

高指数晶面 Au-Pd 纳米合金粒子的稳定结构研究

邵桂芳 郑文馨 涂娜娜 刘瞰东 文玉华

Investigation on stable structures of Au-Pd alloy nanoparticles with high-index facets

Shao Gui-Fang Zheng Wen-Xin Tu Na-Na Liu Tun-Dong Wen Yu-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 013602 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.013602

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.013602>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高背压超声气体团簇喷流中团簇平均尺寸沿喷流方向演化研究

Evolution of average cluster size in supersonic cluster jet under high gas backing pressure

物理学报.2015, 64(1): 013601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.013601>

静态真空对超声喷流气体团簇制备的实验研究

Influence of static vacuum on the preparation of cluster of supersonic gas jet

物理学报.2014, 63(20): 203601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.203601>

Al_2S_n ($n=2-10$) 团簇结构特征和稳定性的密度泛函理论研究

Density functional theory study of structure characteristics and stabilities of $\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) clusters

物理学报.2014, 63(16): 163601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.163601>

超声喷流氩氢混合团簇特性研究

Study of argon/hydrogen mixed cluster in supersonic gas jet

物理学报.2014, 63(10): 103601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.103601>

Mg 原子修饰的封闭型六硼烷 $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ 储氢性质的研究

Hydrogen storage of Mg-decorated closo-hexaborate $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$

物理学报.2013, 62(21): 213601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.213601>

高指数晶面 Au-Pd 纳米合金粒子的稳定结构研究*

邵桂芳¹⁾ 郑文馨¹⁾ 涂娜娜¹⁾ 刘瞰东^{1)†} 文玉华²⁾

1)(厦门大学自动化系, 厦门 361005)

2)(厦门大学物理系, 厦门 361005)

(2014年7月1日收到; 2014年9月3日收到修改稿)

基于蒙特卡罗方法, 本文采用了紧束缚势和量子修正 Sutton-Chen 型多体势两种势能函数对具有不同比例、不同尺寸二十四面体 Au-Pd 合金纳米粒子的稳定结构、表面原子分布、核壳分布和化学短程序值进行了研究分析. 结果表明: 两种势函数得到的表面原子分布趋势一致, 即 Au-Pd 合金纳米粒子中的 Au 原子趋向于分布在纳米粒子的外层, 而 Pd 原子趋向于分布在纳米粒子的内层, 这有利于降低纳米粒子的总能量; 在 Au 原子比例较小时, 两种势函数下得到的稳定结构均呈现出核壳分离的结构, 随着 Au 比例的增大, 紧束缚势函数下得到的纳米粒子稳定结构将趋向于洋葱状的多壳层结构; 相比于紧束缚势, 量子修正 Sutton-Chen 型多体势作用下得到的 Au-Pd 纳米粒子的稳定结构偏聚程度更高.

关键词: 合金纳米粒子, 多体势, 蒙特卡罗方法, 原子分布

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

DOI: 10.7498/aps.64.013602

1 引言

近年来, 双金属纳米粒子因其在催化方面有别于单金属的独特性能受到广泛的关注^[1,2]. 与单金属单一的性质不同, 双金属纳米合金的性质显得灵活多变, 它的性能随着原子的构成比例、表面原子的偏聚程度及内部原子的分布状况的变化而有所不同^[3]. 其中, Au-Pd 合金纳米粒子因其在化学催化^[4,5]和电化学原位拉曼光谱研究^[6]等方面的发展已成为目前关注的热点之一. 通过改变 Au-Pd 合金纳米粒子的结构可以得到不同特性偏向的粒子, 这种选择性使得合金粒子的综合性能有了显著提升, 有效地解决了单金属粒子价格高昂、资源匮乏等问题. 此外, 高指数晶面结构的引入使得纳米粒子的催化性能有了进一步提升的可能. 大量的研究表明催化反应通常发生在纳米粒子的表面, 因此表面结构对纳米粒子的催化活性起着决定性的作用^[7]. 对于面心立方晶格, 金属晶体中晶面结

构可用密勒指数 (hkl) 来表示, 除了 (111), (100) 和 (110) 晶面称为基础晶面或低指数晶面之外, 其余的晶面统称为高指数晶面. 与低指数晶面包络的纳米粒子相比, 具有高指数晶面结构的纳米粒子具有更开放的表面结构和更低配位数的表面原子, 化学活性高, 很容易与反应物分子发生作用, 打断化学键而成为催化活性中心. 这些结构特性决定了高指数晶面的纳米粒子具有更高的催化性能^[8], 因而制备高指数晶面的 Au-Pd 合金纳米粒子亦成为提高其催化活性的重要途径之一.

目前实验所获得的 Au-Pd 合金纳米粒子具有多种形态, 主要包括 Au@Pd^[6,8-10], (Au-Pd 核-壳) 和 Pd@Au^[11,12](Pd-Au 核-壳) 两种结构, 特别是文献^[8]合成了由高指数 {730} 晶面包络的二十四面体 Au-Pd 核-壳结构. 同时, 很多研究者从原子级模拟的角度研究了 Au-Pd 团簇的稳定结构^[13,14], 二十四面体 Au@Pd 合金纳米粒子的热稳定性^[7]和具有共晶结构的 Au-Pd 纳米粒子的熔化行为, 并发现 Au-Pd 共晶纳米粒子熔化所经历的温度区间明

* 国家自然科学基金(批准号: 51271156, 61403318), 福建省自然科学基金(批准号: 2013J06002, 2013J01255)和中央高校基本科研业务费(批准号: 2012121010)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ltd@xmu.edu.cn

显著宽于单质纳米粒子^[15]. 但已有的研究主要集中在小尺寸团簇以及 Au@Pd 结构的热稳定性上, 对于大尺寸、高指数晶面 Au-Pd 合金纳米粒子稳定结构的研究则并不多见.

众所周知, 合金纳米粒子的原子级模拟是基于原子间相互作用势的. 目前, 紧束缚势 (TBM)^[14,16] 和基于嵌入原子方法 (EAM)^[13] 框架的量子修正 Sutton-Chen 型多体势 (QSC)^[7,15] 已成功用于 Au-Pd 合金纳米团簇稳定结构研究. 文献^[17] 的研究证实在 TBM 和 QSC 势作用下, Au 单金属纳米粒子的表面能结果相差在 10% 以内, 表面结构变化较小且 QSC 势更适合用于描述表面能. 而 TBM 势与 QSC 势各自作用下的 Au-Pd 合金纳米粒子具有何种性质, 尚未见诸报道. 两种势函数得到的结果对比对于纳米粒子的结构特征的分析具有一定的参考价值.

因此, 本文选择以具有高指数晶面的二十四面体 Au-Pd 合金纳米粒子为对象, 分别采用 TBM 势和 QSC 势来描述原子间的相互作用, 利用蒙特卡罗方法^[18–20] 来优化得到 Au-Pd 合金纳米粒子在不同尺寸和不同比例情况下的稳态结构. 并通过表面原子分布、壳层分布及 Warren-Cowley 化学短程序 (CSRO) 参数分析, 阐明 Au-Pd 合金纳米粒子在不同势函数作用下的原子排列规律及结构稳定性, 以及尺寸和组分等对 Au-Pd 合金纳米粒子稳定结构的影响, 为 Au-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

为明确不同原子间作用势对 Au-Pd 合金纳米粒子稳定结构的影响, 本文选取了目前常用的两种作用势, 即紧束缚二阶近似势 (TBM)^[21,22] 和量子修正 Sutton-Chen 型多体势 (QSC)^[23].

2.1 TBM 势函数

依据 TBM 力场, 系统的总势能可表示为:

$$V = \sum_{i=1}^n \left(A \sum_{j(\neq i)=1}^n \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{d_0} - 1 \right) \right] - \left\{ \xi^2 \sum_{j(\neq i)=1}^n \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{d_0} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2} \right) \times \frac{n!}{r!(n-r)!}, \quad (1)$$

其中 r_{ij} 表示纳米粒子中原子 i 与原子 j 之间的距离; d_0 是 Au-Pd 晶格间的第一近邻距离, ζ 为有效的跳跃积分, q 表征了对相对原子间距的依赖程度; ζ 与 q 都只依赖于相互作用的原子种类; p 与金属体积的压缩性能有关, 且也只与相互作用的原子种类有关. 对应参数如表 1 所示.

表 1 TBM 势中 Au 和 Pd 的参数^[14]

	Au-Au	Pd-Pd	Au-Pd
A/eV	0.2016	0.1746	0.19
ζ/eV	1.79	1.718	1.75
p	10.229	10.867	10.54
q	4.036	3.742	3.89
r	2.884	2.7485	2.816

2.2 Q-SC 多体势

根据 Q-SC 力场, 系统的总势能可表述为

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

其中, r_{ij} 为原子 i 与原子 j 之间的距离, $V(R_{ij})$ 是对势项, 表示原子间的斥力,

$$V(R_{ij}) = \left(\frac{a}{R_{ij}} \right)^n, \quad (3)$$

ρ_i 表示原子 i 的局域电荷密度

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

a 是晶格常数, c 为无量纲参数, n, m 为整型参量且满足 $n > m$. 给定 n, m 的值, c, ε 就分别由平衡晶格参数与内聚能确定了. 它们对应的参数如表 2 所示.

表 2 QSC 势中 Au 和 Pd 的参数^[7]

	Au-Au	Pd-Pd	Au-Pd
$a/\text{\AA}$	4.0651	3.8813	3.9732
ε/meV	7.8052	3.2864	5.5458
m	11	12	11.5
n	8	6	7
c	53.581	148.205	

2.3 模拟方法

为了构造 Au-Pd 纳米粒子的初始结构, 我们先构造无限大的具有面心立方结构 (fcc) 的立方体 Au 单晶体, 然后在每个面用四角锥在晶体方向切取, 从而得到包含二十四面 $\{210\}$ 面的二十四面体构型^[7]. 同时, 为了寻找 Au-Pd 合金纳米粒子的稳态

结构, 本文在原子尺寸及原子位置不变情况下, 针对某个 Au: Pd 比例, 通过对原子位置进行编码, 将 Au 和 Pd 随机放置在纳米粒子构型空间内, 从而生成一个随机无序的初始构型, 然后利用蒙特卡罗方法 (MC) 进行能量最小化求解. 蒙特卡罗方法的迭代次数随着纳米的粒子尺寸而变化. 例如, 为了搜寻原子数为 1417 的合金纳米粒子稳态结构, MC 模拟执行了七十万次, 而原子数为 3285 的合金纳米粒子 MC 模拟则执行了三百万次.

众所周知, 受多面体形状的影响, 我们很难定义二十四面体纳米粒子的尺寸, 为此, 假设立方体体积与纳米粒子初始体积等效, 可由下式推导出粒子尺寸 $d = \sqrt[3]{\frac{N}{4}}a$, 其中 N 是原子总数, d 为纳米粒子直径, $a = 4.0651 \text{ \AA}$ 是 Au 的晶格常数. 本文涉及的粒子尺寸从 2.77 到 5.46 nm.

3 结果与讨论

3.1 获得的稳定结构

为了研究 Au-Pd 纳米粒子的稳定性结构, 我们以具有 1417 个原子的 Au-Pd 纳米粒子为对象, 利

用蒙特卡罗方法 (MC) 进行能量最小化求解, 分别用 TBM, QSC 两种势函数来对各种原子比例下粒子的稳定结构进行评估, 同时验证两种势函数的有效性, 得到的结果如图 1 所示. 可以看出, 用两种势函数分别得到稳定构型在不同比例下, Au-Pd 合金纳米粒子中的 Au 原子均呈现出分布在纳米粒子外层的趋势, 而 Pd 原子趋于分布在纳米粒子的里层. 这是因为 Au 原子的表面能比 Pd 原子的表面能明显要低, 这样的分布趋势可以有效地降低合金纳米粒子的总能和表面能. 这种分布有利于纳米粒子保持在更低即更稳定的能量状态. 在原子比例较大为 0.8 左右的时候, 由 TBM 势能计算得到的稳定结构呈现出洋葱多壳层的结构, 而由 QSC 计算出的稳定结构则呈现核-壳结构.

图 2 (a) 表明原子数为 1417 的纳米粒子在 TBM 与 QSC 两种势函数下得到的能量趋势是一致的. 由于 Au 的结合能较大, 随着 Au 原子比例的增加, 纳米粒子的总能逐渐降低. 从图 2 (b) 中可以看出, 随着粒子的尺寸增大, 平均原子势能则越来越低, 纳米粒子的稳定性则逐渐提高.

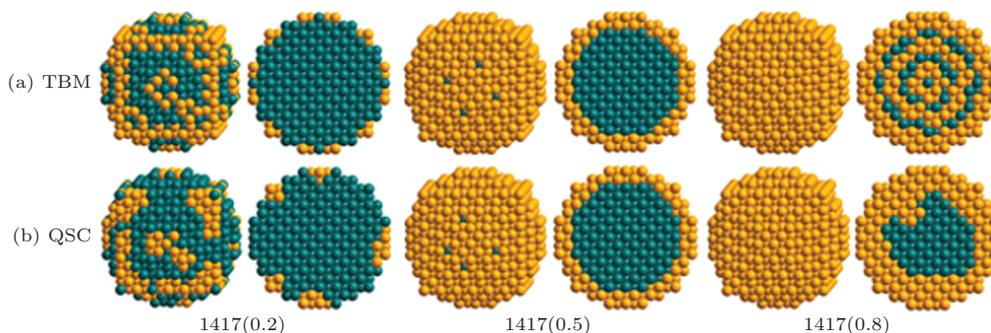


图 1 (网刊彩色) 原子数为 1417 的纳米粒子在 (a) TBM 势和 (b) QSC 势作用下得到的原子排列图和相应的剖面图 (黄色代表 Au 原子, 绿色代表 Pd 原子)

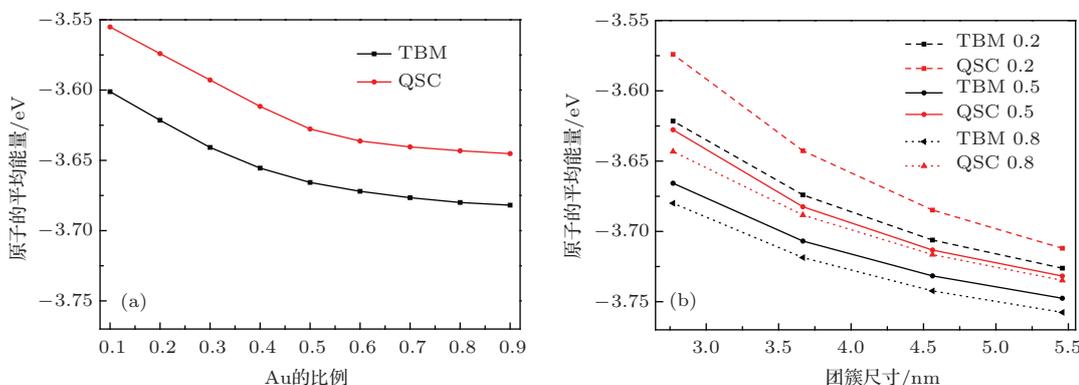


图 2 (网刊彩色) TBM 势和 QSC 势的结果比较 (a) 原子数为 1417 的纳米粒子在不同 Au 比例下的结果; (b) 不同尺寸的纳米粒子结果

3.2 核-壳分布分析

为了了解在两种势函数下得到的稳定纳米粒子内部分布的详细情况以及偏聚程度, 本文以原子数为1417的纳米粒子为对象来分析在不同比例情况下 Au 原子的分布, 我们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, 分别统计每一层中 Au 原子所占比例, 从而分析 Au-Pd 纳米粒子的壳层分布状况, 结果如图3所示. 从图3中可以看出, 在 QSC 势函数得到的稳定纳米粒子更偏向于核-壳分布, 而在 TBM 与势能下得到的稳定

纳米粒子在 Au 原子比例超过了 0.6 左右, 开始呈现出洋葱状的多壳层结构. 但在比例变化的过程中, Au-Pd 纳米粒子的表面始终分布 Au 原子.

为了更好地说明这种规律, 我们将壳层分布与纳米粒子尺寸的对应关系反应在图4中, 本文选取了在 0.5 比例下的分别具有 1417, 3285, 6323, 10831 个原子规模的纳米粒子的壳层分布来进行分析. 可以看出在 TBM 势函数下的洋葱多壳层以及在 QSC 势函数下的核壳分离的分布特性很明显, 且在 TBM 势函数下, 随着尺寸的增大, 洋葱状的多壳层分布越来越明显.

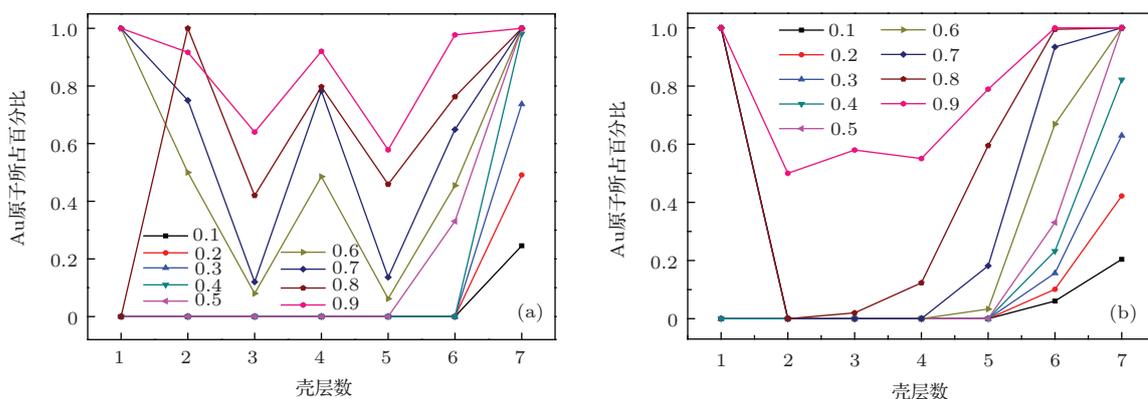


图3 (网刊彩色)1417 个原子的纳米粒子在不同 Au 比例下壳层分布 (a) TBM 势下的壳层分布; (b) QSC 势下的壳层分布

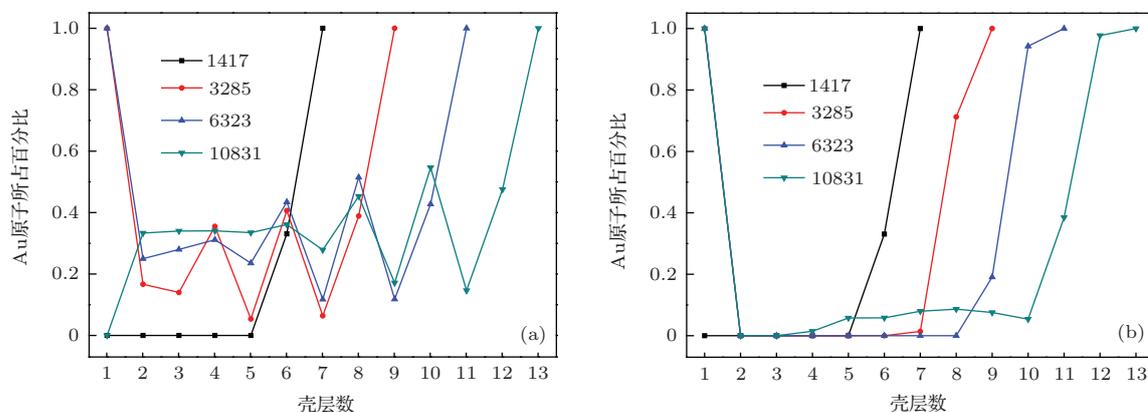


图4 (网刊彩色)在 0.5 比例下不同尺寸纳米粒子的壳层分布 (a) TBM 势下的壳层分布; (b) QSC 势下的壳层分布

3.3 CSRO

为了分析纳米粒子中原子成键的特点, 我们采用 Warren-Cowley 化学短程有序参数 (CSRO) 来分析纳米粒子的结构特征. CSRO 的值是体现原子排布特点的重要指标之一. 其定义如下^[24]:

$$CSRO = 1 - \frac{N_{AB}}{NC_B}$$

其中 N_{AB} 是指在纳米粒子中围绕在 A 原子周围最近邻原子中 B 原子的个数, N 是最近邻原子层中总的配位原子数量, C_B 是在纳米粒子中 B 原子所占的比例.

这个参数是衡量化学亲和力的有效标准且反应了纳米粒子分布趋势程度和原子排布特点. CSRO 的取值范围通常在 -1 到 1 之间, CSRO 值为

正时表示纳米粒子呈现偏聚结构, CSRO 值为负时表示倾向于形成 A-B 键且纳米粒子呈现有序分布, CSRO 为零时表示无序分布 [25].

图 5 中反映了在各种 Au 比例情况下 CSRO 值的变化趋势. 由该图可以看出, 随着 Au 原子比例的增加, 两种势函数下的合金纳米粒子的 CSRO 值都逐渐升高, 且趋于偏聚结构. 在 Au 原子比例分别增加到 0.5 和 0.8 左右时, 两种势函数下的纳米粒子的外层将布满 Au 原子, 此时偏聚分布趋于饱和; 随着 Au 原子比例的进一步增加, 纳米粒子的 CSRO 值不增反减. 但在 QSC 势下, 纳米粒子的 CSRO 值始终保持为正, 即始终表现为偏聚结构; 而在 TBM 势下, 随着 Au 原子比例增加, CSRO 值将逐渐减小到零以下, 即逐渐趋于有序分布. 这与图 1 所示的原子结构剖面图的结果是一致的. 由图 5 还可以看出, TBM 势函数下得到的稳定结构的 CSRO 值都位于 QSC 势函数得到的稳定结构的 CSRO 值以下, 即 QSC 势函数下得到的稳定结构的原子偏聚程度更高.

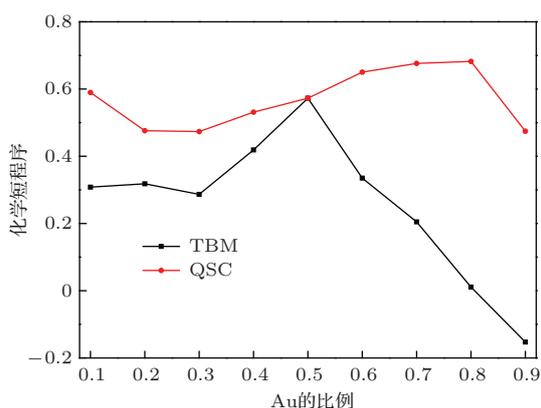


图 5 原子数为 1417 的纳米粒子在不同 Au 比例下的 CSRO 值

3.4 表面原子分布分析

众所周知, 催化反应大都发生在纳米粒子的表面上, 因此表面结构对纳米粒子的催化活性起着决定性的作用. 为了得到 Au-Pd 纳米粒子的表面原子分布规律, 本文对 TBM 和 QSC 两种势函数得到的纳米粒子在不同比例下的稳定结构的表面原子分布状态进行分析. 如图 6(a) 所示, 在 TBM 势与 QSC 势下最外层 Au 原子比例均随着纳米粒子中 Au 原子比例的增加呈线性增长趋势; 在 Au 原子比例超过 0.5 时, 两条曲线完全重合, 最外层将布满 Au 原子, 次外层 Au 原子比例始终随着 Au 原子比例的增加而增加. 为了得到在不同尺寸下纳米

粒子稳定结构的表面原子比例关系, 我们取 Au 原子比例为 0.5 时的表面原子分布进行分析, 结果如图 6(b) 所示.

在两种不同势函数下, 表面的原子都始终被 Au 原子布满. QSC 势下次外层随着尺寸的增加, 也逐渐被 Au 原子布满; 而在 TBM 势函数下的次外层随着尺寸的增加, 逐渐形成 Au、Pd 两种原子的混合状态. 这表明了 TBM 和 QSC 两种势函数下纳米粒子表面原子分布研究结果的一致性.

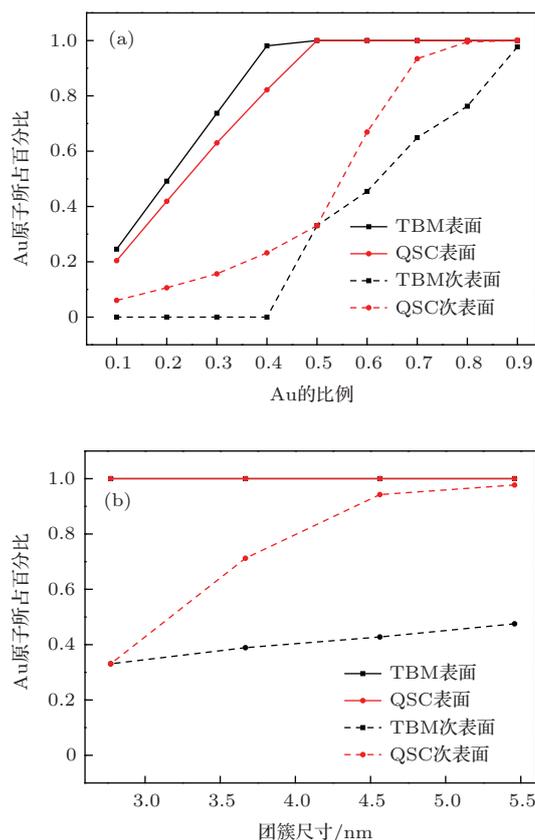


图 6 (网刊彩色)(a) 原子数为 1417 的纳米粒子在不同 Au 比例下的表面原子分布; (b) Au 比例为 0.5 时不同尺寸纳米粒子的表面原子分布

4 结 论

本文分别采用 TBM 势和 QSC 势对四种不同尺寸、不同 Au 比例的二十四面体 Au-Pd 纳米粒子的稳定结构进行了蒙特卡罗模拟研究. 研究结果表明: 1) 在两种势函数作用下, 不同尺寸的 Au-Pd 合金纳米粒子表现出相似的表面原子分布趋势, 即 Au 原子倾向于分布在纳米粒子的外表层, 而内层主要分布 Pd 原子, 特别是在 Au 组成比例超过 50% 时, 两种势作用下的表面原子分布完全一致; 2) 通过对合金纳米粒子的壳层分布分析发现, QSC 势作用下的合金纳米粒子呈现核壳结构, 而 TBM 势

作用下的合金纳米粒子在 Au 原子比例较大时将呈现洋葱状多核壳结构; 3) 通过对两种势下得到的稳定结构的 CSRO 值分析发现, 随着 Au 原子比例的增加, 合金纳米粒子都趋于偏聚分布状态, 且 QSC 势函数下得到的稳定结构的偏聚程度更高. 以上对 Au-Pd 纳米粒子稳定结构的研究也表明 TBM 和 QSC 势下计算得到的稳态结构的原子外层分布特征是一致的. 由于催化反应主要在纳米粒子外表面上发生, 本文对于研究合金纳米粒子的原子分布具有一定的指导意义.

感谢厦门大学自动化系的陶继平、王颖两位老师对论文工作的建议和讨论.

参考文献

- [1] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L 2008 *Chem. Rev.* **108** 845
- [2] Ruan W, Xie A D, Wu D L, Luo W L, Yu X G 2014 *Chin. Phys. B* **23** 033101
- [3] Wei L, Qi W, Huang B, Wang M 2013 *Comp. Mater. Sci.* **69** 374
- [4] Chen M, Kumar D, Yi C W, Goodman D W 2005 *Science* **310** 291
- [5] Yang Q X, Hu Y, Zhang J L, Wang Y Q, Pei C M, Liu F 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 048102 (in Chinese) [杨秀清, 胡亦, 张景路, 王艳秋, 裴春梅, 刘飞 2014 物理学报 **63** 048102]
- [6] Li M, Zhang X, Fu X F, Zhou Z K, Yu X F 2008 *J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **54** 287 (in Chinese) [李敏, 张娴, 付晓峰, 周张凯, 喻学锋 2008 武汉大学学报(理学版) **54** 287]
- [7] Huang R, Wen Y H, Shao G F, Zhu Z Z, Sun S G 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 6896
- [8] Lu C L, Prasad K S, Wu H L, Ho J A A, Huang M H 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 14546
- [9] Yang C W, Chanda K, Lin P H, Wang Y N, Liao C W, Huang M H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 19993
- [10] Zhang L F, Zhang C Y 2013 *Nanoscale* **5** 6074
- [11] Tiruvalam R C, Pritchard J C, Dimitratos N, Lopez-Sanchez J A, Edwards J K, Carley A F, Hutchings G J, Kiely C J 2011 *Faraday Discuss.* **152** 63
- [12] Lim B, Kobayashi H, Yu T, Wang J, Kim M J, Li Z Y, Rycenga M, Xia Y 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 2506
- [13] Li M J, Li S J, Cheng D J 2014 *Comp. Mater. Sci.* **81** 253
- [14] Bruma A, Ismail R, Paz-Borbon L O, Arslan H, Barcaro G, Fortunelli A, Li Z Y, Johnston R L 2013 *Nanoscale* **5** 646
- [15] Wang Z G, Huang R, Wen Y H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 166102 (in Chinese) [汪志刚, 黄晓, 文玉华 2012 物理学报 **61** 166102]
- [16] Ismail R, Johnston R L 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 8607
- [17] Myshlyavtsev A V, Stishenko P V 2013 *Adsorption* **19** 795
- [18] Frenkel D, Smit B 2001 *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications* (Vol. 1) (Academic press) pp23–135
- [19] Masrour R, Bahmad L, Benyoussef A 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057504
- [20] Zhang K C, Li Y F, Liu Y, Chi F 2014 *Chin. Phys. B* **23** 057501
- [21] Sutton A P, Finnis M W, Pettifor D G, Ohta Y 1988 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 35
- [22] Cleri F, Rosato V 1993 *Phys. Rev. B* **48** 22
- [23] Qi Y, Çağın T, Kimura Y, Goddard III W A 1999 *Phys. Rev. B* **59** 3527
- [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]

Investigation on stable structures of Au-Pd alloy nanoparticles with high-index facets*

Shao Gui-Fang¹⁾ Zheng Wen-Xin¹⁾ Tu Na-Na¹⁾ Liu Tun-Dong^{1)†} Wen Yu-Hua²⁾

1) (*School of Information Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

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

(Received 1 July 2014; revised manuscript received 3 September 2014)

Abstract

Based on the Monte Carlo simulation method, this paper employs the tight-binding potentials and the quantum-corrected Sutton-Chen type many-body potentials to investigate the stable structure, the distribution of surface atoms, the core-shell distribution, and the chemical short-range order parameter of tetrahedral Au-Pd nanoparticles. Different sizes and different Au contents are considered. Our results show that the surface atom distribution exhibits the same trend for the two types of potentials, that is, Au atoms tend to segregate on the surface while Pd atoms prefer to occupy the inner sites, this is beneficial to lowering the total energy of the structure. Nanoparticles are always present in a core-shell structure for small Au content. With increasing Au content, the Au-Pd nanoparticles will tend to form an onion-like multi-shell structure for the tight-binding potentials. The degree of the segregation of Au-Pd nanoparticles at the quantum-corrected Sutton-Chen type potentials is higher than that for the tight-binding potentials.

Keywords: alloy nanoparticle, many-body potential, Monte Carlo method, atomic distribution

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

DOI: [10.7498/aps.64.013602](https://doi.org/10.7498/aps.64.013602)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51271156, 61403318), the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant Nos. 2013J06002, 2013J01255), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. 2012121010).

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