enerji değeri elde edilerek,

$$\Delta V = \frac{V_{mak} - V_{min}}{1500} \quad (3)$$

potansiyel enerji aralığı belirlenmiş ve her bir simülasyon için bu aralığa düşen potansiyel enerjilerin dağılımından konfigürasyonel entropiler hesaplanmıştır. Burada önemli nokta ilk simülasyondan itibaren potansiyel enerji dağılımında çakışma olmasıdır. Çakışma yoksa hesaplamalar çakışmanın başladığı simülasyondan başlatılmak üzere tekrarlanmalıdır. (Ayrıntılar için bakınız Eryürek 2005).

### 2.5. Kinetik ve Termodinamik Niceliklerin Hesaplanması

Bağ uzunluğundaki dalgalanmaların kare ortalamasının karekökü  $\delta(rms)$

$$\delta(rms) = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}{\langle r_{ij} \rangle} \quad (4)$$

bağıntısından elde edilir. Bu ifadedeki sembolü ilgili niceliklerin ortalamalarının alındığını, N parçacık sayısını ve  $r_{ij}$  i. Parçacık ile j. parçacık arasındaki uzaklığı göstermektedir.  $\delta(rms)$  in sıcaklığa bağlı değişim eğrileri katı-sıvı faz geçişini belirlemek için önemlidir.  $\delta(rms)$  deki ani değişimin başladığı sıcaklık değerinden itibaren faz geçişinin başladığı anlaşılır.

**Çizelge 1.** Cu, Pd ve Ti atomlarının gupta potansiyel enerji parametreleri.

Atom	A (eV)	$\xi$ (eV)	p	q	$r_o$ (Å)
Cu	0.0894	1.2799	10.55	2.43	2.556
Pd	0.1746	1.718	10.867	3.742	2.7485
Ti	0.1519	1.8112	8.620	2.390	2.492

Histogram yönteminden elde edilen konfigürasyonel entropi değerleri mikrokanonik topluluk için tanımlanan aşağıdaki termodinamik denklemlerde kullanılarak

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} \text{ ve } -\frac{1}{T^2 C_V} = \frac{d^2 S}{dE^2} \quad (5)$$

sırasıyla iç sıcaklık ve ısı kapasitesi değerleri, ve

$$F_j = \exp(S_j - V_{ij}/kT) \quad (6)$$

eşitliğinden potansiyel enerji dağılımları hesaplanmıştır. Toplam enerjiye karşı iç sıcaklıkların çizildiği kalorik eğriler, ısı kapasitesi eğrileri ve potansiyel enerji dağılım eğrileri ( $F_j = f(V_{ij})$ ) faz geçişinin karakteristiklerini belirlemek için önemli parametrelerdir.

### 3. Bulgular

#### 3.1. Minimum Enerji Geometrileri

DeneySEL çalışmalarda kütle spektrumları ölçümlerinde spektrum şiddetlerinin ve teorik hesaplamalarda yerel minimumların enerjilerinin (Echt vd. 1981, Knight vd. 1984,

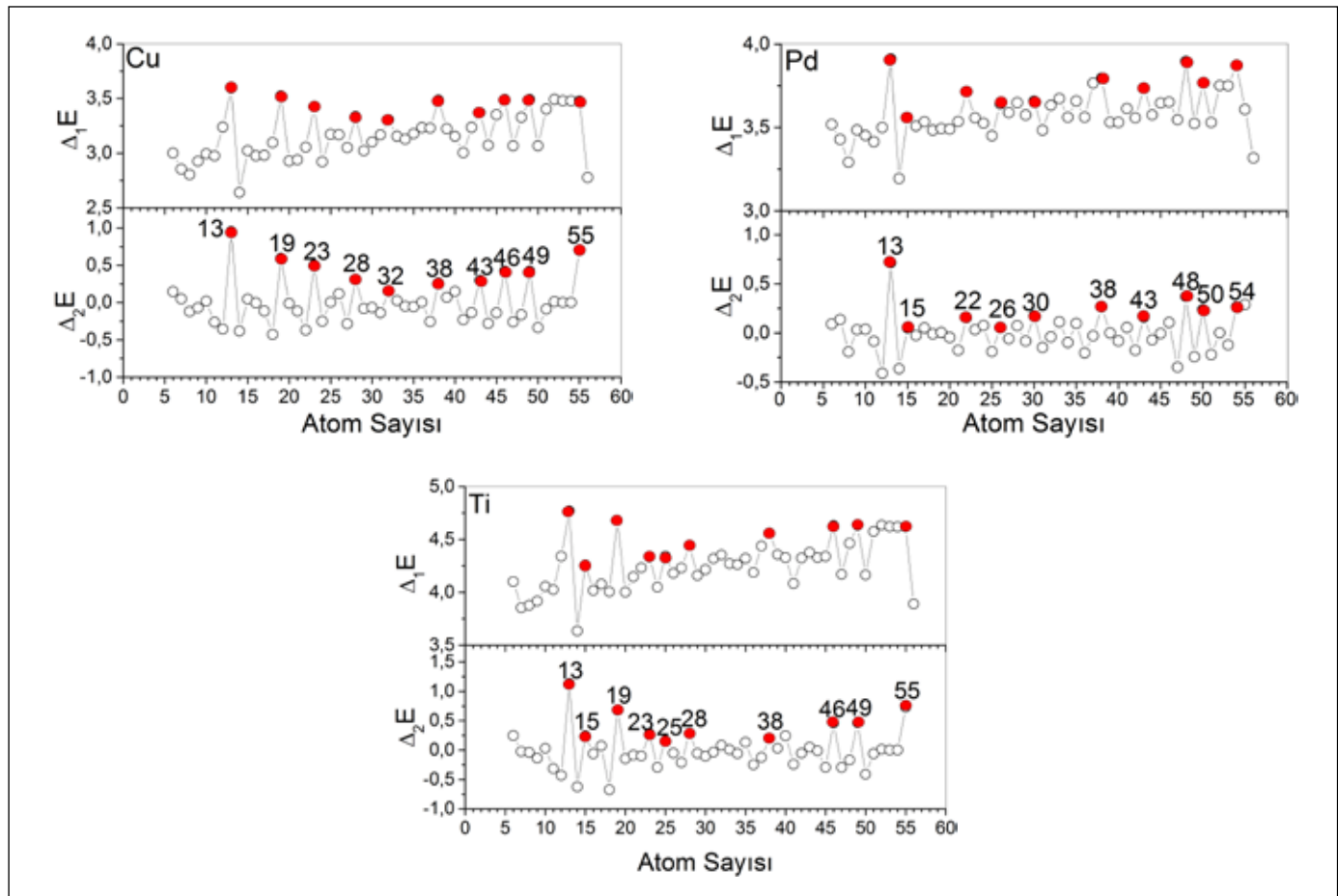
Schmidt vd. 1998, Frantz 2001), komşu kümelere göre daha büyük olduğu görülmüştür. Bu özelliğe sahip atom sayılarına sihirli sayı denir. Sihirli sayıları teorik olarak elde etmek için her bir yerel minimuma sahip kümenin komşuluğuna göre minimum enerji farkları ile ilişkili birinci ve ikinci mertebeden enerji farkları hesaplanır ve atom sayısına bağlı eğrileri çizilir. Bu eğrilerin her ikisinde de komşularına göre enerji farkları daha büyük olan kümeler sihirli sayı davranışı gösteren kümeler olarak belirlenir. Enerji farkları

$$\Delta E(N) = -[V_{\min}(N) - V_{\min}(N-1)] \quad (7)$$

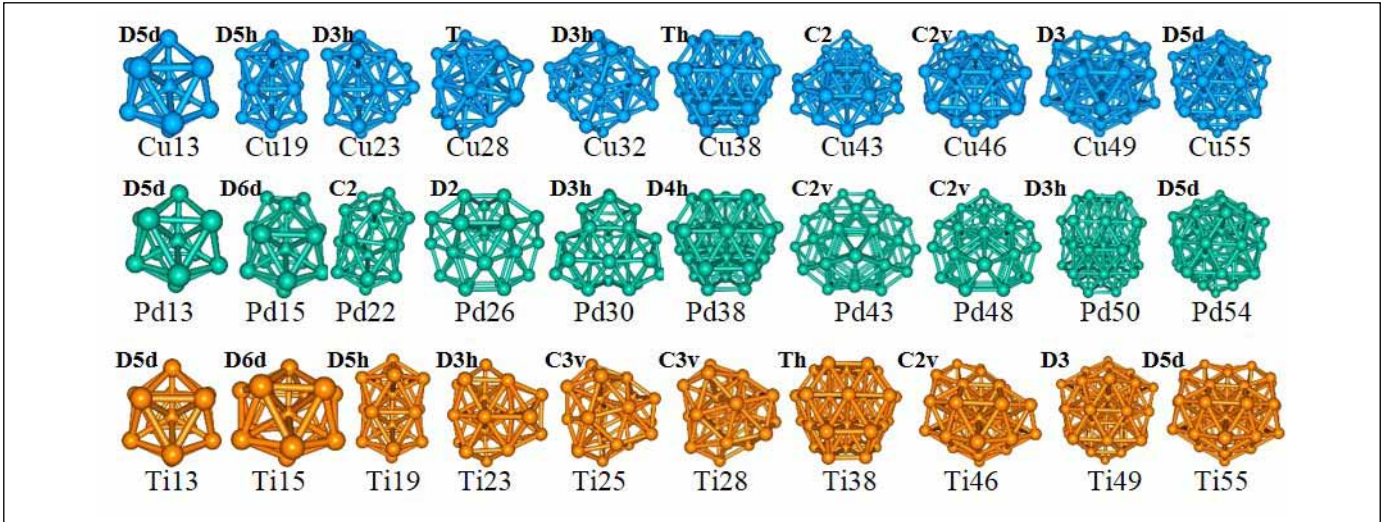
$$\Delta_2 E(N) = V_{\min}(N+1) + V_{\min}(N-1) - 2V_{\min}(N) \quad (8)$$

eşitliklerinden hesaplanarak elde edilen sonuçlar Şekil 1 de sunulmuştur.

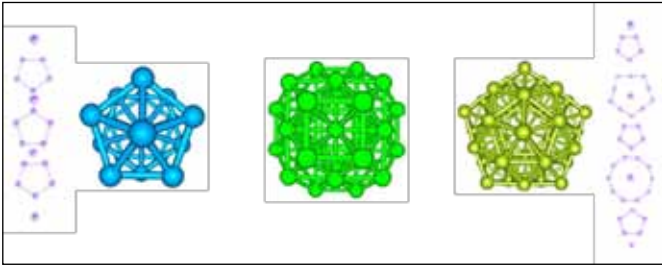
Şekil 1 den sihirli sayı davranışı gösteren kümeler Cu için 13, 19, 23, 28, 32, 38, 43, 46, 49, 55; Pd için 13, 15, 22, 26, 30, 38, 43, 48, 50, 54 ve Ti için 13, 15, 19, 23, 25, 28, 38, 46, 49, 55 olarak elde edilmiştir. İlgili geometrileri ve nokta grupları Şekil 2 de sunulmuştur. Cu için 28 ile 32 hariç, Pd için 15,



**Şekil 1.** Birinci ve İkinci mertebeden Enerji Farklarının atom sayısına bağlı değişim eğrileri. Kırmızı noktalar sihirli sayıları göstermektedir. (b) Sihirli sayıya karşılık gelen yerel minimum geometrileri.



Şekil 2. Sihirli sayıya karşılık gelen yerel minimum geometrileri ve nokta grupları.



Şekil 3. Sırasıyla ikosahedral, truncated octahedron ve Mackay Geometrilerin üstten görünüşleri. İkosahedral ve Mackay geometrilerin ayrıntılı biçimleri de yanlarında verilmiştir.

22, 26,30 ile 43 hariç ve Ti için 15, 25 ile 28 hariç diğer geometrilerin; ikosahedral, truncated octahedron ve Mackay biçiminde veya Pd kümelerinde olduğu gibi geometrik olarak simetrisi yüksek yapılarda olduğu görülmüş ve benzer sonuçlar Arslan (2007), Büyükata ve Belchio (2008), Karabacak vd. (2002), Karabacak vd. (2003), Rossi vd. (2006), Büyükata ve Belchio (2008), Mottet (1997) un çalışmalarında da tespit edilmiştir (Şekil 3).

### 3.2. $\delta(\text{rms})$ , Isı Kapasitesi ve Kalorik Eğrileri

Şekil 4-6 de sırasıyla Cu, Pd ve Ti sihirli sayı kümelerinin;  $\delta(\text{rms})$  lerin sıcaklığa bağlı değişim eğrileri, kalorik eğriler ve mikrokanonik ısı kapasitesi eğrileri sunulmuştur. Eğrilerin davranışları ve kümelerin geometrileri bir arada incelendiğinde dikkate değer sonuçlar elde edilmiştir.  $\delta(\text{rms})$  eğrilerinde faz geçiş bölgesinde keskin ani artış davranışı gösteren; kalorik eğrilerde faz geçiş bölgesi belirgin veya S dönemeci davranışı gösteren ve ısı kapasitesi grafiklerinde faz geçiş bölgesindeki pikleri daha belirgin veya keskin olan kümelerin minimum enerji geometrilerinin ikosahedral veya

Mackay veya oktahedron yapılarda olduğu görülmüştür.

### 3.3. Potansiyel Enerji Dağılım Eğrileri

Potansiyel enerji dağılım eğrileri katı-sıvı faz geçişinin karakteristiklerini ortaya çıkarmakta önemli parametrelerden biridir. Erime sıcaklığı ve yakınlarındaki değerler için hesaplanan potansiyel enerji dağılım eğrilerinin, ikili davranış göstermesi ve bu piklerin derinliği, faz geçişinin türü hakkında fikir vermektedir. Örneğin negatif ısı kapasitesi davranışı (Eryürek 2005, Schmidt vd. 1997, Schmidt vd. 1998, Haberland 2000, Schmidt vd.2001) gösteren kümelerdeki gibi ikili pikleri derin olması erimenin birlikte bulunma fazı şeklinde olduğunu göstermektedir. İkili davranışta pik yüksekliklerinin daha küçük olması faz geçişinin; yüzey erimesi veya izomerleşme fazı adı verilen davranışlardan birini gösterdiğine işaretir (Eryürek ve Güven 2007, Eryürek ve Güven 2008)

Şekil 7 de potansiyel enerji dağılım eğrileri sunulmuştur. Bu dağılımları elde etmek için öncelikle erime sıcaklıkları belirlenmelidir. Bunun için Şekil 4, 5 ve 6 da sunulan  $\delta(\text{rms})$ , Isı Kapasitesi ve Kalorik eğriler birlikte incelenmiştir.  $\delta(\text{rms})$ 'in ani artışı ile ısı kapasitesinin keskin pikinin çakıştığı sıcaklık değerleri erime sıcaklığı olarak alınmıştır.

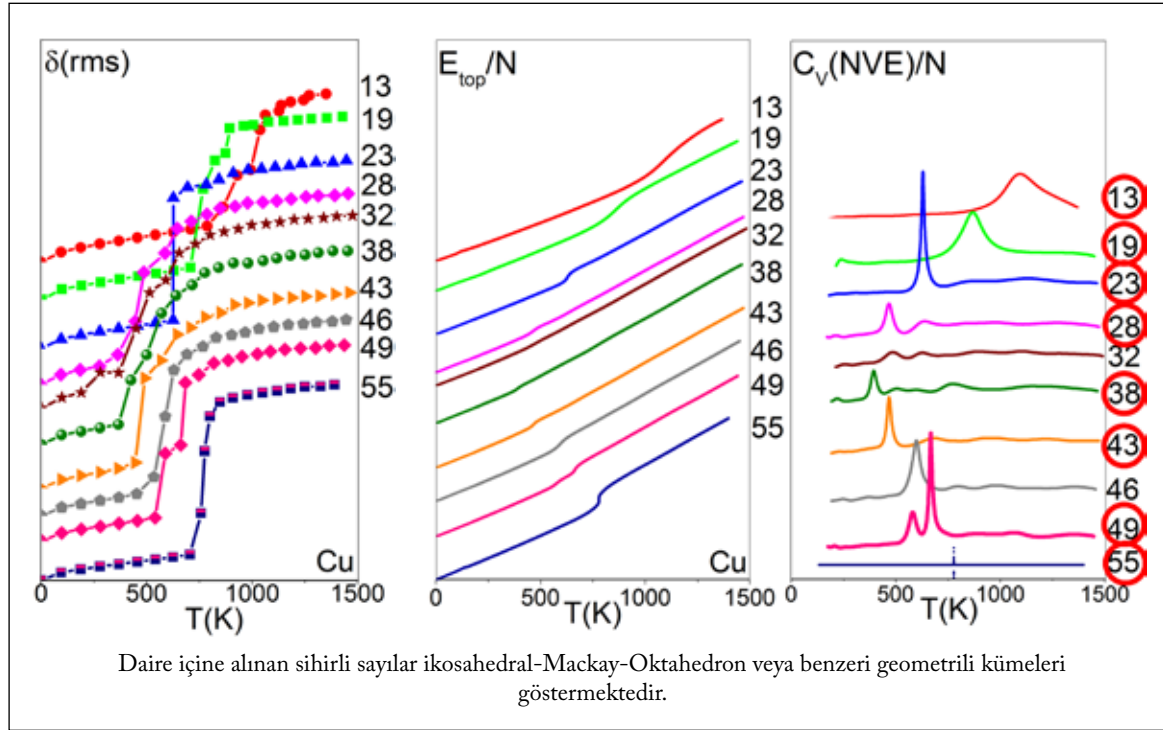
Şekil 7 incelendiğinde negatif ısı kapasitesi davranışı gösteren Cu55, Pd50 ve Pd54 kümelerinin potansiyel enerji dağılım eğrileri ikili davranış göstermektedir. Bu durum birlikte bulunma faz geçişinin karakteristik bir özelliğidir. Birinci pik katı fazı, ikinci pik ise sıvı fazı göstermektedir. Erime sıcaklığında bu iki fazda bulunma olasılıkları hemen hemen aynıdır. Buna karşın erime öncesinde katı, erime sonrasında ise sıvı faza ait olan piklerin, pik yüksekliklerinin



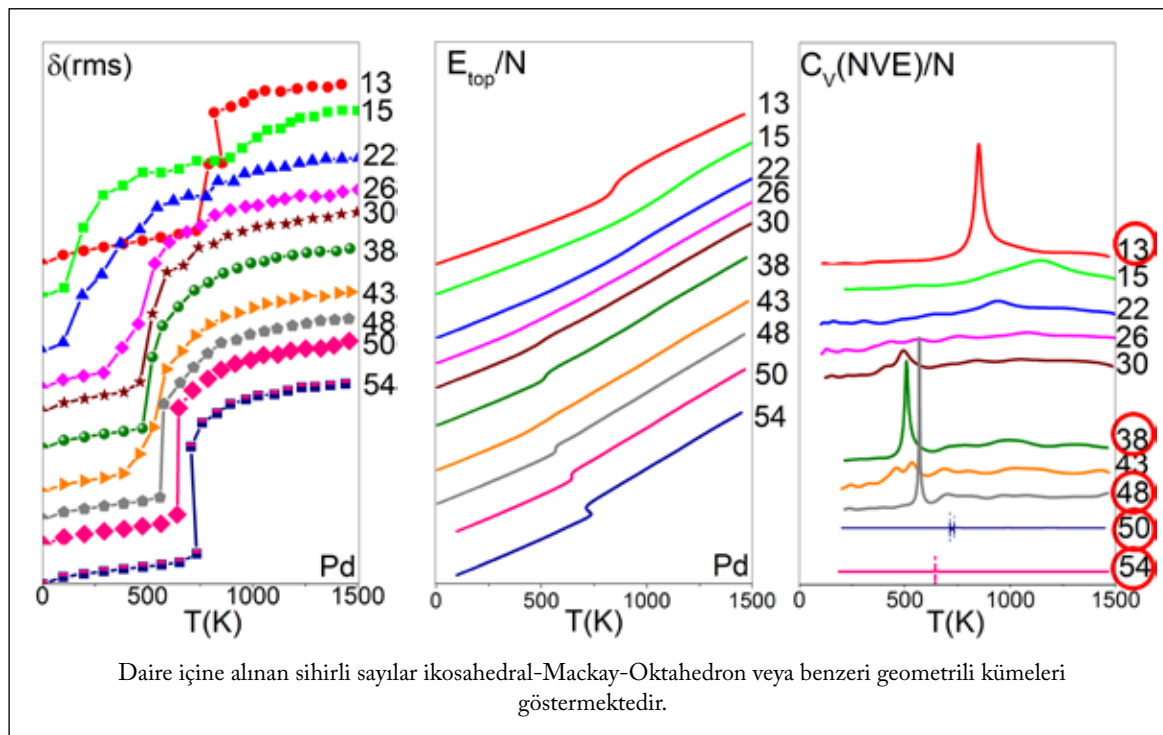
daha büyük olması ilgili fazlarda bulunma olasılığının da büyük olduğu anlamına gelmektedir.

Negatif ısı kapasitesi davranışı gösteren kümelere göre potansiyel enerji dağılım eğrileri daha küçük pikler şeklinde ikili dağılım gösteren ikosahedral benzeri Cu23, Mackay

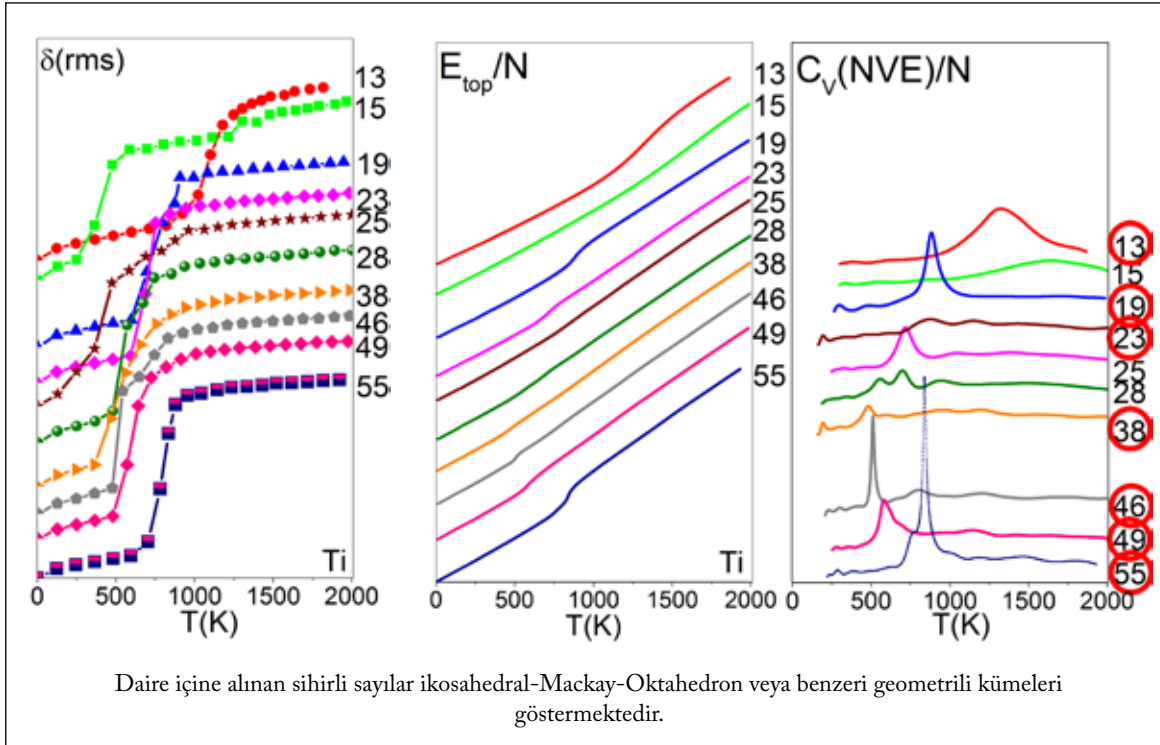
benzeri Cu49 ve simetrisi yüksek geometrilili Pd48 kümelere ait ısı kapasitesi eğrilerinin maksimum piklerinin diğerlerine göre daha keskin olduğu görülmektedir. Ayrıca Cu28-38-43, Pd13-38 ve Ti19-46-55 kümelerinin de dağılım eğrilerinde belli belirsiz ikili dağılıma rastlanmaktadır.



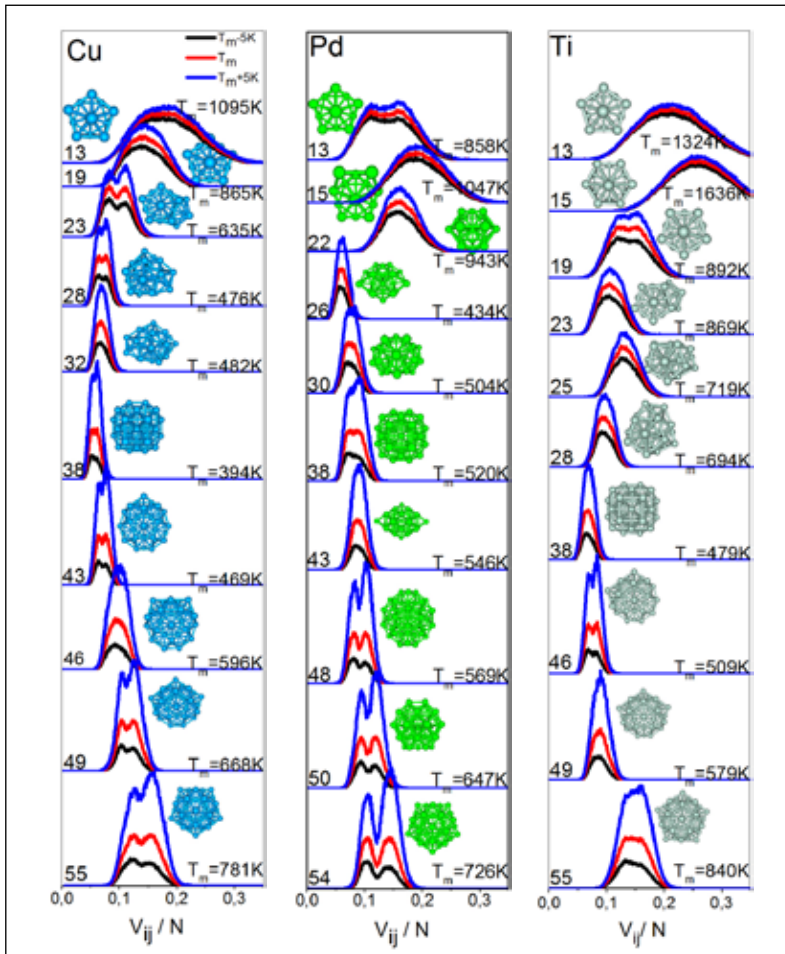
**Şekil 4.** Cu kümelerinin katı-sıvı faz geçişlerine ait sırasıyla  $\delta(\text{rms})$ , Kalorik Eğri ve mikrokanonik Isı Kapasitesi Eğrileri (y-eksenleri aynı ölçekli olacak şekilde çizilmiş olup, ölçekleri sırasıyla (0-0.4), (0-0.65) ve (2,5-20) dir.).



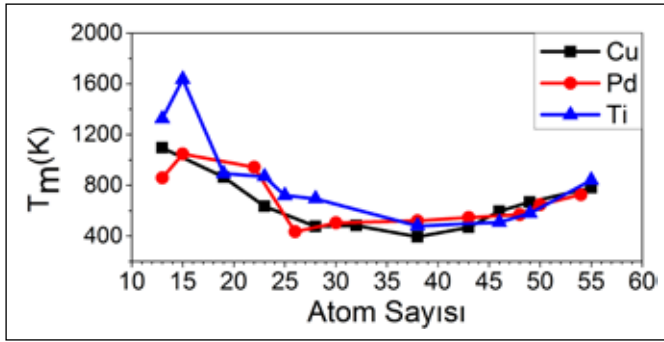
**Şekil 5.** Pd kümelerinin katı-sıvı faz geçişlerine ait sırasıyla  $\delta(\text{rms})$ , Kalorik Eğri ve mikrokanonik Isı Kapasitesi Eğrileri (y-eksenleri aynı ölçekli olacak şekilde çizilmiş olup, ölçekleri sırasıyla (0-0.4), (0-0.65) ve 49,50,54 hariç (2,5-20) dir.).



**Şekil 6.** Ti kümelerinin katı-sıvı faz geçişlerine ait sırasıyla  $\delta(\text{rms})$ , Kalorik Eğri ve mikrokanoik Isı Kapasitesi Eğrileri (y-eksenleri aynı ölçekli olacak şekilde çizilmiş olup, ölçükleri sırasıyla (0-0.4), (0-0.65) ve (2,5-14) dir.).



**Şekil 7.** Potansiyel enerji dağılım eğrileri ve diğer grafiklerden faydalanılarak elde edilen erime sıcaklıkları. Her bir grafikte erime sıcaklığı  $T_m$  (kırmızı) için potansiyel enerji dağılımları ile beraber  $T < T_m$  (siyah) ve  $T > T_m$  (mavi) sıcaklık değerleri için de dağılım eğrileri çizilmiştir (y-eksenler aynı ölçeklidir). Şekil 2 de verilen yerel minimumların üstten görünüşleri de sunulmuştur.



**Şekil 8.** Sihirli sayı davranışı gösteren Cu, Pd ve Ti kümelerinin erime sıcaklıklarının atom sayısına bağlı değişim eğrileri.

Bu sonuçlar sözü geçen kümelerin faz geçişinin izomerleşme veya yüzey erimesi şeklinde gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Ayrıca bu kümelerin geometrileri incelendiğinde ortak özelliklerinin ikosahedral-Mackay-Oktahedron geometriye daha yakın olduğu görülür. Ti sihirli sayı kümeleri hariç, Cu ve Pd kümelerinden diğerlerine ait potansiyel enerji dağılım eğrileri Normal (Gaussiyen) dağılım biçimindedir ve geometrilerinin de ikosahedral ve Mackay yapıdaki simetriden uzak olduğu anlaşılmaktadır.

Sihirli sayı davranışı gösteren Cu, Pd ve Ti kümelerinin elde edilen erime sıcaklıklarının ( $T_m$ ) nin atom sayısına bağlılığı değişim eğrileri Şekil 8 de verilmiştir. N=15 hariç diğer kümelerin erime sıcaklıklarının birbirine yakın olması dikkate değer bir sonuçtur.

#### 4. Sonuçlar ve Öneriler

Sihirli sayı davranışı gösteren Cu, Pd ve Ti metallerine ait geometriler incelendiğinde, Cu ve Ti kümelerinin geometrileri ağırlıklı olarak ikosahedral veya Mackay yapıda iken Pd nin geometrileri oktahedron benzeri yapıdadır.

Faz geçişine ait sonuçlar ele alındığında, Cu55 ve Pd54 ikili Mackay geometrilere özgü negatif ısı kapasitesi davranışı göstermişken, Ti kümesinde bu özellik belirlenmemiştir. Cu ile Ti kümelerinin geometrilerinin birbirlerine benzer olması, erime davranışlarının da birbirine yakın olacağını düşündürür. Ancak sonuçlar Cu ile yapısal özellikleri daha farklı olan Pd kümelerinin katı-sıvı faz geçişi ile ilgili sonuçları birbirine daha yakındır. Bu metallerin bulk özelliklerine bakıldığında Cu ile Pd kristallerinin birim hücreleri yüzey merkezli (fcc) basit kübik yapıda iken Ti nin birim hücresi hegzagonal yapıda olması, farklılığın nedeni olarak düşünülebilir. Daha kesin bir sonuca ulaşmak için bir yol, farklı ve aynı birim hücrelere sahip çeşitli atomik kümelerle ilgili benzer bir dizi hesaplama yapmak olabilir.

Cu, Pd ve Ti sihirli sayı davranışı gösteren kümelerin erime sıcaklıkları; ısı kapasitesi,  $\delta(\text{rms})$  ve kalorik eğriler ile birlikte ele alınarak tespit edilmiş erime sıcaklıklarının atom sayısına bağlılığı Ti15 hariç N=38 e kadar azalma, buradan sonra ise artma eğilimi göstermiştir.

Potansiyel enerji dağılım eğrilerinin ikili davranış göstermesi kümelerin faz geçişlerinin tipi hakkında fikir vermesi açısından önemlidir. Ancak tek başına yeterli değildir. Bunun için yöntemlerden biri MD hesaplamalarda faz uzayı boyunca elde edilen kümeyle ait koordinatlardan yararlanarak kümenin ilgili sıcaklık bölgesindeki davranışını ve/veya kinetik sıcaklıkların kısa zaman ortalamalarının dağılımını incelemek olabilir (Eryürek 2005, Lu vd. 2009, Berry ve Smirnov 2009).

Sonuç olarak geometrileri sihirli sayı davranışı gösteren kümelerden, ikosahedral-Mackay-Oktahedron yapıya daha yakın olan kümelerin erime davranışı ile ilgili incelenen kinetik ve termodinamik niceliklerine ait parametreleri, belirgin bir biçimde ayrılmaktadır.  $\delta(\text{rms})$  in faz geçiş bölgesindeki ani artışı daha keskin olması, ısı kapasitesi eğrisinde keskin maksimum pikini oluşması, potansiyel enerji dağılımlarının ikili davranış göstermesi buna birer örnektir.

#### 5. Teşekkür

Bu çalışmaya maddi destek sağlayan Bülent Ecevit Üniversitesi'ne (BAP 2014-22794455-01), Genetik Algoritma Programı ile ilgili katkı sağlayan Doç. Dr. Haydar Arslan'a teşekkürlerimi sunarım.

#### 6. Kaynaklar

- Arslan H. 2007.** Global minima for  $\text{Pd}_N$  ( $N = 5-80$ ) clusters described by Sutton-Chen potential. *Int. J. of Mod. Phys. C: 18* (8) 1351-1359.
- Berry, R., Smirnov, B. 2009.** Entropy behavior in cluster melting. *J. Chem. Phys.*, 130 (6): 064302.
- Büyükata, M., Belchio, JC. (2008).** Molecular Dynamics Study of Palladium Clusters: Size Dependent Analysis of Structural Stabilities and energetics of  $\text{Pd}_n$  ( $n=2-40$ ) via a Lennard-Jones Type Potential. *Croat. Chem. Acta*, 81(2): 289-297.
- Büyükata, M., Belchio, JC. (2008).** Structural and Energetic Analysis of Copper Clusters: MD Study of  $\text{Cu}_n$  ( $n = 2-45$ ). *J. Braz. Chem. Soc.*, 19 (5): 884-893.
- Calvo, F., Labastie, P. 1995.** Configurational density of states from molecular dynamics simulations. *Chem. Phys. Lett.*, 247: 395-400.
- Cleri, F., Rosato, V. 1993.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48(1): 22-33.

- Echt, O., Sattler, K., Recknagel, E. 1981.** Magic Numbers for Sphere Packings: Experimental Verification in Free Xenon Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 47: 1121.
- Eryürek, M. 2005.** Simülasyon Yöntemleriyle Kümelerin Termodinamik Niceliklerinin Belirlenmesi. *Doktora Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 20s, 90s.
- Eryürek, M., Güven, MH. 2007.** Negative heat capacity of Ar<sub>55</sub> cluster. *Physica A: Stat. Mech. and its App.*, 377(2): 514-522.
- Eryürek, M., Güven, MH. 2008.** Peculiar thermodynamic properties of LJ N (N = 39-55) clusters. *Eur. Phys. J. D*, 48 (2): 221-228.
- Frantz, DD., 2001.** Magic number behavior for heat capacities of medium-sized classical Lennard-Jones clusters. *J. Chem. Phys.*, 115: 6136.
- Haberland, H. 2000.** Melting of Clusters. *Springer*, Les Houches, Session LXXIII pp. 3-26.
- Johnston, RL. 2003.** Evolving Better Nanoparticles: Genetic Algorithms for Optimizing Cluster Geometries. *Dalton Trans.*, 4193-4207.
- Karabacak, M., Özçelik, S., Güvenç, ZB. 2002.** Structures and energetics Of Pd<sub>n</sub> (n = 2-20) clusters using an embedded-atom model potential. *Surf. Sci.*, 507-510: 636-642.
- Karabacak, M., Özçelik, S., Güvenç, ZB. 2003.** Structures and energetics of Pd<sub>21</sub>-Pd<sub>55</sub> clusters. *Surf. Sci.*, 532-535: 306-311.
- Knight, WD., Clemenger, K., de Heer, WA., Saunders, WA., Chou, MY., Cohen, ML. 1984.** Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 52: 2141.
- Labastie, P., Whetten, RL. 1990.** Statistical Thermodynamics of the Cluster Solid-Liquid Transition. *Phys. Rev. Lett.* 65: 1567-1570.
- Lu, S., Zhang, J., Duan, H. 2009.** Melting behaviors of Co<sub>N</sub> (N=13, 14, 38, 55, 56) clusters. *Chem. Phys.*, 363(1-3): 7-12.
- Mottet, C., Treglia, G., Legrand, B. 1997.** New magic numbers in metallic clusters: an unexpected metal dependence. *Surf. Sci.*, 383: L719-L727.
- Nunez, S., Johnston, RL. 2010.** Structures and Chemical Ordering of Small Cu-Ag Clusters. *J. Phys. Chem. C*, 114(31): 13255-13266.
- Rossi, G., Mottet, C., Nita, F., Ferrando, R. 2006.** Global Optimization Study of Small (10 ≤ N ≤ 120) Pd Clusters Supported on MgO(100). *J. Phys. Chem. B*, 110: 7436-7442.
- Schmidt, M., Kusche, R., Kronmüller, W., von Issendorff, B., Haberland H. 1997.** Experimental Determination of the Melting Point and Heat Capacity for a Free Cluster of 139 Sodium Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 79: 99-102.
- Schmidt, M., Kusche, R., von Issendorff, B., Haberland, H. 1998.** Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters. *Nature* 393: 238-240.
- Schmidt, M., Kusche, R., Hippler, T., Donges, J., Kronmüller, W., von Issendorff, B., Haberland, H. 2001.** Negative Heat Capacity for a Cluster of 147 Sodium Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 86: 1191-1194.
- Schmidt, M., Kusche, R., von Issendorff, B., Haberland, H. 1998.** Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters. *Nature*, 393: 238-240.