

AgBr 团簇结构的遗传算法研究

李向富¹, 田春山^{1,2}

(1. 西北师范大学物理与电子工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 青海大学基础部, 青海 西宁 810016)

摘要:利用遗传算法, 结合经验势研究了 $(\text{AgBr})_n$ ($n=2-17$) 团簇的稳定结构。结果表明: 当 $n < 6$ 时, $(\text{AgBr})_n$ 团簇的稳定结构均为平面单环; $n \geq 6$ 时, $(\text{AgBr})_n$ 团簇的稳定结构均为密堆结构。反映出 $(\text{AgBr})_n$ 团簇成键主要以离子键为主, 并具有共价键的特点; $(\text{AgBr})_n$ ($n=6, 9, 12, 16$) 的结构较为稳定。

关键词:遗传算法; 团簇; AgBr; 结构

中图分类号: 056

AgBr 不仅是一种典型的快离子导体, 而且是摄影材料的主要成分^[1]。同碱金属卤化物相比较, AgBr 表现出许多特殊的性质。如较小的晶格常数、较大的晶格能、较大的绝缘常数、特殊的弹性常数和声子光谱、在水中特别低的溶解度、显著的 Frenkel 缺陷以及很高的银离子传导率等^[2]。AgBr 团簇结构和性质的研究对于理解块体 AgBr 的特殊性质有重要意义。但目前, AgBr 团簇的研究仅限于较小尺寸。质谱分析表明^[3,4], $(\text{AgBr})_3$ 特别稳定; Rabiloud 等^[5]用 DFT/B3LYP 方法研究了 Ag_nBr_p ($n \leq 6, p=n, n-1$) 团簇的各种异构体的相对稳定性; Zhang 等^[6]用 DFT/B3P86 方法研究了 $(\text{AgBr})_n$ ($n \leq 9$) 团簇的基态结构。本研究采用遗传算法, 结合经验势函数, 研究了 $(\text{AgBr})_n$ ($n=2-17$) 团簇的稳定结构和相对稳定性。

1 计算方法

遗传算法采用原子坐标进行编码形成团簇的“基因”, 通过杂交、变异、交换、选择等操作来优化团簇结构。杂交操作是从父代解群中随机挑选两个团簇, 在两个团簇中各取一半进行拼接得到新的子代团簇。变异操作是将团簇中部分原子的自由度进行多次随机的小步长移动实现。交换操作是以一定概率随机交换团簇中处于不等价位置的不同类型原子的位置。通过杂交、变异、交换操作得到新的子代团簇后, 用共轭梯度法对其结构进行局域优化, 然后选择算子, 依能量最低原理对子代团簇进行筛选。收敛条件是进行 5000 代循环最低能量结构不发生变化。笔者选取的经验势模型及相应的参数见文献^[7]。

2 结果与讨论

2.1 稳定结构

图 1 给出了 $(\text{AgBr})_n$ ($n=2-17$) 团簇的最稳定结构。 $n=2, 3, 4, 5$ 的最稳定结构均为平面环状结构, 它们分别具有 $D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{5h}$ 对称性; $n=6$ 是由两个六元环相对旋转构成的双层结构, 呈 D_{3d} 对称性; $n=7$ 是在 $(\text{AgBr})_6$ 结构的一侧邻接一 AgBr 单元; $n=8$ 是由四元环和六元环相接构成的笼状结构, 呈 S_4 对称性; $n=9$ 是中间层相对底层旋转并向外撑开的三层六元环结构, 具有 C_{3h} 对称性; $n=10-17$ 均由四元环和六元环或八元环构成的具有较高对称性的笼状结构, 其对称性依次为: $C_3, C_s, T_h, C_1, C_3, C_{3h}, T_d, C_s$ 。

如前所述, 当团簇尺寸较小 ($n < 6$) 时, $(\text{AgBr})_n$ 团簇的稳定结构为环状结构, 体现了 $(\text{AgBr})_n$ 团簇显著的共价性; 而对于 ($n \geq 6$) 时, $(\text{AgBr})_n$ 团簇的最低能量结构为密堆结构, 体现了 $(\text{AgBr})_n$ 团簇显著的离子性。 $(\text{AgBr})_n$ 团簇结构随尺寸的演化规律表明: 随着团簇尺寸的增大, 团簇的离子性增强, 共价性减弱。这是由于在势函数中排斥项较大, 尤其 Br-Br 离子对间的排斥力很大。排斥力趋向于将阴阳离子推开, 而库仑力趋向于将阴阳离子拉紧, 在团簇尺寸较小时, 平均键长较小, 排斥力贡献较大, 因此在结构上表现为以环状结构为主。随着团簇尺寸增大, 平均键长增大, 库仑力贡献较大, 结构变为密堆。

2.2 团簇的稳定性

对于中性 $(\text{AgBr})_n$ 团簇, 我们把平均结合能定义为单个 $(\text{AgBr})_n$ 单元的结合能:

$$E_{av} = E_n / n \tag{1}$$

图 2 给出了 $(\text{AgBr})_n$ 团簇的平均结合能随团簇尺寸的变化。可见 $(\text{AgBr})_n$ 团簇的平均结合能随团

簇尺寸单调增加,但 n 增大时趋于平缓。

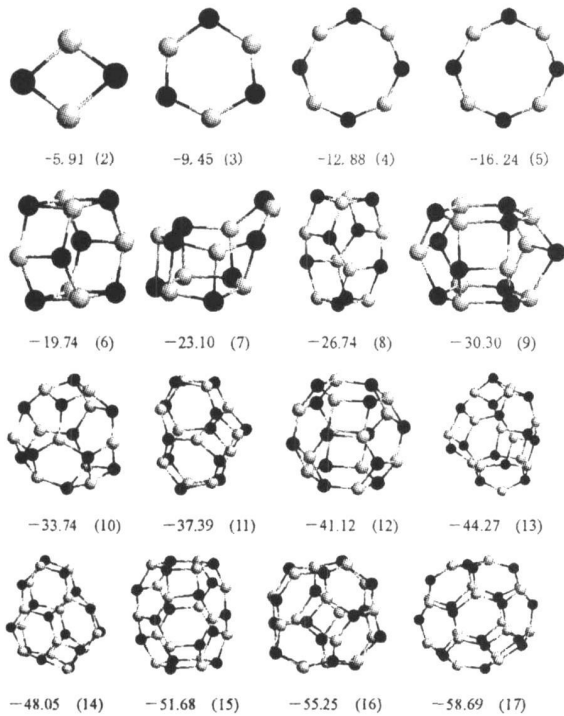


图 1 $(\text{AgBr})_n (n=2-17)$ 团簇的稳定结构
(黑色小球:溴原子;灰色小球:银原子;能量单位:eV)

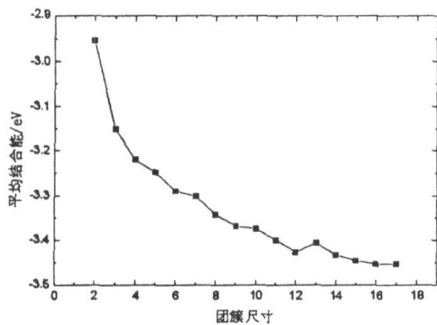


图 2 $(\text{AgBr})_n (n=2-17)$
团簇的平均结合能随团簇尺寸的变化

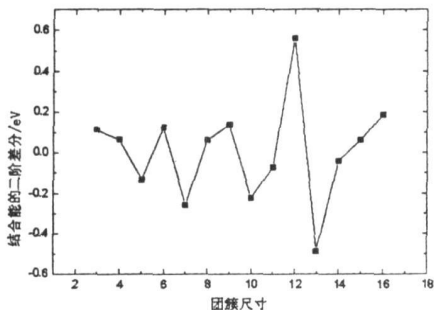


图 3 $(\text{AgBr})_n (n=2-17)$
团簇结合能的二阶差分随团簇尺寸的变化

团簇结合能的二阶差分 $\Delta^2 E$:

$$\Delta^2 E_n = E_{n+1} + E_{n-1} - 2E_n \quad (2)$$

是反映团簇相对稳定性的判据,值越大相应团簇的结构越稳定。图 3 给出了 $(\text{AgBr})_n$ 团簇结合能的二阶差分随团簇尺寸的变化。可见 $(\text{AgBr})_n$ 团簇结合能的二阶差分 $\Delta^2 E$ 在 $n=6, 9, 12, 16$ 时出现极大,说明这几个结构特别稳定。由图 1 及结构对称性分析可知, $n=6, 9, 12, 16$ 的结构均具有较高的对称性。

4 结论

利用遗传算法结合经验势研究了 $(\text{AgBr})_n (n=2-17)$ 团簇的稳定结构。结果表明,当 $n < 6$ 时, $(\text{AgBr})_n$ 团簇的稳定结构均为平面单环; $n \geq 6$ 时, $(\text{AgBr})_n$ 团簇的稳定结构均为密堆结构。反映出 $(\text{AgBr})_n$ 团簇成键主要以离子键为主,并具有共价键的特点。 $(\text{AgBr})_n (n=6, 9, 12, 16)$ 的结构较为稳定。

参考文献:

- [1] Onwuagba B. N. The electronic structure of AgF, AgCl, and AgBr [J]. Solid State Communication, 1996, 97 (4): 267-271.
- [2] Manfred Bucher. Interaction potentials for AgCl and AgBr[J]. Phys. Rev. B., 1984, 30(2): 947-956.
- [3] L.Hermite JM, Rabilloud F, Marcou L, et al. Meta-stable fragmentation of silver bromide clusters [J]. Eur. Phys J. D, 2001, 14, 323-330.
- [4] Hermite J. M, Rabilloud F, Labastie P, et al. Evidence for trimers evaporation of silver bromide clusters [J]. Eur. Phys. J. D, 2001, 16, 77-80.
- [5] Rabilloud F, Spiegelman F, L.Hermite J. M, et al. Ab initio study of silver bromide clusters ($n \leq 6, p = n - 1$) [J]. J. Chem. Phys., 2001, 11(1): 289-305.
- [6] Zhang Hongguang, Schelly Z. A, Marynick D. S. Theoretical study of the Molecular and electronic structures of neutral silver bromide [J]. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 6287-6294.
- [7] Ivanov-Schitz A. K, Mazo G. N, Povolotskaya E. S, et al. A molecular dynamics simulation of premelting effect in AgBr[J]. Solid State Ionics, 2004, 102: 655-657.