

AuCu<sub>249</sub> 合金团簇热稳定性的原子尺度计算研究\*邵琛玮<sup>1)</sup> 王振华<sup>1)</sup> 李艳男<sup>1)</sup> 赵 骞<sup>2)</sup> 张 林<sup>1)†</sup>

1) (东北大学理学院, 沈阳 110004)

2) (沈阳工业大学理学院, 沈阳 110178)

(2010 年 8 月 16 日收到; 2011 年 1 月 24 日收到修改稿)

采用基于嵌入原子法的 *NVT* 正则系综分子动力学方法, 在原子尺度上计算了包含 249 个原子的金属间化合物 AuCu<sub>249</sub> 合金团簇由固态转变为熔体的结构演化过程. 根据对分布函数、原子密度分布函数和主要原子键对数目随温度的变化, 发现在温度从低温升到高温的过程中, 合金团簇内伴随着原子的连续位置交换, 团簇呈现由外及里的分阶段结构转变. 同时还发现在团簇内原子堆积结构转变过程中, Au 原子出现由团簇内层向外层运动的趋势, 而 Cu 原子则有由外层向内层运动的趋势.

**关键词:** 合金团簇, 分子动力学, 计算机模拟, 相变

**PACS:** 36.40. Ei, 31.15. xv, 07.05. Tp, 64.60. an

## 1. 引言

作为两种主要的货币金属, 虽然 Au 原子和 Cu 原子都具有 10 个电子在 d 壳层和 1 个电子在 s 壳层的价电子结构, 但是它们的纳米颗粒在催化性质方面却表现出巨大的差异. 如 Cu 纳米颗粒可以作为高活性和高选择性的催化剂用于 CO<sub>2</sub> 加 H 合成甲醇<sup>[1]</sup>. 而对于 Au 纳米颗粒, 随着材料尺度的降低赋予了这种材料新的性质, 即“激活”了它的催化性能<sup>[2–4]</sup>. 作为可用于 O 的选择性反应和加 H 活性的催化剂, Au 纳米颗粒在汽车尾气控制和 PEM 燃料电池等领域也获得了越来越广泛的应用<sup>[5–7]</sup>, 现在对于纳米 Au 催化剂的研究方兴未艾.

近年来, 双金属催化剂以其优于其组元纯金属催化剂的性质激发了企业界和研究界越来越大的研发兴趣<sup>[8–10]</sup>. 尤其是 AuCu 团簇以其在丙烯环氧化以及一氧化碳和苯甲醇氧化中具有催化活性逐渐受到研究者的关注<sup>[11]</sup>. 目前, 尽管对于 AuCu 纳米粒子的合成和表征上的实验工作日渐丰富<sup>[12–14]</sup>, 但是实验无法原位观察不同温度条件下这些纳米粒子内部原子的运动及其结构的转变. 基于第一性原理计算基础上的研究工作尽管深化了对于这类粒子与 O 或 H 作用机理的认识,

但限于目前的计算能力使得所研究体系内涉及的原子数太少(在 40 个原子以内), 且很难考虑温度等因素对于原子运动的影响. 而建立在经验原子间相互作用势基础上的计算机模拟(如分子动力学方法等)则适合描述这种体系内原子的运动及其结构的转变<sup>[15–18]</sup>. 近年来基于嵌入原子方法(EAM)的分子动力学或蒙特卡罗计算已被用于研究包含从几十个原子到近万个原子的具有自由表面或负载金属团簇随温度变化所发生的结构转变. 例如, Lewis 等<sup>[19]</sup>采用文献[20]的 EAM 势计算了包含几百个原子的 Au 团簇在熔化、凝结以及并和过程中的结构转变, Cleveland 等<sup>[21,22]</sup>应用 EAM 势模型计算了包含 100—1000 个原子的 Au 团簇的优化结构, Zhang 等<sup>[15,17,23]</sup>应用文献[24]的 EAM 势计算了包含 50 多个原子的 Cu 团簇在熔化和凝结过程中原子数的变化对结构转变的影响, Dzhurakhalov 等<sup>[25]</sup>应用 EAM 势模型计算了包含 200—1300 个原子的二组元和三组元金属团簇的结构, Del Popolo 等<sup>[26]</sup>应用 EAM 势模型计算了 Cu 团簇在 Au 表面的结构, Lei<sup>[27]</sup>计算了分别包含 13 个原子和 55 个原子的 Cu 团簇在 Au 表面的扩散行为等.

本文采用基于 EAM 的 *NVT* 正则系综分子动力学模拟了包含 249 个原子的 AuCu 团簇在升温过程

\* 中央高等学校基本科研基金(批准号: N90405001)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CB606403)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn

中的结构变化,根据对分布函数、原子密度分布函数及主要键对数目随温度的变化,分析了在升温过程中不同阶段合金团簇的结构演化.

## 2. 模拟过程

原子间的相互作用势采用 Johnson<sup>[28]</sup> 提出的 EAM 形式,体系的总能量写成

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum \Phi_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

$$\rho_i = \sum_j f(r_{ij}), \quad (2)$$

式中  $F_i(\rho_i)$  是原子  $i$  的嵌入能,  $\rho_i$  是原子  $i$  的近邻原子在原子  $i$  处的电子密度叠加,  $\Phi_{ij}(r_{ij})$  是相距为  $r$  的原子  $i$  与原子  $j$  之间的两体势,  $f(r_{ij})$  是原子  $j$  在相距为  $r$  的原子  $i$  处的电子浓度.  $f(r_{ij})$ ,  $\Phi_{ij}(r_{ij})$  和

$F_i(\rho_i)$  分别具有如下形式:

$$f(r) = f_e \exp[-\beta(r/r_e - 1)], \quad (3)$$

$$\Phi(r) = \Phi_e \exp[-\gamma(r/r_e - 1)], \quad (4)$$

$$\Phi^{\text{Au-Cu}}(r) = \frac{1}{2} \left( \frac{f^{\text{Cu}}(r)}{f^{\text{Au}}(r)} \Phi^{\text{Au-Au}}(r) + \frac{f^{\text{Au}}(r)}{f^{\text{Cu}}(r)} \Phi^{\text{Cu-Cu}}(r) \right), \quad (5)$$

$$F(\rho) = -E_c(1 - \ln x)x - 6\Phi_e y. \quad (6)$$

这里  $\Phi(r)$  是 Au-Au 或 Cu-Cu 原子间的两体势,  $\Phi^{\text{Au-Cu}}(r)$  是 Au-Cu 原子间的两体势;  $r_e$  是完美晶体的最近邻原子间的平衡距离;  $x = (\rho/\rho_e)^{\alpha\beta}$ ,  $y = (\rho/\rho_e)^{\gamma/\beta}$ , 其中  $\rho_e$  是完美晶体平衡时的电子浓度,  $\alpha = 3(\Omega B/E_c)^{1/2}$ ,  $\Omega$  是原子体积,  $E_c$  是结合能,  $B$  是体积模量;  $f_e$ ,  $\Phi_e$ ,  $\beta$  和  $\gamma$  是模型参数. 模型中 Au 原子和 Cu 原子的参数值<sup>[28]</sup> 如表 1 所列.

表 1 EAM 模型中 Au 原子和 Cu 原子的参数值<sup>[28]</sup>

|       | $\Omega/\text{nm}^3$ | $E_c/\text{eV}$ | $\Omega B/\text{eV}$ | $f_e/\text{eV}$ | $\Phi_e/\text{eV}$ | $\alpha$ | $\beta$ | $\gamma$ |
|-------|----------------------|-----------------|----------------------|-----------------|--------------------|----------|---------|----------|
| Cu 原子 | 0.01181              | 3.54            | 10.17                | 0.30            | 0.59               | 5.09     | 5.85    | 8.00     |
| Au 原子 | 0.01698              | 3.93            | 17.70                | 0.23            | 0.65               | 6.37     | 6.67    | 8.20     |

模拟采用 NVT 正则系综分子动力学方法, 计算中时间步长取为  $1.6 \times 10^{-15}$  s. 在每个模拟温度, 通过对每个时间步的原子速度进行温度标定保证体系的温度不变. 模拟过程中, 在每个模拟温度用 480000 个时间步使所模拟体系达到平衡, 随后的

20000 个时间步所记录下来的原子轨迹用于取热力学平均值.

计算中所涉及的函数有<sup>[29]</sup>

$$g(R) = \frac{V}{N} \left\langle \sum_{i \in N} \sum_{j \neq i \in N} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{ij}) \right\rangle, \quad (7)$$

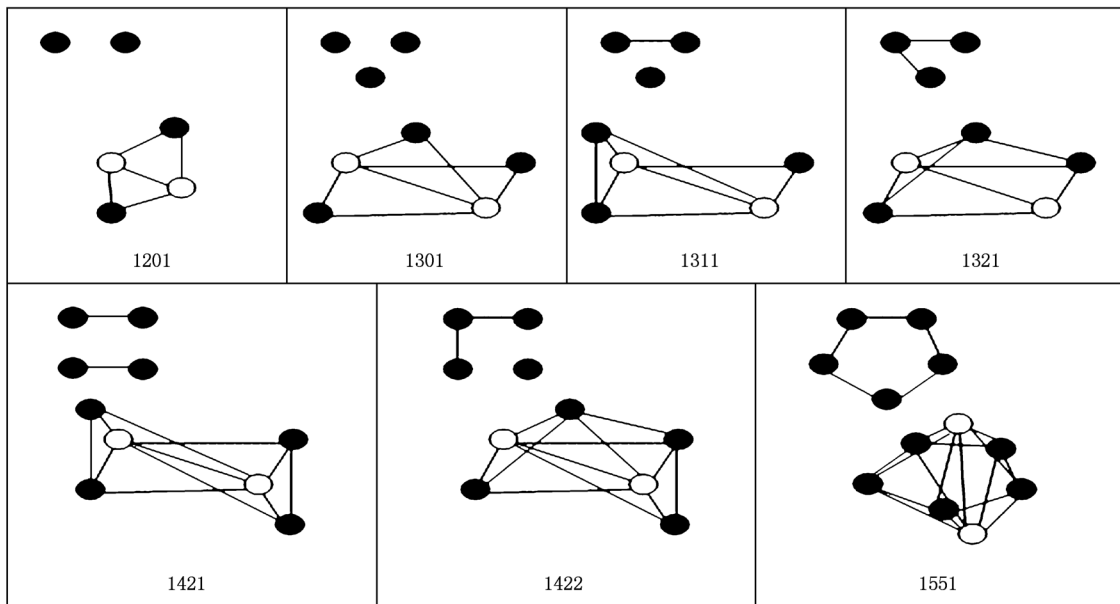


图 1 原子键对几何结构示意图

$$\rho(r) = \langle N_L \rangle / V, \quad (8)$$

式中 $\langle \cdot \rangle$ 表示对于统计时间步的平均; $g(R)$ 是对分布函数, $g(R)$ 给出了在相同原子密度下原子随机分布时找到相距为 $R$ 的一对原子概率; $\rho(r)$ 表示沿团簇半径 $r$ 方向的第 $L$ 层原子密度分布; $N_L$ 是分布在第 $L$ 层从 $r-r/2$ 到 $r+r/2$ 之间的原子数; $V$ 是所模拟体系的体积.

采用对分析(pair analysis)技术描述所模拟体系微观结构的变化<sup>[30,31]</sup>. 对分析技术是指用两个原子及其与周围共有原子之间的成键关系来描述这对原子与其近邻原子间的相对位置,当所研究的两个原子之间的距离不大于某一距离时,则称这两个原子成键. 它的描述方式是用 $ijkp$ 四个指数来表征原子对的成键关系, $i=1$ 表示这两个原子成键, $i=2$ 表示不成键, $j$ 表示这两个原子周围与这两个原子同时成键的原子数, $k$ 表示与这两个原子同时成键原子间的成键数目, $p$ 是为了唯一确定某一类键对而任意给定的. 几种常见的键对指数与典型的晶体结构的关系如下: 1551 键对在典型液态或非晶态中大量存在,面心立方型晶体结构以 1421 键对为特征键对,相同数目的 1421 和 1422 键对表征六角密堆型晶体结构. 图 1 显示了模拟中出现的一些原子键对的几何结构.

在模拟中,首先构造一个 $20a \times 20a \times 20a$ 面心四方结构的 AuCu 晶体(这是模拟中用到的分子动力学元胞的空间范围,其中 $a$ 为晶体的晶格常数,本文计算中 $a$ 取 0.4216 nm),然后在这个 AuCu 晶体块体中截取出原子数为 249 的孤立自由表面 AuCu 团簇.

### 3. 结果及分析

在获得 AuCu<sub>249</sub>团簇的初始结构后,模拟中先将该团簇在 50 K 下进行弛豫,然后将温度以 50 K 的升幅持续升高到 1200 K,这个过程对应一个升温速率为 $6.25 \times 10^{10}$  K/s 的升温过程(升温速率由起始温度与最终温度之间的温度差除以模拟所用的总时间得到). 图 2 显示了升温过程中 AuCu<sub>249</sub>团簇在 50, 250, 450, 600, 900 和 1200 K 时的对分布函数曲线. 由图 2 可见,当温度为 50 K 时,对分布函数曲线表现出晶体结构的特征,即在 $r \leq 1.5a$ 的范围内可以明显地看到一个主峰(A 峰)和三个小峰(B 峰、C 和 D 峰),其中 B 峰、C 峰和 D 峰三个峰存在着不

同程度的峰劈裂现象,且 D 峰的峰高高于 C 峰. 随着温度升高到 250 K,尽管对分布函数曲线仍具有一个主峰和若干个小峰的结构特点,但对分布函数曲线出现了峰高降低和峰宽展宽的现象,这表明原子的热运动随温度的升高而加剧. 值得注意的是,50 K 时的 B 峰已与 A 峰合并,说明 250 K 时团簇的结构已与 50 K 时的结构有所不同. 当温度为 450 K 时,对分布函数曲线在 $1.0a-1.5a$ 范围内的两个峰出现了相连的现象,同时 A 峰的峰宽进一步展宽,峰高进一步降低,说明团簇的结构逐步丧失晶体结构的特征. 当温度升高到 900 K 时,对分布函数曲线已经具有了液态无序的特点,即在 $r \leq 1.5a$ 的范围内只存在着两个展宽的峰,其他的峰已不可见. 图 3 则形象地显示了该团簇在升温过程中温度分别为 50, 250, 450, 900 和 1200 K 时的原子堆积结构,团簇中的 Au 原子用大浅色圆表示, Cu 原子用小深色圆表示. 由图 3 可见,当温度为 50 K 时,原子的堆积结构整体上表现为晶体结构特点,但由于团簇中存在 Au 和 Cu 两种不同原子,它们之间的相互作用使得团簇内的某些 Au 原子或 Cu 原子位于偏离晶体格点的位置上,这种结构上的排布特点使得如图 2 所示的对分布函数曲线中的 B 峰、C 峰和 D 峰出现了小的劈裂现象. 当温度升到 250 K 时,尽管总体上原子堆积结构仍保持 50 K 时的有序结构特点,但已有少量原子离开了其原有的位置. 随着温度的进一步升高,更多的原子发生了位置移动,导致团簇内的局域无序结构逐步扩展. 当温度升到 900 K 以上时,团簇整体上处于无序状态. 下面将以升温过程中原子键对数的变化显示出从低温有序结构变为高温无序结构的变化过程.

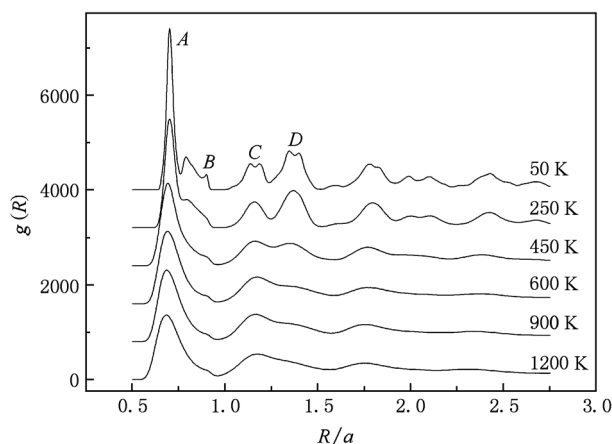


图2 AuCu<sub>249</sub>团簇在温度分别为 50, 250, 450, 600, 900 和 1200 K 时的对分布函数  $g(R)$  曲线

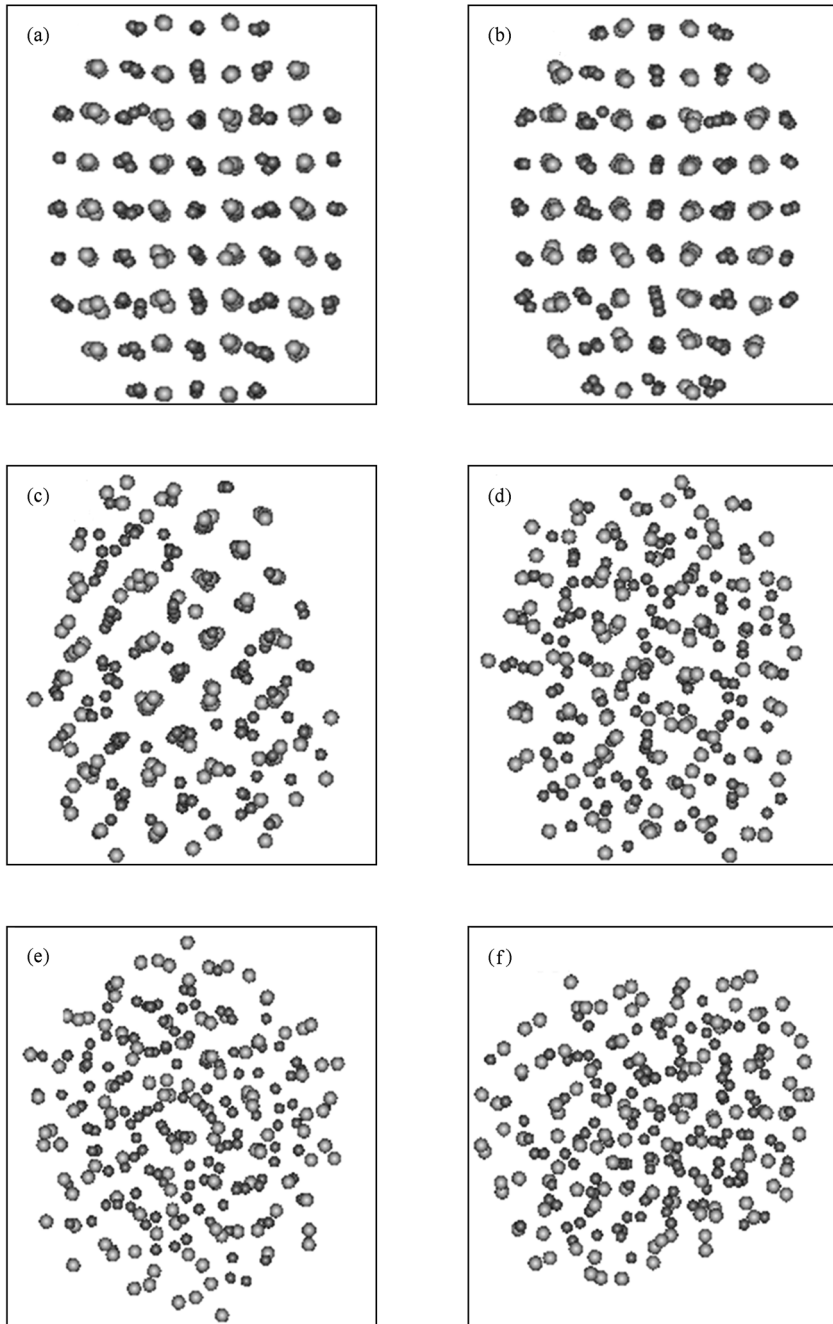


图3 AuCu<sub>249</sub>团簇在不同温度下的原子堆积结构 (a) 50 K, (b) 250 K, (c) 450 K, (d) 600 K, (e) 900 K, (f) 1200 K

图4显示了1421, 1422和1551键对数与总键对数之比 $r_{PA}$ 随温度 $T$ 的变化情况, $r_{PA}$ 是由各键对数除以键对总数得到,其中1421, 1422和1551键对分别用 $r_{PA1421}$ ,  $r_{PA1422}$ 和 $r_{PA1551}$ 表示. 如图4所示, 当温度为50 K时, 团簇内的1421和1422键对数之比约达到0.4, 考虑到有相当数量的原子位于团簇的表

面, 达到这个比值的1421和1422键对的存在表明该团簇具有晶体有序的结构. 随着温度的升高, 1421和1422键对的 $r_{PA}$ 值出现了下降的趋势, 说明伴随着原子热运动的加剧, 越来越多的原子会脱离其平衡格点位置, 这以1421键对的变化最为显著. 在从350到700 K的温度区间内, 1421键对的 $r_{PA}$ 值

由 0.15 下降到 0.03,与此同时,1422 键对也出现了  $r_{PA}$  值的减少.与构成面心立方或六角密堆局域结构原子数减少相反,表征形成短程局域有序二十面体结构的 1551 键对出现了键对  $r_{PA}$  值的大幅度增加.在温度高于 700 K 后,1421 和 1422 键对的  $r_{PA}$  值呈振荡变化,而 1551 键对  $r_{PA}$  值在 900 K 达到 0.23 的最高值后出现急剧下降.在温度达到 1200 K 时,1422,1551 和 1421 键对的  $r_{PA}$  值均在 0.1 左右或在 0.1 以下,表明此时团簇内原子整体上已处于无序状态.

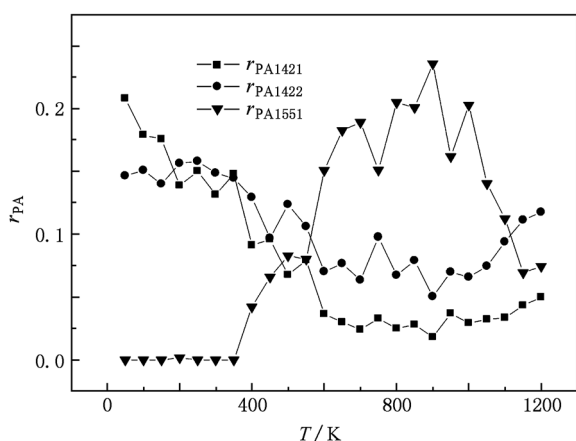


图 4 AuCu<sub>249</sub> 团簇的主要键对分析

图 5 和图 6 分别显示了 AuCu<sub>249</sub> 合金团簇在温度为 50, 250, 450, 600, 900 和 1200 K 时的原子径向密度分布函数曲线和分区的原子堆积结构. 由图 5 (a) 可见,当温度为 50 K 时,原子径向密度分布函数曲线可以分为  $a-w$  共 23 个峰. 为了分析团簇内原子在升温过程中堆积结构的变化,将团簇分为如图中所示的 I 区、II 区和 III 区三个区域,即外部区域、中间区域和团簇内部区域. 从图 6 所示的三个区域内原子堆积结构可以看出: 在 50 K 时,团簇内部区域的 8 个 Au 原子和 7 个 Cu 原子都位于晶体的格点上. 中间区域内包含 72 个 Au 原子和 74 个 Cu 原子,这些原子仍按晶体内部原子堆垛方式排列,但是由于团簇内存在两种组元原子,它们之间的相互作用不同于纯组元原子间的情形,使得一些原子会位于略偏离晶体格点的位置上. 这种情况也可见于团簇外部区域的原子堆积结构图,只是外部区域的原子堆积结构中原子偏离晶体格点位置的情况更为明显. 这种原子偏离面心四方晶体格点的情形使得图 4 中出现了相当数量的 1422 键对,以及图 2

中对分布函数曲线在 50 K 时的  $B$  峰、 $C$  峰、 $D$  峰三个峰的峰劈裂现象. 随着温度的升高,原子径向密度分布函数曲线中的各峰出现了峰高降低且峰宽展宽的现象,这是由于原子热运动加剧所致. 当温度为 250 K 时,从图 5 (b) 可以看出: 团簇外部区域中的  $q$  峰与  $r$  峰合并,  $t$  峰与  $u$  峰合并,  $v$  峰与  $w$  峰合并;  $u$  峰与  $v$  峰间的峰谷、 $t$  峰与  $s$  峰间的峰谷、 $r$  峰与  $s$  峰间的峰谷明显升高. 团簇中间区域中的  $n$  峰与  $p$  峰逐渐消失,并入  $o$  峰,  $h$  峰和  $i$  峰合并,  $l$  峰和  $m$  峰的峰谷上升. 团簇内部区域的  $c$  峰和  $d$  峰间的峰谷上升. 对比图 6 中 250 K 温度下各区域内的原子堆积结构可以看出: 团簇内部区域和中间区域内的原子数及其堆积结构与 50 K 时相比没有变化. 团簇外部尽管原子数与 50 K 时没有变化,但部分原子已出现位置的交换,这种原子堆积结构的变化导致出现图 4 中 1421 键对  $r_{PA}$  值的降低. 随着温度升高到 450 K,原子径向密度分布函数曲线中的各峰表现出峰高继续降低和峰宽进一步展宽的现象,同时还出现了多个峰合并的现象,这种现象在团簇的外部区域表现得更为明显. 这说明团簇的外部区域由于原子间的位置交换已经开始出现局域原子堆积结构的变化,并且这种结构变化逐步向团簇中间区域扩展,这种原子位置的交换也表现在 16 个 Cu 原子从团簇外部向团簇的中间部分运动以及 19 个 Au 原子由团簇中间部分向团簇外部运动. 由这三个区域内的原子堆积结构看出,在此温度下尽管团簇内部区域的原子仍保持其有序堆积结构,但团簇外部区域的原子已失去其在低温时的排布,而团簇中间区域在整体上保持有序的同时也出现了局部的原子位置的变化. 值得注意的是,随着团簇内原子位置的变化,导致团簇内开始出现二十面体的局域堆积结构. 随着温度升至 600 K 时,图 5 (d) 显示的原子径向密度分布函数曲线表现出峰值再次降低,整个峰谷上升,曲线趋于平缓. 这说明由于团簇内原子间的位置交换更为剧烈导致原子堆积结构已经发生了很大变化,原子间的位置交换已经在整个团簇内进行,使得团簇内部的 Au 和 Cu 的原子数分别达到 8 和 5,团簇中间区域的 Au 和 Cu 的原子数则分别为 51 和 108,而团簇外部则由于 2 个 Au 原子的移入和 16 个 Cu 原子向内的运动,使得 Au 和 Cu 的原子数分别达到 53 和 24. 随着温度的进一步升高,团簇内原子的堆积出现了更多的二十面体局域有序结构. 例如,当温度升高至 900 K 时,径向

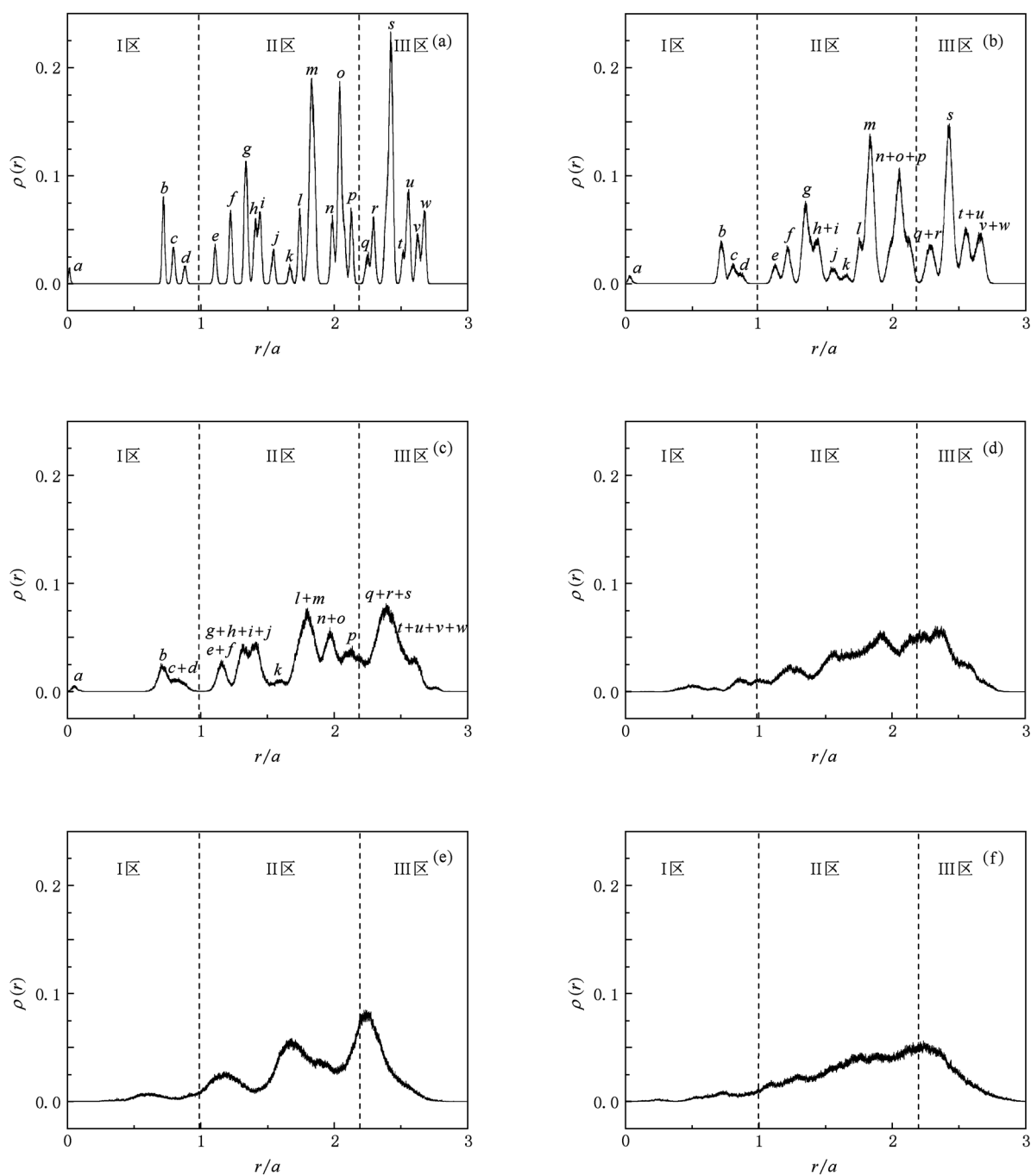


图5 不同温度下的原子径向密度分布函数曲线 (a) 50 K, (b) 250 K, (c) 450 K, (d) 600 K, (e) 900 K, (f) 1200 K

原子密度分布函数曲线包含若干个峰, 原子运动表现出 Cu 原子的向内运动和 Au 原子的向外运动. 由图 6 中可见, 在 900 K 时, 团簇内部仅有 3 个 Au 原子和 9 个 Cu 原子, 在团簇中间区域 Au 原子为 45 个而 Cu 原子则为 118 个, 而团簇外部 Au 和 Cu 的原子数之比接近为 6:1. 当温度进一步升高时, 原子径向密度分布函数曲线表现为液态结构特征, 即由

一些既矮且宽的包络峰组成, 原子的运动表现为 Au 原子向外运动而 Cu 原子向内运动, 导致如图 6 所示在团簇内部有 3 个 Au 原子和 11 个 Cu 原子, 在团簇中间区域出现了 40 个 Au 原子和 114 个 Cu 原子. 这些原子运动所导致的无序结构也可由图 4 所示键对数的变化可见, 在 1200 K 时, 团簇内仅存在少量的 1421, 1422 和 1551 键对.

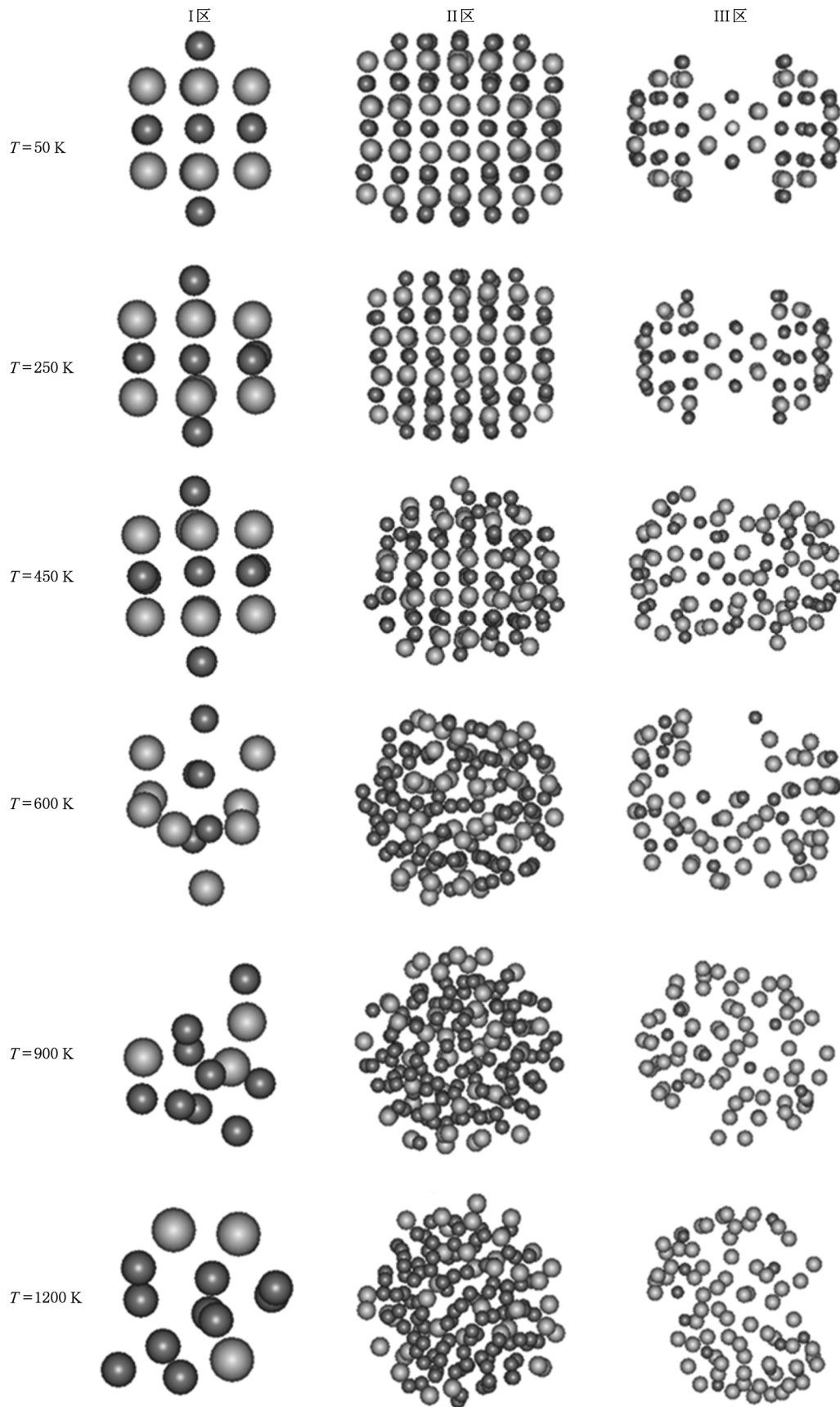


图6 温度为 50, 250, 450, 600, 900 和 1200 K 时与图 5 中原子径向密度分布函数曲线所对应的各分区区域内原子堆积结构

## 4. 结 论

采用正则系综分子动力学模拟了一个包含 249 个 Au 原子和 Cu 原子的团簇在升温过程中的结构变化. 模拟结果表明, 该合金团簇的结构转变呈现为从表面区域开始逐步向团簇内部扩展的分阶段变化的行为. 团簇最初的结构转变肇始于团簇表层原子的运动, 随着温度的升高, 团簇表层的原子和团簇内部的原子开始出现原子位置的连续交换, 伴随着这种原子位置的连续交换, 团簇的结构逐步失去其晶体结构特点, 同时在团簇内出现了一定数量的二十面体局域结构, 这些二十面体局域结构随着

温度的升高逐渐增加; 当温度高于 1000 K 时, 团簇的结构整体上逐步变得无序. 在升温过程中, 由于 Cu 的相对原子质量要低于 Au 的相对原子质量, 使得 Cu 原子比 Au 原子更易移动. 在 Cu 原子偏离其原位置移动的过程中, 由于受到其周围原子的束缚, 它们很难脱离团簇成为自由原子. 同时由于 Cu 的原子体积要小于 Au 的原子体积, 使得 Cu 原子更易于占据团簇内部的区域, 从而使得整个团簇的能量降低. 这就导致在高温熔融态时团簇呈现出 Cu 原子富集于团簇内部而 Au 原子富集于团簇外部的结构特点. 因而, 在制备新型纳米催化材料时, 合理选择温度变化过程等工艺条件可以得到具有特定结构的合金团簇.

- 
- [1] Toyir J, Saito M, Yamauchi I, Luo S C, Wu J G, Takahara I, Takeuchi M 1998 *Catal. Today* **45** 245
  - [2] Chang L H, Yeh Y L, Chen Y W 2008 *Int. J. Hydrogen Energy* **33** 1965
  - [3] Ding X T, Zhang P Q, An L D, Qi C X 2010 *J. Mol. Catal.* **24** 93 (in Chinese) [丁孝涛、张培青、安立敦、祁彩霞 2010 分子催化 **24** 93]
  - [4] Tseng C H, Yang T C K, Wu H E, Chiang H C 2009 *J. Hazard. Mater.* **166** 686
  - [5] Bond G C, Thompson D T 1999 *Catal. Rev. Sci. Eng.* **41** 319
  - [6] Liu Y W, Yu H, Zhang X M, Lu J Q, Suo J S 2008 *J. Mol. Catal.* **22** 466 (in Chinese) [刘义武、余欢、张小明、鲁继青、索继栓 2008 分子催化 **22** 466]
  - [7] Hou K J, Meng M, Zou Z Q 2009 *Chem. Indus. Eng.* **26** 66 (in Chinese) [侯凯军、孟明、邹志强 2009 化学工业与工程 **26** 66]
  - [8] Dong Y H, Meng Q C, Wu S X, Zhou C S 2009 *J. Mol. Catal.* **23** 125 (in Chinese) [董玉环、孟庆朝、吴树新、周长山 2009 分子催化 **23** 125]
  - [9] Li B T, Kado S, Mukainakano Y, Nurunnabi M, Miyao T, Naito S, Kunimori K, Tomishige K 2006 *Appl. Catal. A* **304** 62
  - [10] Kang R H, Ouyang X M, Han J R, He S M, Zhen X L 2001 *J. Mol. Catal.* **15** 299 (in Chinese) [康汝洪、欧阳兴梅、韩建荣、何书美、甄小丽 2001 分子催化 **15** 299]
  - [11] Bracey C L, Ellis P R, Hutchings G J 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 2231
  - [12] Meitzner G, Via G H, Lytle F W, Sinfelt J H 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 4793
  - [13] Chimentao R J, Medina F, Fierro J L G, Llorca J, Sueiras J E, Cesteros Y, Salagre P 2007 *J. Mol. Catal. A* **274** 159
  - [14] Smolentseva E, Bogdanchikova N, Simakov A, Pestryakov A, Tusovskaya I, Avalos M, Farias M H, Diaz J A, Gurin V 2006 *Surf. Sci.* **600** 4256
  - [15] Zhang L, Sun H X 2009 *Solid State Commun.* **149** 1722
  - [16] Zhang L, Xu S N, Zhang C B, Qi Y 2009 *Comput. Mater. Sci.* **47** 162
  - [17] Zhang L, Zhang C B, Qi Y 2008 *Phys. Lett. A* **372** 2874
  - [18] Zhang L, Li W, Wang S Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 073601
  - [19] Lewis J J, Jensen P, Barrat J L 1997 *Phys. Rev. B* **56** 2248
  - [20] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
  - [21] Cleveland C L, Landman U, Shafigullin M N, Stephens P W, Whetten R L 1997 *Z. Phys. D* **40** 503
  - [22] Cleveland C L, Landman U, Schaaff T G, Shafigullin M N, Stephens P W, Whetten R L 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1873
  - [23] Zhang L, Sun H X 2010 *Phys. Status Solidi A* **207** 1178
  - [24] Mei J, Davenport J W, Fernando G W 1991 *Phys. Rev. B* **43** 4653
  - [25] Dzhurakhalov A A, Hou M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 045429
  - [26] Del Popolo M G, Leiva E P M, Schmickler W 2002 *J. Electroanal. Chem.* **518** 84
  - [27] Lei H 2002 *Phys. Rev. B* **65** 075404
  - [28] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
  - [29] Zhang L, Wang S Q, Ye H Q 2006 *Chin. Phys. B* **15** 610
  - [30] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
  - [31] Clarke A S, Jonsson H 1993 *Phys. Rev. E* **47** 3975

## Computational study on thermal stability of an AuCu<sub>249</sub> alloy cluster on the atomic scale<sup>\*</sup>

Shao Chen-Wei<sup>1)</sup> Wang Zhen-Hua<sup>1)</sup> Li Yan-Nan<sup>1)</sup> Zhao Qian<sup>2)</sup> Zhang Lin<sup>1)†</sup>

1) (School of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

2) (College of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110178, China)

(Received 16 August 2010; revised manuscript received 24 January 2011)

### Abstract

Structural change of an AuCu intermetallic alloy cluster including 249 atoms during heating is studied by molecular dynamics simulation within the framework of embedded atom method. The analyses of pair-distribution function, atomic density function, and pair analysis technique show that the structural change of this cluster involves different stages from the outer part into the inner part owing to continuously interchanging positions among atoms at elevated temperature. During the change of the atom packing structure, gold atoms move from the inner part to the outer part of this cluster, whereas copper atoms move from the outer part into the inner part.

**Keywords:** alloy cluster, molecular dynamics, computer simulation, phase transition

**PACS:** 36.40. Ei, 31.15. xv, 07.05. Tp, 64.60. an

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Fundamental Scientific Research Foundation for the Central Universities of China (Grant No. N90405001) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CB606403).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn