

基于粒子群算法的 Pt-Pd 合金纳米粒子的 稳定结构研究*

刘瞰东¹⁾ 陈俊仁¹⁾ 洪武鹏¹⁾ 邵桂芳^{1)†} 王婷娜¹⁾ 郑骥文¹⁾ 文玉华²⁾

1) (厦门大学信息科学与技术学院, 云计算与大数据研究中心, 厦门 361005)

2) (厦门大学物理系, 理论物理与天体物理研究所, 厦门 361005)

(2013年5月30日收到; 2013年6月24日收到修改稿)

Pt-Pd 合金纳米粒子相对于 Pt 及 Pd 单晶纳米粒子均具有更好的催化活性和选择性, 研究它的稳定结构对进一步了解催化性能具有重要意义. 本文采用粒子群算法和量子修正 Sutton-Chen 多体势对不同尺寸、不同组成比例的二十四面体 Pt-Pd 合金纳米粒子的结构稳定性进行研究. 结果表明: Pt-Pd 合金纳米粒子中 Pt 原子趋向于分布在纳米粒子内层, 而 Pd 原子趋向于分布在纳米粒子外层, 且 Pt, Pd 原子的分布越对称有序, 其能量越低, 结构越稳定; 随着 Pt 原子比例的增加, 三种不同尺寸的合金纳米粒子的 Warren-Cowley 化学短程有序值都逐渐升高, 即纳米粒子更趋向于偏聚分布状态; 在相同比例下, 小尺寸纳米粒子的偏聚程度比大尺寸纳米粒子的大.

关键词: 合金纳米粒子, 粒子群算法, 稳态结构

PACS: 36.40.-c, 61.46.Df, 31.15.X-

DOI: 10.7498/aps.62.193601

1 引言

以 Pt、Pd 为代表的铂族金属 (PGM) 是化学工业、石油工业、新能源 (如燃料电池、锂离子电池等)、环境保护 (如汽车尾气净化) 等领域中广泛使用的催化剂材料^[1]. 单晶金属铂 (Pt) 由于具有良好的催化活性和稳定性, 现已成为商业上广泛使用的催化剂. 但资源的匮乏以及对 Pt 的需求与日俱增, 导致 Pt 的价格非常昂贵. 相对于 Pt 单晶纳米粒子, Pt-Pd 合金纳米粒子可以充分利用两种金属的电子结构与表面结构的协同效应来实现双功能催化性能, 因而不仅展现出更好的催化活性和选择性, 而且能显著降低催化剂成本, 有效地解决了 Pt 金属的资源匮乏和价格高昂的问题^[2-4]. 高指数晶面结构的引入则可进一步提高了 Pt-Pd 合金纳米粒子的催化活性, 降低了催化剂的成本. 在面心立方金属中, 高指数晶面比基础晶面 (如 {111}, {100}) 含有更高密度的台阶原子、棱边原子和扭结位原子^[5], 因

而具有更开放的表面结构. 这些表面原子的配位数较少, 化学活性高, 很容易与反应物分子相互作用, 打断化学键而成为催化活性中心. 因此, 高指数晶面的反应活性普遍高于低指数晶面, 制备高指数晶面结构的 Pt-Pd 合金纳米粒子亦是显著提高其催化活性的重要途径^[4]. 由于金属纳米粒子的催化活性和选择性在很大程度上依赖于粒子的尺寸、形状、结构、组分及比例等因素, 因此对这些因素的研究便成为目前该领域迫切需要解决的课题.

目前针对 Pt-Pd 合金纳米粒子稳定结构的研究方法主要集中于遗传算法^[6-9] 和蒙特卡洛方法^[10-12]. 其中, Radillo-Diaz^[6], Paz-Borbon^[7,8], Rossi^[9] 等人利用遗传算法分别对含有 2—20, 2—28, 38, 98 个原子的 Pt-Pd 合金纳米粒子的稳定结构进行了研究. Huang 等^[10] 利用蒙特卡洛方法研究了不同 Pt 组成比例的 Pt-Pd 合金纳米粒子的结构稳定性, 发现当 Pt 的组成比例超过 42% 时, Pd 核/Pt 壳的结构最不稳定而 Pt 核/Pd 壳的结构最稳定. Yun 等^[11] 也利用蒙特卡洛方法研究了八面体

* 国家自然科学基金 (批准号: 51271156) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: 2012121010) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: gfshao@xmu.edu.cn

的 Pt-Pd 合金纳米粒子的稳定结构, 结果发现它们倾向于有序的 $L1_0$ 金属化合物结构. 由上述可以看出, 目前有关 Pt-Pd 合金纳米粒子的研究都集中在小尺寸和类球形的纳米粒子 (或团簇), 对于大尺寸和含不同 Pt 比例的高指数晶面 Pt-Pd 合金纳米粒子的研究还未见诸报道.

以高指数面 $\{hk0\} (h > k > 0)$ 为表面结构的二十四面体 Pt 及 Pt-Pd 合金纳米粒子已被诸多的实验所获得, 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 表征结果证实了它们均属于典型的面心立方结构 [4,13]. 考虑到许多高指数面可由一些基础的高指数面构成, 比如 $\{520\}$ 面可看作一个 $\{210\}$ 面与一个 $\{310\}$ 面构成, 而 $\{730\}$ 面可看作二个 $\{210\}$ 面与一个 $\{310\}$ 面组成, 本文将以 $\{210\}$ 面构筑的二十四面体 Pt-Pd 合金纳米粒子为研究对象 (不失一般性, $\{310\}$ 面的做法和结果与此类似), 采用粒子群算法对它的结构稳定性展开系统的研究. 我们利用基于嵌入原子势 (EAM) 模型的量子修正 Sutton-Chen (Q-SC) 多体势来描述原子间的相互作用, 进而计算得到纳米粒子体系的总能量, 从而得到在三种不同尺寸、不同组成比例 (Pt:Pd 从 1:9 变化到 9:1) 下 Pt-Pd 合金纳米粒子的稳态结构, 并通过 Pt, Pd 原子的分布和 Warren-Cowley 化学短程序 (CSRO) 参数分析, 阐明 Pt-Pd 合金纳米粒子的原子排列规律和结构稳定性, 为 Pt-Pd 合金纳米粒子的制备、合成和应用提供科学依据.

2 研究方法

寻找合金纳米粒子的稳态结构本质上是对它们的结构进行最优化的问题: 能量最低的纳米粒子, 其结构最稳定. 因此, 搜寻纳米粒子能量面上的最低值就成为研究纳米粒子结构稳定性的关键所在 [14]. 本文采用量子修正的 Sutton-Chen 多体势来描述原子间的相互作用, 然后采用粒子群算法搜寻纳米粒子总能量的极小值. 下面将从这两个方面分别做一介绍.

2.1 原子间相互作用势

本文采用基于嵌入原子势的量子修正 Sutton-Chen (Q-SC) 多体势来描述纳米粒子中原子间的相互作用 [15-17]. 根据 Q-SC 多体势, 纳米粒子的总能量

可以表示成

$$U_{\text{tot}} = \sum_i U_i = \sum_i \varepsilon \left[\sum_{j \neq i} \frac{1}{2} V(r_{ij}) - c \sqrt{\rho_i} \right], \quad (1)$$

其中, r_{ij} 表示原子 i 与原子 j 之间的距离. 这里 $V(r_{ij})$ 为对势项

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n, \quad (2)$$

表示原子 i 与原子 j 之间的核-核排斥作用. ρ_i 为原子 i 的局域电荷密度, 具有以下形式:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \varphi(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m. \quad (3)$$

(1) 式中 ε 为能量的标度因子, c 为无量纲参数, a 为晶格常数 (本文采用 0K 时的晶格常数), n 和 m 都是整数并且满足 $n > m$. 对于铂金属 (Pt) 和钯金属 (Pd), 它们对应的参数如表 1 所示.

表 1 Pt 和 Pd 的参数

	ε/meV	c	m	n	a/nm
Pt	9.7894	71.336	7	11	0.39163
Pd	3.2864	148.205	6	12	0.38813

不同类型原子之间的相互作用参数采用如下计算公式 [15]:

$$n_{ij} = \frac{1}{2}(n_i + n_j), \quad (4)$$

$$m_{ij} = \frac{1}{2}(m_i + m_j), \quad (5)$$

$$a_{ij} = \frac{1}{2}(a_i + a_j), \quad (6)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}. \quad (7)$$

注意, (1) 式中 c 并没有组合参数, 它的值由 ρ_i 计算时所属的原子类型的参数决定.

2.2 粒子群算法

粒子群算法 (PSO) 是 1995 年由 Eberhart 和 Kennedy [18] 提出的一种模拟鸟类觅食的全局最优化方法. 它利用鸟群间的信息共享机制, 使得群体间的个体能够交换信息, 从而促进鸟群快速找到食物. PSO 算法定义了“粒子位置”和“飞行速度”这两个概念. 纳米粒子的结构优化本质上属于离散问题, 因此本文采用整数编码方式对粒子的“位置”进行编码. 对于原子个数为 N , 两种不同金属的原子数

比例为 k 的合金纳米粒子, 其编码方式如下:

	x_1	y_1	y_2	x_2	...	y_{q-2}	y_{q-1}	x_p	y_q
坐标编号 →	1	2	3	4	...	$N-3$	$N-2$	$N-1$	N

其中, $p = [N \times k]$, $q = N - p$; x_i, y_i 分别为不同元素的编号, 且 $1 \leq x_i \leq p, 1 \leq i \leq p, x_i \in \mathbb{Z}; p+1 \leq y_i \leq N, 1 \leq j \leq q, y_i \in \mathbb{Z}$. 对不同顺序组合的纳米粒子, 它的能量亦不相同. 飞行速度是由粒子本身的飞行经验和所有粒子的飞行经验动态调整得来. 针对纳米粒子的结构优化问题, 本文采用“交换子”和“交换序”^[19]来表示飞行速度.

PSO 首先初始化种群, 即随机生成一群不同组合序列的“粒子”, 每个粒子都表示一种纳米粒子结构, 并根据 Q-SC 多体势就可确定其能量值. 每个粒子都按照自身的飞行速度在解空间中移动. 粒子在每一次移动过程中, 其飞行速度的大小和方向都将由当前自身的速度和两个极值来控制, 一个为粒子自身当前找到的最优位置 p_{best} , 另一个为所有粒子当前找到的最优位置 g_{best} . 每个粒子都通过上述方式不断移动, 最终找到最优位置. 第 i 个粒子将根据如下的公式来更新自己的速度和新的位置:

$$V'_i = \omega V_i + c_1 r_1 (P_i - X_i) + c_2 r_2 (P_g - X_i), \quad (8)$$

$$X'_i = X_i + V'_i, \quad (9)$$

其中, X_i 表示第 i 个粒子的位置; V_i 表示第 i 个粒子的速度; ω 为惯性权重; c_1 和 c_2 是学习因子, 通常 $c_1 = c_2 = 2$; r_1 和 r_2 为介于 (0,1) 间的随机数; P_i 表示第 i 个粒子自身当前到达的最优位置; P_g 表示所有粒子当前到达的最优位置. 应用粒子群算法进行合金纳米粒子能量优化的流程如图 1 所示.

合金纳米粒子的情况比单晶纳米粒子复杂的多. 粒子在移动过程中, 不仅要求该纳米粒子的总原子数不变, 还要保证纳米粒子中每种元素的比例保持不变. 另外, 由于两种不同类型原子所处的位置不同, 可能引起纳米粒子的总能量发生变化, 导致寻找合金纳米粒子稳态结构的难度显著增加. 若根据上述的算法就有可能无法找到最稳结构. 因此, 本文引入了对粒子的 p_{best} 做变异操作, 即在粒子移动的过程中根据变异概率随机选取一个粒子, 然后在其序列中随机挑选一个 x_i 和一个 y_j 进行位置互换. 若变异后的能量比当前最低能量更低, 则更新当前粒子. 通过此操作, 可使搜寻纳米粒子稳态结构的速度显著提升^[20].

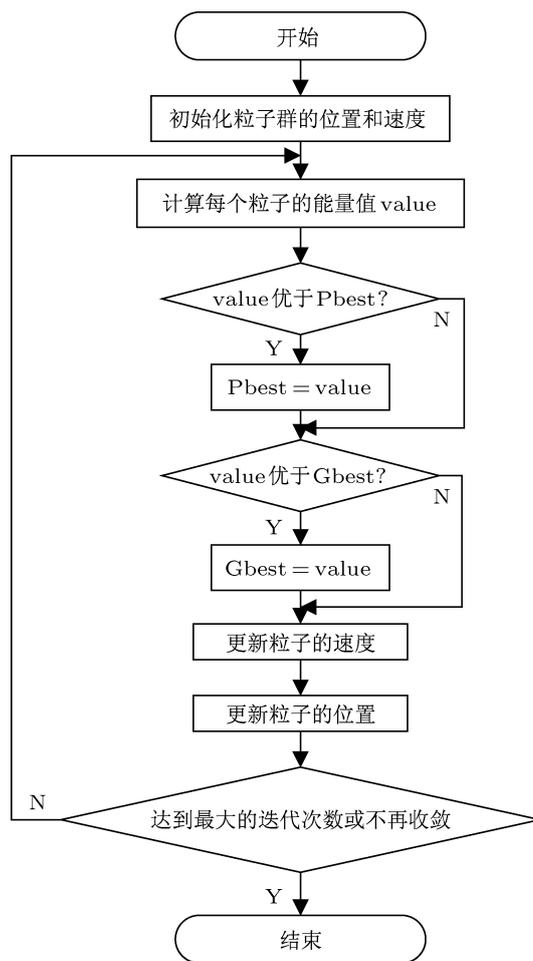


图 1 粒子群算法流程图

3 结果与讨论

3.1 纳米粒子的结构初始化及优化

本文随机初始化一个二十四面体 Pt-Pd 合金纳米粒子 (以原子数为 3285 的纳米粒子为例, 其表面由高指数面 {210} 面围成), 其两种不同原子的排列按面心立方排列, 但它们的分布处于随机的无序状态, 如图 2(a) 所示. 此时, 纳米粒子的能量明显较高. 我们通过粒子群算法对该纳米粒子进行结构优化, 其中原子的分布会逐渐由杂乱无章向有序的状态转变, 且能量快速下降并趋于稳定值. 本文采用的算法对纳米粒子的结构优化具有全局搜索能力, 一般不会陷入局部最优. 图 2(b) 纳米粒子为优化过程中的局部最优结构图, 通过较少的迭代次数即可跳出局部最优而找到全局最优的纳米粒子结构 (见图 2(c) 纳米粒子). 通过对图 2 的分析, 证明了我们采用的算法能够较好地合金纳米粒子进行结构优化, 并且表明了 Pt-Pd 合金纳米粒子中原子的分

布越是对称有序, 其能量越低.

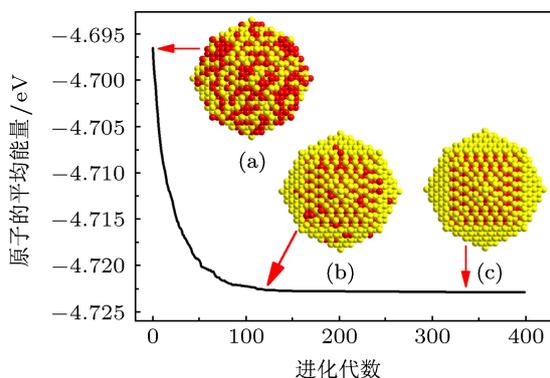


图2 Pt-Pd 合金纳米粒子的总能量演化曲线 (Pt 和 Pd 原子比例为 1:1, 黄色代表 Pd 原子, 红色代表 Pt 原子) (a) 初始结构; (b) 中间结构; (c) 最终结构

3.2 Pt-Pd 纳米粒子的稳态结构

利用 3.1 中所述的粒子群算法对不同粒径的纳米粒子进行结构优化, 得到的 Pt-Pd 合金纳米粒子稳态结构如图 3 所示. 计算结果表明, 在 Pt 原子比例为 0.7 时, Pd 原子倾向于分布在纳米粒子的外表层, 而内层分布以 Pt 原子为主. 通过对其他比例的原子排列分析, 我们也发现了类似的规律, 即 Pt-Pd 合金纳米粒子中的 Pt 原子倾向于分布在纳米粒子

里层, 而 Pd 原子趋向于分布在纳米粒子的外层.

为了更好地说明这种分布规律, 我们引入原子分布函数来进行比较. 即根据原子到纳米粒子中心的距离把纳米粒子划分为数个壳层, 分别统计出每个壳层中两种原子的数目^[21]. 图 4 所示的是纳米粒子原子数为 3285 时, Pt 原子处于不同比例下原子分布的情况. 从图 4 各种比例的原子分布情况可以更加清晰的看出, 纳米粒子最外层原子中, Pd 原子占据主导地位, 即纳米粒子最外层的原子大多数或者全部是 Pd 原子. 已有的研究证实: 影响元素偏聚的因素主要由原子半径和元素的表面能所决定^[22]. 由于 Pd 的原子半径与 Pt 的相差很小 (大约 0.77%), 因而原子半径引起的偏聚效应基本可以忽略不计. 因此, 决定偏聚的因素主要是由表面能的差异决定的. 由于金属 Pd 的表面能比 Pt 的明显要低^[23], 所以 Pd 原子分布在表面上可以显著降低纳米粒子的表面能. 结合对图 4 的分析, 我们可以进一步推广该结论: 具有更高表面能的元素原子更趋向于分布在纳米粒子里层, 而具有较低表面能的元素原子则趋向于分布在纳米粒子外层, 这样的分布有利于整个纳米粒子保持在更低能量的状态.

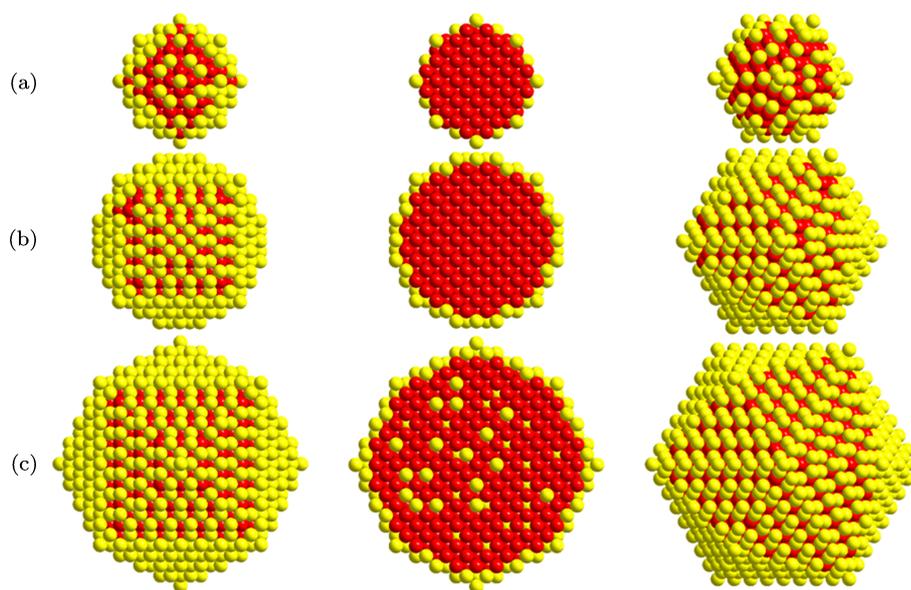


图3 不同尺寸 Pt-Pd 合金纳米粒子的最低能结构图. Pt 原子所占的比例为 70%, 黄色代表 Pd 原子, 红色代表 Pt 原子. 纳米粒子所包含的总原子数目依次为 (a) 443, (b) 1417, (c) 3285. 左边为从 {001} 方向的视图, 中间为对应的剖面图, 右边为从 {111} 方向的视图

3.3 Pt-Pd 纳米粒子的结构特征

为了分析纳米粒子的原子分布特征以及 Pt, Pd 原子之间的相对位置, 本文采用 Warren-Cowley 化学短程有序参数 (CSRO) 这一指标对纳米粒子的结

构特征进行分析. CSRO 值是衡量原子之间化学键关系的重要指标, 其定义如下^[24]:

$$\text{CSRO} = 1 - \frac{N_{AB}}{N \cdot C_B}, \quad (10)$$

其中, N_{AB} 是指纳米粒子中围绕在 A 原子周围的最近邻原子中 B 原子的平均数目; N 是指围绕在 A 原子周围的最近邻原子的平均数目; C_B 是 B 原子在纳米粒子中的原子数比例 (本文取 Pt 为 A 原子). CSRO 取值范围为 -1 到 1 之间, CSRO 取值为 0 时, 表示 A, B 原子是无序分布的; CSRO 取值为正表示偏聚分布, 而 CSRO 取值为负表示有序分布.

如图 5 所示, 具体含义如下 [25]:

- 1) 无序分布: 随机的、呈统计性, 最近邻有溶质原子的概率等于溶质原子分数;
- 2) 偏聚状态: 同类原子对 (AA 或 BB) 的结合较异类原子对 (AB) 强;
- 3) 有序分布: 异类原子对 (AB) 的结合较同类原子对 (AA 或 BB) 强.

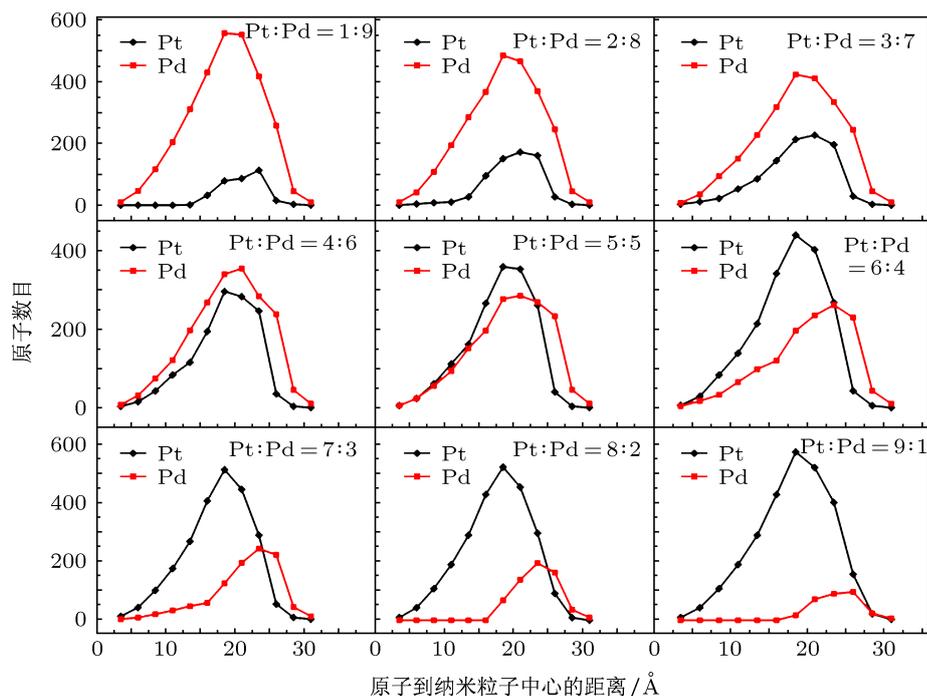


图 4 纳米粒子中原子分布情况

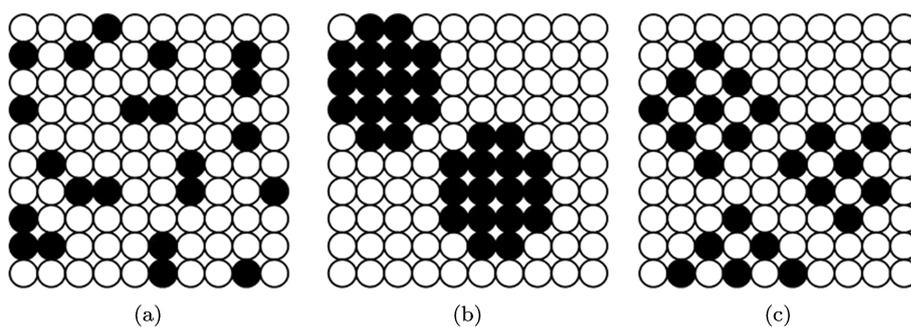


图 5 不同结构的原子分布示意图 (a) 无序分布; (b) 偏聚状态; (c) 有序分布

本文计算了不同比例下三种尺寸纳米粒子的 CSRO 值, 如图 6 所示. 随着 Pt 原子比例的增加, 三种尺寸的合金纳米粒子的 CSRO 值都逐渐升高, 即纳米粒子趋向于偏聚分布状态. 这也表明了随着 Pt 原子个数增多, 它们会聚集在一起且共同分布在纳米粒子内层. 当 Pt 原子的比例增加到 0.7 或 0.8 时,

纳米粒子内层将布满 Pt 原子, 此时偏聚分布趋于饱和状态. 因此, 随着 Pt 原子比例的进一步增加, 纳米粒子外表面层分布的 Pt 原子也随之增多, 故 CSRO 值不再增大反而略微减小. 此外, 在同一比例下, 小尺寸纳米粒子的偏聚程度比大尺寸纳米粒子的偏聚程度大, 这与图 3 所示纳米粒子的剖面图的结果

是相一致的.

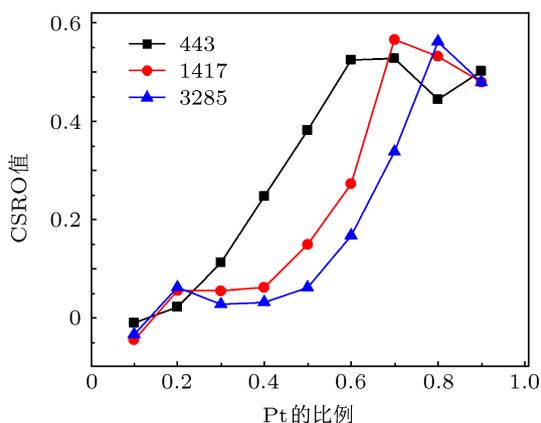


图6 不同比例下 Pt-Pd 合金纳米粒子的 CSRO 值

4 结论

本文采用粒子群算法和量子修正 Sutton-Chen 多体势对三种不同尺寸、不同 Pt 组成比例的二十

四面体 Pt-Pd 合金纳米粒子进行研究. 通过研究发现: 在三种不同尺寸下, Pd 原子倾向于分布在纳米粒子的外表层, 而内层主要分布 Pt 原子. 这是由于 Pd 的表面能比 Pt 的要低, 当具有较低表面能的 Pd 原子分布在纳米粒子的外层时, 可以显著降低纳米粒子的表面能, 因而整个纳米粒子的总能较低, 结构也较稳定. 另外, 通过分析纳米粒子的 CSRO 值可以看出: 随着 Pt 原子比例的增加, 三种不同尺寸的合金纳米粒子都趋向于偏聚分布状态, 且在相同比例下, 小尺寸纳米粒子的偏聚程度要比大尺寸纳米粒子的大. 以上对 Pt-Pd 合金纳米粒子的研究也表明, 粒子群算法作为一种全局优化算法, 能够有效地对纳米粒子结构进行优化, 并得到较好的结果.

感谢厦门大学自动化系的陶继平、王颖两位老师对论文算法的建议和讨论.

- [1] Bell 2003 *Science* **299** 1688
- [2] Koenigsmann C, Santulli A C, Gong K, Vukmirovic M B, Zhou W, Sutter E, Wong S S, Adzic R R 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 9783
- [3] Wang L, Nemoto Y, Yamauchi Y 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 9674
- [4] Deng Y J, Tian N, Zhou Z Y, Huang R, Liu Z L, Xiao J, Sun S G 2012 *Chem. Sci.* **3** 1157
- [5] Wang B, Zhang J M, Lu Y D, Gan X Y, Yin B X, Xu K W 2011 *Acta. Phys. Sin.* **60** 016601 (in Chinese) [王博, 张建民, 路彦冬, 甘秀英, 殷保祥, 徐可为 2011 物理学报 **60** 016601]
- [6] Radillo-Diaz A, Coronado Y, Perez L A 2009 *Eur. Phys. J. D* **52** 127
- [7] Paz-Borbon L O, Gupta A, Johnston R L 2008 *J. Mater. Chem.* **18** 4154
- [8] Paz-Borbon L O, Mortimer-Jones T V, Johnston R L 2007 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 5202
- [9] Rossi G, Ferrando R 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 194309
- [10] Huang R, Wen Y H, Zhu Z Z, Sun S G 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 8664
- [11] Yun K Y, Cho Y H, Cha P R 2012 *Acta Mater.* **60** 4908
- [12] Cheng D J, Wang W C, Huang S P 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 16193
- [13] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, Ding Y, Wang Z L 2007 *Science* **316** 732
- [14] Zhang S L, Chen H S, Song Y, Yin Y H 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 2553 (in Chinese) [张素玲, 陈宏善, 宋燕, 尹跃洪 2007 物理学报 **56** 2553]
- [15] Qi Y, Cagin T, Kimura Y 1999 *Phys. Rev. B* **59** 3527
- [16] Qi Y, Cagin T, Johnson W L, Goddard W A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 385
- [17] Wen Y H, Zhang Y, Zhu Z Z, Sun S G 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 2585 (in Chinese) [文玉华, 张杨, 朱梓忠, 孙世刚 2009 物理学报 **58** 2585]
- [18] Eberhart R, Kennedy J 1995 *Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science*, Nagoya, Japan, October 4-6, 1995, p39
- [19] Clerc M 2004 *New Optimization Techniques in Engineering* (Berlin: Springer Press) p219
- [20] E X L, Duan H M 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 5672 (in Chinese) [鄂箫亮, 段海明 2010 物理学报 **59** 5672]
- [21] Gimenez M, Schmicker W 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 064707.
- [22] Morrow B H, Striolo A 2010 *Phys. Rev. B* **81** 155437
- [23] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [24] Cowley J M 1950 *Phys. Rev.* **77** 669
- [25] Du P Y, Pan Y 2002 *Fundamentals of Materials Science* (Beijing: Building Materials Industry Press of China) p136 (in Chinese) [杜丕一, 潘颐 2002 材料科学基础 (北京: 中国建材工业出版社) 第 136 页]

Particle swarm optimization investigation of stable structures of Pt-Pd alloy nanoparticles*

Liu Tun-Dong¹⁾ Chen Jun-Ren¹⁾ Hong Wu-Peng¹⁾ Shao Gui-Fang¹⁾†
Wang Ting-Na¹⁾ Zheng Ji-Wen¹⁾ Wen Yu-Hua²⁾

1) (Center for Cloud Computing and Big Data, School of Information Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

2) (Institute of Theoretical Physics and Astrophysics, Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 30 May 2013; revised manuscript received 24 June 2013)

Abstract

Pt-Pd alloy nanoparticles exhibit better catalytic activity and selectivity than pure Pt and Pd ones, and thus to explore their stable structures is crucial for understanding the catalytic performance of nanoparticles. In this paper, the particle swarm optimization algorithm and the quantum Sutton-Chen potentials are employed to investigate the stable structures of tetrahedral Pt-Pd alloy nanoparticles with different sizes and different composition. Results show that in Pt-Pd alloy nanoparticles, Pt atoms are preferential to locate of the core and Pd atoms to occupy the surface. Furthermore, the more symmetrical and ordered the structure, the lower the energy of the structure. The Warren-Cowley chemical short-range order parameters of three different sizes of nanoparticles increase accordingly with rising fraction Pt. The segregation degree of small sized nanoparticle is more remarkable than large sized one for the same content of Pt.

Keywords: alloy nanoparticles, particle swarm optimization, stable structure

PACS: 36.40.-c, 61.46.Df, 31.15.X-

DOI: 10.7498/aps.62.193601

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51271156), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2012121010).

† Corresponding author. E-mail: gfshao@xmu.edu.cn