

文章编号: 1007-4627(2007)01-0076-04

# 铜团簇嵌入原子势模型的参数修正及应用\*

盖志刚, 李公平#

(兰州大学核科学与技术学院, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 利用蒙特卡罗方法和嵌入原子势方法模型, 模拟了铜团簇的结构和结合能。发现在  $n=2$  时, 理论值和实验值间偏差较大。根据  $\text{Cu}_2$  的实验值, 对嵌入原子势方法模型中的参数进行了修正。在此基础上重新计算了  $\text{Cu}_n$  ( $n=2-21, 35$  和  $55$ ) 的结构和结合能, 发现修正后的参数适合于  $n=2-20$  的较小铜团簇。

**关键词:** 蒙特卡罗方法; 嵌入原子势; 铜团簇; 参数修正

**中图分类号:** O562      **文献标识码:** A

## 1 引言

团簇是原子和分子的聚集体, 它比通常分子大, 而比微晶小, 具有独特的物理化学性质, 因而近年来对团簇结构的研究已引起人们的广泛关注。团簇结构的实验研究中, 实验条件要求很高, 比较困难, 因此从理论上首先确定其稳定构型有着重要的意义。在对  $\text{Cu}_n$  的结合能的蒙特卡罗(MC)模拟中, 利用嵌入原子势方法(EAM)模型, 人们一般采用的参数为  $\alpha=5.90, \beta=5.85, \gamma=6.30$ <sup>[1]</sup>, 得到了  $\text{Cu}_2$  的结合能  $E_2=1.48$  eV<sup>[2]</sup>。而其实验值已被多次测量过, 如 Kleman 等<sup>[3]</sup> 于 1954 年在一个充满 Cu 的 King 炉中测出  $E_2=2.1$  eV; Drowart 等<sup>[4]</sup> 于 1957 年用质谱分析方法测出  $E_2=(2.0 \pm 0.1)$  eV; Schissel 等<sup>[5]</sup> 于 1957 年测出  $E_2=(2.21 \pm 0.11)$  eV; Ackerman 等<sup>[6]</sup> 于 1960 年测出  $E_2=(1.98 \pm 0.1)$  eV; Hilpert 等<sup>[7]</sup> 于 1979 年测出  $E_2=(1.98 \pm 0.04)$  eV 及  $E_2=(1.96 \pm 0.06)$  eV; Rohlfing 等<sup>[8]</sup> 于 1986 年用紫外激光激发荧光光谱的方法估算出  $E_2=(2.016 \pm 0.025)$  eV。Morse<sup>[9]</sup> 通过以上这些数据, 得到  $E_2$  的评价值为  $(2.01 \pm 0.08)$  eV。对比理论模拟值和实验值, 可以发现差别较大, 说明利用 MC 方法和 EAM 模型进行理论模拟时, 对  $n$  较小的时候符合得不好, 因此有必要对 EAM 模型的参数进行修正, 以求在  $n$  较小的时候, 理论值

和实验值能符合得较好。

本文采用 MC 方法和 EAM 模型, 取  $E_2=2.00$  eV, 调节 EAM 模型中的参数, 使理论值和实验值一致, 并在此基础上重新模拟  $n=2-21, 35$  和  $55$  的铜团簇的结合能, 对比已有的理论值, 发现调节后的参数适合于  $n=2-20$  的较小铜团簇。

## 2 理论模型与计算方法

利用 MC 方法模拟时, 先在立方元胞中随机地放置一定数目的 Cu 原子。然后, 让这些原子在元胞中随机地移动, 计算移动前后两个构型的能量变化  $\Delta\epsilon$ 。当  $\Delta\epsilon \leq 0$  时, 接受新构型; 当  $\Delta\epsilon > 0$  时, 以概率  $p = \exp(-\Delta\epsilon/k_b T)$  接受新构型, 即产生随机数  $\zeta$  (本文采用 Fortran 系统提供的随机数)。如果  $\zeta < p$ , 则接受新构型。元胞中所有原子随机移动一次(无论成功与否), 为一个 MC 时间步(MCS)。

MC 中最重要的问题是选择合适的相互作用势模型。本文采用了 EAM 描述团簇原子之间的相互作用。具体地说, 将团簇总能量作为团簇构型的函数(原子间彼此分离无相互作用为能量零点)表述为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F \left( \sum_{j \neq i} \rho^a(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(r_{ij}), \quad (1)$$

式中,  $r_{ij}$  表示原子间距;  $\rho^a$  表示孤立原子电子密度

\* 收稿日期: 2006-07-07; 修改日期: 2006-09-11

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10375028)

作者简介: 盖志刚(1982-), 男(汉族), 山东烟台人, 硕士研究生, 从事团簇物理学研究。

# 通讯联系人: 李公平, E-mail: ligp@lzu.edu.cn

分布函数； $F$  表示某一原子在其它原子的电子背景中的嵌入能，是背景电子密度的函数； $\Phi$  表示由于两个原子相互重叠而产生的静电能，是这两个原子核间距的函数。此函数  $\rho^a$ 、 $\Phi$  和  $F$  则可分别解析为

$$\rho^a(r) = \begin{cases} \rho_0^a \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_0} - 1\right)\right], & (r \leq r_c) \\ 0, & (r > r_c) \end{cases} \quad (2)$$

$$\Phi(r) = \begin{cases} \Phi_0 \exp\left[-\gamma\left(\frac{r}{r_0} - 1\right)\right], & (r \leq r_c) \\ 0, & (r > r_c) \end{cases} \quad (3)$$

$$F(\rho) = -E_0 \left[ 1 - \left(\frac{\alpha}{\beta}\right) \ln\left(\frac{\rho}{12\rho_0^a}\right) \right] \cdot \exp\left[\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) \ln\left(\frac{\rho}{12\rho_0^a}\right)\right] - 6\Phi_0 \exp\left[\left(\frac{\gamma}{\beta}\right) \ln\left(\frac{\rho}{12\rho_0^a}\right)\right]. \quad (4)$$

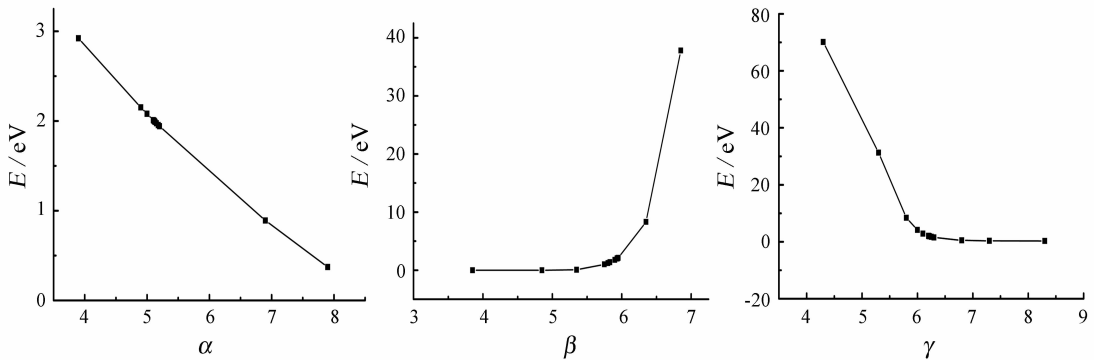


图 1  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  的变化和结合能  $E$  之间的关系图像

通过以上 3 个图像可以发现，随  $\alpha$  和  $\gamma$  的变大，结合能  $E$  变小；随  $\beta$  的变大，结合能  $E$  变大。因此让  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  在原来数值的基础上均以 0.01 为步长变化，即  $\alpha$  和  $\gamma$  均降 0.01，而  $\beta$  增 0.01，看结合能能否达到 2 eV。当  $\alpha=5.86$ ， $\beta=5.89$  和  $\gamma=6.26$  时，结合能  $E$  为 1.971 196 eV，已接近 2 eV，因此在此基础上进行微调，即以 0.001 为步长来调节，看  $E$  能否达到期望值。当  $\alpha=5.858$ ， $\beta=5.892$  和  $\gamma=6.258$  时，结合能  $E=1.999 241$  eV，它与实验值的误差为 0.38%。用此参数重新模拟  $\text{Cu}_{13}$  的结合能为  $E_{13}=33.75$  eV，它与 Sarah Darby 等<sup>[10]</sup> 采用遗传算法和多体 Gupta 势给出的  $E_{13}=33.75$  eV

在文献[2]中，上面各式中的参量值分别取为： $r_0=2.556 \text{ \AA}$ ， $E_0=3.54 \text{ eV}$ ， $\Phi_0=4.86 \text{ eV}$ ， $\alpha=5.90$ ， $\beta=5.85$ ， $\gamma=6.30$ 。 $r_0$ 、 $E_0$  和  $\Phi_0$  分别为最近邻原子间距、每个原子的结合能以及平衡处的两体芯对势， $r_c=5.0 \text{ \AA}$  是根据势函数的图形得到的。另外很容易看出， $\rho_0^a$  的具体取值在这里并不影响团簇的总能量。可见以上数值均为定值，因此只能调节参数  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$ ，使  $\text{Cu}_2$  的结合能  $E_2=2.0 \text{ eV}$ ，并在此基础上重新给出铜团簇  $\text{Cu}_n$  ( $n=2-21, 35$  和  $55$ ) 的结构和能量。

### 3 结果与讨论

利用 MC 方法和 EAM 模型，固定参数  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  中的两个，调节另外一个，得出了  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  分别与结合能  $E$  的关系图像(见图 1)。

以及 Mukul Kabir 等<sup>[11]</sup> 采用紧密束缚分子动力学和第一性原理给出的  $E_{13}=33.50 \text{ eV}$  基本一致，与文献[2]给出的 31.68 eV 相比更准确。当  $n=20$ ，利用新参数模拟的能量为 55.11 eV，文献[2]为 52.57 eV，对比标准理论值 54.06 eV<sup>[10]</sup>，误差分别为 1.9% 和 2.8%，显然新参数更合适；当  $n=21$ ，新模拟的能量为 58.33 eV，文献[2]为 55.45 eV，对比标准值 56.88 eV<sup>[10]</sup>，误差分别为 2.6% 和 2.5%，此时原参数能更好地描述铜团簇的性质。因此在此基础上利用新参数重新计算了  $\text{Cu}_n$  ( $n=2-20$ ) 团簇的结合能，并借助于 Rasmol 工具，给出了一幅清晰的团簇几何结构图(见图 2)。

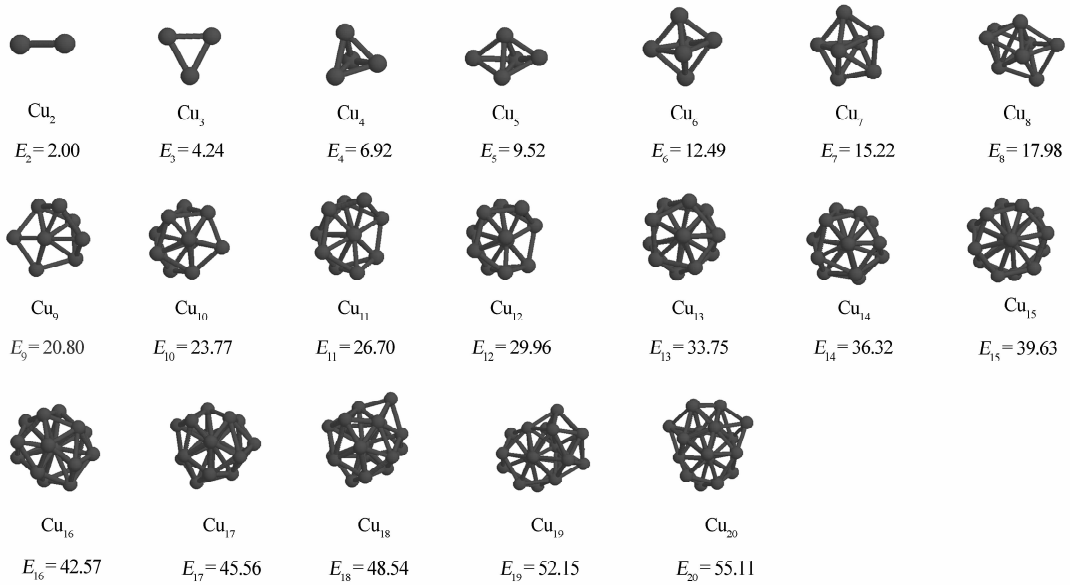


图 2 修正参数后, 原子数  $n=2-20$  的铜团簇的最小能量结构图( $E_n$  的单位为 eV)

同样利用修正后的参数, 继续模拟的  $\text{Cu}_{35}$  和  $\text{Cu}_{55}$  的结合能分别为 104.03 和 172.62 eV, 而文献 [2] 中为 100.87 和 170.03 eV, 与文献 [10] 给出的 99.34 和 163.21 eV 相比, 显然原参数更准确。这说明在  $n > 20$  时, 原参数比修正后的参数能更好地描述铜团簇, 而只有在  $n=2-20$  的情况下, 修正后的参数才能更好地描述铜团簇。

## 4 结论

利用 MC 方法和 EAM 模型, 参照了  $\text{Cu}_2$  结合能的评价值 2.00 eV, 修正了 EAM 模型中的参数  $\alpha$ ,  $\beta$  和  $\gamma$ , 并利用其重新模拟了铜原子团簇 ( $n=2-21, 35$  和  $55$ ) 的结合能, 发现在原子数目  $n=2-20$  的情况下, 修正后的参数比原参数能更好地描述铜团簇的性质。因此, 我们建议: 利用 MC 方法和 EAM 模型进行理论模拟,  $n > 20$  时, 用以前的参数较好; 而当  $n=2-20$  时, 利用本文提供的参数能更好地描述铜团簇的性质。

## 参考文献 (References):

- [1] Liu L, Yang W D, Zi J, *et al.* Chin J Chem Phys, 1993, **34**: 314 (in Chinese).  
(刘磊, 杨伟栋, 资剑等. 化学物理学报, 1993, **34**: 314.)
- [2] Zhang M L, Li G P, Guo X Y, *et al.* Journal of Atomic and Molecular Physics, 2005, **22**(3): 515 (in Chinese).  
(张梅玲, 李公平, 郭向云等. 原子与分子物理学, 2005, **22**(3): 515.)
- [3] Kleman B, Lindkvist S. Ark Fys, 1954, **8**: 333.
- [4] Drowart J, Honig R E. J Phys Chem, 1957, **61**: 980.
- [5] Schissel P. J Chem Phys, 1957, **26**: 1 276.
- [6] Ackerman M, Stafford F E, Drowart J, *et al.* J Chem Phys, 1960, **33**: 1 784.
- [7] Hilpert, Bunsenges K B. Phys Chem, 1979, **83**: 161.
- [8] Rohlfing E A, Valentini J J. J Chem Phys, 1986, **84**: 6 560.
- [9] Morse M D. Chem Rev, 1986, **86**: 1 049.
- [10] Sarah Darby, Thmas V Mortimer-Jones, Rog L Johnston, *et al.* J Chem Phys, 2002, **116**: 1 536.
- [11] Mukul Kabir, Abhijit Mookerjee. Phys Rev, 2004, **A69**: 043 203.

# Parameter Correction and Application of Embedded-atom Method Potential in Investigation of Copper Clusters<sup>\*</sup>

GAI Zhi-gang, LI Gong-ping<sup>#</sup>

(*School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

**Abstract:** The Monte Carlo (MC) and embedded-atoms method (EAM) potential were employed to simulate the structures and binding energies of copper clusters. When  $n=2$ , the simulative value did not accord with the experimental result. Therefore, we corrected the parameters of EAM potential based on the experimental value of  $\text{Cu}_2$ . Then the structures and binding energies of  $\text{Cu}_n$  ( $n=2-21, 35$  and  $55$ ) were simulated. The results show that the values simulated by corrected parameters accorded with the well-known ones for  $n<21$ ; but in contrast the uncorrected parameters could represent copper clusters better for  $n\geq 21$ . So we conclude that corrected parameters were only fit for smaller copper clusters.

**Key words:** Monte Carlo method; embedded-atom method; copper cluster; parameter correction

---

\* Received date: 7 Jul. 2006; Revised date: 11 Sep. 2006

\* Foundation item: National Natural Science Foundation of China(10375028)

# Corresponding author: Li Gong-ping, E-mail: ligp@lzu.edu.cn