

# $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$ ( $n=0\sim38$ ) 及 $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$ ( $n=0\sim55$ ) 双金属团簇的结构演化和基态能量

郑琪琪, 陈 轩, 程 彪, 段海明

(新疆大学 物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830017)

**摘 要:** 基于半经验的 Gupta 多体势, 采用遗传算法及分子动力学淬火算法, 系统研究了  $(\text{FeMo})_m$  ( $m=38$  及 55) 双金属团簇的基态结构及其能量. 结果表明: 对于  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) 团簇, 随 Fe 原子数的增加, Fe 原子优先占据团簇表面再占据内部, 其基态构型存在类  $O_h$  结构、类  $I_h$  结构和无序结构间的竞争. 对于  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ) 团簇, 随 Fe 原子数的增加, Fe 原子优先占据团簇中心位置, 再依次占据表面顶点、棱边和次外层, 双金属团簇基态构型主要体现为在 Mackay 二十面体基础上的结构畸变.  $\text{Fe}_{24}\text{Mo}_{14}$ ,  $\text{Fe}_{13}\text{Mo}_{42}$  和  $\text{Fe}_{43}\text{Mo}_{12}$  为幻数结构团簇, 研究发现双金属团簇幻数成因不能通过单质团簇常用的平均配位数和平均键长模型解释, 它更多的归咎于组分效应导致的结构高对称性.

**关键词:** 双金属团簇; 结构和能量; 淬火算法; 遗传算法

中图分类号: O561.1

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.032005

## Structural evolutions and ground state energies of $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$ ( $n=0\sim38$ ) and $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$ ( $n=0\sim55$ ) bimetallic clusters

ZHENG Qi-Qi, CHEN Xuan, CHENG Biao, DUAN Hai-Ming

(College of Physics Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

**Abstract:** The ground state structures and energies of  $(\text{FeMo})_m$  ( $m=38$  and 55) clusters were systematically investigated by employing the genetic algorithm and molecular dynamics quenching method based on the semi empirical Gupta - type many - body potential. Results show that, for  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) clusters, with increasing of Fe atoms, Fe atoms preferentially occupy the surface of the cluster before occupying the interior, and the ground state configuration of the cluster exhibits competition between the  $O_h$  - like, the  $I_h$  - like, and the disordered structures. For  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ) clusters, with increasing of Fe atoms, Fe atoms preferentially occupy the central position of the cluster, followed by surface vertices, edges, and subsurface layer, and the ground state configuration of bimetallic clusters is mainly reflected by structural distortion based on the Mackay icosahedron.  $\text{Fe}_{24}\text{Mo}_{14}$ ,  $\text{Fe}_{13}\text{Mo}_{42}$ , and  $\text{Fe}_{43}\text{Mo}_{12}$  can be viewed as the magic - number clusters. Our finding shows that origin of magic numbers in bimetallic clusters cannot be explained by the commonly used average coordination number and average bond length models of pure clusters, and it is more attributed to the high structural symmetry caused by component effects.

**Key words:** Bimetallic clusters; Structure and energy; Quenching algorithm; Genetic algorithm

收稿日期: 2023-09-07

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金(2022D01C419)

作者简介: 郑琪琪(2000—), 女, 汉族, 硕士研究生, 研究方向为计算凝聚态物理.

通信作者: 段海明. E-mail: dhm@xju.edu.cn

1 引言

团簇有着优异的物理和化学性质，这些性质与团簇的基态结构紧密相关<sup>[1]</sup>。而团簇基态结构与团簇的尺寸及组分密切相关。目前实验上依旧难以直接观测确定团簇基态构型，因此通过理论计算方式探究团簇基态结构，仍是一种重要研究途径<sup>[2, 3]</sup>。理论计算方法有基于量子力学的密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)<sup>[4, 5]</sup>，其计算结果非常精确，但因计算量很大，很难处理原子数较大的体系；另一种方法就是应用原子间相互作用势模型处理多原子体系的经验或半经验方法。

相比于单金属团簇而言，双金属团簇由于不同组分原子之间存在协同作用，具有更优异的催化、电子和光学特性，双金属团簇巨大的应用前景被学者们广泛关注，其尺寸和组分不同会使得团簇基态结构发生很大变化，对其稳定性产生影响<sup>[6-10]</sup>。众多双金属团簇中，以 Fe 或 Co 等活性催化剂为一种元素，搭配另一种相对惰性的催化剂 Mo 等，能够制备出质量更高的单壁碳纳米管<sup>[11-13]</sup>。有研究表明通过改变 Fe - Mo 催化剂中 Mo 的含量，可以有效调控单壁碳纳米管的生长质量<sup>[14-24]</sup>。

不过迄今为止，还没有人对 Fe - Mo 团簇基态结构进行研究。该研究无论是对催化剂的设计和优化，还是对材料的合成及物性分析都具有指导意义，对团簇动力学研究更是显得尤为重要。因此本文通过分子动力学淬火技术及遗传算法对  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n = 0 - 38$ )、 $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n = 0 - 55$ ) 团簇的基态结构和能量展开研究，探究团簇结构转变及能量变化规律，并期望进一步理解 Fe - Mo 催化剂催化生长单壁碳纳米管的生长机理，为以后的相关实验提供一定的理论参考。

2 计算方法

2.1 Gupta 多体势

团簇中原子间相互作用决定着团簇的结构及动力学行为，原子间的相互作用可以通过势函数来描述，本文采用广泛运用于研究过渡金属及其合金的半经验 Gupta 多体势<sup>[25]</sup>描述 Fe - Mo 团簇中原子间相互作用，Gupta 势由排斥相和含多体效应的吸引相组成，表达式为：

$$E = \sum_i \left( \sum_{j(\neq i)} A_{\alpha\beta} e \left[ \frac{-p_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}^0} - 1 \right)}{0} \right] - \sqrt{\sum_{j(\neq i)} B_{\alpha\beta}^2 e \left[ \frac{-2q_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}^0} - 1 \right)}{0} \right]} \right) \quad (1)$$

其中  $r_{ij}$  为  $i$ 、 $j$  原子间距， $r_0^{\alpha\beta}$  是两类原子 ( $\alpha$  和  $\beta$ ) 间的特征长度， $A_{\alpha\beta}$  是原子间排斥强度的量度， $B_{\alpha\beta}$  是有效跳跃积分通常只与原子类别有关。

表 1 中列出了 Fe - Mo 体系的 Gupta 势参数  $A$ 、 $B$ 、 $p$ 、 $q$  及  $r_0$  的值<sup>[26]</sup>。以上参数是由拟合块体材料的束缚能、晶格常数、体弹模量及弹性扭转常数得到的。

表 1 Fe - Mo 双金属团簇的 Gupta 势参数  
Table 1 Gupta potential parameters of Fe - Mo bimetallic clusters

	$A/\text{eV}$	$B/\text{eV}$	$p$	$q$	$r_0/\text{\AA}$
Fe - Fe	0.1184	1.5418	10.7613	2.0379	2.4824
Fe - Mo	0.1555	1.9671	10.3884	2.0445	2.6039
Mo - Mo	0.2043	2.5097	10.0154	2.0511	2.7253

2.2 分子动力学淬火算法

对于任一给定尺寸及组分 Fe - Mo 团簇，进行分子动力学退火，具体步骤为：对任一初始稳定团簇结构直接升温至 1900 K (确保其处于类液态)，之后缓慢降温至 100 K (确保团簇处于类固态)，降温间隔为 20 K，在退火过程同时进行结构提取并淬火，具体操作为在每一温度下等间隔选取 1000 个结构，并对各个温度点的 1000 个结构进行淬火 (用最速下降法将结构弛豫至势能曲面邻近稳定点)，对比所有淬火结构能量，找出最低能量及相应的团簇结构 (即被认定为基态结构)<sup>[27, 28]</sup>。使用 Berendsen 热浴<sup>[29]</sup>在每个温度点上进行恒温分子动力学模拟，采用速度 Verlet 方法积分牛顿方程，积分时间步长为 1 fs，每个温度点模拟步数为  $1 \times 10^6$  步 (1 ns)。

2.3 遗传算法

遗传算法是以生物进化论为启发，模拟生物进化，进而寻找最优子代的全局优化方法<sup>[30, 31]</sup>，其主要包括遗传、变异和淘汰三个过程。遗传算法中有交配算子和变异算子两类，对于由一定数目个体 (团簇) 组成的初始群落，通过交配算子以能量区分出不同团簇相应的适配度 (能量较低者选取概率较大)，根据适配度选取父代和母代团簇，之后用一个过团簇质心的平面将父代和母代团簇切开 (平面上无原子)，再将父代团簇的一半

与母代团簇的一半组合成子代团簇, 其子代团簇总原子数需与父代和母代团簇保持一致, 对于混合团簇来说, 还需控制团簇中的各不同组分原子占比不变, 采用最速下降法将子代团簇弛豫至稳定构型; 变异是对任一选定团簇随机抽取其中若干个原子, 并将该部分原子沿任意方向移动一段距离, 再将其弛豫至稳定构型以得到子代团簇; 淘汰是指将子代团簇能量与群落中的各团簇能量进行比较, 若子代团簇能量不等于群落中任意个体团簇能量且低于群落中能量最高者, 则群落中能量最高者被淘汰, 反之淘汰子代团簇, 每产生一次子代称为进化(优化)一代, 通过遗传算法一代一代的优化, 可得到目标团簇的候选基态结构.

3 结果分析与讨论

3.1 团簇的基态结构

表2、3是对 $(\text{FeMo})_m$  ( $m=38$ 或 $55$ )混合团簇平均结合能及对称性的汇总. 分析表2可见, 对于 $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$ 团簇, 在Fe原子数量占比较大时团簇对称性相对较高, 其中单质团簇 $\text{Fe}_{38}$ 、 $\text{Mo}_{38}$ 以及混合团簇 $\text{Fe}_{24}\text{Mo}_{14}$ ,  $\text{Fe}_{32}\text{Mo}_6$ 团簇结构均为 $\text{O}_h$ 对称性. 对于表3所示55原子团簇, 纯的 $\text{Fe}_{55}$ 及 $\text{Mo}_{55}$ 均具有 $\text{I}_h$ 对称性, 当Fe、Mo原子在团簇中比例相差较大时, 团簇的对称性较高, 其中 $\text{Fe}_1\text{Mo}_{54}$ 及 $\text{Fe}_{13}\text{Mo}_{42}$ 团簇结构均为 $\text{I}_h$ 对称性.

表2  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) 团簇的平均结合能及对称性  
Table 2 Average binding energies and symmetries of  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) clusters

Fe	Mo	能量/eV	对称性	Fe	Mo	能量/eV	对称性	Fe	Mo	能量/eV	对称性
0	38	5.735	$\text{O}_h$	13	25	5.070	$\text{C}_s$	26	12	4.367	$\text{C}_{2v}$
1	37	5.683	$\text{C}_s$	14	24	5.013	$\text{C}_2$	27	11	4.305	$\text{C}_s$
2	36	5.631	$\text{C}_{2v}$	15	23	4.960	$\text{C}_s$	28	10	4.244	$\text{C}_{4v}$
3	35	5.579	$\text{C}_s$	16	22	4.908	$\text{S}_4$	29	9	4.181	$\text{C}_s$
4	34	5.528	$\text{C}_1$	17	21	4.852	$\text{C}_s$	30	8	4.119	$\text{C}_{2v}$
5	33	5.478	$\text{C}_1$	18	20	4.800	$\text{C}_s$	31	7	4.057	$\text{C}_{3v}$
6	32	5.427	$\text{C}_1$	19	19	4.749	$\text{C}_s$	32	6	3.995	$\text{O}_h$
7	31	5.377	$\text{C}_1$	20	18	4.697	$\text{C}_1$	33	5	3.929	$\text{C}_2$
8	30	5.327	$\text{C}_1$	21	17	4.646	$\text{C}_s$	34	4	3.861	$\text{C}_{2h}$
9	29	5.277	$\text{C}_s$	22	16	4.594	$\text{C}_{2v}$	35	3	3.792	$\text{C}_{2v}$
10	28	5.227	$\text{C}_s$	23	15	4.542	$\text{C}_s$	36	2	3.725	$\text{D}_{4h}$
11	27	5.177	$\text{C}_s$	24	14	4.491	$\text{O}_h$	37	1	3.653	$\text{C}_{4v}$
12	26	5.123	$\text{C}_1$	25	13	4.429	$\text{C}_{3v}$	38	0	3.583	$\text{O}_h$

为深入讨论团簇的结构特征, 本文计算了团簇的平均配位数和平均键长, 公式如下:

$$Z_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_i \tag{2}$$

$$\langle r \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i < j} \sum_j r_{ij} \tag{3}$$

式中 $Z_i$ 表示团簇中第 $i$ 个原子的配位数,  $n$ 为团簇的原子总数,  $r_{ij}$ 表示相互作用 $i$ 、 $j$ 原子之间距离,  $N$ 为相互作用原子对总数. 计算中取晶体中相应类别原子最近邻原子间距的1.25倍为团簇中相应类别原子相互作用的截断半径.

团簇的平均配位数和平均键长与团簇结构有密切关系, 其变化行为与团簇结构变化相对应. 图1给出 $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) 和  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0$

$\sim 55$ )混合团簇的平均配位数和平均键长, 图2给出图1中不同区域(I-VI区)若干代表性团簇的结构示意图.

对于 $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ )团簇, 由图1(a)、(c)可见, 基态结构演化可分为四个典型区域: 在 $n=0\sim3$ 时(I区), 团簇平均配位数保持不变, 平均键长平稳减小, 团簇基态几何结构均为类 $\text{O}_h$ 结构(如图2中 $\text{Fe}_2\text{Mo}_{36}$ 所示); 在 $n=4\sim8$ 时(II区), 团簇中原子密堆积程度增大、基态变为类 $\text{I}_h$ 结构(如图2中 $\text{Fe}_6\text{Mo}_{32}$ 所示), 相较类 $\text{O}_h$ 结构其平均配位数和平均键长均有所增大; 在 $n=9\sim13$ 时(III区), 平均配位数和平均键长均下降, 团簇中原子密堆积程度降低, 但团簇依然体现出类 $\text{I}_h$ 结构特征, 只是最外层原子从原来的密

表 3 Fe<sub>n</sub>Mo<sub>55-n</sub> (n = 0 ~ 55) 团簇的平均结合能及对称性  
Table 3 Average binding energies and symmetries of Fe<sub>n</sub>Mo<sub>55-n</sub> (n = 0 ~ 55) clusters

Fe	Mo	能量/eV	对称性	Fe	Mo	能量/eV	对称性	Fe	Mo	能量/eV	对称性
0	55	5.944	I <sub>h</sub>	19	36	5.245	C <sub>s</sub>	38	17	4.467	C <sub>1</sub>
1	54	5.911	I <sub>h</sub>	20	35	5.204	C <sub>s</sub>	39	16	4.427	C <sub>1</sub>
2	53	5.876	C <sub>5v</sub>	21	34	5.162	C <sub>1</sub>	40	15	4.386	C <sub>s</sub>
3	52	5.842	D <sub>5d</sub>	22	33	5.122	C <sub>1</sub>	41	14	4.345	C <sub>1</sub>
4	51	5.807	C <sub>3v</sub>	23	32	5.081	C <sub>s</sub>	42	13	4.304	C <sub>s</sub>
5	50	5.772	C <sub>s</sub>	24	31	5.039	C <sub>1</sub>	43	12	4.264	C <sub>s</sub>
6	49	5.737	C <sub>s</sub>	25	30	4.998	C <sub>1</sub>	44	11	4.218	C <sub>s</sub>
7	48	5.703	C <sub>2</sub>	26	29	4.957	C <sub>1</sub>	45	10	4.172	C <sub>1</sub>
8	47	5.668	C <sub>s</sub>	27	28	4.916	C <sub>1</sub>	46	9	4.127	C <sub>s</sub>
9	46	5.633	C <sub>2v</sub>	28	27	4.874	C <sub>1</sub>	47	8	4.080	C <sub>s</sub>
10	45	5.598	C <sub>s</sub>	29	26	4.833	C <sub>1</sub>	48	7	4.034	C <sub>1</sub>
11	44	5.563	D <sub>5d</sub>	30	25	4.793	C <sub>1</sub>	49	6	3.988	C <sub>s</sub>
12	43	5.528	C <sub>5v</sub>	31	24	4.753	C <sub>1</sub>	50	5	3.943	C <sub>s</sub>
13	42	5.493	I <sub>h</sub>	32	23	4.712	C <sub>1</sub>	51	4	3.898	C <sub>2v</sub>
14	41	5.451	C <sub>2v</sub>	33	22	4.671	C <sub>1</sub>	52	3	3.853	C <sub>3v</sub>
15	40	5.410	C <sub>s</sub>	34	21	4.631	C <sub>1</sub>	53	2	3.808	C <sub>2v</sub>
16	39	5.368	C <sub>1</sub>	35	20	4.590	C <sub>1</sub>	54	1	3.763	C <sub>5v</sub>
17	38	5.328	C <sub>1</sub>	36	19	4.549	C <sub>1</sub>	55	0	3.718	I <sub>h</sub>
18	37	5.286	C <sub>1</sub>	37	18	4.509	C <sub>2</sub>				

堆积交叉排列转变为了较为整齐的平行排列(如图 2 中 Fe<sub>10</sub>Mo<sub>28</sub>所示), 团簇基态结构生长模式稍有转变; 在团簇包含 Fe 原子数多于 16 时、团簇基本保持类 O<sub>h</sub> 结构(Ⅳ区, 如图 2 中 Fe<sub>24</sub>Mo<sub>14</sub>所示); 在 Fe 原子数为 14、16、33、34、36 时团簇为无序结构. 可见, 对于 Fe<sub>n</sub>Mo<sub>38-n</sub> (n = 0 ~ 38) 团簇, 总体上其基态结构呈现出类 I<sub>h</sub> 结构、类 O<sub>h</sub> 结构及无序结构的相互竞争.

对于 Fe<sub>n</sub>Mo<sub>55-n</sub> (n = 0 ~ 55) 团簇, 由图 1(b)、(d) 可见, 基态结构演化可分为两个典型区域: 在 n = 0 ~ 28 及 n = 50 ~ 55 时(Ⅴ区), 团簇平均配位数保持不变, 平均键长平缓减小(这是由于 Fe 原子相较于 Mo 原子半径较小导致), 团簇基态几何结构均为类 I<sub>h</sub> 结构(如图 2 中 Fe<sub>13</sub>Mo<sub>42</sub>所示); 在 n = 29 ~ 49 时(Ⅳ区), 团簇平均配位数和平均键长发生非单调变化, 但从数值上看变化量并不显著, 这是因为 Fe<sub>n</sub>Mo<sub>55-n</sub> (n = 0 ~ 55) 团簇并不会像 Fe<sub>n</sub>Mo<sub>38-n</sub> (n = 0 ~ 38) 团簇一样发生较大的结构转变, 而是在特定组分(n = 29 ~ 49)时, 团簇基态更倾向形成一种与 I<sub>h</sub> 结构相近的表面单一六元环结

构(该结构只在表面出现一个六元环、而内核仍然保持二十面体结构, 如图 2 中 Fe<sub>43</sub>Mo<sub>12</sub>所示).

为了描述具有相同尺寸不同组分的混合团簇与相应 Fe、Mo 单质团簇的结构差异, 系统研究团簇的结构变化情况, 本文引入了相似函数, 其公式为:

$$S = \frac{1}{1 + q} \tag{4}$$
$$q = \left[ \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (r_n - r'_n)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \tag{5}$$
$$r_n = |R_n - R_0| \tag{6}$$

式中的 r<sub>n</sub> 为混合团簇的第 n 个原子到团簇几何中心的距离, r'<sub>n</sub> 是对应单质团簇第 n 个原子到该团簇几何中心的距离, R<sub>0</sub> 为团簇的几何中心, S 的值越接近 1 两团簇相似度越高, 越接近于 0 则相似度越低.

图 3(a) 为 Fe<sub>n</sub>Mo<sub>38-n</sub> (n = 0 ~ 38) 混合团簇对比 Fe<sub>38</sub> 和 Mo<sub>38</sub> 单质团簇的相似函数曲线, Fe<sub>38</sub>、Mo<sub>38</sub> 单质团簇基态均为 O<sub>h</sub> 结构(详见表 2), 分析图 3(a) 可见: 从 Fe<sub>1</sub>Mo<sub>37</sub> 到 Fe<sub>3</sub>Mo<sub>35</sub> 团簇相似函数值较大, 团簇构型均为与纯 Mo<sub>38</sub> 相似的种类 O<sub>h</sub> 结构;

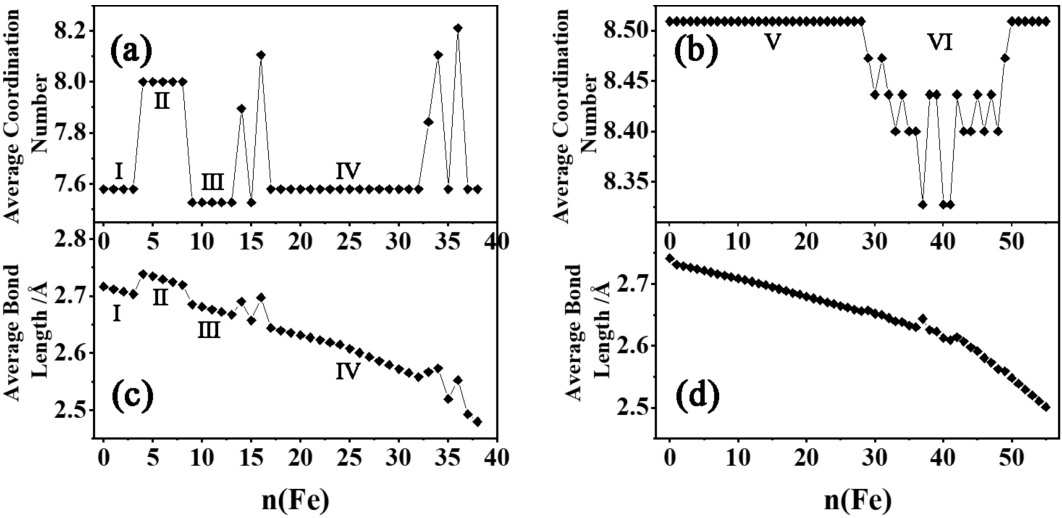


图 1 (a) (c)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) 的平均配位数和平均键长, (b) (d)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ) 的平均配位数和平均键长

Fig. 1 (a) (c) Average coordination numbers and average bond lengths of  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ), and (b) (d) average coordination numbers and average bond lengths of  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ).

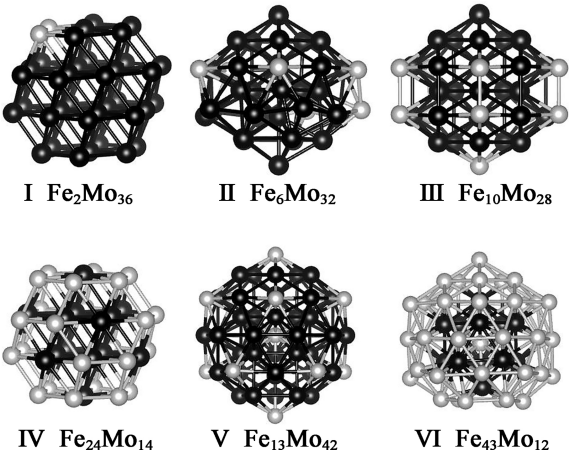


图 2  $\text{Fe}_2\text{Mo}_{36}$ ,  $\text{Fe}_6\text{Mo}_{32}$ ,  $\text{Fe}_{10}\text{Mo}_{28}$ ,  $\text{Fe}_{24}\text{Mo}_{14}$ ,  $\text{Fe}_{13}\text{Mo}_{42}$ ,  $\text{Fe}_{43}\text{Mo}_{12}$  团簇的基态结构图, 其中灰色代表 Fe 原子, 黑色代表 Mo 原子

Fig. 2 Ground state structure diagrams of  $\text{Fe}_2\text{Mo}_{36}$ ,  $\text{Fe}_6\text{Mo}_{32}$ ,  $\text{Fe}_{10}\text{Mo}_{28}$ ,  $\text{Fe}_{24}\text{Mo}_{14}$ ,  $\text{Fe}_{13}\text{Mo}_{42}$ ,  $\text{Fe}_{43}\text{Mo}_{12}$  clusters, where gray represents Fe atoms and black represents Mo atoms

从  $\text{Fe}_4\text{Mo}_{34}$  到  $\text{Fe}_{13}\text{Mo}_{25}$  团簇相似函数值呈现明显下降, 团簇转变为类  $I_h$  结构; 从  $\text{Fe}_{17}\text{Mo}_{21}$  开始, 相似函数值升高, 团簇又回到类  $O_h$  结构. 说明在  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) 原子团簇中类  $I_h$  结构和类  $O_h$  结构具有较强的结构竞争性. 其中 Fe 原子数为 14、16、33、34、36 时相似函数值无规则变化, 团簇呈无序结构.

图 3(b) 为  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ) 混合团簇对比  $\text{Fe}_{55}$  和  $\text{Mo}_{55}$  单质团簇的相似函数,  $\text{Fe}_{55}$ 、 $\text{Mo}_{55}$  单质团簇基态均为  $I_h$  结构(详见表 3), 相似函数基

本保持平稳变化, 说明混合团簇基态构型是在  $I_h$  结构基础上发生的结构畸变, 在  $\text{Fe}_{29}\text{Mo}_{26}$  到  $\text{Fe}_{49}\text{Mo}_6$  组分下团簇相似函数略有下降, 其中明显下降点对应的  $\text{Fe}_{37}\text{Mo}_{18}$  为无序结构.

为进一步探究两种不同类型原子在团簇中的混合情况, 本文进一步计算了质心间距. 对于双金属团簇而言, 质心间距是指团簇中两类原子质心之间的距离, 可以反映不同类型原子在团簇中的分布情况. 若质心间距较小, 则说明两类原子混合的较好, 或出现核壳结构. 图 4(a) 给出  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) 混合团簇的质心间距. 在含少量 Fe 原子时, 团簇质心间距较大, 这与 Fe 原子优先占据团簇表面位置密切相关. 对  $\text{Fe}_{14}\text{Mo}_{24}$ 、 $\text{Fe}_{16}\text{Mo}_{22}$ 、 $\text{Fe}_{19}\text{Mo}_{19}$ 、 $\text{Fe}_{24}\text{Mo}_{14}$ 、 $\text{Fe}_{32}\text{Mo}_6$ 、 $\text{Fe}_{34}\text{Mo}_4$  和  $\text{Fe}_{36}\text{Mo}_2$  团簇质心间距较小, 体现出上述组分时 Fe、Mo 两种原子在团簇中分布的较为均匀.

图 4(b) 为  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ) 混合团簇质心间距. Fe 原子数为 1 时, 质心间距为 0, 表明 Fe 原子优先占据团簇中心位置. 对于  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{54}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_{52}$ 、 $\text{Fe}_{11}\text{Mo}_{44}$ 、 $\text{Fe}_{13}\text{Mo}_{42}$ 、 $\text{Fe}_{37}\text{Mo}_{18}$ 、 $\text{Fe}_{43}\text{Mo}_{12}$  团簇其质心间距呈现较小值, 表明该组分时两种原子分布的较为均匀.

3.2 团簇的相对稳定性

团簇的稳定性与团簇能量有直接关联. 图 5 给出  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) 和  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ) 混合团簇基态结构平均结合能变化曲线. 总体上, 对于 38 原子及 55 原子 Fe-Mo 混合团簇,

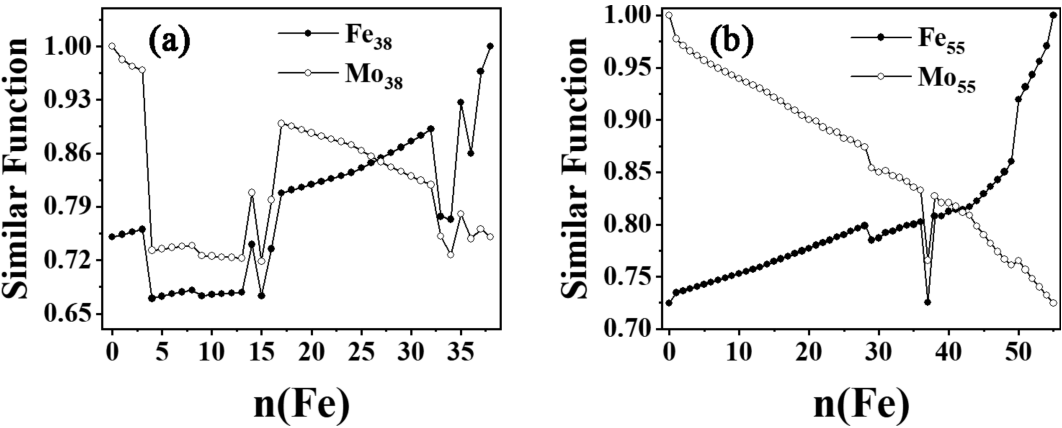


图3 基态团簇相似函数: (a)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ), (b)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ )

Fig. 3 Ground state clusters similarity functions: (a)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ), (b)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ )

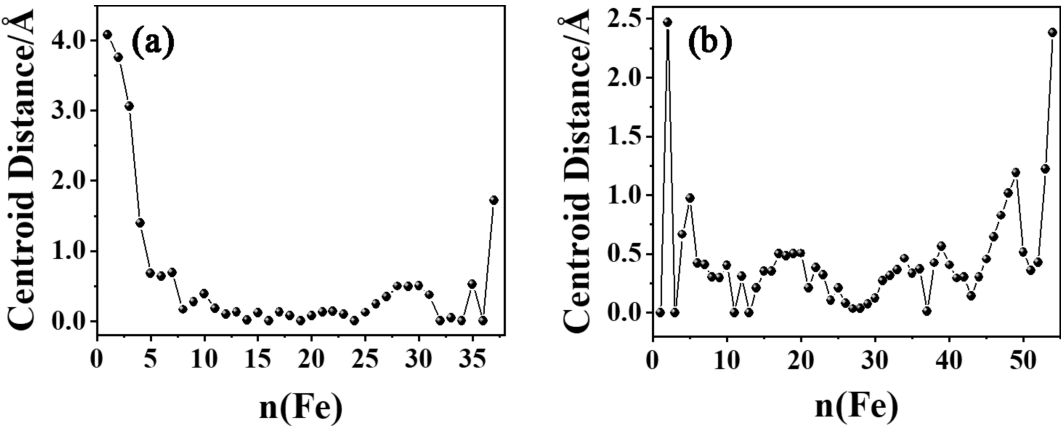


图4 基态团簇质心间距: (a)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ), (b)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ )

Fig. 4 Ground state clusters centroid distances: (a)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ), (b)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ )

随所含 Fe 原子数目的增加, 团簇平均结合能均体现出单调的下降趋势. 但在个别组分时, 团簇平均结合能改变(下降)的剧烈程度较为明显, 这与该尺寸时团簇的高稳定性(幻数特征)密切相关.

为更加细致探究团簇的稳定性, 对  $(\text{FeMo})_m$  ( $m=38$  及  $55$ ) 团簇可以计算其二阶差分能  $\Delta_2 E(n)$  和混合能  $E_{\text{mix}}(n)$ , 公式如下:

$$\Delta_2 E(n) = 2 E_{n,m-n} - E_{n+1,(m-n)-1} - E_{n-1,(m-n)+1} \quad (7)$$

$$E_{\text{mix}}(n) = E_{n,m-n} - \frac{n}{m} E_{\text{Fe}_m} - \frac{m-n}{m} E_{\text{Mo}_m} \quad (8)$$

$\Delta_2 E(n)$  数值越低, 团簇相对于其近邻团簇的稳定性越高,  $E_{\text{mix}}(n)$  的值越低表明团簇混合能(绝对值)越大, 团簇更为稳定.

图 6(a)、(b) 分别给出了  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) 和  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ) 混合团簇的二阶差分能和混合能. 由图 6(a) 可见, 对于  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) 团簇, 在  $n=11$ 、 $13$ 、 $16$ 、 $24$ 、 $32$  和  $36$  时体系二阶差分能较低, 其中 Fe 原子数为 24 时,

二阶差分能和混合能均达到最低点, 因此  $\text{Fe}_{24}\text{Mo}_{14}$  是  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) 的幻数团簇. 对于  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ) 团簇, 分析图 6(b) 可见, 在  $\text{Fe}_{13}\text{Mo}_{42}$ 、 $\text{Fe}_{43}\text{Mo}_{12}$  处二阶差分能为较低点, 同时混合能也在这两点发生转变且数值较低, 也就是说  $\text{Fe}_{13}\text{Mo}_{42}$ 、 $\text{Fe}_{43}\text{Mo}_{12}$  是  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ) 的幻数团簇.

对于单质团簇而言, 计算平均键长及平均配位数是寻找幻数团簇成因的重要手段, 对某一给定尺寸单质团簇, 其平均键长越短、平均配位数越多, 相较邻近尺寸团簇、该团簇会更加稳定(表现出“幻数”特征). 但对于本文所研究的 Fe-Mo 双金属团簇, 分析图 1 可见, 无论是  $\text{Fe}_{24}\text{Mo}_{14}$ 、还是  $\text{Fe}_{13}\text{Mo}_{42}$  及  $\text{Fe}_{43}\text{Mo}_{12}$  团簇, 相较其邻近组分团簇, 无论是平均配位数还是平均键长, 均不能体现出稳定性增强效应. 可见, 在单质团簇中解释其幻数成因常用到的平均键长及平均配位数模型并不适用于分析混合团簇的幻数成因. 混合团簇由于受到组分效应的影响, 导致其结构变

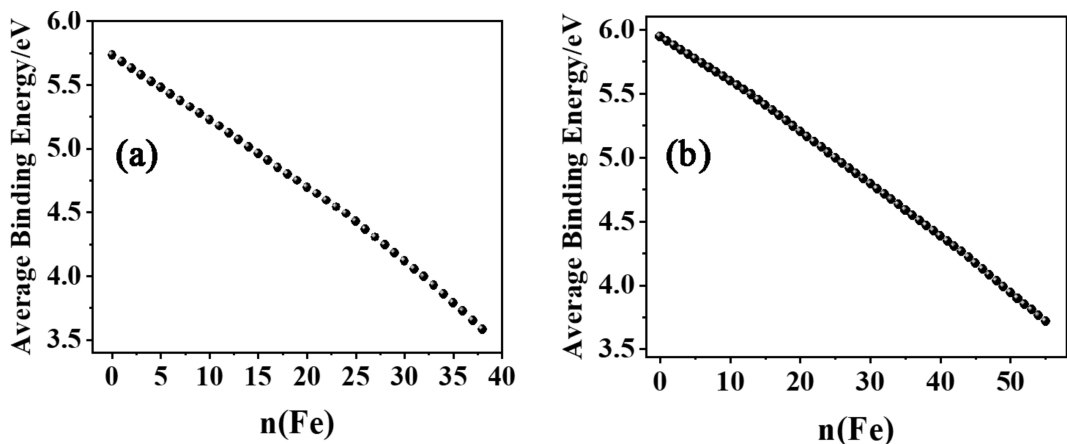


图 5 基态团簇平均结合能: (a)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ), (b)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ )

Fig. 5 Average binding energies of ground state clusters: (a)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ), (b)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ )

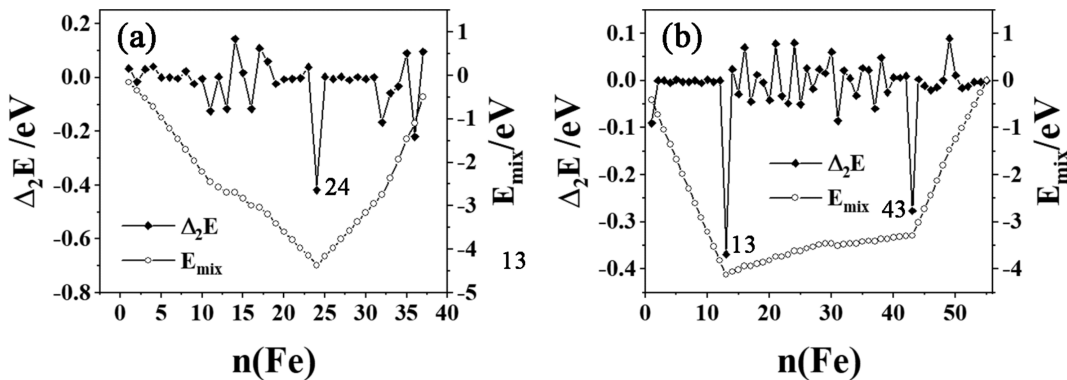


图 6 基态团簇的二阶差分能和混合能: (a)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ), (b)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ )

Fig. 6 The second - order differential energies and the mixing energies of ground state clusters: (a)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ), (b)  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ )

化更为复杂. 对于本文所研究的 38 原子及 55 原子 Fe - Mo 混合团簇, 三个幻数团簇中, 两个幻数团簇均具有最高的结构对称性:  $\text{Fe}_{24}\text{Mo}_{14}$  为  $O_h$  对称性、 $\text{Fe}_{13}\text{Mo}_{42}$  具有  $I_h$  对称性, 我们认为, 该幻数行为可以归因于混合团簇中不同类型原子在特定组分下的高对称性构型.

4 结 论

本文基于半经验 Gupta 原子间相互作用多体势函数, 结合两种不同的结构优化算法: 遗传算法及分子动力学淬火算法, 系统研究了  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) 和  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ) 双金属混合团簇的基态结构及其能量特性.

在  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) 原子团簇中, 随着 Fe 原子的增加, Fe 原子优先占据团簇表面再占据团簇内部, 团簇构型从类  $O_h$  结构逐渐转变为类  $I_h$  结构, 之后再次转变为类  $O_h$  结构, 其中伴有少量无序结构产生. 团簇中类  $I_h$  结构和类  $O_h$  结构存在

结构竞争, Fe 原子刚掺入团簇时, 优先占据团簇顶点位置, 其中  $\text{Fe}_{24}\text{Mo}_{14}$  团簇顶点全部被 Fe 原子占据, 之后随着 Fe 原子数量的增多, Fe 原子开始占据团簇表面面心, 最后占据团簇内部, 通过分析基态团簇二阶差分能和混合能可以得知  $\text{Fe}_{24}\text{Mo}_{14}$  是幻数团簇, 具有  $O_h$  高对称性.

在  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ) 原子团簇中,  $\text{Fe}_1\text{Mo}_{54}$  中的 Fe 原子优先占据  $I_h$  结构中心位置, 随着 Fe 原子的增多再占据团簇表面顶点位置,  $\text{Fe}_{13}\text{Mo}_{42}$  团簇中的 Fe 原子占据了  $I_h$  结构的 12 个顶点位置和中心位置, 具有  $I_h$  高对称性. Fe 原子数量增多后开始占据团簇棱边位置, 最后占据团簇次表面, 其中  $\text{Fe}_{43}\text{Mo}_{12}$  团簇为表面单一六元环结构, 其 Fe 原子有一个在中心位置, 其余 42 个都分布在团簇表面, 次外层为 12 个 Mo 原子, 团簇表现出核壳结构,  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ) 团簇的幻数是  $\text{Fe}_{13}\text{Mo}_{42}$ 、 $\text{Fe}_{43}\text{Mo}_{12}$ .

本文研究表明, 单质团簇中常用的平均配位

数和平均键长解释幻数的方法, 在混合团簇中并不适用,  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{38-n}$  ( $n=0\sim38$ ) 及  $\text{Fe}_n\text{Mo}_{55-n}$  ( $n=0\sim55$ ) 双金属团簇的幻数特性更多可归咎于组分效应导致的高对称性。

## 参考文献:

- [1] Wang G H. Stable structure and magic number of atomic clusters [J]. *Prog. Phys.*, 2000, 20: 52 (in Chinese) [王广厚. 原子团簇的稳定结构和幻数 [J]. 物理学进展, 2000, 20: 52]
- [2] Liu H B, Hernandez E S. Structure and stability of nanoscale bimetallic clusters [J]. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, 14: 1533.
- [3] Loza K, Heggen M, Eppele M. Synthesis, structure, properties, and applications of bimetallic nanoparticles of noble metals [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 30: 1909260.
- [4] Drautz R. Atomic cluster expansion for accurate and transferable interatomic potentials [J]. *Phys. Rev. B*, 2019, 99: 014104.
- [5] Shen Y C, Zhang X, Zhang S N, *et al.* Quantum implementation of the unitary coupled cluster for simulating molecular electronic structure [J]. *Phys. Rev. A*, 2017, 95: 020501.
- [6] Baghdasaryan A, Bürgi T. Copper nanoclusters: designed synthesis, structural diversity, and multiplatform applications [J]. *Nanoscale*, 2021, 13: 6283.
- [7] Cuba – Supanta G, Guerrero – Sanchez J, Rojas – Tapia J, *et al.* An atomistic study on the structural and thermodynamic properties of Al – Fe bimetallic nanoparticles during melting and solidification: the role of size and composition [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2022, 282: 125936.
- [8] Hewage J. Dynamics and thermodynamics of core/shell formation of icosahedral  $\text{Ni}_m\text{Ag}_n$  bimetallic nanostructures [J]. *J. Mater. Sci.*, 2021, 56: 3168.
- [9] Harutyunyan A R, Mora E, Tokune T, *et al.* Hidden features of the catalyst nanoparticles favorable for single – walled carbon nanotube growth [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 163120.
- [10] Kang X, Chong H B, Zhu M Z.  $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ : the captain of the great nanocluster ship [J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 10758.
- [11] Cassell A M, Raymakers J A, Kong J, *et al.* Large scale CVD synthesis of single – walled carbon nanotubes [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 6484.
- [12] Lyu S C, Liu B C, Lee S H, *et al.* Large – scale synthesis of high – quality single – walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of ethylene [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 1613.
- [13] Ji Z H, Zhang L L, Tang D M, *et al.* Statistical patterns in high – throughput growth of single – wall carbon nanotubes from Co/Pt/Mo ternary catalysts [J]. *Carbon*, 2023, 210: 118073.
- [14] Zaleska – Medynska A, Marchelek M, Diak M, *et al.* Noble metal – based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties [J]. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2016, 229: 80.
- [15] Xu X J, Huang S M, Yang Z, *et al.* Controllable synthesis of carbon nanotubes by changing the Mo content in bimetallic Fe – Mo/MgO catalyst [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2011, 127: 379.
- [16] Lamouroux E, Serp P, Kihn Y, *et al.* Identification of key parameters for the selective growth of single or double wall carbon nanotubes on  $\text{FeMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  CVD catalysts [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, 323: 162.
- [17] Akbarzadeh H, Abbaspour M, Mehrjouei E. Competition between stability of icosahedral and cuboctahedral morphologies in bimetallic nanoalloys [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19: 14659.
- [18] Curtarolo S, Awasthi N, Setyawan W, *et al.* Influence of Mo on the Fe:Mo:C nanocatalyst thermodynamics for single – walled carbon nanotube growth [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, 78: 054105.
- [19] Wang W L, Bai X D, Xu Z, *et al.* Low temperature growth of single – walled carbon nanotubes: small diameters with narrow distribution [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 419: 81.
- [20] Lamouroux E, Serp P, Kihn Y, *et al.* New efficient  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and FeMo supported OMCVD catalysts for single wall carbon nanotubes growth [J]. *Catal. Commun.*, 2006, 7: 604.
- [21] Chen X, Duan H M, Cao B B, *et al.* The evolution mechanism of an FeMo alloy catalyst for growth of single – walled carbon nanotubes [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, 24: 25480.
- [22] He M S, Wang Y, Zhang X Y, *et al.* Stability of iron – containing nanoparticles for selectively growing single – walled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2020, 158: 795.
- [23] Ao X, Zhang W, Li Z S, *et al.* Markedly enhanced oxygen reduction activity of single – atom Fe catalysts via integration with Fe nanoclusters [J]. *ACS Nano*, 2019, 13: 11853.

- [24] Dikio E D. A comparative study of carbon nanotubes synthesized from Co/Zn/Al and Fe/Ni/Al catalyst [J]. *E - J. Chem.*, 2011, 8: 1014.
- [25] Cleri F, Rosato V. Tight - binding potentials for transition metals and alloys [J]. *Phys. Rev. B*, 1993, 48: 22.
- [26] Karolewski M A. Tight - binding potentials for sputtering simulations with FCC and BCC metals [J]. *Radiat. Eff. Defects Solids*, 2001, 153: 239.
- [27] Abulizi A, Kailaimu M, Tuersun R, *et al.* Study of ground - state structural and energetic proerties of  $\text{Fe}_n$ ,  $\text{Ni}_n$  ( $n = 2 - 100$ ) clusters by using the simulated quenching method [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2013, 30: 933 (in Chinese) [阿布来提·阿布力孜, 买力坦·开来木, 热比古丽·图尔荪, 等.  $\text{Fe}_n$ 、 $\text{Ni}_n$  ( $n=2-100$ ) 团簇基态结构与能量的模拟淬火算法研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2013, 30: 933]
- [28] Chen X P, Duan H M, Cao B B, *et al.* The global optimization of  $\text{Pt}_{13}$  cluster using the first - principle molecular dynamics with the quenching technique [J]. *J. Stat. Phys.*, 2018, 171: 427.
- [29] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, *et al.* Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. *J. Chem. Phys.*, 1984, 81: 3684.
- [30] E X L, Duan H M. Study of the structure evolution and ground state energy of  $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$  ( $n = 0 - 55$ ) bi-metallic clusters by using the Gupta potential combined with a genetic algorithm [J]. *Acta Phys. Sin. : Ch. Ed.*, 2010, 59: 5672 (in Chinese) [鄂箫亮, 段海明. 利用 Gupta 势结合遗传算法研究  $\text{Co}_n\text{Cu}_{55-n}$  ( $n=0-55$ ) 混合团簇的结构演化及基态能量 [J]. 物理学报, 2010, 59: 5672]
- [31] Zhang C C, Duan H M, Lv X, *et al.* Static and dynamical isomerization of  $\text{Cu}_{38}$  cluster [J]. *Sci. Rep.*, 2019, 9: 7564.