

利用 Gupta 势结合遗传算法研究 $\text{Co}_n \text{Cu}_{55-n}$ ($n = 0—55$) 混合团簇的 结构演化及基态能量*

鄂箫亮 段海明[†]

(新疆大学物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046)

(2009 年 9 月 13 日收到; 2009 年 12 月 3 日收到修改稿)

采用半经验的 Gupta 多体势结合遗传算法对 $\text{Co}_n \text{Cu}_{55-n}$ ($n = 0—55$) 混合团簇的基态结构和能量进行了研究, 发现这些混合团簇的基态结构是在 Co_{55} , Cu_{55} 单质团簇 (Mackay 二十面体) 的基础之上发生的畸变; 从 $n = 0$ (Cu_{55}) 开始, Co 原子从中心到表面, 从棱到顶点依次、连续替换 Cu 原子; 基态结构与键能较大键的数目及其平均键长有关; $\text{Co}_{13} \text{Cu}_{42}$ 具有最稳定的结构, 13 个 Co 原子全部位于团簇内部形成 Mackay 二十面体对整个团簇的稳定性有显著影响.

关键词: 团簇, 结构和能量, Gupta 势, 遗传算法

PACC: 7115Q, 3640B

1. 引言

团簇的几何结构决定着团簇的物理、化学性质, 直接影响着纳米材料的应用与发展. 在实验上很难测定含原子数较少的自由团簇的基态结构, 因而通过理论计算获取其基态结构信息成为一种必不可少的手段. 目前的理论计算方法主要有基于量子力学层次上的第一性原理、从头计算方法和应用势模型来处理多体问题的经验、半经验方法. 前者的计算结果非常精确, 但计算量极大, 很难处理原子数较大的体系; 后者可按其模拟方式的不同分为模拟退火^[1]、分子动力学^[2]、蒙特卡洛^[3]和遗传算法等^[4,5].

Co, Cu 团簇作为重要的催化剂早已引起了广泛的关注, 科研工作者已对其相关性质进行了大量的研究^[6–16]. 随着计算条件的不断改善和应用的需求, 对混合团簇的结构与物性的研究日益受到重视: SONDÓN 等人为了研究 Ni-Rh 混合团簇的磁性, 利用 Gupta 势结合分子动力学模拟计算了其基态结构^[17]; FENG 等人利用密度泛函理论计算了 Cu-Ni 小团簇的结构、稳定性和磁矩^[18]; Wang 等人也利用密

度泛函理论计算了 Cu-Au 小团簇的结构和电子性质^[19]. 然而对于 Co-Cu 混合团簇的研究却很少, Co_{55} , Cu_{55} 都具有稳定的二十面体结构, 但对其混合团簇的研究仍是一个空白.

本文的主要目的是通过计算 $\text{Co}_n \text{Cu}_{55-n}$ ($n = 0—55$) 混合团簇的基态结构和能量得到总原子数为 55 时 Co-Cu 混合团簇的结构演化规律及其稳定性. 采用改进的遗传算法和用于模拟过渡金属及其合金的半经验 Gupta 多体势^[20], 所得结果可以为以后的实验以及更大数目混合团簇的研究提供一定的参考.

2. 计算方法

2.1. 遗传算法

遗传算法是一种模拟生物进化的全局最优化方法, 主要由交配算子和变异算子构成. 交配算子是根据群体中初始个体的能量计算相应的适配度, 然后根据适配度选择交配所需的父母团簇, 能量越低选择概率越大, 最后用一个过质心的平面把父母团簇分成两半, 将父团簇的一半与母团簇的另一

* 国家自然科学基金 (批准号: 10864005), 教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: dhm@xju.edu.cn

半组合成一个子团簇,要求该子团簇的总原子数与父母团簇相等;变异也是根据群体中团簇的适配度随机选取某个团簇,再随机选取该团簇的若干原子在任意方向移动固定的距离而得到子团簇;将得到的子团簇进行弛豫,再与群体中的团簇进行比较:若其能量与群体中的团簇都不相等且其能量比群体中能量最高者低则替换群体中能量最高者,反之则抛弃.每执行一次称为一代,遗传算法就是通过一代代的循环最终找到能量最低的结构.

混合团簇的情况比单质团簇复杂得多.交配时不但要保证团簇的总原子数不变,而且要保证团簇中每种原子的个数不变.即使它们的几何结构极其相近,但由于两种原子位置的不同,可能出现许多不同能量的团簇,通常两种原子数越接近这样的团簇越多.这大大增加了寻找基态结构的难度,若按照以上的算法常常会找不到基态结构. Darby 等人计算的 $\text{Cu}_{21}\text{Au}_{21}$ 混合团簇的基态能量为 $-136.554451\text{ eV}^{[21]}$,我们通过计算发现其基态能量应为 -136.557809 eV . 比较了两者的几何结构,发现几乎完全相同,其能量的差异在于团簇中 Cu, Au 原子的位置不同.因此,我们引入了交换算子,即根据适配度随机选取某个团簇,再随机选取该团簇中一个第一种原子和一个第二种原子,互换它们的位置,然后再选取再互换(不能选取以前选过的两个原子),经过若干次互换后得到子团簇.在程序中,我们将交配、变异、交换三种算子并列,通过计算发现,选择这三种算子的概率分别为 0.5,0.1,0.4 时效率较高.

在计算中还发现,对于给定原子个数的团簇,

能量较低的结构往往会集中于某些特定的几何构型上,为了提高计算效率,尽可能保持群体中团簇几何构型的多样性,在运行交换算子时,对子团簇进行弛豫后,不是替换群体中能量最高的团簇而是与所选团簇的能量进行比较,当子团簇的能量不等于群体中其他团簇的能量且比所选团簇低时,替换该团簇,否则抛弃.

2.2. Gupta 多体势

用来描述过渡金属及其合金的 Gupta 多体相互作用势,其形式由成对的 Born-Mayer 排斥项和含多体效应的吸引项组成.后者取自紧束缚模型电子态密度的二次矩近似.这种势模型被广泛地用来模拟各种过渡金属体系,其形式是

$$E_{\text{coh}} = \sum_i (E_{\text{R}}^i + E_{\text{B}}^i), \tag{1}$$

$$E_{\text{R}}^i = \sum_{j(\neq i)} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)}, \tag{2}$$

$$E_{\text{B}}^i = - \left\{ \sum_{j(\neq i)} B_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)} \right\}^{1/2}, \tag{3}$$

其中 $E_{\text{coh}}, E_{\text{R}}^i, E_{\text{B}}^i$ 分别代表体系的结合能、第 i 个原子受到其他原子的排斥能和吸引能,其中 r_{ij} 为原子间距, $r_0^{\alpha\beta}$ 是两类原子 (α 和 β) 间的特征长度,对于块体材料就以第一近邻距离表示, $A_{\alpha\beta}$ 是衡量原子间排斥强度的量, $B_{\alpha\beta}$ 是有效跳跃积分通常只与原子类别有关.

表 1 中列出了 Co-Cu 体系的参数 A, p, q, B 和 r_0 的值^[22]. 这些参数是通过拟合块体材料的束缚能、晶格常数、体弹模量及弹性扭转常数而得到的.

表 1 Co-Cu 混合团簇的 Gupta 势参数

	A/eV	B/eV	p	q	$r_0/\text{\AA}$
Co-Co	0.0950	1.4880	11.604	2.2860	2.5020
Cu-Cu	0.0855	1.2240	10.960	2.2780	2.5560
Co-Cu	0.0900	1.3301	11.282	2.2820	2.5400

Cu 晶体是 fcc 结构,Co 晶体是 hcp 结构, Gupta 势对其分别考虑到第五、九近邻原子^[20],对 Co-Cu 相互作用也考虑到第九近邻原子^[22].

3. 结果与讨论

3.1. 几何结构

$\text{Co}_{55}, \text{Cu}_{55}$ 团簇的基态处于稳定的 Mackay 二十

面体结构,具有 I_h 对称性^[10,11,21],我们计算的结果也与其完全符合, $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0-55$) 混合团簇基态结构的形状与 $\text{Co}_{55}, \text{Cu}_{55}$ 非常相似.为了精确的描述这些混合团簇与 $\text{Co}_{55}, \text{Cu}_{55}$ 单质团簇之间的差异,可以引入相似函数 S ,

$$S = \frac{1}{1 + q}, \tag{4}$$

$$q = \left[\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (r_n - r'_n)^2 \right]^{1/2}, \tag{5}$$

$$r_n = |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_0|, \tag{6}$$

式中, $\mathbf{R}_0$ 为该团簇的几何中心 ($\mathbf{R}_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{R}_i$), r_n

为混合团簇中第 n 个原子到其几何中心的距离; r'_n 为所比单质团簇中相应原子到其几何中心的距离. 混合团簇与所比单质团簇越相似, S 值越趋近于 1, 反之则趋近于 0. 先前的一些文章也曾用它对混合团簇与其相应的单质团簇进行比较^[23,24].

图 1 是 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0-55$) 混合团簇基态结构随 Co 原子数增加与 Co_{55} , Cu_{55} 相比较的相似函数曲线图 (S 曲线), 从中可以看出 S 的值在 0.9—1 之间, 说明这些混合团簇的基态结构是在 Co_{55} , Cu_{55} 单质团簇二十面体基础之上的畸变. 通过比较发现, 当 $n=13$ ($\text{Co}_{13}\text{Cu}_{42}$) 时曲线出现了转折点, 说明在这一点前后混合团簇基态结构的形状变化较大. 这是由于 Co 原子位于团簇内部和表面时对团簇尺寸的影响不同而造成的, 当 Co 原子位于团簇内部 ($n=1-13$) 时对团簇尺寸的影响较大, S 曲线比较陡; 当 Co 原子位于团簇表面大多数位置时对团簇尺寸的影响较小, S 曲线比较平滑; 但随着 n 的不断增大, Co 原子逐步占据表面所有位置, 混合团簇尺寸迅速向 Co_{55} 靠近, S 曲线再次变陡. 在这些混合团簇中, Co, Cu 原子是混合还是分离的呢? 为此, 我们计算了这些混合团簇基态结构中两种原子质心之间的距离, 用以判断每种组分下基态结构中两种原子的分布状况 (混合、分离). 通常来说质心间距越大两种原子越趋于分离状态, 反之趋于混合状态; 但在质心间距趋于零时可能出现两种情况: 一是两种原子完全混合; 二是出现二十面体典型的壳层结构^[25] (一种原子占据内层, 另一种原子占据外层, 虽然质心重合但整个团簇处于完全分离状态). 图 2 绘出了这些混合团簇基态结构中两种原子的质心间距

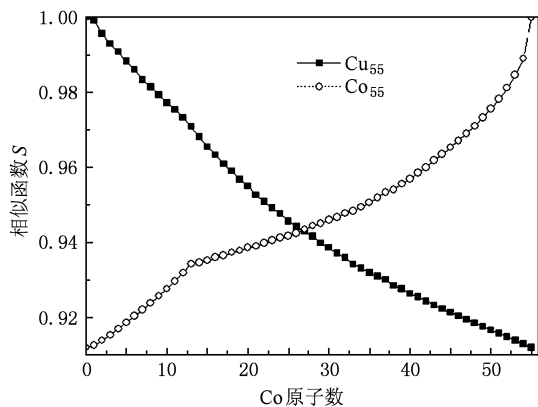


图 1 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0-55$) 混合团簇基态结构随 Co 原子数增加相似函数 S 的变化曲线

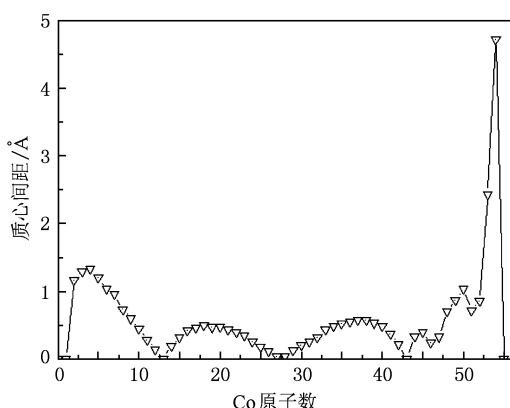


图 2 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0-55$) 混合团簇基态结构随 Co 原子数增加两种原子质心间距的变化曲线

随 Co 原子个数增加的变化曲线, 从中可以看出随着 Co 原子数的增多质心间距呈波浪式变化. 当 Co 原子数为 1, 13, 43 时, 混合团簇中两种原子的质心间距等于零, Co 原子数为 27, 28 时质心间距非常小 (约 0.04 Å). 作为补充, 我们又计算了这些团簇的原子径向分布, 用棱 (E) 和顶点 (V) 来描述 Mackay 二十面体: 在 Cu_{55} 中, 有一个中心、第一层有 12 个顶点 (1V(12))、第二层有 30 个棱 (2E(30)) 和 12 个顶点 (2V(12)). 图 3 绘出了 Cu_{55} , $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{42}$, $\text{Co}_{27}\text{Cu}_{28}$, $\text{Co}_{28}\text{Cu}_{27}$, $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{12}$, $\text{Co}_{54}\text{Cu}_1$ 团簇基态结构中两种原子的径向分布 (按 0.02 Å 统计, 即两原子到质心距离相差小于 0.02 Å 时, 就认为这两个原子到质心的距离相同). 虽然棱位置与顶点位置距中心的距离相差不大, 但对混合团簇来说这两种位置上原子种类的不同对团簇的结构和能量有着很大的影响.

在图 1 中, $n=1-13$ 时, S 曲线较陡是因为 Co 原子占据中心和 1V 位置; $n=14-43$ 时, S 曲线较平缓是由于 Co 原子占据 2E 位置; 当 Co 原子占据 2V 位置 ($n>43$) 时, S 曲线再次变陡. 由于 2E 与 2V 位置距中心的距离相差不大, 故没有出现明显的转折点. 由此看出, Co 原子占据中心, 1V, 2E, 2V 位置直接影响着团簇的尺寸.

图 4 是部分混合团簇的基态结构图, 由图 2、图 3 和图 4 可知 $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{42}$ 中 13 个 Co 原子占据团簇内部, 形成 Co_{13} Mackay 二十面体结构, 42 个 Cu 原子将其紧密包围起来, 整个团簇呈分离状态; 对于 $\text{Co}_{27}\text{Cu}_{28}$, $\text{Co}_{28}\text{Cu}_{27}$ 团簇, 在 13 个 Co 原子占据团簇内部后, 剩下的 Co 原子占据位于表层的棱位置. 由于顶点和棱位置的交替出现, 使得整个团簇处于混合状态; $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{12}$ 中 43 个 Co 原子完全占据团簇内部和表

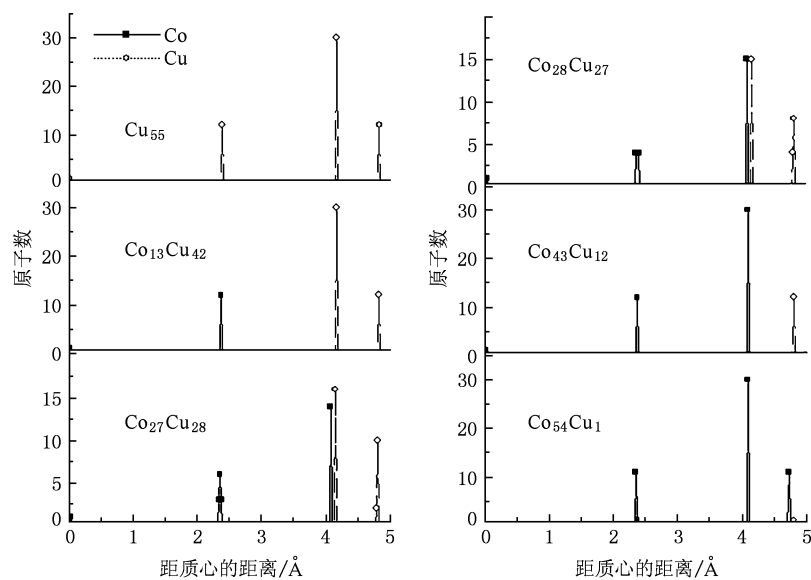


图3 Cu_{55} , $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{42}$, $\text{Co}_{27}\text{Cu}_{28}$, $\text{Co}_{28}\text{Cu}_{27}$, $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{12}$, $\text{Co}_{54}\text{Cu}_1$ 团簇基态结构中 Co, Cu 原子的径向分布图

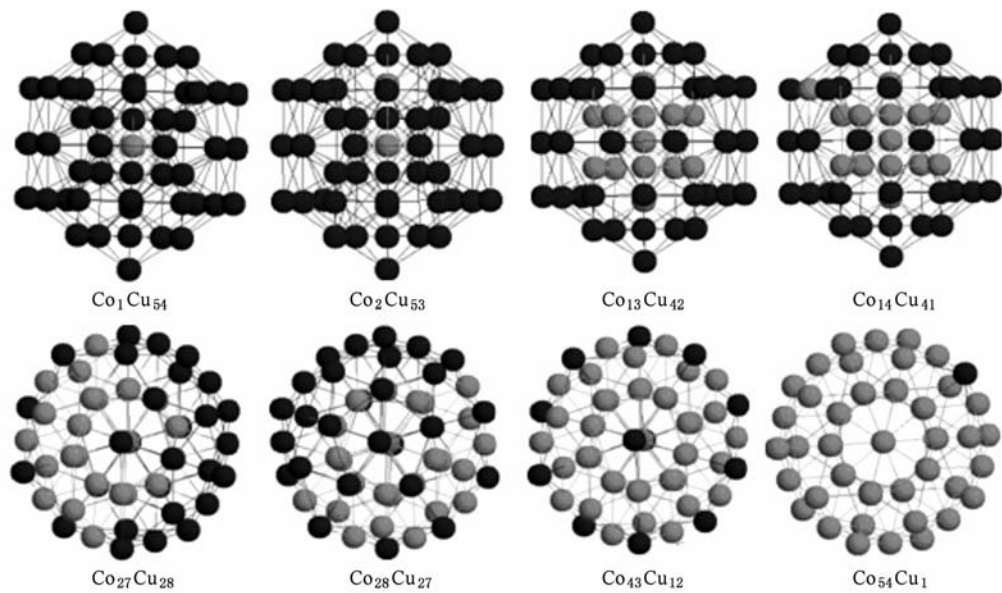


图4 $\text{Co}_1\text{Cu}_{54}$, $\text{Co}_2\text{Cu}_{53}$, $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{42}$, $\text{Co}_{14}\text{Cu}_{41}$, $\text{Co}_{27}\text{Cu}_{28}$, $\text{Co}_{28}\text{Cu}_{27}$, $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{12}$, $\text{Co}_{54}\text{Cu}_1$ 团簇的基态结构图,其中黑色代表 Cu 原子,灰色代表 Co 原子

层棱位置,12 个 Cu 原子全部位于表层顶点位置,该团簇完全处于混合状态.

通过上面的分析可以看出在 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0-55$) 混合团簇的基态结构中 Co 原子从内向外依次替换 Cu 原子,其中两种原子混合较少,分离较多.为了确保 Co 原子依次替换 Cu 原子的严密性,再次计算了每个混合团簇中每种原子的表体比.表体比函数 S 定义为

$$S = \frac{N_{S,A} - \overline{N}_{S,A}}{|M_{S,A} - \overline{N}_{S,A}|}, \tag{7}$$

$$\overline{N}_{S,A} = N_A \cdot N_S / N, \tag{8}$$

$$M_{S,A} = \begin{cases} \min\{N_A, N_S\}, & N_{S,A} > \overline{N}_{S,A}, \\ \max\{0, N_A - N_i\}, & N_{S,A} < \overline{N}_{S,A}, \end{cases} \tag{9}$$

N 是混合团簇中原子的总个数, N_A 为该团簇中 A 类

原子总数, N_s 是该团簇中位于表面的原子总个数, $N_{s,A}$ 表示位于混合团簇表面的 A 种原子的个数, 该团簇内部的原子总个数 $N_i = N - N_s$. S 的值在 -1 — 1 之间变化, $S > 0$ 表示 A 种原子在团簇表面要比在内部多, $S < 0$ 则相反. Zhang 等也用这种方法分析过 Cu-Au, Cu-Ag, Au-Ag 混合团簇的相关性质^[26].

我们的计算结果显示在 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n = 0$ — 55) 混合团簇基态结构中对于 Co 原子 S 值全部等于 -1 , Cu 原子全部等于 1 , 说明在 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n = 0$ — 55) 混合团簇基态结构演变过程中 Co 原子将团簇内部的 Cu 原子全部替换后再替换表面的 Cu 原子, 也就是说在演变过程中 Co 原子严格从内向外替换 Cu 原子.

那么对于那些等价的位置, 在 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n = 0$ — 55) 混合团簇结构演化过程中 Co 原子是怎样替

换 Cu 原子的呢? 为了研究这一过程我们对这些团簇中基态和部分激发态结构的各种键数 (Co—Co, Cu—Cu, Co—Cu)、键长 (指平均键长) 以及对称性进行了计算和分析.

以表 1 中的 r_0 为参考, 若 $r_{ij} \leq 1.2r_0$ 则认为这两个原子成键^[27] (事实上, 在二十面体结构中当取值为 $1.1r_0$ 到 $1.3r_0$ 时, 所得结果完全相同). 为比较键能的大小, 计算了 Co_2 , Cu_2 , Co_1Cu_1 团簇的基态能量, 分别为 -3.150612 eV, -2.581510 eV, -2.801267 eV; 这种方法虽然不能精确地描述这三种键能的大小, 但可以粗略地比较它们的差异: Co-Co 键能最大, Co-Cu 次之, Cu-Cu 最小. 表 2 列出了在几种典型的组分下, 混合团簇的各种键数、平均键长以及对称性. 其中 $[1]$ 表示基态, $[2]$, $[3]$, $[4]$ 是离基态能量较近的激发态.

表 2 $\text{Co}_1\text{Cu}_{54}$, $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{42}$, $\text{Co}_{27}\text{Cu}_{28}$, $\text{Co}_{28}\text{Cu}_{27}$, $\text{Co}_{43}\text{Cu}_{12}$, $\text{Co}_{54}\text{Cu}_1$ 混合团簇基态及部分低激发态的各种键数、键长、对称性和能量												
原子数		序数	Co—Co		Cu—Cu		Co—Cu		整个团簇			
Co	Cu		个数	键长/Å	个数	键长/Å	个数	键长/Å	个数	键长/Å	对称性	能量/eV
1	54	[1]	0	0.0000	222	2.5353	12	2.4107	234	2.5289	I_h	-163.978716
		[2]	0	0.0000	222	2.5305	12	2.4921	234	2.5285	C_{5v}	-163.978444
		[3]	0	0.0000	226	2.5286	8	2.5308	234	2.5686	C_{2v}	-163.756565
		[4]	0	0.0000	228	2.5294	6	2.5065	234	2.5288	C_{5v}	-163.651491
13	42	[1]	42	2.4573	120	2.5516	72	2.4781	234	2.5139	I_h	-174.629441
		[2]	38	2.4538	120	2.5526	76	2.4841	234	2.5147	C_s	-174.290497
27	28	[1]	92	2.4572	58	2.5624	84	2.5040	234	2.5001	C_1	-184.026708
		[2]	92	2.4579	58	2.5627	84	2.5031	234	2.5001	C_1	-184.022262
		[3]	94	2.4575	62	2.5627	78	2.5015	234	2.5000	C_s	-183.999361
28	27	[1]	96	2.4574	54	2.5626	84	2.5057	234	2.4990	D_2	-184.706259
		[2]	96	2.4580	54	2.5634	84	2.5045	234	2.4990	C_3	-184.705503
		[3]	96	2.4580	54	2.5629	84	2.5048	234	2.4990	C_1	-184.702048
43	12	[1]	162	2.4654	0	0.0000	72	2.5200	234	2.4822	I_h	-195.012169
		[2]	162	2.4645	2	2.5442	70	2.5219	234	2.4824	C_1	-194.929688
		[3]	163	2.4640	5	2.5580	66	2.5223	234	2.4824	C_s	-194.879218
54	1	[1]	228	2.4679	0	0.0000	6	2.5244	234	2.4694	C_{5v}	-202.075567
		[2]	226	2.4672	0	0.0000	8	2.5413	234	2.4698	C_{2v}	-201.924393
		[3]	222	2.4715	0	0.0000	12	2.4990	234	2.4704	C_{5v}	-201.478088
		[4]	222	2.4764	0	0.0000	12	2.3632	234	2.4706	I_h	-201.357256

在 $\text{Co}_1\text{Cu}_{54}$ 的基态结构中 Co 占据了中心位置, $[2]$, $[3]$, $[4]$ 中 Co 分别位于 $1V$, $2E$, $2V$ 位置, 拥有键能较大的 Co-Cu 键数最多的结构能量最低. 很明显, 在前两种结构中键能较大的 Co—Cu 键数是 12 , 远大于后面的 8 和 6 , 故前两种结构的能量低于后

两种, $[3]$ 的能量也低于 $[4]$. 同时也发现前两个结构中团簇的各种键数相同, 但 $[1]$ 中键能较大的 Co—Cu 键的平均键长是 2.4107 Å, 小于 $[2]$ 中的 2.4921 Å, $[1]$ 的能量更低.

在组分 $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{42}$ 中, 基态结构的 13 个 Co 原子

位于团簇内部构成了具有 I_h 对称性的 Mackay 二十面体,42 个 Cu 原子均匀覆盖在这个 Mackay 二十面体之上构成了具有 I_h 对称性的壳层结构. 而[2]中的 Co 原子在没有完全替换位于 1V 位置上的 Cu 原子的情况下优先替换了第二壳层上的 Cu 原子从而极大的减少了键能最大的 Co—Co 键的数目,使整个团簇的能量升高.

$\text{Co}_{27}\text{Cu}_{28}$ 中有大量各种键数相同的结构,它们能量相差不足 0.01 eV,但这微小的差异可能对这些团簇的性质产生一定的影响. 在[1]和[2]中,都有 13 个 Co 原子位于内部,剩下的 Co 原子均位于 2E 位置. 但仔细观察会发现位于 2E 位置上的 Co 原子的分布有所不同. [1]中 2E 位置上的 Co 原子连续分布,在最大化 Co—Co 键数的同时该键的平均键长也较短. 同时我们还发现[3]的 Co—Co 键数是 94 多于前两种结构(92),但其能量却比它们高. 再观察能量次之的 Co—Cu 键,发现它的 Co—Cu 键比前两个团簇少了很多. 可估算这两种键数分布的能差: $\Delta E \approx 2 \times 3.15 + 4 \times 2.58 - 6 \times 2.80 = -0.18$ eV,故前两种结构的能量比第三种结构低. [3]在比[1],[2]多两个 Co—Co 键和四个 Cu—Cu 键的同时,减少了 6 个 Co—Cu 键. 换句话说,太多的能量最小的 Cu—Cu 键使得[3]不能拥有最低的能量.

$\text{Co}_{28}\text{Cu}_{27}$ 与 $\text{Co}_{27}\text{Cu}_{28}$ 的分布相似,Co 原子在替换完第一壳层上的 Cu 原子后再替换 2E 位置的 Cu 原子. 由于在 2E 位置上 Co 原子分布的不同, $\text{Co}_{28}\text{Cu}_{27}$ 也有大量的各种键数相同、能量相差甚小的结构. 前两种结构可以从 Co—Co 键的平均键长上看出[1]的能量较低. 由于 Co—Co 键的平均键长相差很小,它们的能量也仅仅相差 0.0008 eV. [2]与[3]相比,虽然 Co—Co 平均键长相同,但键能次之的 Co—Cu 键的平均键长却有差异,[2]稍小于[3],因而其能量较低.

$\text{Co}_{43}\text{Cu}_{12}$ 的基态结构中,43 个 Co 原子替换了团簇内部的 13 个 Cu 原子和 2E 位置上的 30 个 Cu 原子;[2]中有一个 Co 原子没有替换 2E 位置上的 Cu 原子反而替换了 2V 位置上的 Cu 原子;[3]是由于本应替换 1V 和 2E 位置上 Cu 原子的两个 Co 原子替换了 2V 位置上两个 Cu 原子而产生的. 前两种结构的 Co—Co 键数虽然相同但[1]的 Co—Cu 键数比[2]多两个,[3]虽拥有最多数目的 Co—Co 键数(比前两个多一个)但其 Co—Cu 键数却比前两个团

簇分别少 6 个和 4 个.

对于 $\text{Co}_{54}\text{Cu}_1$,表 2 中相应的结构分别是指一个 Cu 原子位于 2V,2E,1V 及中心位置. 基态结构拥有最多的 Co—Co 键数,它占优势的 Co—Co 键数完全可以弥补键能次之的 Co—Cu 键数的不足,虽然[4]拥有最高的 I_h 对称性但其较少的 Co—Co 键数决定着它不能成为基态.

通过计算发现:对于 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0-55$) 混合团簇,其基态结构主要由键能最大的 Co—Co 键数决定,同时还应考虑键能次之的 Co—Cu 键的数目;在各种键数相同的情况下 Co—Co 键的平均键长越短,其能量越低,若 Co—Co 键的平均键长也相同,则需对 Co—Cu 键的平均键长进行比较. 这种方法没有精确的计算键能以及键之间的影响,但可以粗略的判断出两种结构能量的高低.

3.2. 能量及稳定性

团簇的能量直接影响着团簇的稳定性,表 3 列出了 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0-55$) 混合团簇的基态能量和对称性,图 5 绘出了基态结构时平均每个原子的能量变化曲线. 为了描述它们的稳定性,计算了这些混合团簇基态的混合能 $E_{\text{mix}}(n)$ 和二阶差分能 $\Delta_2 E(n)$, 即

$$E_{\text{mix}}(n) = E_{n,55-n} - \frac{n}{55}E_{\text{Co55}} - \frac{55-n}{55}E_{\text{Cu55}}, \tag{10}$$

$$\Delta_2 E(n) = 2E_{n,55-n} - E_{n+1,(55-n)-1} - E_{n-1,(55-n)+1}, \tag{11}$$

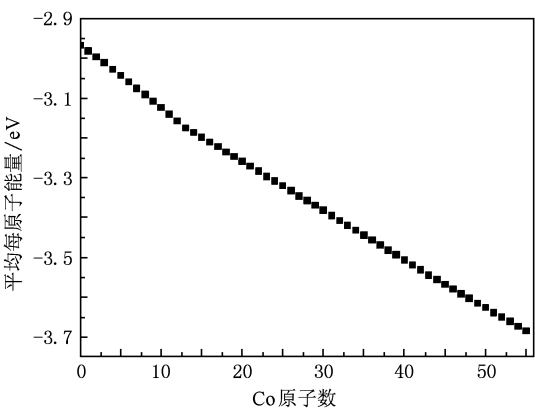


图5 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0-55$) 混合团簇基态结构中平均每原子能量曲线

表 3 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0-55$) 混合团簇的基态能量和对称性

Co	Cu	能量/eV	对称性	Co	Cu	能量/eV	对称性	Co	Cu	能量/eV	对称性
0	55	-163.213173	I_h	19	36	-178.599270	C_s	38	17	-191.534470	C_{2v}
1	54	-163.978716	I_h	20	35	-179.282914	C_s	39	16	-192.210210	C_1
2	53	-164.789416	C_{5v}	21	34	-179.965492	C_s	40	15	-192.911509	C_{3v}
3	52	-165.631964	C_{2v}	22	33	-180.648667	C_s	41	14	-193.584680	C_s
4	51	-166.506811	C_{3v}	23	32	-181.331366	C_{5v}	42	13	-194.283852	C_{2v}
5	50	-167.379970	C_{2v}	24	31	-181.984174	C_1	43	12	-195.012169	I_h
6	49	-168.252052	C_s	25	30	-182.664974	C_1	44	11	-195.657582	C_{5v}
7	48	-169.156205	C_{5v}	26	29	-183.347057	C_2	45	10	-196.302794	C_{2v}
8	47	-170.026625	C_s	27	28	-184.026708	C_1	46	9	-196.947796	C_{3v}
9	46	-170.929208	C_{2v}	28	27	-184.706259	D_2	47	8	-197.591669	C_{2v}
10	45	-171.830832	C_{3v}	29	26	-185.385019	C_s	48	7	-198.234401	C_s
11	44	-172.731964	C_{2v}	30	25	-186.064042	C_1	49	6	-198.876909	C_{5v}
12	43	-173.664164	C_{5v}	31	24	-186.743869	C_1	50	5	-199.518042	C_s
13	42	-174.629441	I_h	32	23	-187.424053	C_{2v}	51	4	-200.158937	C_{2v}
14	41	-175.255385	C_{2v}	33	22	-188.121881	C_{5v}	52	3	-200.798677	C_{3v}
15	40	-175.913357	C_s	34	21	-188.801640	C_s	53	2	-201.437248	C_{2v}
16	39	-176.603676	C_{3v}	35	20	-189.480809	C_s	54	1	-202.075567	C_{5v}
17	38	-177.257689	C_1	36	19	-190.157887	C_s	55	0	-202.713623	I_h
18	37	-177.944642	C_{2v}	37	18	-190.832919	C_s				

$E_{\text{mix}}(n)$ 越小说明该团簇的混合能越大,团簇越稳定, $\Delta_2 E(n)$ 越小说明该团簇相对于邻近团簇而言越稳定. 从图 5 中可以看出能量曲线在 n 等于 13 时发生明显的偏转. 图 6 绘出了这些混合团簇基态结构的混合能、二阶差分能随 Co 原子数增加的变化曲线,可以看出混合能曲线呈 V 字形,二阶差分能除 $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{42}$ 外大体保持平衡,说明在 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0-55$) 混合团簇中 Co 原子数在小于 13 和大于 13 时团簇的能量变化有很大的差异:Co 原子数小于 13 时,Co 原子位于团簇的内部,考虑到各种键之间的能差,尽可能同时使 Co—Co,Co—Cu 键的数目最大化、键长最小化的条件下 Co 原子替换相应位置的 Cu 原子. 每当一个 Co 原子替换一个 Cu 原子时对整个团簇的能量影响很大(接近 1 eV),团簇的混合能迅速降低. 当 Co 原子数等于 13,即 Co 原子完全占据团簇内部时混合能和二阶差分能也达到了极值,团簇具有最稳定的结构. 在 Co 原子数大于 13 以后 Co 原子替换一个 Cu 原子对整个团簇能量的影响明显减弱(约 0.7 eV),对混合能的影响也缓慢减小,直到 Co 原子数等于 43. 在这个过程中,Co 原子在替换完内部的 Cu 原子后,依次、连续替换位于表面

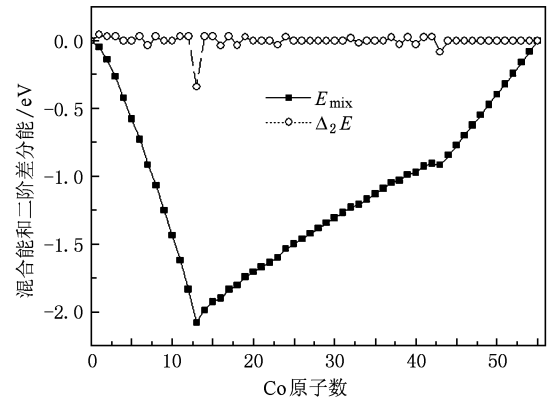


图 6 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0-55$) 混合团簇基态结构的混合能(E_{mix})和二阶差分能($\Delta_2 E$)曲线

棱位置的 Cu 原子. Co 原子数等于 43 时,Co 原子恰好完全占据表面的棱位置,二阶差分能轻微向下突出,与邻近团簇相比其结构比较稳定,与此同时混合能也在此发生转变. Co 原子大于 43 则替换位于表面顶点位置的 Cu 原子,虽然能量曲线(图 5)没有明显的变化但混合能随 Co 原子数的增加迅速趋近于零.

4. 结 论

本文采用半经验的 Gupta 多体势结合遗传算法对 $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0-55$) 混合团簇的基态结构及能量进行了研究和分析,结果显示:1) 这些混合团簇的基态结构是在 Co_{55} , Cu_{55} 单质团簇的 Mackay 二十面体(I_h) 结构基础之上发生的畸变. 2) 基态结构中两种原子基态质心间距呈波浪式变化,团簇中两种原子分离较多,混合较少. 3) Co-Cu 混合团簇的基态结构主要是由能量最大的 Co-Co 键数决定: 基态

结构应最大化 Co-Co 键数,同时也要考虑键能次之的 Co-Cu 键的数目,而且尽可能使这些键的平均键长最短;这些因素之间必须协调统一才能使整个团簇的能量最低. 因此,从 Cu_{55} 单质团簇开始, Co 原子应该从中心到表面,从棱到顶点,依次、连续替换相应位置上的 Cu 原子. 4) 在这众多的混合团簇中 $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{42}$ 的稳定性最高,13 个 Co 原子占据内部呈二十面体壳层结构,整个混合团簇完全处于分离状态.

感谢新疆大学物理科学与技术学院张蓓、陈楚老师的建议和讨论.

[1] Ruet F, González C 2002 *Chem. Phys. Lett.* **359** 428

[2] Wang J L, Zhao J J, Ding F, Shen W F, Lee H, Wang G H 2001 *Solid State Commun.* **117** 593

[3] Cheng D J, Huang S P, Wang W C 2006 *Chem. Phys.* **330** 423

[4] Deaven D M, Ho K M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 288

[5] Zeiri Y 1997 *Comput. Phys. Commun.* **103** 28

[6] Yang Q W, Zhu R Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4245 (in Chinese) [杨全文、朱如曾 2005 物理学报 **54** 4245]

[7] Li G P, Zhang M L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2873 (in Chinese) [李公平、张梅玲 2005 物理学报 **54** 2873]

[8] Wang H Y, Li X B, Tang Y J, Chen X H, Wang C Y, Zhu Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3565 (in Chinese) [王红艳、李喜波、唐永建、湛晓洪、王朝阳、朱正和 2005 物理学报 **54** 3565]

[9] Wang Q L, Ge G X, Zhao W J, Lei X L, Yan Y L, Yang Z, Luo Y H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3219 (in Chinese) [王清林、葛桂贤、赵文杰、雷雪玲、闫玉丽、杨致、罗有华 2007 物理学报 **56** 3219]

[10] Grigoryan V G, Alamanova D, Springborg M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 115415

[11] Rodríguez-López J L, Aguilera-Granja F, Michaelian K, Vega A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 174413

[12] Ge Z G, Li G P, Pan X D 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3329

[13] Li G J, Wang Q, Li H T, Wang K, He J C 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3343

[14] Wu Z M, Wang X Q, Yang Y Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 0405

[15] Ren F Z, Wang Y X, Zhang G B, Wei S K, Luo Y H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1491

[16] Liu J T, Duan H M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4826 (in Chinese) [刘建廷、段海明 2009 物理学报 **58** 4826]

[17] Sondón T, Guevara J, Saúl A 2007 *Phys. Rev. B* **75** 104426

[18] Feng C J, Xue Y H, Zhang X Y, Zhang X C 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1436

[19] Wang H Y, Li X B, Tang Y J, King R B, Schaefer H F 2007 *Chin. Phys.* **16** 1660

[20] Cleri F, Rosato V 1993 *Phys. Rev. B* **48** 22

[21] Darby S, Mortimer-Jones T V, Johnston R L, Roberts C 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 1536

[22] Mazzone G, Rosato V, Pintore M, Delogu F, Demontis P, Suffritti G B 1997 *Phys. Rev. B* **55** 837

[23] Hristova E, Dong Y, Grigoryan V G, Springborg M 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 7905

[24] Hristova E, Grigoryan V G, Springborg M 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 244513

[25] Cheng D, Huang S, Wang W 2006 *Eur. Phys. J. D* **39** 41

[26] Zhang M, Fournier R 2006 *J. Mol. Struct.* **762** 49

[27] Hsu P J, Lai S K 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 044711

Study of the structure evolution and ground state energy of $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0—55$) bimetallic clusters by using the Gupta potential combined with a genetic algorithm^{*}

E Xiao-Liang Duan Hai-Ming[†]

(*College of Physical Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China*)

(Received 13 September 2009; revised manuscript received 3 December 2009)

Abstract

The ground-state structures and energies of the bimetallic clusters $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$ ($n=0—55$) were obtained by using the semi-empirical Gupta potential combined with a genetic algorithm. The ground-state geometries of those bimetallic clusters can be characterized by the basic Mackay icosahedron of the pure Co_{55} (Cu_{55}) cluster. Beginning with $n=0$ (Cu_{55}), the Cu atom(s) is(are) replaced in order and continuously by the Co atom(s) from the center to the surface and from the edge to the vertex. The ground-state structure depends on the number of the Co—Co bonds which have the largest energy, the number of the Co-Cu bonds with large energy and the average bond length of those bonds. $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{42}$ is a magic cluster with an icosahedral core formed by 13 Co atoms, which plays a key role in the high stability of those bimetallic clusters.

Keywords: clusters, structure and energy, Gupta potential, genetic algorithm

PACC: 7115Q, 3640B

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10864005), the Scientific Research Starting Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars, Ministry of Education, China.

[†] Corresponding author. E-mail: dhm@xju.edu.cn