

# 基于密度泛函理论研究 Ag - Co 团簇的 结构、电子和光学性能

李维银, 尚瑞咏, 王春勇, 张永莉

(北方民族大学 电气信息工程学院 物理与光电信息功能材料重点实验室 微电子与固体电子器件研究中心, 银川 750021)

**摘要:** 基于密度泛函理论研究了7个原子 Ag - Co 团簇结构的稳定性、电子和光学性能. 研究表明, 7个原子 Ag - Co 团簇的最稳定结构都是十面体结构, Co 原子数量较少时, Co 原子主要占据十面体的轴向位, Ag 原子主要占据赤道位, 随着 Co 原子数的增加, Co 原子逐渐替换了赤道位上的 Ag 原子. 当 Co 原子数增加时, Ag - Co 团簇的垂直电离势、垂直电子亲和能和最高占据轨道与最低未占据轨道之间的能隙整体上都呈现出下降趋势, 表明电子稳定性降低; Ag - Co 团簇的吸收光谱整体出现了红移, 吸收峰的强度逐渐减弱, 吸收谱的宽度变窄.

**关键词:** 银钴团簇; 几何结构; 电子性能; 光学性能

**中图分类号:** TB34 **文献标志码:** A **DOI:** 10.19855/j.1000-0364.2025.022001

## Study on the structural, electronic and optical properties of the Ag - Co clusters based on density functional theory

LI Wei-Yin, SHANG Rui-Yong, WANG Chun-Yong, ZHANG Yong-Li

(School of Electrical and Information Engineering, Key Laboratory of Physics and Photoelectric Information Functional Materials, Microelectronics and Solid - State Electronics Device Research Center, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** The structural, electronic and optical properties of the seven - atom Ag - Co clusters were investigated using density functional theory. The results show that the most stable structures of the seven - atom Ag - Co clusters are decahedral structures. When the number of Co atoms is few, Co atoms mainly occupy the axial positions of the decahedron, and Ag atoms mainly occupy the equatorial positions. With the increase of the number of Co atoms, Co atoms gradually replace the Ag atoms in the equatorial positions. When the number of Co atoms increases, the vertical ionization potential, the vertical electron affinity, and the energy gap between energy of highest occupied molecular orbital and energy of lowest unoccupied molecular orbital of Ag - Co cluster show a decreasing trend, respectively, indicating that the electronic stabilities of Ag - Co clusters decrease; the absorption spectra of Ag - Co clusters are red - shifted, the intensity of the absorption peak gradually decreases, and the widths of the absorption spectra shrink.

**Key words:** Ag - Co cluster; Geometric structure; Electronic stability; Optical property

## 1 引言

团簇在电子、催化、光学、医疗等领域具有

重要的应用, 引起了人们的广泛研究. 团簇的性能通过团簇的大小、形状和成分进行调控<sup>[1-4]</sup>. 随着团簇科学的不断发展, 团簇的研究已经如从

收稿日期: 2023-06-11

基金项目: 宁夏自然科学基金(2022AAC03267, 2023AAC03318); 国家自然科学基金(11764001); 北方民族大学高层次人才项目(2019BGGZ08); 宁夏新型固体电子材料与器件研究创新团队(2020CXTDLX12); 北方民族大学科研项目(2022XYZDX03)

作者简介: 李维银(1981—), 男, 宁夏人, 副教授, 博士, 研究方向: 金属团簇的性能与应用. E-mail: lwy744019@163.com

纯金属团簇逐渐转变为双金属团簇. 双金属团簇的性能表现出许多与纯金属团簇不同的特殊性能, 但由于双金属团簇能量的差异性很复杂, 完全揭示它们的特性非常具有挑战性. 研究表明, 银钴 (Ag-Co) 双金属体系在磁学、光学和催化具有潜在的应用前景<sup>[5-11]</sup>. 因此, 开展 Ag-Co 双金属团簇性能研究对 Ag-Co 双金属团簇的应用提供重要的指导意义.

目前, 人们对 Ag-Co 二元团簇的研究主要集中在结构和磁性上. Laasonen 等人利用密度泛函理论计算得出 AgCo 纳米合金团簇都是核壳结构, Ag 原子位于表面, Co 原子位于核心<sup>[12]</sup>. Dzhurakhalov 等人发现核壳结构的 Ag-Co 团簇可以通过调控它们的成分和温度来实现团簇的形成<sup>[13]</sup>. Hoof 等利用分子动力学得到了 Ag-Co 团簇的核壳结构<sup>[14, 15]</sup>. Garcia-Torres 等人研究表明 CoAg 合金的各种结构和特殊的核壳结构很好地确保了等离子损失和磁性特征<sup>[16]</sup>. Kong 等报道 Co-Ag 结构可以导致特殊的磁性<sup>[17]</sup>. 程正富等人通过计算  $\text{Co}_m\text{Ag}_n$  ( $m+n=13$ ) 团簇结合能的二阶差分表明  $m=6, 8, 10, 12$  对应的团簇结构相对稳定, 通过研究团簇的能隙表明  $\text{Co}_6\text{Ag}_7$  团簇具有较高的化学稳定性, 同时团簇的磁性随 Co 原子数目的增加而增强<sup>[18]</sup>. Janssens 等人研究表明在小于 50 个原子 Co-Ag 团簇中, 富 Ag 团簇显示出明显的量子尺寸效应, 而在富 Co 团簇没有此效应, 并且发现钴掺杂银团簇  $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$  稳定性增强的实验证据, 从理论上表明它具有对称的内十面体结构和 18 电子单重态电子壳结构, 即钴原子上的磁矩消失<sup>[19, 20]</sup>. Ferrando 等人的 DFT 研究证实了银原子倾向于占据表面位置, 在 28 和 34 原子聚合二十面体结构中能量最低的团簇是中间成分, 这归结于核壳结构中内部 Co 原子磁矩的相互作用<sup>[21]</sup>. Bochicchio 等人通过全局优化搜索和第一性原理相结合获得了手型结构的核壳 Ag-Co 团簇<sup>[22]</sup>. 理论上对 Ag-Co 团簇结构、成分、性能的研究很有意义, 但是太有限了, 以至于它们还不能被实际应用. 此外, 人们对 Ag-Co 团簇的研究多数集中在其结构稳定性、磁性与催化性能, 关于 Ag-Co 团簇的电子和光学性能却知之甚少, 继续开展它们结构与性能的理论研究是很有必要的. 因此, 本文将 7 个原子 Ag-Co 团簇作为研究对象, 研究它们的结构、电子和光学性能.

## 2 计算方法

首先, 利用人工蜂群算法 (Artificial bee colony algorithm, ABC)<sup>[23, 24]</sup> 中的 Gupta 多体势<sup>[25, 26]</sup> 进行全局搜索 Ag-Co 团簇的初始结构. Ag-Co 团簇 Gupta 势参数如表 1, 其中,  $r_0$  是原子最近邻距离, 参数  $A$ 、 $\xi$ 、 $p$  和  $q$  是从结合能、晶格参数和弹性常数的大量实验值中推导出来的.

表 1 Ag-Ag, Ag-Co, 和 Co-Co 相互作用的 Gupta 势参数<sup>[25, 26]</sup>

参数	$A$ (eV)	$\xi$ (eV)	$p$	$q$	$r_0$ (Å)
Ag-Ag	0.1043	1.1940	2.8900	10.7900	3.1900
Ag-Co	0.1444	1.4776	2.6950	10.0100	3.0850
Co-Co	0.1757	1.8430	2.5000	9.2100	2.7950

其次, 使用 Materials Studio 中 Dmol<sup>3</sup> 模块<sup>[27, 28]</sup>, 基于密度泛函理论对 Ag-Co 团簇初始结构优化, 选取最低和较低能量结构作为研究对象. 优化和性能计算参数为, 泛函采用了广义梯度近似 (Generalized gradient approximation, GGA)<sup>[29]</sup> 下 Periodic boundary embedding (PBE) 泛函<sup>[30]</sup>, 使用双数值极化基组 (DNP) 函数<sup>[31]</sup>, 核处理方式选用半核赝势 (DSPP)<sup>[32]</sup>, 自洽场总能量的收敛值为  $10^{-6}$  Ha, 截止半径设置为 5.0 Å. 光学性能利用含时密度泛函理论<sup>[33]</sup> 进行计算.

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 结构稳定性

利用 DFT 优化后 7 个原子 Ag-Co 团簇的最低能量结构和它们的异构体如图 1 所示. 最低能量  $\text{Ag}_7$ -I 团簇的结构是由两个五棱锥组成的一个十面体结构, 具有  $C_s$  点群对称性. 异构体  $\text{Ag}_7$ -II 团簇的结构与  $\text{Ag}_7$ -I 的结构不同, 是由一个八面体和一个三棱锥组成, 它们的能量差是 0.041 eV. 团簇  $\text{Co}_7$ -I 和  $\text{Co}_7$ -II 的结构分别与  $\text{Ag}_7$ -I 和  $\text{Ag}_7$ -II 的结构相同, 团簇  $\text{Co}_7$ -I 的结构比  $\text{Co}_7$ -II 的结构稳定, 能量差是 0.141 eV. 团簇  $\text{Ag}_6\text{Co}_1$ -I 的结构与  $\text{Ag}_7$ -I 的结构相同, 只是 Co 原子替换了中心轴上的一个 Ag 原子; 团簇  $\text{Ag}_6\text{Co}_1$ -II 赤道上的一个 Ag 原子移除赤道平面, 它们的能量差为 0.086 eV. 团簇  $\text{Ag}_5\text{Co}_2$ -I 的结构与  $\text{Ag}_6\text{Co}_1$ -I 的结构相似, 其中两个 Co 原子替换了中心轴

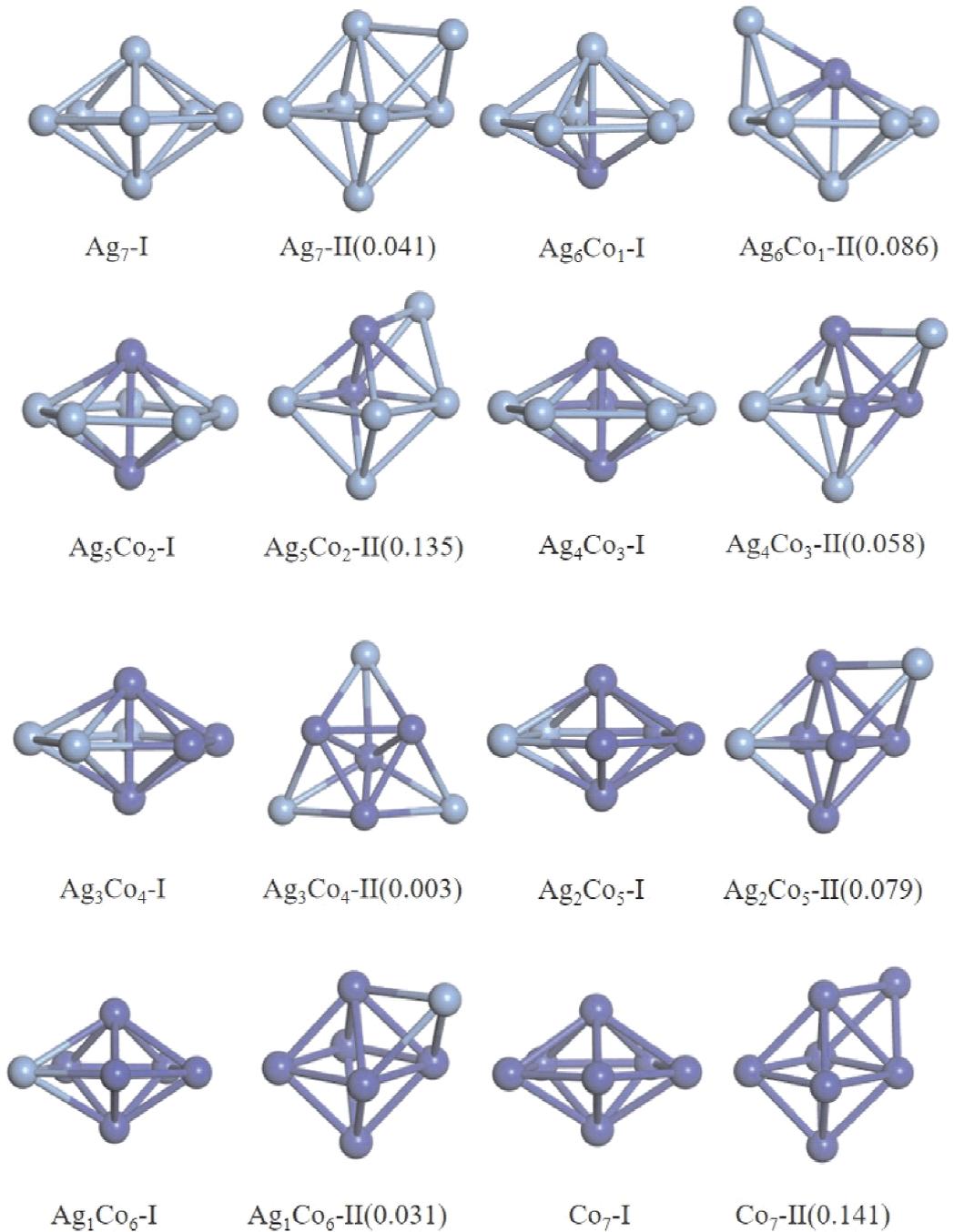


图1 7个原子 Ag-Co 团簇的结构(深色为 Co 原子). 结构下方为最低能量结构(I)和异构体(II)之间的总能量之差(单位: eV)

Fig. 1 Structure of 7-atom Ag-Co clusters (dark Co atoms). Below the structure is the difference in total energy between the lowest energy structure (I) and the isomer (II) (unit: eV)

上的两个 Ag 原子, 具有  $C_s$  点群对称性; 团簇  $Ag_5Co_2-II$  的结构与  $Ag_7-II$  的结构相同, 其中两个 Co 原子分别取代了赤道和轴向上的 Ag 原子, 这两个团簇的能量差是 0.135 eV. 团簇  $Ag_4Co_3-I$  的结构与  $Ag_5Co_2-I$  的结构相似, 其中赤道上开始出现了一个 Co 原子. 团簇  $Ag_4Co_3-II$  的结构与  $Ag_7-II$  的结构相似, 但 Co 原子取代了三棱锥

底部的 Ag 原子, 它比  $Ag_4Co_3-I$  的能量大 0.058 eV. 团簇  $Ag_3Co_4-I$  的结构与  $Ag_7-I$  的结构相似, 三个 Co 原子分别取代了轴向的两个 Ag 原子和赤道上的两个 Ag 原子, 具有  $C_s$  点群对称性. 团簇  $Ag_3Co_4-II$  的结构由一个六面体和两个三棱锥组成, 它们的能量相差比较小, 是 0.003 eV. 团簇  $Ag_2Co_5-I$  的结构与  $Ag_3Co_4-I$  的结构相似, 赤道

上多了一个 Co 原子取代 Ag 原子. 团簇  $Ag_2Co_5 - II$  的结构与  $Ag_4Co_3 - II$  的结构相同, 赤道上三个 Co 原子分别取代了 Ag 原子, 它比  $Ag_2Co_5 - I$  的能量大 0.079 eV. 团簇  $Ag_1Co_6 - I$  的结构与  $Ag_2Co_5 - I$  的结构相似, 只是赤道上四个 Co 原子分别取代了 Ag 原子. 团簇  $Ag_1Co_6 - II$  的结构与  $Ag_2Co_5 - II$  的结构相似, 除三棱锥顶部的 Ag 原子, 其余的 Ag 原子全被 Co 原子所替代. 它们的能量差是 0.031 eV. 总之, 7 个 Ag - Co 团簇的最稳定结构都是十面体结构, Co 原子数量较少时, Co 原子主要占据十面体的轴向位, Ag 原子主要占据赤道位, 随着 Co 原子数的增加, Co 原子逐渐替换了赤道位上的 Ag 原子.

### 3.2 电子性能

图 2 和表 2 给出了 7 个原子 Ag - Co 团簇的垂直电离势 ( $IP^V$ )、垂直亲和能 ( $EA^V$ )、最高占据轨道与最低未占据轨道之间的能隙 ( $E_{gap}$ ). Ag - Co 团簇两种异构体  $IP^V$  的变化趋势显著, 但在这两种异构体中, Ag - Co - I 团簇的  $IP^V$  值始终是大于 Ag - Co - II 团簇 (除  $Ag_3Co_4$  外).  $Ag_6Co_1 - I$  团簇的  $IP^V$  值为 6.443 eV, 在 7 个原子 Ag - Co 团簇中是最大的 (除纯 Ag 团簇外), 而  $Ag_3Co_4 - I$  团簇的  $IP^V$  值为 6.406 eV 是 7 个原子 Ag - Co 团簇中最小的 (图 2a), 表明  $Ag_6Co_1 - I$  团簇不容易电离, 而  $Ag_3Co_4 - I$  团簇最容易电离. 随着 Co 原子数的增加, 团簇的  $IP^V$  值整体表现为下降趋势, 说明团簇容易电离. 7 个原子的亲和能的变化趋势几乎相同, 都是随着 Co 原子数的增加逐渐减小 (图 2b), 表明它们得电子能力随着 Co 原子数的增加都呈现出减小趋势. 对于  $Ag_3Co_4$  团簇, 异构体 -I 团簇的  $EA^V$  值大于异构体 -II 团簇, 而对于其它组分, 异构体 -I 团簇的  $EA^V$  值小于异构体 -II 团簇, 表明  $Ag_3Co_4 - I$  团簇的得电子能力强于  $Ag_3Co_4 - II$  团簇, 而其它团簇, 最低能量结构的得电子能力较弱. 如图 2(c) 所示, Ag - Co 团簇两种异构体的  $E_{gap}$  变化趋势有所不同, 当  $n < 3$  时, 两种异构体的变化趋势相似, 当  $n \geq 3$  时, 两种异构体的  $E_{gap}$  变化趋势呈相反方向. 总体上, 异构体 -I 的  $E_{gap}$  值小于异构体 -II, 但  $Ag_3Co_4 - I$  团簇的  $E_{gap}$  值大于  $Ag_3Co_4 - II$  团簇.  $Ag_4Co_3 - II$  团簇的  $E_{gap}$  值在 7 个原子 Ag - Co 团簇中最大,  $Ag_1Co_6 - I$  团簇的  $E_{gap}$  值最小 (除纯 Ag、Co 团簇外). 总之, 随着 Co 原子数的增加, Ag - Co 团簇的电子

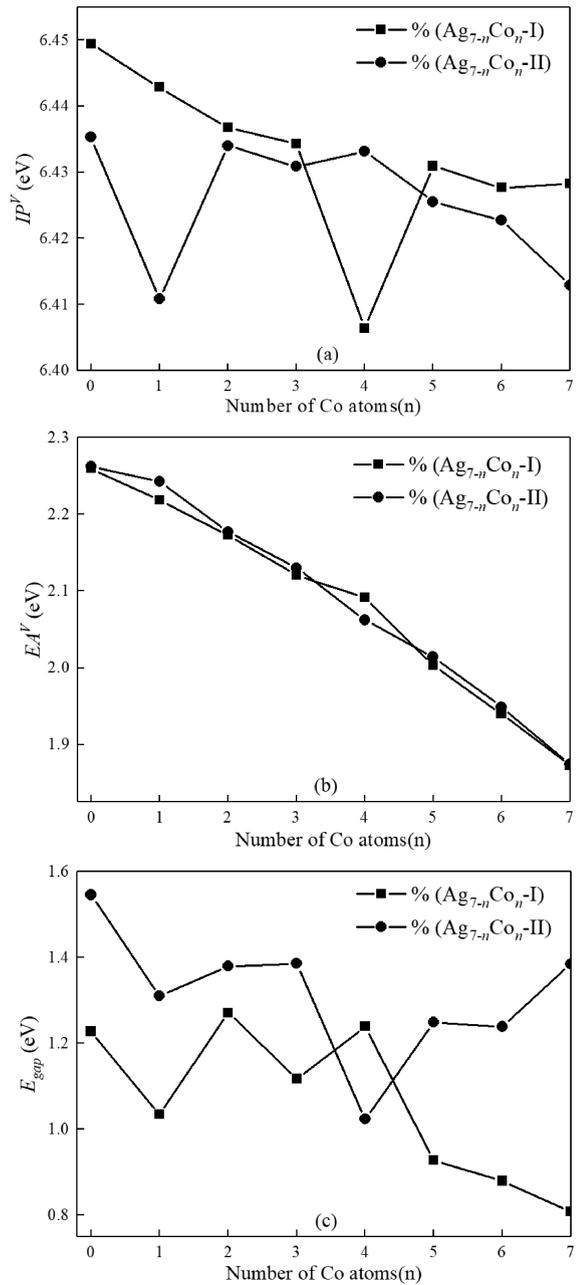


图 2 7 个原子 Ag - Co 团簇的 (a)  $IP^V$  值、(b)  $EA^V$  值和 (c)  $E_{gap}$  值

Fig 2 (a)  $IP^V$  values, (b)  $EA^V$  values, (c)  $E_{gap}$  values of 7 - atom Ag - Co clusters

稳定性逐渐降低.

### 3.3 光学性能

Ag - Co 团簇的紫外 - 可见吸收光谱如图 3 所示.  $Ag_7 - I$  团簇有 4 个较强的光学吸收峰和 2 个较弱的光学吸收峰, 最强峰位于 4.217 eV.  $Ag_7 - II$  团簇有 3 个较强的光学吸收峰和 3 个较弱的光学吸收峰, 最强峰位于 6.926 eV. 因此, 相比  $Ag_7 - I$  团簇的吸收光谱,  $Ag_7 - II$  团簇的吸收光谱发生了明显的蓝移.  $Co_7 - I$  团簇的吸收光谱有 3 个

表 2 7 个原子 Ag-Co 团簇的  $IP^V$ 、 $EA^V$  和  $E_{gap}$  值

Table 2  $IP^V$ ,  $EA^V$  and  $E_{gap}$  values of 7-atom Ag-Co clusters

团簇结构	$IP^V$ (eV)	$EA^V$ (eV)	$E_{gap}$ (eV)
Ag <sub>7</sub> -I	6.450	2.260	1.228
Ag <sub>7</sub> -II	6.435	2.263	1.546
Ag <sub>6</sub> Co <sub>1</sub> -I	6.443	2.218	1.035
Ag <sub>6</sub> Co <sub>1</sub> -II	6.411	2.243	1.311
Ag <sub>5</sub> Co <sub>2</sub> -I	6.437	2.173	1.272
Ag <sub>5</sub> Co <sub>2</sub> -II	6.434	2.177	1.380
Ag <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> -I	6.434	2.117	1.118
Ag <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> -II	6.431	2.130	1.386
Ag <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> -I	6.406	2.092	1.240
Ag <sub>3</sub> Co <sub>4</sub> -II	6.433	2.062	1.024
Ag <sub>2</sub> Co <sub>5</sub> -I	6.431	2.003	0.928
Ag <sub>2</sub> Co <sub>5</sub> -II	6.426	2.014	1.249
Ag <sub>1</sub> Co <sub>6</sub> -I	6.428	1.940	0.880
Ag <sub>1</sub> Co <sub>6</sub> -II	6.423	1.949	1.239
Co <sub>7</sub> -I	6.428	1.873	0.808
Co <sub>7</sub> -II	6.413	1.874	1.385

较强的光学吸收峰和 4 个较弱的光学吸收峰, 其中最强的光学吸收峰位于 2.162 eV. Co<sub>7</sub>-II 团簇的吸收光谱有 3 个较强的光学吸收峰和 6 个较弱的光学吸收峰, 最强峰位于 2.91 eV. 它与 Co<sub>7</sub>-I 团簇的吸收光谱相比发生了蓝移. Ag<sub>6</sub>Co<sub>1</sub>-I 团簇的吸收光谱有 4 个较强的光学吸收峰和 1 个较弱的光学吸收峰, 最强峰位于 6.326 eV. Ag<sub>6</sub>Co<sub>1</sub>-II 团簇有 3 个较强吸收峰和 2 个较弱峰, 最强峰位于 5.876 eV. 它与 Ag<sub>6</sub>Co<sub>1</sub>-I 团簇的吸收光谱相比发生了红移. Ag<sub>5</sub>Co<sub>2</sub>-I 团簇有 3 个较强峰和 3 个较弱峰, 最强峰位于 5.535 eV. Ag<sub>5</sub>Co<sub>2</sub>-II 团簇有 3 个较强峰和 2 个较弱峰, 最强峰位于 5.687 eV. 与 Ag<sub>5</sub>Co<sub>2</sub>-I 团簇相比, Ag<sub>5</sub>Co<sub>2</sub>-II 团簇的吸收光谱发生明显的蓝移. Ag<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>-I 团簇的吸收光谱有 2 个较弱峰和 2 个较强峰, 最强峰位于 5.145 eV. Ag<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>-II 团簇的吸收光谱有 3 个较弱峰和 1 个较强峰, 最强峰位于 4.843 eV. Ag<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>-

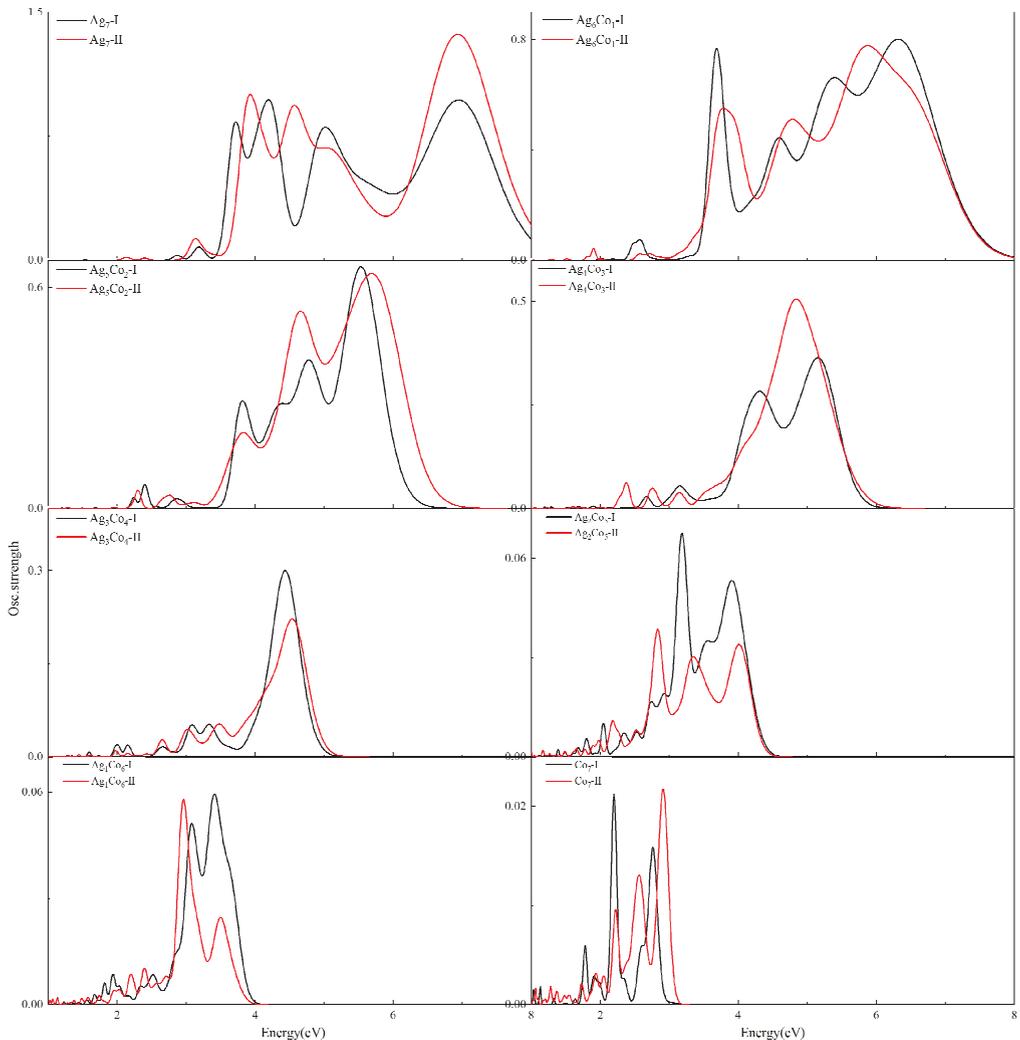


图 3 7 原子 Ag-Co 团簇的紫外可见吸收光谱

Fig. 3 UV-vis absorption spectra of 7-atom Ag-Co clusters

II 团簇的最强光学吸收峰与  $\text{Ag}_4\text{Co}_3$  - I 团簇相比有蓝移.  $\text{Ag}_3\text{Co}_4$  - I 团簇的吸收光谱有 6 个较弱峰和 1 个较强峰, 最强峰位于 4.444 eV.  $\text{Ag}_3\text{Co}_4$  - II 团簇的吸收光谱有 5 个较弱峰和 1 个较强峰, 最强峰位于 4.542 eV. 与  $\text{Ag}_3\text{Co}_4$  - I 团簇相比,  $\text{Ag}_3\text{Co}_4$  - II 团簇的最强光学吸收峰发生了蓝移.  $\text{Ag}_2\text{Co}_5$  - I 团簇的吸收光谱有 5 个较弱峰和 2 个较强峰, 最强峰位于 3.195 eV.  $\text{Ag}_2\text{Co}_5$  - II 团簇的吸收光谱有 4 个较弱峰和 3 个较强峰, 最强峰位于 2.837 eV. 与  $\text{Ag}_2\text{Co}_5$  - I 团簇相比,  $\text{Ag}_2\text{Co}_5$  - II 团簇的最强光学吸收峰发生了红移.  $\text{Ag}_1\text{Co}_6$  - I 有 2 个较强峰和 4 个较弱峰, 最强峰位于 3.416 eV.  $\text{Ag}_1\text{Co}_6$  - II 团簇有 2 个强峰和 4 个弱峰, 最强峰位于 2.952 eV. 与  $\text{Ag}_1\text{Co}_6$  - I 团簇相比,  $\text{Ag}_1\text{Co}_6$  - II 团簇的光学吸收峰发生了红移. 随着 Co 原子数的增加, 整个光谱红移, 吸收峰的强度逐渐减弱, 吸收谱的宽度变窄了.

## 4 结论

利用密度泛函理论研究了 7 个原子 Ag - Co 团簇结构稳定性、电子和光学性能. 研究表明, 最稳定的 Ag - Co 团簇结构都是由两个五棱锥组成的一个十面体结构, Co 原子数较少时主要占据十面体的轴向位, 随着 Co 原子数量的增加逐渐占据赤道位, Ag 原子主要占据赤道位. 随着 Co 原子数的增加, Ag - Co 团簇的垂直电离势、垂直电子亲和能和最高占据轨道与最低未占据轨道之间的能隙整体上都呈现出下降趋势, 表明电子稳定性降低. 利用含时密度泛函计算 Ag - Co 团簇光学性能表明, 随着 Co 原子数的增加, 整个光谱红移, 吸收峰的强度逐渐减弱, 吸收谱的宽度变窄.

## 参考文献:

- [1] Ferrando R, Jellinek J, Johnston R L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles [J]. *Chem. Rev.*, 2008, 108: 845.
- [2] Li W, Ding L, Zhao T, *et al.* Structural, electronic, and optical properties of the Ag - Cu clusters with the equal number atoms [J]. *J. Nanopart. Res.*, 2022, 24: 11.
- [3] Li W, Ding L, Wang K, *et al.* A density functional theory study of structural, electronic and optical properties of 9 - atom silver - copper clusters [J]. *Mater. Today Commun.*, 2020, 25: 101248.
- [4] Li W, Zhang S, Hai L. Structural, optical, electronic, and magnetic properties of Ag - Cu bimetallic clusters: a density functional theory study [J]. *J. Nanopart. Res.*, 2018, 20: 188.
- [5] Cesari C, Berti B, Calcagno F, *et al.* Bimetallic Co - M (M = Cu, Ag, and Au) carbonyl complexes supported by N - heterocyclic carbene ligands: synthesis, structures, computational investigation, and catalysis for ammonia borane dehydrogenation [J]. *Organometallics*, 2021, 40: 2724.
- [6] Cesari C, Berti B, Calcagno F, *et al.* Polymerization isomerism in Co - M (M = Cu, Ag, Au) carbonyl clusters: synthesis, structures and computational investigation [J]. *Molecules*, 2021, 26: 1529.
- [7] Andreatza P, Lemoine A, Coati A, *et al.* From metastability to equilibrium during the sequential growth of Co - Ag supported clusters: a real - time investigation [J]. *Nanoscale*, 2021, 13: 6096.
- [8] Zhevnenko S, Chernyshikhin S. The effect of cobalt on surface energy of Ag (Co) alloys [J]. *Mater. Lett.*, 2020, 258: 126800.
- [9] Amaya - Roncancio S, Reinaudi L, Gimenez M C. Adsorption and dissociation of CO on metal clusters [J]. *Mater. Today Commun.*, 2020, 24: 101158.
- [10] Bhatt M D, Lee G, Lee J S, *et al.* Electrocatalytic property of water oxidation reaction depends on charging state of intermediates on Ag - M (M = Fe, Co, Ni, Cu) in alkaline media [J]. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2019, 44: 5863.
- [11] Jia N N, Song S P, Zhang Y Z, *et al.* First - principles study on adsorption  $\text{C}_2\text{H}_4$  on the surface of  $\text{Co}_n\text{Ag}_m$  clusters ( $n + m = 13$ ) [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2018, 35: 592 (in Chinese) [贾娜娜, 宋述鹏, 张远卓, 等. 团簇  $\text{Co}_n\text{Ag}_m$  ( $n + m = 13$ ) 表面吸附  $\text{C}_2\text{H}_4$  的第一性原理研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2018, 35: 592]
- [12] Laasonen K, Panizon E, Boichicchio D, *et al.* Competition between icosahedral motifs in AgCu, AgNi, and Ag - Co nanoalloys: a combined atomistic - DFT study [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117: 26405.
- [13] Dzhurakhalov A A, Atanasov I, Hou M. Calculation of binary and ternary metallic immiscible clusters with icosahedral structures [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, 77: 115415.
- [14] Van Hoof T, Dzhurakhalov A, Hou M. Interface formation by low energy deposition of core - shell Ag - Co nanoclusters on Ag (100) [J]. *Eur. Phys. J. D*, 2007, 43: 159.

- [15] Van Hoof T, Hou M. Structural and thermodynamic properties of Ag-Co nanoclusters [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72: 115434.
- [16] Garcia-Torres J, Gómez E, Vallés E. Evolution of magnetic and structural properties from Ag nanolayers to several microns Co-Ag deposits prepared by electrodeposition [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2009, 635: 63.
- [17] Kong L, Zhang R, Li Z, *et al.* Magnetic properties of Co and Co-Ag alloys in equilibrium/non-equilibrium structures studied by *ab initio* calculations [J]. *Phys. Rev. B*, 2003, 68: 134446.
- [18] Cheng Z F, Fu C P, Bai J, First-principles study of the geometry and properties of  $\text{Co}_m\text{Ag}_n$  ( $m+n=13$ ) clusters [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2015, 32: 993 (in Chinese) [程正富, 伏春平, 白静. 第一性原理对  $\text{Co}_m\text{Ag}_n$  ( $m+n=13$ ) 团簇的几何结构和性质的研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2015, 32: 993]
- [19] Janssens E, Van Hoof T, Veldeman N, *et al.* Mass spectrometric and modeling investigations of bimetallic silver-cobalt clusters [J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 2006, 252: 38.
- [20] Janssens E, Neukermans S, Nguyen H M T, *et al.* Quenching of the magnetic moment of a transition metal dopant in silver clusters [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94: 113401.
- [21] Ferrando R, Fortunelli A, Johnston R L. Searching for the optimum structures of alloy nanoclusters [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10: 640.
- [22] Boichicchio D, Ferrando R. Size-dependent transition to high-symmetry chiral structures in AgCu, AgCo, AgNi, and AuNi nanoalloys [J]. *Nano. Lett.*, 2010, 10: 4211.
- [23] Zhang J, Dolg M. ABCcluster: the artificial bee colony algorithm for cluster global optimization [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17: 24173.
- [24] Zhang J, Dolg M. Global optimization of clusters of rigid molecules using the artificial bee colony algorithm [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18: 3003.
- [25] Gupta R P. Lattice relaxation at a metal surface [J]. *Phys. Rev. B*, 1981, 23: 6265.
- [26] Cleri F, Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys [J]. *Phys. Rev. B*, 1993, 48: 22.
- [27] Li S, Van Zee R, Weltner Jr W, *et al.*  $\text{Si}_3$ - $\text{Si}_7$ . Experimental and theoretical infrared spectra [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 243: 275.
- [28] Hiura H, Miyazaki T, Kanayama T. Formation of metal-encapsulating Si cage clusters [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 86: 1733.
- [29] Feynman R P. Forces in molecules [J]. *Phys. Rev.*, 1939, 56: 340.
- [30] Chulhai D V, Goodpaster J D. Projection-based correlated wave function in density functional theory embedding for periodic systems [J]. *J. Chem. Theory Comput.*, 2018, 14: 1928.
- [31] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 54: 11169.
- [32] Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals [J]. *Phys. Rev. B*, 1993, 47: 558.
- [33] Delley B. Time dependent density functional theory with DMol<sup>3</sup> [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2010, 22: 384208.