

定向 Monte Carlo 格点搜索算法用于氧化铝团簇(Al_2O_3) $_n$ ($n=1\sim 50$) 的结构搜索

孙稷 易玖琦 程龙玖*

(安徽大学化学化工学院 合肥 230601)

摘要 氧化铝纳米团簇在众多技术应用中日益受到重视, 找到其最优结构对进一步的研究非常重要. 本工作提出了一种定向 Monte Carlo 格点搜索算法用于搜索不同氧化铝晶体(α , θ 和 δ) 内的不同尺寸的氧化铝纳米团簇的结构, 并对结构进行了分析比较. 通过定向移动策略, 定向 Monte Carlo 格点搜索中每一步都是“有效”移动, 极大地增加了搜索效率. 研究发现 α 氧化铝团簇形成一种多层结构, θ 和 δ 氧化铝团簇形成一种单层薄膜结构. θ 和 δ 氧化铝团簇的二阶能量差分存在奇偶震荡, 偶数尺寸的氧化铝团簇具有相对更高的稳定性. 通过相对能量比较发现相同尺寸下 θ 和 δ 氧化铝团簇薄膜结构比 α 氧化铝团簇结构更稳定, 在对这种薄膜进行第一性原理计算后进一步验证这种薄膜具有良好的稳定性和抗氧化性.

关键词 氧化铝团簇; 定向 Monte Carlo; 结构搜索; 稳定性; 单层薄膜结构

Directional Monte Carlo Lattice Search Algorithm for the Structure Search of Alumina Clusters (Al_2O_3) $_n$ ($n=1\sim 50$)

Ji Sun Jiuqi Yi Longjiu Cheng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract Alumina nanoclusters have attracted increasing attention in many technical applications due to their excellent properties in optics, electricity, thermodynamics, chemical reactions and other aspects. Therefore, it is very important to find the optimal structure for further research. In this paper, we use the directional Monte Carlo lattice search algorithm combined with Woodley's potential function to investigate the stable structures of different sizes of alumina nanoclusters in different crystal forms (α , θ and δ). In our algorithm, the lattice was chosen from supercells which the primitive lattice cell from the inorganic crystal structure database (ICSD) was duplicated to generate large supercells of α , θ and δ phases. The initial random structure generated in the lattice, then the selective probability for all chosen and empty atoms is calculated based on the Boltzmann distribution of energy. In the directional Monte Carlo exchange, at elevated temperatures, the system has enough energy to cross energy barriers and find the basins, and at low temperatures, it converges to around the global minimum. After structure searching, we analyze and compare the stable structures of different crystal forms. The results show that the α -alumina clusters consist of multiple (Al_2O_3) $_1$ and form a multilayer structure, as the size increased, hexagonal aluminum began to form inside the cluster. The θ and δ alumina clusters form a stable monolayer thin film structure, with the increase of size, the monolayer film structure can still be maintained. To further study the relative stability of the cluster structure, we introduced a second-order energy difference. The second-order energy difference of θ and δ alumina clusters has obvious odd-even oscillation, and the even size alumina clusters have relatively higher stability due to better symmetry. α -Alumina is the most stable crystalline phase in the bulk phase, so we take the α -alumina clusters as the benchmark to compare the relative energy of alumina clusters with different crystal types. Through the comparison of relative energy, we found that the thin film structure of θ and δ alumina clusters under the same size is more stable than that of the α -alumina clusters. Therefore, we further carried out first-principles calculations on this film structure, and we found that this film structure has good kinetic and thermodynamic stability and good oxidation resistance.

Keywords alumina cluster; directional Monte Carlo; structure search; stabilization; monolayer thin film structure

1 引言

作为一种块状材料, 氧化铝因其催化^[1-3]、机械^[4]和光学^[5]性能而被广泛应用于工业. 在常温条件及高温高

压下, 氧化铝通常是六方相(α - Al_2O_3), 称为刚玉. 由于铝和氧原子的填充模式的不同, 氧化铝存在其他几种不同的晶型, 如 γ , θ 和 δ 氧化铝^[6]. 氧化铝团簇在大小上介于分子和固体之间, 因为它们的尺寸较小, 所以它们在

* E-mail: clj@ustc.edu

Received May 12, 2021; published July 30, 2021.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21873001).

项目受国家自然科学基金(No. 21873001)资助.

大气化学^[7]和固体催化剂^[8]中具有重要的意义. 氧化铝团簇可能具有多种局部最优构型, 并且很难通过实验方法确定其结构. 因此通过计算方法确定这些结构对于任何进一步有意义的研究都是很重要的.

由于分子和原子团簇存在大量的局部极小结构, 通常很难找到能量最低的结构. 在过去的几十年, 已经开发了各种全局优化算法(global optimization algorithm)用于解决这一问题. 全局优化算法分为两类, 一类属于演化算法: 例如遗传算法(GA)^[9-13]、粒子群优化算法(PSO)^[14-19]、人工蜂群算法(ABC)^[20-23]等. 另一类属于单结构优化算法: 例如动态格点搜索算法(DLS)^[24-28]、模拟退火算法(SA)^[29-30]、Basin-Hopping 及其变种算法^[31-33]等. 目前大多数的全局优化算法都是在探索体系的势能面, 直到找到全局最小值的最优候选解. 然而, 由于结构预测是一个非确定性多项式(NP)问题, 在所有全局优化中, 大规模的计算是非常费时的. 目前算法的改进思路分为两类: 一类是限制探索势能面的配置空间来减少探索的次数, 另一类是想办法提高探索势能面的速度或效率.

Northby^[34]提出了一种格点搜索算法并应用于 LJ (Lennard-Jones)团簇的全局最优结构搜索, 通过构造格点的方式, 将连续空间的极值优化问题转为离散空间的组合优化问题, 减少了探索的空间, 降低了搜索的难度. 基于这种策略, Shao 和 Cheng 提出了一种高效的动态格点搜索算法(dynamic lattice searching), 随后 Wu 对算法进行了改进^[24-28], 该算法对大尺寸的团簇也能进行高效的结构优化. Rahm 等^[35]提出一种将固定格点作为原子坐标并结合 Metropolis Monte Carlo 的算法, 这样对原子数为 N_{atom} 的团簇进行结构搜索, 搜索空间由 $3 \times N_{\text{atom}}$ 个的连续坐标减少到格点中的格点数. 这种方法也可以应用于有规则的晶体, 其中网格点可以表示为晶格上已占据的点.

在本工作中我们结合经验势提出一种将晶体晶格上占据的原子坐标作为格点, 结合 Monte Carlo 方法^[36]的定向 Monte Carlo 格点搜索算法, 并将算法应用于氧化铝不同晶体中进行结构搜索. 在对不同晶型氧化铝进行结构搜索后, 我们找到氧化铝一种较为稳定的单层薄膜结构. 在对这种结构进行了第一性原理计算后发现该结构具有良好的稳定性.

2 研究方法

2.1 势能函数

在本工作中, 我们采用 Gutiérrez 和 Woodley 等^[37-38]提出的 Woodley 势(公式 1 和 2)来分析 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ 团簇中铝离子和氧离子的原子间相互作用.

Woodley 势分为四项, 第一项是库伦作用, q_i 和 q_j 分别表示离子 i 和离子 j 的电荷数, 每个铝离子带 $+3|e|$ 的点电荷, 每个氧离子带 $-2|e|$ 的点电荷. r_{ij} 为离子 i 和

离子 j 之间的笛卡尔距离. 接下来分别为 Lennard-Jones 势能项和 Buckingham 势能项. 对于同性电荷的离子 ($\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$, $\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$)参数 A 的值为 $1.0 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^{12}$, 异性电荷 ($\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$)参数 A 的值为 $10.0 \text{ eV}\cdot\text{\AA}^{12}$. 其中 Buckingham 势参数 B , C 和 ρ 的值如表 1 所示^[39-40].

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{ij}^{12}} + B \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n V(r_{ij}) \quad (2)$$

表 1 Al_2O_3 的 Buckingham 势参数

参数	$A/(\text{eV}\cdot\text{\AA}^{12})$	$\rho/\text{\AA}$	B/eV	$C/(\text{eV}\cdot\text{\AA}^6)$
$\text{Al}^{3+}-\text{Al}^{3+}$	1.0		0.0	0.00
$\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$	10.0	0.2649	2409.505	0.00
$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$	1.0	0.1490	22764.000	27.88

2.2 不同晶型的氧化铝

氧化铝具有多种晶型, 有高温型的 α 、 θ 和 δ 氧化铝和低温型的 γ 、 η 、 ρ 氧化铝. 其中低温型的 γ - Al_2O_3 属于立方晶系, 其结构中 O^{2-} 近似为立方面心紧密堆积, Al^{3+} 不规则分布在 O^{2-} 围成的八面体和四面体空隙中; η - Al_2O_3 的晶格很无序; ρ - Al_2O_3 被认为是介于无定形态与晶态之间的过渡态. 因此我们选择高温型的 α 、 θ 和 δ 氧化铝进行研究, 其结构如图 1 所示.

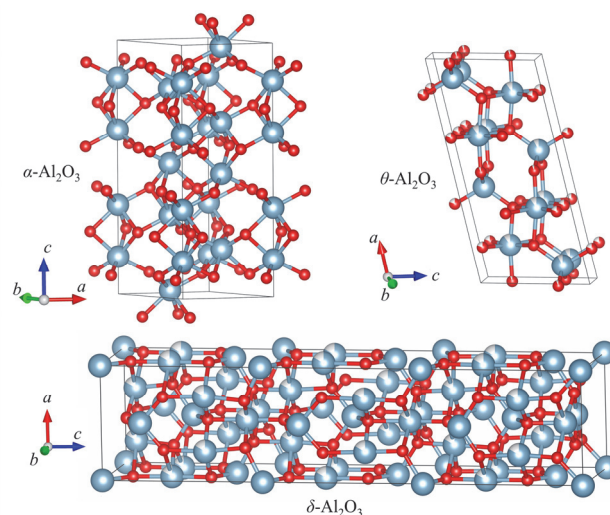


图 1 α - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 和 δ - Al_2O_3 三种晶型晶胞结构, 铝原子和氧原子分别由蓝灰色和红色表示, 本工作中所有结构都是用 VESTA (visualization for electronic and structural analysis)绘制的^[41]

Figure 1 α - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 and δ - Al_2O_3 crystal cell structure, aluminum atoms and oxygen atoms are represented by blue gray and red respectively. All structures in this work have been rendered with VESTA

对于每种 Al_2O_3 晶体结构, 我们从无机晶体结构数据库(ICSD)中得到它们的原始晶胞, 通过扩展原始晶胞得到 α 、 θ 和 δ 相的超胞. α - Al_2O_3 由六方晶系的晶体结构扩展得到, 晶胞参数 $a=b=4.76 \text{ \AA}$, $c=12.99 \text{ \AA}$, 空间群

为 $R-3c$ (52648-ICSD^[42]). θ - Al_2O_3 由单斜晶系的晶体结构扩展得到, 晶胞参数 $a=11.85 \text{ \AA}$, $b=2.9 \text{ \AA}$, $c=5.62 \text{ \AA}$, 空间群为 $A2/m$ (66560-ICSD^[43]). δ - Al_2O_3 由四方晶系的晶体结构扩展得到, 晶胞参数 $a=b=5.56 \text{ \AA}$, $c=23.66 \text{ \AA}$, 空间群为 $P-4m2$ (40200-ICSD^[44]). 我们将这些原始晶胞最终扩展到含有上万个原子的超胞, 然后可以直接从超胞中选取我们所需的原子坐标.

2.3 定向 Monte Carlo 格点搜索算法

之前的文献中提出在原子结构模拟中使用格点进行搜索, 并用于团簇形状的预测^[35,45-46]. 这些文献中提出的用于搜索的格点都是将真实空间分割成不同形状的离散格点. 我们提出在已知晶体结构扩展的超胞内选取足够多紧密相互作用的原子作为格点. 为了更加方便选取格点, 对于 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ 我们以坐标原点为中心, 选取距离坐标原点最近的 $20 \times 2 \times n$ 个 Al 和 $20 \times 3 \times n$ 个 O 作为格点, 接下来从格点中随机选中 $2 \times n$ 个 Al 和 $3 \times n$ 个 O 作为我们的初始结构并标记为已占据状态. 每个格点由一个三维笛卡尔坐标 i_x 、 i_y 、 i_z 组成, 当格点选取结束以后, 格点坐标在算法运行过程中将保持不变. 由公式(1)得知, 任意两原子之间的相互作用能量依赖于它们之间的距离 r_{ij} , 由于格点坐标不变原子间的距离也是固定不变的, 我们可以预先计算任意两两格点之间的能量, 储存在一个二维矩阵里面 ($E_{\text{Al-Al}}[n][n]$, $E_{\text{O-O}}[m][m]$, $E_{\text{Al-O}}[n][m]$, n 为 Al 格点数, m 为 O 格点数). 图 2 给出了定向 Monte Carlo 格点算法的流程图. 在生成随机初始化结构后, 计算所有格点与占据格点之间的能量和, 得到所有格点的势能并储存在一个数组中 (V_{Al} 、 V_{O} (公式 3, 4), 其中 n_{Al} 和 n_{O} 分别为 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ 中 Al 和 O 的原子数). 这样在初始化结构后, 我们通过计算所有占据格点的能量和来得到团簇的总能量 E_{tot} (公式 5). 在之后的交换已占据格点和未占据格点的过程中, 更新团簇的总能量只需要先减去移除的已占据格点的能量, 更新所有格点的能量后再加上选中的未占据格点的能量. 这样可以快速地对团簇总势能进行评估, 不需要大量重复地计算团簇总能量. 通过不断的交换已占据格点和未占据格点, 当算法达到最大迭代数后输出最优结构.

$$V_{\text{Al}}[i] = \sum_{j=1}^{n_{\text{Al}}} E_{\text{Al-Al}}[i][j] + \sum_{j=1}^{n_{\text{O}}} E_{\text{Al-O}}[i][j] \quad (3)$$

$$V_{\text{O}}[i] = \sum_{j=1}^{n_{\text{O}}} E_{\text{O-O}}[i][j] + \sum_{j=1}^{n_{\text{Al}}} E_{\text{Al-O}}[j][i] \quad (4)$$

$$E_{\text{tot}} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{\text{Al}}} V_{\text{Al}}[i] + \sum_{j=1}^{n_{\text{O}}} V_{\text{O}}[j]}{2} \quad (5)$$

$$W_i^{\text{empty}} = \exp\left[\frac{-1 \times V_i}{T}\right] \quad (6)$$

$$W_j^{\text{occupy}} = \exp\left[\frac{-1 \times V_j}{T}\right] \quad (7)$$

$$P_i^{\text{empty}} = \frac{W_i^{\text{empty}}}{\sum_j W_j^{\text{empty}}} \quad (8)$$

$$P_i^{\text{occupy}} = \frac{\frac{1}{W_i^{\text{empty}}}}{\sum_j \frac{1}{W_j^{\text{empty}}}} \quad (9)$$

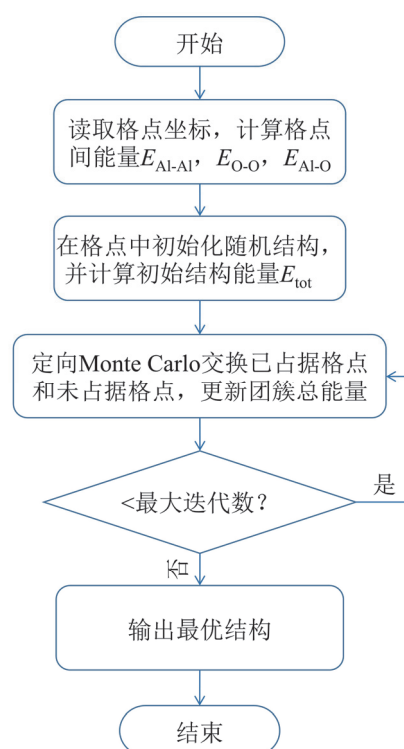


图 2 定向 Monte Carlo 格点算法流程图

Figure 2 The flow chart of the directed Monte Carlo lattice algorithm

2.4 定向 Monte Carlo 交换

在这样一个离散的空间内, 为了高效地交换已占据格点和未占据格点, 我们提出了一种定向 Monte Carlo 交换算法. 在算法的初期可以充分探索势能面, 随着不断的迭代, 算法逐渐收敛成局部搜索. 由公式(3)和公式(4), 我们可以得到所有格点的势能. 根据每个格点的势能, 赋予每个格点交换的权重 W_i^{empty} 和 W_j^{occupy} (公式 6, 7), 其中参数 T 是每次交换的实时温度. 基于每个格点的权重, 计算已占据格点和空格点被选中的概率, 根据概率我们随机地选择已占据的格点和空格点进行交换. 不同于大多数算法采用的重要性采样, 即如果能量降低接受新结构, 否则按概率来选择性接受新结构, 定向 Monte Carlo 交换不以能量是否降低作为接受新构型的

依据. 在交换格点后, 比较团簇总能量 E_{tot} 与我们记录的最优团簇能量 E_{best} , 如果 $E_{\text{tot}} < E_{\text{best}}$, 我们用当前团簇更新最优团簇.

根据公式(6)和公式(7)可以看到, 温度 T 影响交换时每个格点被选中的概率, 根据玻尔兹曼分布当温度较高时, 所有格点被选中的概率差别很小, 能量高和低的格点都有可能被选中进行交换, 系统有足够的能量跨越能垒, 找到包含能量最小值的能量谷. 通过适当缓慢的降温, 能量高的格点被选中的概率降低, 更大的可能性选择能量低的空格点进行交换, 它会收敛到极小值附近.

不同的降温速率对优化的速度和效率有很大的影响. 之前的文献中已经报道了采用直线性、指数、对数倒数或者其他形式来进行降温, 以期待找到一个最佳降温方法, 但最终的结果表明研究的体系不同所采用的最佳降温方法也不同^[29]. 因此我们采用这几种常用的降温方法(线性降温: $T = T_i - kt$; 指数降温: $T = T_i \times k^t$; 对数倒数降温: $T = T_i / (\log(1 + t))$, 其中 T_i 为初始设定温度, t 为定向 Monte Carlo 交换的运行次数)对我们的算法进行测试, 找到对我们最合适的降温方法.

2.5 第一性原理计算

本研究中的所有第一性原理计算都是通过从头算模拟程序包(VASP)^[47-48]进行的. 核离子和价电子相互作用的描述采用了平面波(PAW)方法, 广义梯度近似采用 PBE 形式^[49]来计算电子交换相关作用. 平面波的截断能设置为 450 eV. 为避免层间作用 c 方向设置大小为 16 Å. 用共轭梯度法弛豫结构, 直到总能量误差小于 10^{-5} eV, 每个原子的作用力小于 0.01 eV/Å. 我们选择 Monkhorst-Pack 方案^[50]对布里渊区积分进行采样, 原始胞为 $11 \times 9 \times 1$ 的 k 点. 声子谱使用 Phonopy^[51]软件完成. 分子动力学模拟步长为 1 fs, 模拟时间设置为 5 ps (正则系综: NVT), 加热器选择的是 Nose-Hoover. 对于体相的结构, 层间范德华相互作用已通过 Grimme 方案中的 DFT-D3 方法进行了校正^[52].

3 结果与讨论

3.1 定向 Monte Carlo 性能测试

为了评估定向 Monte Carlo 交换的性能, 我们与基于 Markov 过程的传统 Monte Carlo 交换进行了比较. 我们选择对数倒数方式降温, 初始温度 T_i 为 15, 末端温度 $T_s = 0.5$, 当温度低于末端温度后 $T = T_s$, 运行总步长为 10^4 , 分别对 $\alpha\text{-(Al}_2\text{O}_3)_n$ ($n = 10, 30, 50$) 这三种不同尺寸进行测试.

图 3 所示为定向 Monte Carlo 和传统 Monte Carlo 的性能测试. 图中黑线和红线分别表示独立进行 10 次定向和传统 Monte Carlo 运算得到的平均能量下降趋势. 从图 3(a), 3(b)和 3(c)中我们可以看到在开始的 2000 步中, 定向 Monte Carlo 能量曲线下降的更陡, 这说明定

向 Monte Carlo 能比传统 Monte Carlo 更快地找到较低能量结构. 随着交换的进行, 通过定向 Monte Carlo 交换得到的结构能量更低.

综上所述, 相比较基于 Markov 过程的传统 Monte Carlo 在运行过程中有较多的无效交换, 定向 Monte Carlo 交换的收敛性更好, 性能更优.

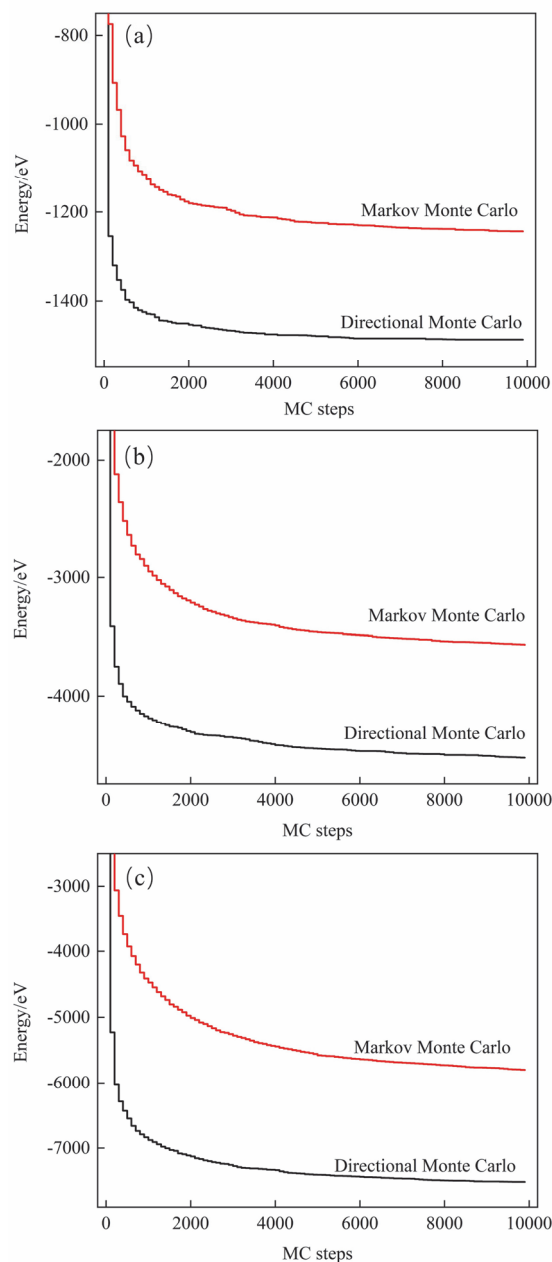


图 3 (a), (b)和(c)分别为 $\alpha\text{-(Al}_2\text{O}_3)_n$ $n = 10, 30$ 和 50 时, 定向 Monte Carlo 和传统 Monte Carlo 的性能对比. 其中黑色曲线和红色曲线分别为 10 次独立的定向 Monte Carlo 和基于 Markov 过程 Monte Carlo 的最低能量结构的平均能量下降趋势

Figure 3 (a), (b) and (c) show the performance comparison of directional Monte Carlo and traditional Monte Carlo when $\alpha\text{-(Al}_2\text{O}_3)_n$ $n = 10, 30$ and 50 , respectively. The black curve and the red curve respectively show the change of the average energy of the 10 directional Monte Carlo and the lowest energy structure based on Markov process Monte Carlo with the step size (MC steps)

3.2 不同降温策略的收敛性

在对所有不同晶型的氧化铝进行结构搜索前,我们选择 α -(Al_2O_3) $_n$ ($n=10, 30, 50$)对线性降温(linear)、指数降温(exp)、对数倒数降温(log)这三种降温方式的收敛性进行了测试. 对于这三种降温方式,我们选择初始温度 $T_i=15$,末端温度 $T_s=0.5$,当温度低于末端温度后 $T=T_s$,对于线性降温 $k_1=5\times 10^{-5}$ 、 $k_2=2\times 10^{-5}$,指数降温 $k_1=0.99995$ 、 $k_2=0.99995$,运行总步长为 1×10^6 .

图4所示为三种降温方式的收敛性测试,(a),(b)和(c)分别为对 α -(Al_2O_3) $_n$ $n=10, 30$ 和 50 的测试. 图中曲线为进行20次独立测试所得到的三种降温方式的平均

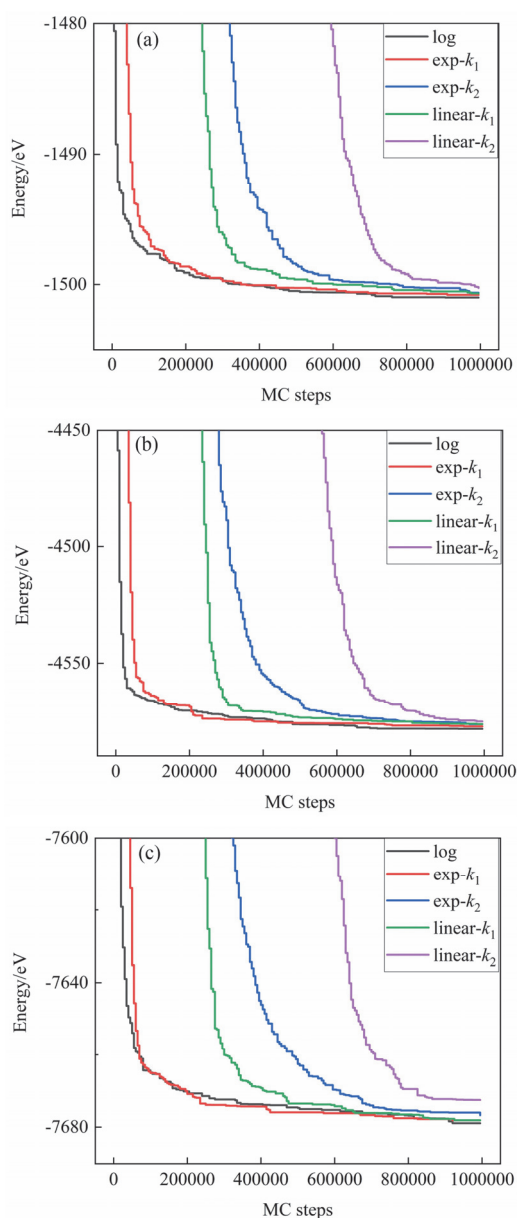


图4 对 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ 三种不同降温策略的收敛性比较,其中(a) $n=10$, (b) $n=30$, (c) $n=50$

Figure 4 Comparison of convergence of three different cooling strategies for $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$, where (a) $n=10$, (b) $n=30$, and (c) $n=50$

能量下降趋势. 蓝色和紫色曲线分别为选择参数 k_2 的指数降温 and 线性降温,降温速率较慢;红色和绿色曲线分别为选择参数 k_1 的指数降温 and 线性降温,降温速率较快;黑色曲线为对数倒数降温. 从图4(c)中可以明显看到,指数和线性降温采用参数 k_2 进行缓慢降温搜索到的最低能量结构平均能量高于采用参数 k_1 进行较快降温. 图4(a), 4(b)和4(c)显示采用对数倒数降温找到的最低能量结构的平均能量最低,因此我们选择对数倒数的降温方式进行降温.

3.3 氧化铝不同晶体稳定结构

我们通过定向 Monte Carlo 格点搜索算法对 α, θ 和 δ 三种晶型的 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ ($n=1\sim 50$)进行结构搜索. 对于 α -(Al_2O_3) $_n$,通过结构搜索我们发现在团簇结构内只有两种 Al-O 键,分别为 1.97 \AA 和 1.85 \AA . 我们发现随着尺寸的增大,团簇呈现为多个 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1$ 组合形成的多层结构,六配位的铝离子所占比例也在逐渐上升. 如图5所示为 α -(Al_2O_3) $_n$ 的团簇结构,(a),(b)和(c)分别为 $n=30, 50$ 和 1 时的结构, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1$ 中所有的 Al-O 键长均为 1.97 \AA . (d)和(e)为(a)虚线内截取的部分结构,由(e)可以看出截取出来的部分结构是由4个 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1$ 组合连接形成,任意两个相邻的 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1$ 形成的 Al-O 键长为 1.85 \AA .

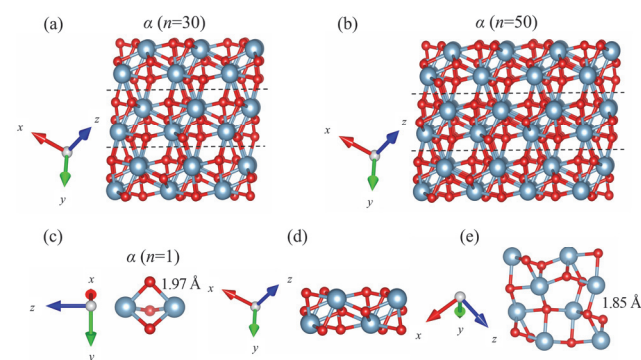


图5 α -(Al_2O_3) $_n$ 的团簇结构,(a),(b)和(c)分别为 $n=30, 50$ 和 1 时的结构.(d)和(e)为(a)虚线内截取的部分结构

Figure 5 The structure of α -(Al_2O_3) $_n$ cluster, (a), (b) and (c) are the structure when $n=30, 50$ and 1 , respectively. (d) and (e) are the partial structure intercepted from the dotted line in (a)

对于 θ -(Al_2O_3) $_n$,如图6(a)所示当 $n=8$ 时开始形成一种单层薄膜结构. 在这种结构中,除去边缘的氧离子和铝离子,铝离子有四配位和五配位两种形式存在,而所有的氧离子都是三配位成键. 每个五配位的铝离子和同一层2个五配位铝离子、4个四配位铝离子通过4个氧离子连接成键,与另一层的2个四配位铝离子通过1个氧离子成键形成这种单层薄膜结构. 随着尺寸的增加,如图6(b)和6(c)所示这种单层薄膜结构保持不变. 对于 δ -(Al_2O_3) $_n$,如图6(d)所示当 $n=8$ 时开始形成和 θ -(Al_2O_3) $_n$ 一样的单层薄膜结构,随着尺寸的增加结构也保持不变. 我们搜索到的这种单层薄膜结构和文献中提到的结构是一致的^[53].

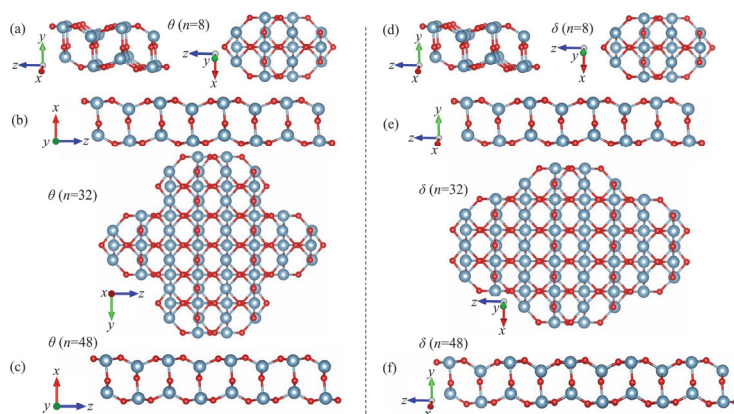


图6 (a), (b)和(c)分别为 θ - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ ($n=8, 32$ 和 48)不同晶面的结构, (d), (e)和(f)分别为 δ - Al_2O_3 ($n=8, 32$ 和 48)不同晶面的结构

Figure 6 (a), (b) and (c) are the structures of different crystal faces of θ - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ ($n=8, 32$ and 48), and (d), (e) and (f) are the structures of different crystal faces of δ - Al_2O_3 ($n=8, 32$ and 48), respectively

3.4 相对稳定性

为进一步描述氧化铝团簇在不同尺寸下($n=1\sim 50$)的相对稳定性, 我们通过公式(10)计算了二阶能量差分 Δ_2E , 其中 $E(n-1)$ 、 $E(n)$ 和 $E(n+1)$ 分别表示为 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{n-1}$ 、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ 和 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{n+1}$ 的最低能量. 利用公式(10)我们可以得到 α 、 θ 和 δ 氧化铝不同尺寸下团簇的二阶能量差分, 如图7所示. 二阶能量差分值越大, 说明此时的氧化铝结构相对于邻近团簇越稳定, 反之则越不稳定.

$$\Delta_2E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n) \quad (10)$$

如图7(a)和7(b)所示, 从 θ 和 δ 氧化铝的二阶差分图我们可以看到 Δ_2E 有明显的奇偶震荡, 当 n 为偶数时为极大值, n 为奇数时为极小值, 这意味着偶数尺寸 θ 和 δ 氧化铝团簇结构相对更加稳定. 图7(c)所示, 从 α 氧化

铝的二阶差分图可以得到 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_{30}$ 具有较高的稳定性, 说明由多个 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1$ 连接形成的多层结构的稳定性较强. θ 、 δ 和 α 部分具有较大二阶差分能的氧化铝稳定结构如图8所示.

为了研究不同晶型氧化铝的结构稳定性, 我们以 α 氧化铝的最低能量作为基准, ΔE 为 θ 和 δ 氧化铝的最低能量与 α 氧化铝的能量差, 对 α 、 θ 和 δ 氧化铝不同尺寸($n=1\sim 50$)的最低能量进行了比较. 如图7(d)所示, 随着尺寸的增大 θ 和 δ 氧化铝相比 α 氧化铝的能量更低结构更稳定. 在之前的文献中曾报道, 由于更大的比表面积, γ 氧化铝团簇相比 α 氧化铝团簇在热力学上更稳定^[54-55]. 对于 θ 和 δ 氧化铝当 n 大于8后开始形成单层薄膜, 而单层薄膜相比同尺寸下 α 氧化铝团簇的比表面积更大.

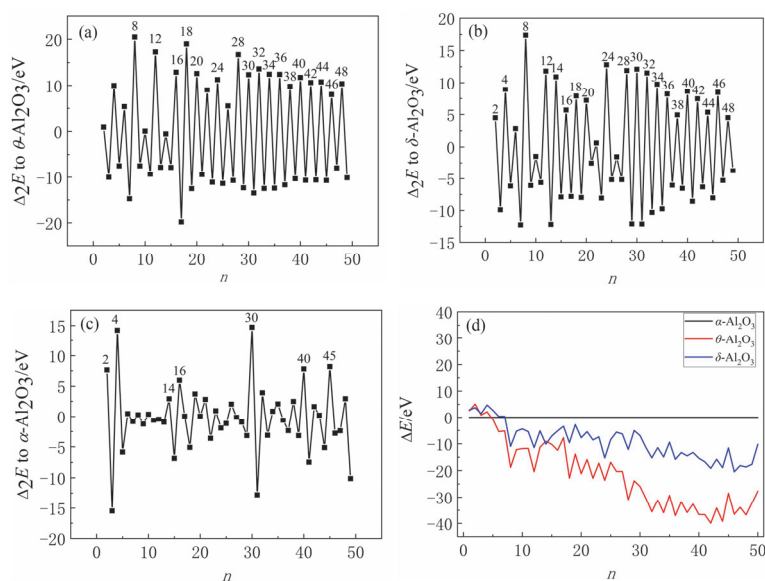


图7 (a), (b)和(c)分别为 θ - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ 、 δ - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ 和 α - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ ($n=1\sim 50$)团簇的二阶能量差分, (d)为 $n=1\sim 50$ 时 θ - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ 和 δ - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ 与 α - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ 相对能量比较

Figure 7 The second order energy difference of (a) θ - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$, (b) δ - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ and (c) α - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ ($n=1\sim 50$) clusters, respectively. Figure (d) shows the relative energy comparison of θ - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ and δ - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ with α - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ at ($n=1\sim 50$)

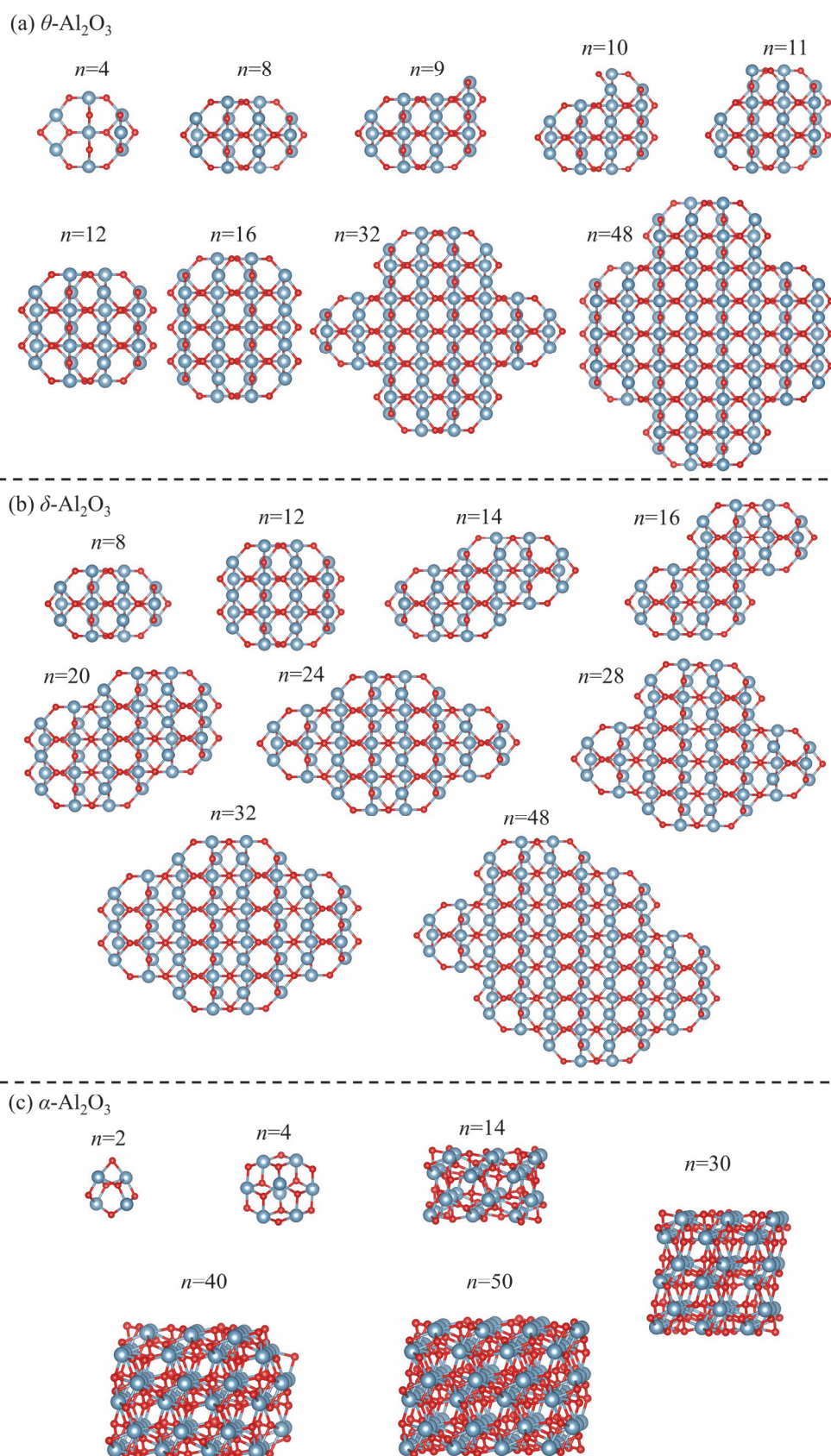


图 8 (a), (b)和(c)分别为 θ , δ 和 α 氧化铝部分具有较大二阶差分能的稳定结构

Figure 8 (a), (b) and (c) are the stable structures of θ , δ and α alumina with large second order difference energies, respectively

3.5 θ -Al₂O₃ 单层结构的理论研究

为了进一步探究 θ -Al₂O₃ 单层结构的性质, 使用第一性原理计算研究了 θ -Al₂O₃ 单层结构. 图 9 所示为 θ -Al₂O₃ 单层结构的单胞左视图(a), 主视图(b)和俯视图(c). 通过对 θ -Al₂O₃ 的原胞进行结构优化我们发现优化前后结构基本没有变化, 证明其至少是势能面上的一个局部最小值. 其结合能 $E_{\text{coh}} = (4E_{\text{Al}} + 6E_{\text{O}} - E_{\theta\text{-Al}_2\text{O}_3})/10 = 6.06$ eV, 其中 E_{Al} 表示单个 Al 原子的能量, E_{O} 表示单个 O 原子的能量, $E_{\theta\text{-Al}_2\text{O}_3}$ 表示一个单胞里面包含 4 个 Al 原子和 6 个 O 原子的能量.

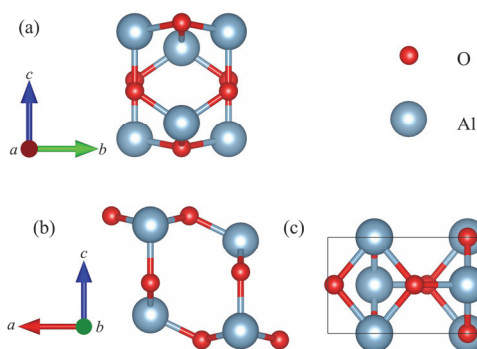


图 9 θ -Al₂O₃ 单层结构的单胞左视图(a), 主视图(b), 俯视图(c). 其中红色的表示 O, 灰绿色的表示 Al

Figure 9 Single cell left view (a), main view (b), top view (c) of θ -Al₂O₃ monolayer structure. The red is O, and the gray green is Al

接着考虑该单层结构的晶格动力学稳定性, 我们使用 PHONOPY 程序进行了声子色散模拟, 通过图 10 发现在整个第一布里渊区中声子频率都是正值(在 Γ 点处的微小虚频完全可以忽略), 这表明该结构具有良好的动力学稳定性.

为了评估 θ -Al₂O₃ 单层热稳定性, 我们使用从头算分子动力学(AIMD)对其进行模拟. 在动力学模拟中一个 $3 \times 3 \times 1$ 的超胞包含 90 个原子被考虑, 模拟是在温度为 500 K, 1000 K, 2000 K, 持续时长为 5 ps 步长为 1 fs 的条件下完成的. 能量随模拟时间关系图如图 11 所示, 模拟结果表明该二维单层的原子网络在 500 K 的温度下保持完整, θ -Al₂O₃ 具有较高的热稳定性.

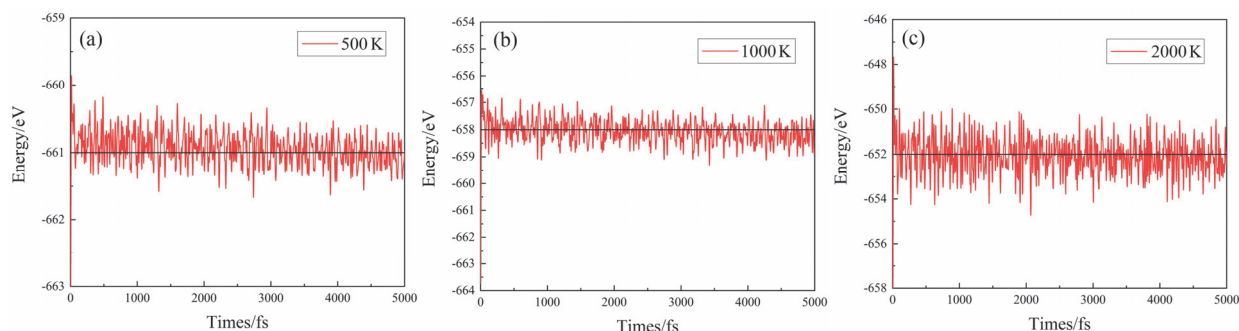


图 11 分别在(a) 500, (b) 1000 和(c) 2000 K 条件下的分子动力学模拟, 模拟时长为 5 ps

Figure 11 Molecular dynamics simulations at (a) 500, (b) 1000 and (c) 2000 K, respectively, during a timescale of 5 ps

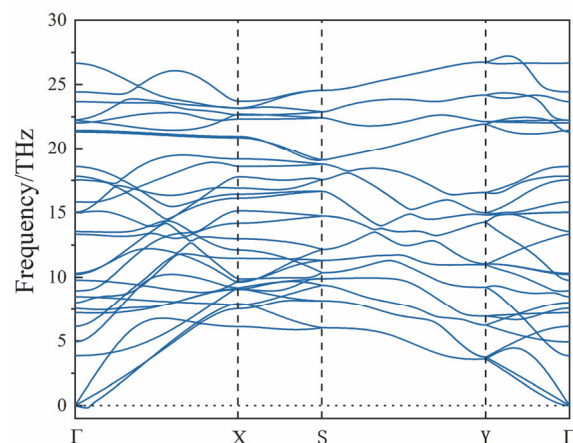


图 10 θ -Al₂O₃ 单层在第一布里渊区内的声子色散曲线

Figure 10 Phonon dispersion curve of θ -Al₂O₃ monolayer in the first Brillouin region

为了探究 θ -Al₂O₃ 单层在空气中的稳定性, 我们使用从头算分子动力学(AIMD)对其抗氧化性能进行模拟. 如图 12 所示, 在 5 ps 之后我们发现该结构得到较好的保持, 这表明该单层在空气中具有良好的稳定性.

一般来说, 机械剥离和液体剥离技术通常用于大多数二维材料的制备, 为了探究 θ -Al₂O₃ 单层是否可以从体相中剥离出来. 在这里, 我们从理论上研究机械剥脱单层 θ -Al₂O₃ 的过程, 如图 13 左所示, 体相结构选取了 θ -(Al₂O₃)_n 中的 4 个 θ -Al₂O₃ 单层. 经过充分优化之后, 每一层的厚度为 4.01 Å, 层间距离为 2.1 Å. d 是剥落的顶层与剩余的三层之间的分隔的距离, d_0 是原始的顶层与次顶层间的距离. 剥离能是通过公式(11)计算得到的:

$$E_{\text{cl}} = (E_{\text{nl}} + E_{\text{bulk-nl}}) - E_{\text{bulk}} \quad (11)$$

其中 E_{nl} , E_{bulk} 和 $E_{\text{bulk-nl}}$ 分别表示单层的总能, 块体的总能, 剥离开之后单层和剩余三层的总能. 为了模拟该过程, 以考虑不同剥离距离下剥离能的变化, 如图 13 右所示. 可以发现计算出的单分子层的剥离能在 1.68 J/m² 左右, 明显大于石墨烯的 0.30 J/m², 这表明在体相结构中 θ -Al₂O₃ 单层的层与层之间相互作用大于石墨烯.

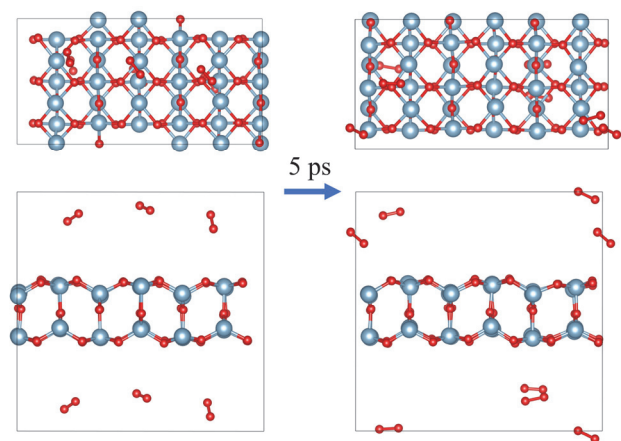


图 12 θ - Al_2O_3 单层与氧气分子进行分子动力学模拟, 模拟时长为 5 ps

Figure 12 The θ - Al_2O_3 monolayer was simulated with oxygen molecules in molecular dynamics, during a timescale of 5 ps

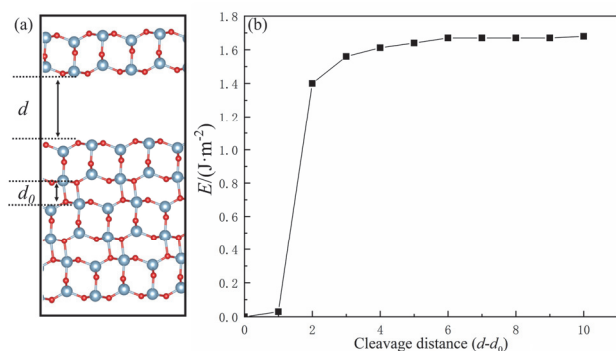


图 13 左图(a)从其体相中剥离单层的示意图, 右图(b)不同剥离距离条件下的剥离能

Figure 13 Diagram of the process of stripping a single layer from its body phase on the left (a), peel energy under different peel distances on the right (b)

4 结论

本工作提出一种将晶体晶格上占据的原子坐标作为格点, 结合 Monte Carlo 方法的定向 Monte Carlo 格点搜索算法, 并结合 Woodley 势对 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ $n=1\sim 50$ 的 α 、 θ 和 δ 三种晶型氧化铝进行了研究. 通过对三种晶型不同尺寸下的稳定结构分析, 我们发现 α 氧化铝团簇倾向于形成由多个 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_1$ 组合的多层结构, 随着尺寸的增大六配位的铝离子占比逐渐上升; 而 θ 和 δ 氧化铝团簇从 $n=8$ 开始形成一种单层薄膜结构, 随着尺寸的增大能够保持这种单层薄膜结构不变, 说明这种结构具有一定的稳定性. 通过二阶能量差分我们发现偶数尺寸的 θ 和 δ 氧化铝团簇薄膜相对更稳定, 并且通过相对能量比较可以看出相同尺寸下 θ 和 δ 氧化铝团簇薄膜结构相比 α 氧化铝团簇结构更稳定. 在对 θ - Al_2O_3 形成的二维薄膜结构进行了第一性原理计算后发现该结构具有良好的

稳定性和抗氧化性.

References

- [1] Brey, W. S.; Krieger, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3637.
- [2] Ernst, M.; Lurot, F.; Schrotter, J.-C. *Appl. Catal. B-Environ.* **2004**, *47*, 15.
- [3] Qin, Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2019**, *35*, 1305 (in Chinese). (覃勇, 物理化学学报, **2019**, *35*, 1305.)
- [4] Lukin, E. S.; Tarasova, S. V.; Korolev, A. V. *Glass Ceram.* **2001**, *58*, 105.
- [5] Schembri, V.; Heijmen, B. J. M. *Med. Phys.* **2007**, *34*, 2113.
- [6] Martínez, A.; Sansores, L. E.; Salcedo, R.; Tenorio, F. J.; Ortiz, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10630.
- [7] Turco, R. P.; Toon, O. B.; Whitten, R. C.; Cicerone, R. J. *Nature* **1982**, *298*, 830.
- [8] Magg, N.; Giorgi, J. B.; Schroeder, T.; Bäumer, M.; Freund, H.-J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8756.
- [9] Silva, F. T.; Silva, M. X.; Belchior, J. C. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 707.
- [10] Jäger, M.; Schäfer, R.; Johnston, R. L. *Nanoscale* **2019**, *11*, 9042.
- [11] Yañez, O.; Báez-Grez, R.; Inostroza, D.; Rabanal-León, W. A.; Pino-Rios, R.; Garza, J.; Tiznado, W. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1463.
- [12] Zhou, L.-Q.; Yan, Z.-H.; Yue, Z.-Y.; Liang, X.-Q.; Zhao, J.-J. *J. At. Mol. Phys.* **2017**, *34*, 441 (in Chinese). (周丽琴, 闫兆鸿, 岳子渝, 梁晓庆, 赵纪军, 原子与分子物理学报, **2017**, *34*, 441.)
- [13] Zhao, J.; Shi, R.; Sai, L.; Huang, X.; Su, Y. *Mol. Simulat.* **2016**, *42*, 809.
- [14] Zhou, Y.; Zhao, Z.; Cheng, D. *Comput. Phys. Commun.* **2020**, *247*, 106945.
- [15] Mai, G.; Hong, Y.; Fu, S.; Lin, Y.; Hao, Z.; Huang, H.; Zhu, Y. *Swarm Evol. Comput.* **2020**, *57*, 100710.
- [16] Li, M.-S.; Huang, X.-Y.; Liu, H.-S.; Liu, B.-X.; Wu, Y.; Ai, F.-R. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 1053 (in Chinese). (李孟山, 黄兴元, 柳和生, 柳炳祥, 武燕, 艾凡荣, 化学学报, **2013**, *71*, 1053.)
- [17] Liu, T.-D.; Chen, J.-R.; Hong, W.-P.; Shao, G.-F.; Wang, T. N.; Zheng, J.-W.; Wen, Y.-H. *Acta Phys. Sin.* **2013**, *62*, 192 (in Chinese). (刘瞰东, 陈俊仁, 洪武鹏, 邵桂芳, 王婷娜, 郑骥文, 王玉华, 物理学报, **2013**, *62*, 192.)
- [18] Wang, Y.-C.; Lv, J.; Ma, Y.-M. *Chin. Sci. Bull.* **2015**, *60*, 2580 (in Chinese). (王彦超, 吕健, 马琰铭, 科学通报, **2015**, *60*, 2580.)
- [19] Gao, P.-Y.; Lv, J.; Wang, Y.-C.; Ma, Y.-M. *Physics* **2017**, *46*, 582 (in Chinese). (高朋越, 吕健, 王彦超, 马琰铭, 物理, **2017**, *46*, 582.)
- [20] Zhang, J.; Dolg, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 24173.
- [21] Zhang, J.; Dolg, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 3003.
- [22] Zhang, J.; Glezakou, V.-A.; Rousseau, R.; Nguyen, M.-T. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 3947.
- [23] Wang, Q.-W.; Li, X.-Q.; Chen, H.-J.; Zhang, J.-W. **2017**, *34*, 1040 (in Chinese). (王全武, 李喜全, 陈恒杰, 张家伟, 原子与分子物理学报, **2017**, *34*, 1040.)
- [24] Shao, X.; Cheng, L.; Cai, W. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1693.
- [25] Shao, X.; Yang, X.; Cai, W. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 1772.
- [26] Wu, X.; He, C. *Chem. Phys.* **2012**, *405*, 100.
- [27] Wu, X.; Cheng, W. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 124110.
- [28] Wei, D.; Ma, W.; Wu, X.; Cheng, L. *Chem. Phys.* **2021**, *543*, 111097.
- [29] Siddique, N.; Adeli, H. *Int. J. Artif. Intell. Tools* **2016**, *25*, 1630001.
- [30] Karabin, M.; Stuart, S. J. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 114103.
- [31] Rondina, G. G.; Da Silva, J. L. F. *J. Chem. Inf. Model.* **2013**, *53*, 2282.
- [32] Huang, R.; Bi, J.-X.; Li, L.; Wen, Y.-H. *J. Chem. Inf. Model.* **2020**, *60*, 2219.
- [33] Liu, T.-D.; Li, Z.-P.; Ji, Q.-S.; Shao, G.-F.; Fan, T.-E.; Wen, Y.-H. *Acta Phys. Sin.* **2017**, *66*, 57 (in Chinese). (刘瞰东, 李泽鹏, 季清爽, 邵桂芳, 范天娥, 王玉华, 物理学报, **2017**, *66*, 57.)
- [34] Northby, J. A. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6166.
- [35] Rahm, J. M.; Erhart, P. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 5775.
- [36] He, C.-C.; Liao, J.-H.; Yang, X.-B. *Acta Phys. Sin.* **2017**, *66*, 85 (in Chinese). (何长春, 廖继海, 杨小宝, 物理学报, **2017**, *66*, 85.)
- [37] Gutiérrez, G.; Johansson, B. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 104202.
- [38] Woodley, S. M. *Proc. R. Soc. A* **2011**, *467*, 2020.
- [39] Bush, T. S.; Gale, J. D.; Catlow, C. R. A.; Battle, P. D. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 831.
- [40] Romero, D.; Barrón, C.; Gómez, S. *Comput. Phys. Commun.* **1999**, *123*, 87.

- [41] Momma, K.; Izumi, F. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272.
- [42] Lewis, J.; Schwarzenbach, D.; Flack, H. D. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1982**, *38*, 733.
- [43] Zhou, R.-S.; Snyder, R. L. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 617.
- [44] Repelin, Y.; Husson, E. *Mater. Res. Bull.* **1990**, *25*, 611.
- [45] Yu, K.; Wang, X.; Chen, L.; Wang, L. *J. Chem. Phys.* **2019**, *151*, 214105.
- [46] Paleico, M. L.; Behler, J. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 094109.
- [47] Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- [48] Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- [49] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [50] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [51] Togo, A.; Tanaka, I. *Scr. Mater.* **2015**, *108*, 1.
- [52] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [53] Laurens, G.; Amans, D.; Lam, J.; Allouche, A.-R. *Phys. Rev. B* **2020**, *101*, 045427.
- [54] Van den Bossche, M.; Noguera, C.; Goniakowski, J. *Nanoscale* **2020**, *12*, 6153.
- [55] McHale, J. M.; Auroux, A.; Perrotta, A. J.; Navrotsky, A. *Science* **1997**, *277*, 788.

(Cheng, B.)