

基于遗传算法的 Au-Cu-Pt 三元合金纳米粒子的稳定结构研究

李铁军 孙跃 郑骥文 邵桂芳 刘瞰东

Stable structure optimization of Au-Cu-Pt trimetallic nanoparticles based on genetic algorithm

Li Tie-Jun Sun Yue Zheng Ji-Wen Shao Gui-Fang Liu Tun-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 153601 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.153601

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.153601>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高指数晶面 Au-Pd 纳米合金粒子的稳定结构研究

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

物理学报.2015, 64(1): 013602 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.013602>

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>

$\text{Al}_2\text{S}_n^\pm$ ($n = 2-10$) 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>

基于遗传算法的 Au-Cu-Pt 三元合金纳米粒子的稳定结构研究*

李铁军¹⁾²⁾ 孙跃¹⁾ 郑骥文³⁾ 邵桂芳^{3)†} 刘瞰东³⁾

1)(重庆大学自动化学院, 重庆 400044)

2)(集美大学信息工程学院, 厦门 361021)

3)(厦门大学自动化系, 厦门 361005)

(2014年12月18日收到; 2015年4月6日收到修改稿)

合金纳米粒子展示出单金属粒子所不具有的多功能性能, 而其稳定结构的研究对于进一步了解其催化性能具有重要的意义. 本文采用改进的遗传算法和量子修正 Sutton-Chen 型多体势对二十四面体 Au-Cu-Pt 三元合金纳米粒子的稳态结构进行了系统的研究. 针对不同尺寸、不同组成比例的合金纳米粒子, 探讨了遗传算法的收敛性及初始构型对稳态结构的影响. 计算的结果表明: 初始结构的选取并不影响最终的稳定结构, 并且改进的遗传算法具有较好的稳定性; Au 和 Cu 形成表面偏聚, 而 Pt 则倾向于分布在内层; 当 Au 或 Cu 比例较小时, Au 和 Cu 表现出表面最大偏聚; 当 Au 与 Cu 原子数之和大于表面原子数时, 二者表现出竞争偏聚, 且 Cu 的偏聚效应较强; 随着 Au, Cu 原子数继续增长至大于表面和次表面原子数之和时, Au 的偏聚性能增强. 此外, Cu 在占据表面后, 会越过次外层, 与 Pt 在内层形成混合相结构.

关键词: 合金纳米粒子, 遗传算法, 多体势, 稳定结构

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

DOI: 10.7498/aps.64.153601

1 引言

由 Pt, Pd, Au, Ag 及 Ru 等贵金属构成的纳米粒子因其优异的催化性能成为目前石油化工、环境保护和新能源等领域中必不可少的成分^[1]. 这些贵金属在地球上存储量稀少, 价格昂贵. 因此, 如何提高它们的催化性能及利用效率就成为面临的挑战. 目前, 已有诸多研究者分别从实验制备^[2,3]和理论分析等^[4,5]角度对这些贵金属纳米粒子进行了研究. 实验证明: 相对于单金属, 合金纳米粒子不仅兼具了单金属的催化活性, 而且可以充分利用两种或多种金属的表面结构和电子结构的协同效应来实现双功能或者多功能催化性能, 从而展示

出比单金属纳米粒子更好和更为丰富的催化活性、选择性和稳定性^[6]. 近年来, 研究者分别针对三元合金的 Ag-Cu-Au^[7], Ag-Pt-Pd^[8], Pt-Pd-Rh^[9] 团簇, Au-Pd-Pt^[10,11] 和 Au-Cu-Pt^[5] 纳米粒子, 以及 Fe-Pt-Pd^[12] 纳米线进行了研究. 这些研究大多集中在它们的制备和合成技术研究, 只有少量文献对三元合金纳米粒子的结构和元素分布进行了研究. 众所周知, 催化反应主要发生在纳米粒子的表面上. 因此, 为了提高利用效率, 一方面采用合成小尺寸纳米粒子来提高它们的表面-体积比; 另一方面是制备高晶指数晶面的纳米粒子^[13]. 纳米粒子的尺寸太小会导致其结构由晶态向非晶态转变, 它们的化学稳定性和热稳定性都会变差, 不利于高温下的催化反应. 高指数晶面因具有更高密度的低配

* 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: gfshao@xmu.edu.cn.

位数原子分布在台阶、棱边和扭结位等位置, 因而它的引入能显著提高纳米粒子的催化活性^[14]. 此外, 考虑到 Au-Pt 合金纳米粒子因其优异的催化性能受到了广泛关注^[14], 而引入廉价的第三金属不仅可以提高它们的催化性能, 而且还能降低催化剂的成本^[5,14], 故本文将选择高指数晶面 Au-Cu-Pt 三元合金纳米粒子作为研究对象.

一般来说, 合金纳米粒子的性质会随着合金原子的构成比例、表面原子偏聚程度、纳米粒子的尺寸等不同而有所差异. 为了预测纳米粒子的结构特性, 目前常见的方法有分子动力学法、蒙特卡罗方法和密度泛函理论等^[2,15]. 传统的蒙特卡罗方法和分子动力学法应用到纳米粒子的结构研究时, 容易陷入局域极小. 为了克服这一缺陷, 新的方法如遗传算法^[16], 粒子群算法^[17], 差分进化算法等^[18]陆续被应用在纳米粒子或团簇的结构预测. 比如, Chen 等采用了球切交叉的遗传进化方法来预测团簇的结构^[19]; 我们以前的研究也尝试将交换子交换序引入粒子群算法来研究 PtPd 纳米粒子的稳定结构^[20]. 但这些优化方法存在一定的随机性, 如操作算子的选择、参数的设置等. 因此, 它们在纳米粒子的结构优化中的应用还需进一步的发展和完善.

本文采用改进的遗传算法结合量子修正 Sutton-Chen 型 (Q-SC) 多体势来^[21] 来对 Au-Cu-Pt 三元合金纳米粒子在不同尺寸和不同比例情况下的结构进行优化. 首先分析了随机分布与核壳分布等不同初始构型对纳米粒子最终稳定结构的影响. 其次, 为提高遗传算法性能, 避免早熟收敛, 引入原子坐标排序及交叉局域交换等改进方法. 最后通过对稳态结构的表面原子分布、表面原子配位数分布及壳层分布分析, 分析了该合金纳米粒子的结构稳定性和原子分布规律, 探讨了尺寸和组分等对合金纳米粒子稳定结构的影响, 为合金纳米粒子的制备、合成和应用提供了理论依据.

2 研究方法

2.1 原子间相互作用势

Au-Cu-Pt 三元合金纳米粒子的原子间相互作用采用基于嵌入原子势的量子修正 Sutton-Chen(Q-SC) 多体势来描述. 根据 Q-SC 力场, 系

统的总能可表述为

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

其中, r_{ij} 表示原子 i 与原子 j 之间的距离, ε 表示能量的标度因子, $V(R_{ij})$ 是对势项, 表示原子 i 和原子 j 之间的核-核排斥作用, 其表达式为

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

ρ_i 表示原子 i 的局域电荷密度, 其表达式为

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

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 可由晶格参数与结合能确定. 它们的值如表 1 所示. 对于不同元素原子间的相互作用参数, 则通过对上述单质的参数进行几何平均和代数平均得到^[5].

表 1 Q-SC 势中 Au, Cu 和 Pt 的参数^[21]

Table 1. Au, Cu and Pt parameters in Q-SC many body potential^[21].

元素	n	m	ε/meV	c	$a/\text{\AA}$
Au	11	8	7.8052	53.581	4.0651
Cu	10	5	5.7921	84.843	3.6030
Pt	11	7	9.7894	71.336	3.9163

2.2 优化模型

本文优化问题的目标是求得纳米粒子总能量的最小值, 而纳米粒子的总能可由 Q-SC 多体势来计算得到, 所以本文把纳米粒子结构优化的问题抽象表达成如下的数学模型.

假设三元合金纳米粒子中包含 N 个原子, 用 $i (1 < i < N)$ 对这 N 个原子进行编号. 令 w_1, w_2, w_3 分别表示“元素 1”, “元素 2”, “元素 3”在合金纳米粒子中的含量, 并有 $w_1 + w_2 + w_3 = 1$. 用数值表示原子的类型: 值为 0 表示原子的类型为元素 1, 值为 1 表示原子的类型为元素 2, 值为 2 表示原子的类型为元素 3. 因此, 合金纳米粒子结构最优化问题的目标函数如下:

$$f_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N \varepsilon \left[\sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{1}{2} V(R_{ij}) - c\sqrt{\rho_i} \right]. \quad (3)$$

合金纳米粒子的 m, n, a, ε 取值按如下方法计算. 首先令 λ 为第 i 个原子的类型取值, μ 为第 j 个原子的类型取值, 有 $\lambda = 0, 1, 2, \mu = 0, 1, 2$. 令单位阵

$$E = [e_0, e_1, e_2] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

$$e_0 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, e_1 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, e_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix},$$

对称阵

$$P = \begin{bmatrix} p_{00} & p_{01} & p_{02} \\ p_{10} & p_{11} & p_{12} \\ p_{20} & p_{21} & p_{22} \end{bmatrix},$$

则有 $p_{ij} = e_\lambda^T P e_\mu, p = \{m, n, a, \varepsilon\}$, p_{ij} 是用来描述原子 i 与原子 j 之间的相互作用所对应的参数, 其取值按如下计算:

$$p_{\lambda\mu} = \frac{1}{2}(p_\lambda + p_\mu) = \{m, n, a\},$$

$$\lambda = 0, 1, 2; \mu = 0, 1, 2,$$

$$\varepsilon_{\lambda\mu} = \sqrt{\varepsilon_\lambda \varepsilon_\mu}, \quad (4)$$

而 c_i 的取值则按下式计算, 令 $c = \begin{bmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$, 则有 $c_i = e_\lambda^T c$, 可以看出 c_i 的取值由原子 i 的类型决定.

由此可见, 当元素 1 为 Au, 元素 2 为 Cu, 元素 3 为 Pt 时, 上述的 $a_0, n_0, m_0, \varepsilon_0, c_0$ 的取值对应于 Au 的参数, $a_1, n_1, m_1, \varepsilon_1, c_1$ 的取值对应于 Cu 的参数, $a_2, n_2, m_2, \varepsilon_2, c_2$ 的取值对应于 Pt 的参数. 假如原子 i 和原子 j 分别为 Pt 和 Au, 则有 $\lambda = 0, \mu = 2$, 它们间相互作用的参数取值如下:

$$p_{\lambda\mu} = p_{02} = \frac{1}{2}(p_0 + p_2), p = \{m, n, a\},$$

$$\varepsilon_{\lambda\mu} = \varepsilon_{02} = \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_2}.$$

如果原子 i 和原子 j 的类型与前面情况相反, 即分别为 Au 和 Pt, 则有 $\lambda = 2, \mu = 0$,

$$p_{\lambda\mu} = p_{20} = \frac{1}{2}(p_2 + p_0), p = \{m, n, a\},$$

$$\varepsilon_{\lambda\mu} = \varepsilon_{20} = \sqrt{\varepsilon_2 \varepsilon_0}.$$

可以看出, $p_{02} = p_{20}, p = \{m, n, a, \varepsilon\}$. 同理可以计算其他类型的原子组合.

2.3 改进的遗传算法

在确定优化对象的目标函数后, 需要对其进行优化计算. 本文选择遗传算法来进行目标优化. 为避免遗传算法陷入早熟收敛, 本文对遗传算法进行了如下改进, 改进的遗传算法的运算流程如表 2 所示.

1) 结构坐标有序. 各个原子坐标按照离粒子中心的距离大小进行顺序保存, 用于进行下一次迭代;

2) 交叉区域变化. 在交叉过程中, 根据交叉概率进行交叉运算. 当进行交换步骤时, 不允许交换的区域与交叉区域重合, 以保证原子间比例不被破坏.

表 2 遗传算法伪代码

Table 2. The pseudo code of genetic algorithm.

```

输入: N: 原子总数; M: 种群规模; pc: 交叉概率; Pm: 变异概率.
输出: 具有最低能量的三元合金纳米粒子结构.
初始化各种参数;
随机产生第一代种群;
for j←1 to N do
    for i←1 to M do
        根据(3)式计算每个个体适应度值;
        产生0—1之间的随机数, 进行轮盘赌选择, 产生初始种群;
        随机选择两个个体, 产生0—1之间的随机数pr;
        if pr<pc
            执行交叉操作产生新个体, 交换新个体内的原子
            以保证三种类型原子比例
            fgbest←fi;
        End
        产生0—1之间的随机数pv;
        if pv<pm
            执行变异操作;
            fgbest←fi;
        end
        if fgbest取值1000代不变化
            Pgbest←fi;
            程序结束;
        end
    end
end
    
```

三合金纳米粒子的情况比单晶纳米粒子复杂的多. 一方面在优化过程中不仅仅要保持总原子数不变, 还要保证三种原子的原子个数固定. 三种不同类型的原子所处的位置发生变化, 必然引起纳米粒子的总能量发生变化. 在优化过程中, 我们始终

保持纳米粒子的二十四面体形状. 考虑到弛豫前后的能量差别并不大, 我们只改变原子的类型以达到改变它们的相对位置.

3 结果与讨论

3.1 初始构型的产生

本文以单晶 Au 的面心立方结构为基础, 首先产生一个无穷大的面心立方体, 然后利用 {210} 去切割该立方体, 从而得到二十四面体纳米粒子的模型 (该纳米粒子表面由 {210} 高指数面构成). 为探讨初始结构对最终优化稳定结构的影响, 本

文采用了合金原子随机分布以及三种设定的核-壳结构 (Au@CuPt, Cu@AuPt 及 Pt@AuCu) 共四种初始结构, 如图 1 所示.

3.2 初始结构影响分析

计算中遗传算法的参数设置为: $M = 100$; $p_c = 0.8$; $p_m = 0.0015$. 通过对 11 组不同合金比例采用不同的初始构型进行优化计算, 获得的最终稳定结构能量如表 3 所示. 可见, 它们的能量差值在 10^{-4} eV 量级范围. 为了进一步阐明初始结构的影响, 我们分析了 11 组实验下 Au, Cu 和 Pt 原子分别在纳米粒子的表面及次表面分布情况, 如图 2 所示.

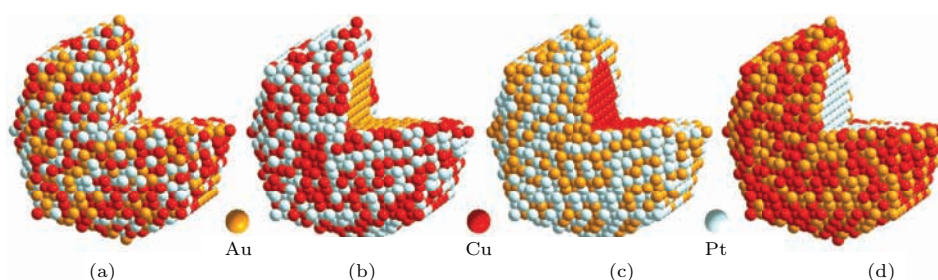


图 1 (网刊彩色) Au : Cu : Pt 比例为 0.312 : 0.344 : 0.344 时纳米粒子的初始结构示意图 (包含原子数为 3285 个) (a) 随机分布结构; (b) Au@CuPt 核壳结构, Cu, Pt 在壳层随机分布; (c) Cu@AuPt 核壳结构, Au, Pt 在壳层随机分布; (d) Pt@AuCu 核壳结构, Au, Cu 在壳层随机分布 (黄色代表 Au 原子, 红色代表 Cu 原子, 银色代表 Pt 原子)

Fig. 1. (color online) Initial structures of alloy nanoparticles with Au : Cu : Pt of 0.312 : 0.344 : 0.344 at 3285 atoms: (a) Randomly distributed structure; (b) Au@CuPt core-shell structure with Cu and Pt atoms randomly distributed at shell; (c) Cu@AuPt core-shell structure with Au and Pt atoms randomly distributed at shell; (d) Pt@AuCu core-shell structure with Au and Cu atoms randomly distributed at shell. Au atoms are in yellow, Cu atoms are in red, and Pt atoms are in silvery.

表 3 原子数为 443 个的合金纳米粒子的最终稳定结构的能量 (eV/atom).

Table 3. The energy (eV/atom) of final stable structure for trimetallic nanoparticles with 443 atoms.

编号	Au : Cu : Pt 比例	混合结构	Au@CuPt	Pt@AuCu	Cu@AuPt
1	0.142 : 0.772 : 0.086	-3.10524	-3.10457	-3.10427	-3.10504
2	0.312 : 0.546 : 0.142	-3.43358	-3.4332	-3.43348	-3.43306
3	0.429 : 0.429 : 0.142	-3.54615	-3.54615	-3.54637	-3.5463
4	0.546 : 0.312 : 0.142	-3.64981	-3.64974	-3.64973	-3.64965
5	0.343 : 0.343 : 0.314	-3.92496	-3.92456	-3.92565	-3.92463
6	0.332 : 0.334 : 0.334	-3.96809	-3.9679	-3.96865	-3.96787
7	0.142 : 0.429 : 0.429	-4.01629	-4.01648	-4.01631	-4.01648
8	0.275 : 0.275 : 0.449	-4.21327	-4.21346	-4.21331	-4.21333
9	0.142 : 0.312 : 0.546	-4.31772	-4.31768	-4.31769	-4.31762
10	0.203 : 0.203 : 0.594	-4.50203	-4.5021	-4.50205	-4.50203
11	0.142 : 0.086 : 0.772	-4.84689	-4.84689	-4.8469	-4.8469

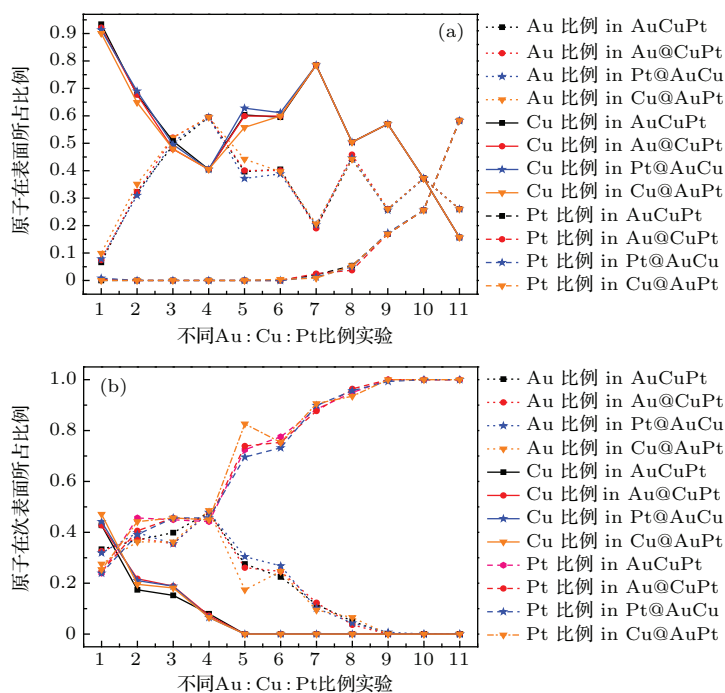


图2 (网刊彩色) 11组不同初始结构的计算结果对比, 原子间比例编号顺序按表3设置 (a) 表面层原子分布对比; (b) 次表面层原子分布对比

Fig. 2. (color online) Comparison of 11 nanoparticles with different initialized structures. The sequential number of different atomic composition is corresponding to Table 3: (a) Atomic distribution on surface; (b) atomic distribution on sub-surface.

从图2可以看出, 11组实验中, 各原子在纳米粒子表面及次表面分布趋势基本一致, 仅有少数实验中原子占的比例数有微小变化. Au和Cu趋向于分布在表层, 并表现出竞争偏聚; Pt趋向于分布在内层, 并随着Pt含量的增加, 部分Pt将分布在表面上.

图3给出了原子数为443个的纳米粒子在四种不同初始构型进行优化后得到的最低能量结构中Au, Cu和Pt的壳层分布情况. 从图3可以看出, 四

种初始构型下的最终稳态结构中三种原子的壳层分布趋势基本是一致的. 这说明初始构型不论是随机分布还是核壳结构, 均对最终的结果影响很小. 此外, Pt趋向于分布在内层, 而Au和Cu趋向于分布在表面. 当Cu比例高于Au比例时, Cu偏聚性较强, 倾向于占据表面, 而Au在占据部分表面后, 其他的Au原子与Pt在内层形成混合结构. 当Cu比例明显低于Au比例时, Cu在占据表面后, 亦会在内层与Pt原子形成混合相结构.

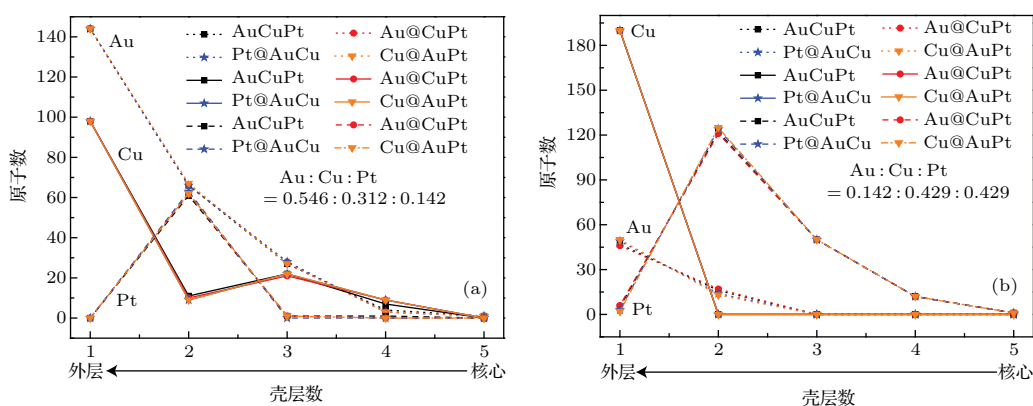


图3 (网刊彩色) 不同初始结构的纳米粒子优化得到的稳定结构的原子分布 (a) Au:Cu:Pt比例为0.546:0.312:0.142; (b) Au:Cu:Pt比例为0.14:0.429:0.429.

Fig. 3. (color online) The atomic distribution of the stable structure optimized from different initialized structures with Au:Cu:Pt: (a) 0.546:0.312:0.142; (b) 0.14:0.429:0.429.

图4展示了原子数为443个的纳米粒子在四种初始结构下 Au : Cu : Pt 比例为 0.343 : 0.343 : 0.314 时的能量进化情况. 由图可见, 虽然初始结构不同, 进化的速度和中间的进化过程不同, 但它们的最终结果却趋向于同一最低能量点.

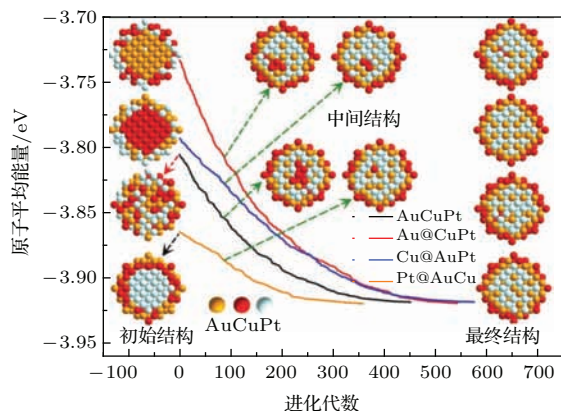


图4 (网刊彩色) Au : Cu : Pt 比例为 0.343 : 0.343 : 0.314 时不同初始构型的进化对比
 Fig. 4. (color online) Evolution comparison of different initialized structures at Au : Cu : Pt of 0.343 : 0.343 : 0.314.

上述实验证实了初始结构对优化的最终结构无明显影响, 故后续的计算实验均采用随机结构作为初始结构.

3.3 算法性能分析

考虑到遗传算法具有一定的随机性, 为了研究改进的遗传算法的稳定性及鲁棒性, 本文针对原子数为443的纳米粒子 (Au : Cu : Pt 比例为 0.316 : 0.316 : 0.368) 进行了30次随机计算实验, 结果如图5所示.

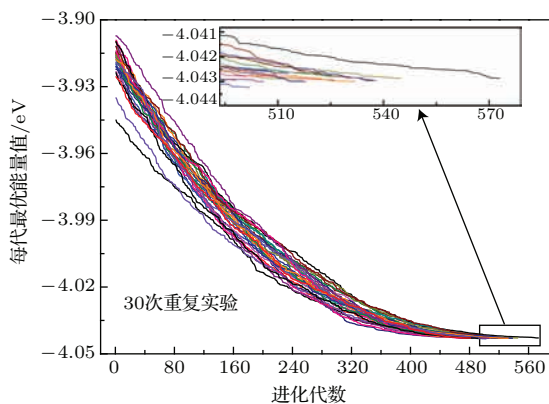


图5 (网刊彩色) 30次重复实验下遗传算法的运行稳定性比较
 Fig. 5. (color online) Comparison of genetic algorithm stability under 30 repeated trials.

由该图可以看出: 虽然每次计算机实验的初始结构能量不同, 但通过改进的遗传算法的优化计算, 它们最终都能趋向于同一稳定值. 此外, 通过对30次实验结果的统计分析可知: 获得的稳定结构中最高能量值为 -4.0426 eV, 最低能量值为 -4.04323 eV, 平均能量值为 -4.04288 eV, 能量方差为 1.71×10^{-8} . 最终能量的方差在 10^{-8} 量级, 表明改进的遗传算法具有较好的稳定性.

3.4 表面偏聚

原子的表面偏聚与元素的表面能密切相关. 元素的表面能越低, 该元素原子就越趋向于分布于表面上. 由于 Au 和 Cu 的表面能均小于 Pt 的表面能, 所以 Au 和 Cu 原子偏聚于表面层有利于降低合金纳米粒子的表面能和总能量.

图6和表4列出了合金纳米粒子中 Au 和 Cu 在表层的分布随其含量的变化情况. 图6中原子的最大偏聚定义为 $C_{\max} = N_{AC}/N_s (N_{AC} < N_s)$ 或是 $C_{\max} = 1 (N_{AC} = N_s)$, 其中 N_{AC} 为 Au 或 Cu 的原子数, N_s 为表面原子数.

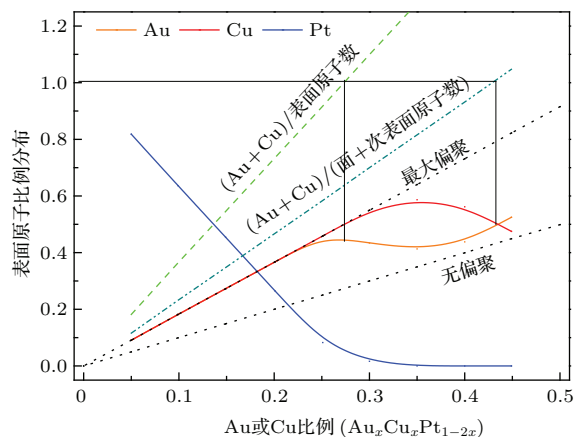


图6 (网刊彩色) Au-Cu-Pt 三元合金纳米粒子 (含 443 个原子) 在 Au(Cu) 比例从 0%—50% 变化的表面偏聚
 Fig. 6. (color online) Surface atomic distributions of Au-Cu-Pt trimetallic nanoparticles with Au (Cu) composition from 0% to 50% at particle size of 443 atoms.

从图6中和表4中我们可以看出, 在 Au 和 Cu 的含量在 25% 以下时, 所有的 Au 和 Cu 都分布在表面层, 也就是保持着最大偏聚, 此时 Au 和 Cu 均偏聚于表面. 当 Au 与 Cu 的含量之和接近体-表原子比 (表层原子数/总原子数) 的时候, Au 和 Cu 之间发生了竞争偏聚, 使得 Au 和 Cu 没有达到最大偏聚. 由于 Cu 的竞争力更强, 导致 Au 的表面原子含

量增加缓慢甚至有所下降. 从表4中可以看到: 当Au或Cu的比例为0.3时候, 其比例和超过了体-表原子比, Au的表面原子数小于Au的总原子数, 也就是Cu具有更强的表面竞争性, Cu原子在表面上占有更高的比例.

表4 图6实验所对应的表面原子数目分布情况
Table 4. Surface atomic distributions at the experiments of Fig. 6.

Au或Cu比例	Au或Cu原子数	Au表面原子数	Cu表面原子数	Pt表面原子数
0.05	22	22	22	198
0.1	44	44	44	154
0.15	66	66	66	110
0.2	89	89	89	64
0.25	111	111	111	20
0.3	133	105	133	4
0.35	155	100	142	0
0.4	177	106	136	0
0.45	199	126	116	0

为了进一步了解Au和Cu的竞争偏聚情况, 图7和图8给出了当Au或Cu原子的含量不变时, Cu或Au含量增加对其表面原子分布的影响. 显然, 相比Au原子, Cu原子具有更强的表面偏聚性. 由图7可以看出: 随着Cu原子含量的增加, Cu原子逐渐替代了原来处于表面的Au原子的位置, 而Au原子则与内层的Pt原子形成混合相结构. 而在图8中, Cu原子在表面上的数量受到Au原子含量增加的影响较小, 只有在Au原子含量较高的情况下才有略微的下降.

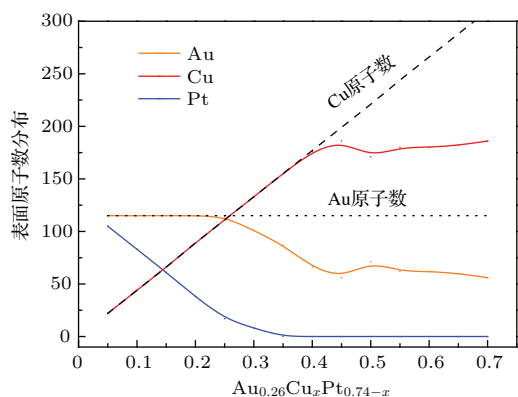


图7 (网刊彩色) Au-Cu-Pt三元合金纳米粒子(含443个原子)在Cu比例从0%—70%变化下的表面偏聚
Fig. 7. (color online) Surface atomic distributions of Au-Cu-Pt trimetallic nanoparticles with Cu composition from 0% to 70% at particle size of 443 atoms.

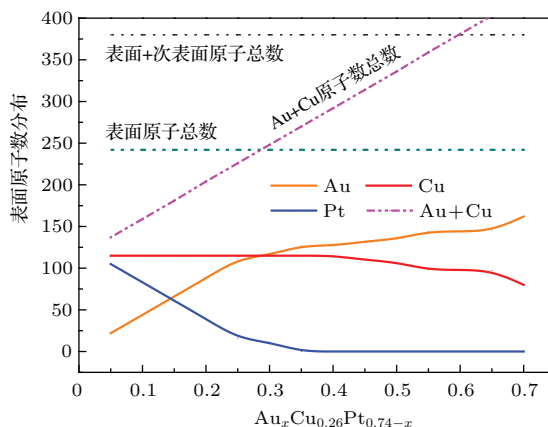


图8 (网刊彩色) Au-Cu-Pt三元合金纳米粒子(含443个原子)在Au比例从0%—70%变化下的表面偏聚
Fig. 8. (color online) Surface atomic distributions of Au-Cu-Pt trimetallic nanoparticles with Au composition from 0% to 70% at particle size of 443 atoms.

在纳米粒子中, 团簇中原子所处的位置不一样, 其配位数和其物理化学性质将迥然不同. 已有的文献证实: 表面楞、棱处的原子对对纳米粒子的物理化学特性起到决定性作用^[22,23]. 因此, 我们进一步分析了表面原子的类型和相应的配位数分布. 图9中的小图展示了二十四面体纳米粒子表面上不

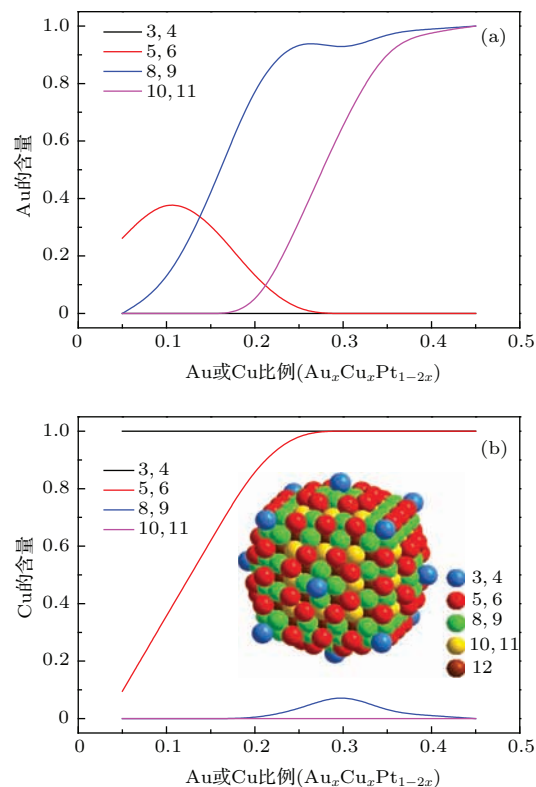


图9 (网刊彩色)随着Au (Cu)比例从0%—50%增加, Au和Cu在表面不同配位数位置上的含量变化
Fig. 9. (color online) Au and Cu concentrations at the surface positions of different coordination atoms with Au (Cu) composition increasing from 0% to 50%.

同配位数原子所处的位置. 低配位数的原子分布在顶点、棱边和纽结位上, 其中, 配位数为3和4的原子处在顶点位置, 配位数为5和6的原子处于棱边和纽结位; 而较高的配位数原子即配位数为8, 9, 10和11的原子分布在平台上, 属于较平整的表面. Au和Cu在在其含量不断增加时, 两种金属原子向表面上不同配位数的位置的偏析情况, 如图9所示. 从图中可以看出随着Au和Cu的比例不断增加, Cu原子完全占据配位数为3和4的位置, 并逐渐占据配位数为5和6的位置. 而配位数为8, 9, 10和11的位置在Au和Cu的比例为0.3以上时候, Au的含量占大多数. 由此可见: Cu原子偏向于处于顶点、棱边和纽结位处, 而Au原子则偏向于向平整的表面偏析.

3.5 稳态结构

我们知道, 不同的合金会形成混合相, 核-壳和洋葱状等不同的结构. 事实上, 纳米粒子的构型是表面偏聚与合金形成之间竞争平衡的结果.

由于Cu和Au的表面偏聚, 在Cu与Au原子的比例总和不大的情况下, Au-Cu-Pt三元合金纳米粒子的结构表现为类似于内层为混合少量Au的Pt核层和Cu与Au混合的壳层, 这就解释了3.2节中Pt@CuAu的初始结构比其他三种结构的初始能量都低的原因.

随着Cu和Au的比例增加, 结构构型表现出明显的不同. 随着Cu比例的增加, Cu原子除了分布在表层, 也逐渐聚集在内层. 这个结构演变在文献[24]中出现过. 对于PtCu合金, Cu原子在内层聚集形成三层核-壳结构的前提是Cu原子足够多并占满表面层[24]. 而在Au-Cu-Pt三元合金系统中, 由于存在Cu和Au的共同表面偏聚, 导致出现的条件更为复杂.

由于Au表面能较小, Au原子首先与Cu原子分布在表面, 随着Au原子的增多, Au原子会和内层的Pt原子混合在一起. 由于Au-Pt合金粒子混合热焓为负值[25], 所以Au和Pt混合后能降低系统的总能量. 这个结构特点适合如图10所示的各

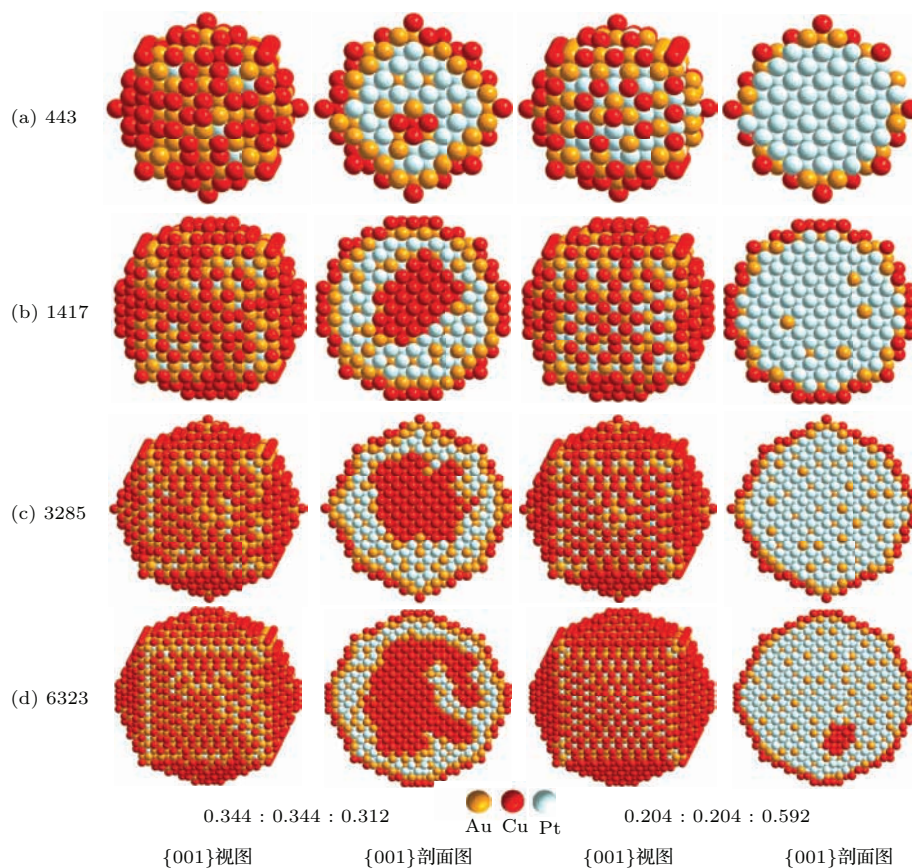


图10 (网刊彩色) Au-Cu-Pt三元合金纳米粒子的最低能量结构图. 纳米粒子所包含的总原子数目依次为 (a) 443; (b) 1417; (c) 3285; (d) 6323

Fig. 10. (color online) The lowest-energy structures of Au-Cu-Pt trimetallic nanoparticles with: (a) 443 atoms; (b) 1417 atoms; (c) 3285 atoms; and (d) 6323 atoms.

种尺寸情况下的结构. 我们知道, 比表面积随着粒子尺寸的增大而减小. 在Cu比例固定的情况下, 尺寸较大的纳米粒子的结构 (如包含3285个原子), 其内部的Cu原子含量较大; 同样地, 对于Au比例固定的情况下, 尺寸小的纳米粒子内部没有Au原

子而尺寸大的粒子内层则有少量的Au原子.

为了进一步说明纳米粒子稳定结构的结构特征, 图11给出了不同尺寸下不同元素原子的壳层分布情况. 每个壳层内Au, Cu和Pt各占的比例为 $R_{Ai} = N_{Ai}/N_i$ ($A = 1,2,3$), N_i 为某个壳层总原子

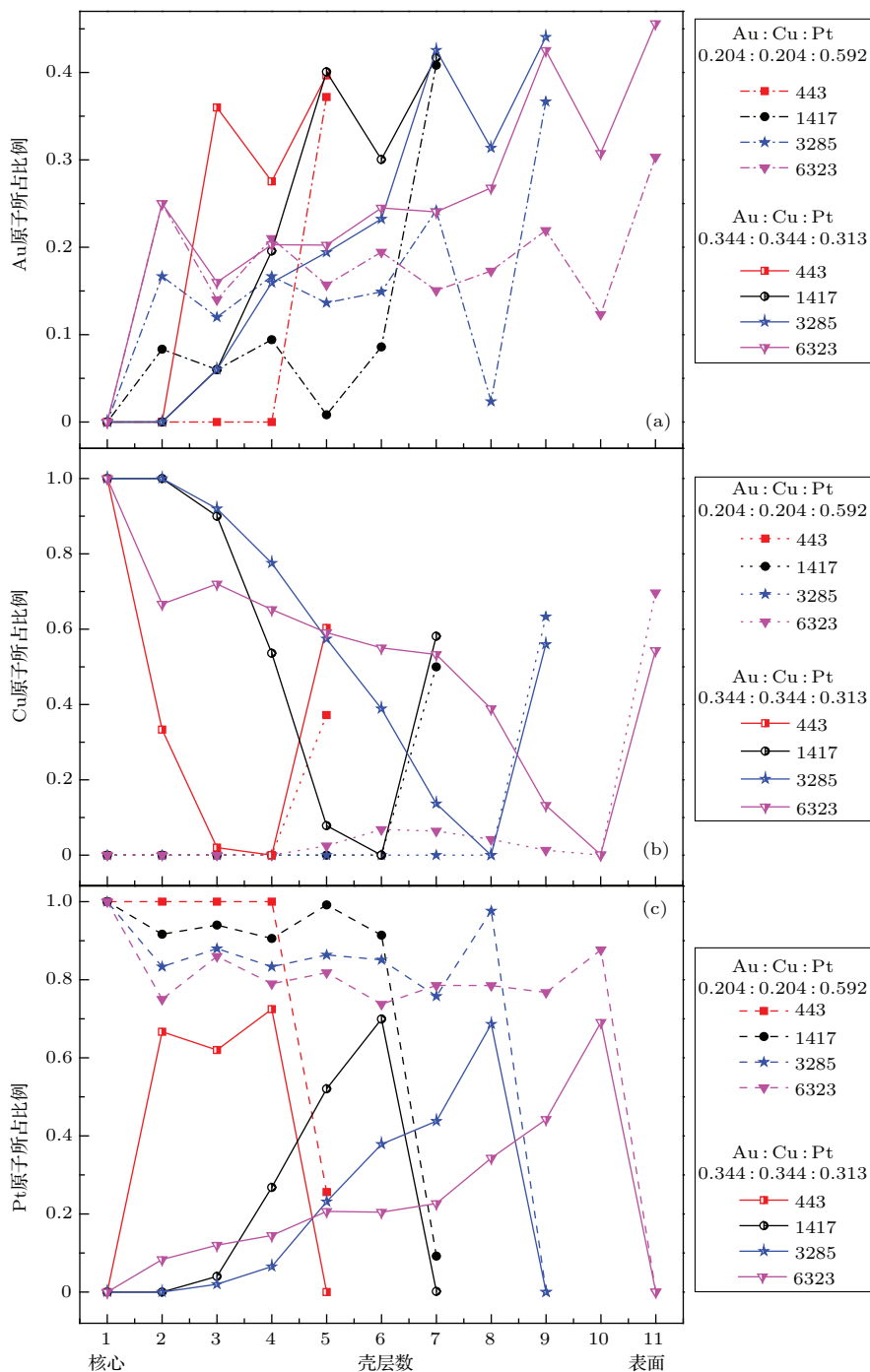


图11 (网刊彩色) Au-Cu-Pt三元合金纳米粒子在两种比例情况下的各元素原子的壳层分布 (a) Au原子在各层所占比例; (b) Cu原子在各层所占比例; (c) Pt原子在各层所占比例

Fig. 11. (color online) Distribution of different atoms for Au-Cu-Pt trimetallic nanoparticles under two compositions: (a) Fraction of Au atoms in each shell; (b) fraction of Cu atoms in each shell; (c) fraction of Pt atoms in each shell.

数, N_{Ai} 为该壳层内某原子数, A 取 1, 2, 3 分别代表 Au, Cu 和 Pt, 且有 $N_{1i} + N_{2i} + N_{3i} = N_i$. 结果表明: 在相同比例下, 同一元素的原子在不同尺寸的纳米粒子壳层中分布均表现出类似的趋势; 并且 Au 和 Cu 趋向于分布在表面层, 而 Pt 趋向于分布在内层; 在 Pt 比例较高时, 部分 Pt 原子亦会占据表面层.

4 结 论

本文采用改进的遗传算法和量子修正 Sutton-Chen 多体势对四种尺寸、不同合金比例的 Au-Cu-Pt 三元合金纳米粒子的稳态结构进行了研究. 结果表明: 改进的遗传算法具有较好的稳定性; 不同的初始构型对最终稳定结构基本没有影响. 在 Au-Cu-Pt 三合金纳米粒子中, Au 和 Cu 趋向于分布在表面层, 而 Pt 趋向于分布在内部; 当 Pt 比例较高时 (大约 40% 以上), Pt 原子逐渐也分布在表面层. Au 和 Cu 表现出竞争偏聚: 1) 当 Au 和 Cu 总原子数之和低于表面层原子数时, 二者表现出最大偏聚, 即它们共同占据表面层; 2) 当 Au 和 Cu 总原子数之和高于表面层原子数并低于表面层和次表面层原子数之和时, Cu 先占据表面层, Au 在占据表面层后, 与 Pt 形成混合相; 3) 当 Au 和 Cu 原子数之和高于表面层和次表面层原子数之和时, Au 在表面层占据具有优势, Cu 在占据表面层后, 将越过次表面层, 在内层与 Pt 形成混合相.

感谢厦门大学物理学系文玉华教授对论文提出的修改建议.

参考文献

- [1] Zhou Z Y, Tian N, Li J T, Broadwell I, Sun S G 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 4167
- [2] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L 2008 *Chem. Rev.* **108** 845

- [3] Balerna A, Evangelisti C, Schiavi E, Vitulli G, Bertineti L, Martra G, Mobilio S 2013 *J. Phys.: Conf. Ser.* **430** 012052
- [4] Yun K, Cho Y H, Cha P R, Lee J, Nam H S 2012 *Acta Mater* **60** 4908
- [5] Huang R, Shao G F, Wen Y H, Sun S G 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 22754
- [6] Deng Y J, Tian N, Zhou Z Y, Huang R, Liu Z L, Xiao J, Sun S G 2012 *Chem. Sci.* **3** 1157
- [7] Cheng D J, Liu X, Cao D P 2007 *Nanotechnology* **18** 475702
- [8] Kahanal S, Nabraj B, Velazquez-Salazar JJ 2013 *Nanoscale* **5** 12456
- [9] Bhagiyalakshmi M, Anuradha R, ParBull S D 2010 *Bull. Korean Chem. Soc.* **31** 120
- [10] Kang S W, Lee Y W, Park Y S 2013 *ACS Nano* **7** 7945
- [11] Fan T E, Liu T D, Zheng J W, Shao G F, Wen Y H 2015 *J. Mater. Sci.* **50** 3308
- [12] Guo S J, Zhang S, Sun X L, Sun S H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 15354
- [13] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, Ding Y, Wang Z L 2007 *Science* **316** 732
- [14] Sun X L, Li D G, Ding Y, Zhu W L, Guo S J, Wang Z L, Sun S H 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 5745
- [15] Liu T D, Zheng J W, Shao G F, Fan T E, Wen Y H 2015 *Chin. Phys. B* **24** 033601
- [16] Oh J S, Nam H S, Choi J H, Lee S C 2013 *Met. Mater. Int.* **19** 513
- [17] Lv J, Wang Y, Zhu L, Ma Y 2012 *J. Chem. Phys.* 137 084104
- [18] Chen Z, Jiang X, Li J, Li S, Wang L 2013 *J. Comput. Chem.* **34** 1046
- [19] Chen Z H, Jiang X W, Li J B, Li S S 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 214303
- [20] Liu T D, Chen J R, Hong W P, Shao G F, Wang T N, Zheng J W, Wen Y H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 193601
- [21] Cagin T, Kimura Y, Qi Y, Li H, Ikeda H, Johnson W L, Goddard W A 1999 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **554** 43
- [22] Li S F, Zhao X J, Xu X S, Gao Y F, Zhang Z Y 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 115501
- [23] Zhang H J, Watanabe T, Okumura M, Haruta M, Toshima N 2012 *Nature Mater.* **11** 49
- [24] Liu T D, Fan T E, Shao G F, Zheng J W, Wen Y H 2014 *Phys. Lett. A* **378** 2965
- [25] Xiao S, Hua W, Luo W, Wu Y, Li X, Deng H 2006 *Eur. Phys. J. B* **54** 479

Stable structure optimization of Au-Cu-Pt trimetallic nanoparticles based on genetic algorithm*

Li Tie-Jun¹⁾²⁾ Sun Yue¹⁾ Zheng Ji-Wen³⁾ Shao Gui-Fang^{3)†} Liu Tun-Dong³⁾

1) (School of Automation, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

2) (Information Engineering College, Jimei University, Xiamen 361021, China)

3) (Department of Automation, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 18 December 2014; revised manuscript received 6 April 2015)

Abstract

Alloy nanoparticles exhibit multifunctional properties different from monometallic nanoparticles. Especially, when a third metal is introduced into bimetallic nanoparticles system to form trimetallic nanoparticles, their chemical activities will be further improved. As the catalytic reaction of nanoparticles usually takes place on surfaces, and the activity and stability are closely related to their structures, therefore the research on the stable structure is crucial for understanding their catalytic activities. In addition, the electrochemically synthesized tetrahedral nanoparticles bound with high-index facets may exhibit greatly enhanced catalytic activity because of their large density of low coordination sites at the surface. Based on the above reasons, this paper carries out the investigation on the stable structures of tetrahedral Au-Cu-Pt trimetallic nanoparticles by using an improved genetic algorithm and the quantum-corrected Sutton-Chen (Q-SC) type many-body potentials. To avoid the genetic algorithm being trapped into premature convergence, two improvement strategies are developed. On the one hand, an atom coordinate ranking operation, which is implemented according to the atomic distance from the core, is proposed for reducing the probability of individual loss. On the other hand, an alternating bit means is introduced into the crossover operation to keep the atomic composition ratio unchanged. Moreover, the performance of genetic algorithm and the influence of original configuration on the stable structures of Au-Cu-Pt trimetallic nanoparticles with different sizes and different compositions also have been investigated. One stochastic distribution structure and three core-shell distribution structures of Au@CuPt, Cu@AuPt and Pt@AuCu are adopted as the initial structures, respectively. Eleven optimization trials on Au-Cu-Pt trimetallic nanoparticles in Au-Cu-Pt system with Au : Cu : Pt of 0.343 : 0.343 : 0.314 with 443 atoms are used to verify that the different original structures should have no effect on the final stable structure. Furthermore, 30 random trails on Au-Cu-Pt trimetallic nanoparticles at Au : Cu : Pt of 0.316 : 0.316 : 0.368 with 443 atoms are conducted to prove that the genetic algorithm can obtain robust results with small standard deviation. Finally, the segregation analysis results show that: In Au-Cu-Pt trimetallic nanoparticles, Au and Cu atoms prefer to aggregate on the surface while Pt atoms are preferential to locate in the core. Furthermore, Cu atoms exhibit stronger surface segregation than Au atoms. For small Au or Cu concentration, Au and Cu atoms would display the maximum segregation. They begin to compete during aggregation, and the Cu atoms have a strong tendency for surface segregation when the number of Au and Cu atoms is bigger than the total number of surface atoms. With increasing number of Au and Cu atoms over those on the surface and sub-surface, Au atoms would display a strong surface segregation than Cu atoms. Additionally, Cu atoms will mix with Pt atoms in the inner layers over the sub-surface after occupying the surface. The distribution of surface atoms has been further examined by the analyses of coordination number: the Cu atoms tend to occupy the vertices, edges and kinks, while the Au atoms preferentially segregate to the flattened surface. This study provides a perspective on structural features and segregation behavior of trimetallic nanoparticles.

Keywords: alloy nanoparticles, genetic algorithm, many-body potential, stable structure

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

DOI: 10.7498/aps.64.153601

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51271156 61403318), the Natural Science Foundation of Fujian Province of China (Grant Nos. 2013J01255, 2013J0602) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 2012121010)

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