研究简报

# $Pb_n(n=2 \sim 30)$ 团簇结构及铅晶体表面过程的计算机模拟

李思殿\*.<sup>1,2</sup> 金志浩<sup>1</sup> (1西安交通大学材料工程学院,西安 710000) (2太原师范专科学校,太原 030001)

关键词: 势能函数 Pb。结构 表面模拟 分类号: 0614.43\*3

本文作者近年来采用 Murrell 等提出的有效的二体加三体展开势能函数 (effective two-plus-three-body potential energy function)研究过 Sin<sup>[1]</sup>、Gen<sup>[2]</sup>及 Xn<sup>[3]</sup>(X = Li, Na, K等)等微团 簇的结构和相对稳定性,并提出笼状锗结构预测<sup>[4]</sup>。本文试图将这一具有简单解析形式的势能 函数模型推广到 Pbn 团簇及面心立方晶体铅表面过程的计算机模拟。对 Pbn 这样的重金属团 簇,从头计算结果还仅限于 Pb<sub>2</sub>、Pb<sub>3</sub>和 Pb<sub>4</sub>,实验中观察到 Pb<sub>7</sub>结构中具有五重对称轴,Pb<sub>n</sub>( $n \leq$ 32)呈典型的金属团簇密堆积结构<sup>[5,6]</sup>。本工作通过铅晶体块体的性质优化确定势能函数,由此 优化确立的小团簇结构与文献良好吻合,并把有关 Pb<sub>n</sub> 团簇的研究扩展到 Pb<sub>30</sub> 及对铅晶体表 面过程的模拟。这些结果对了解 Pb<sub>n</sub> 微团簇的几何结构及其衍生规律,探索晶体表面能及表面 层间距的变化趋势有一定参考意义。

### 1 势能函数模型及结构模拟方法

有效的双体加三体势能函数模型具有如下形式<sup>[1]</sup>:

$$V = D\left(\sum_{i < j} V_{ij}^{2} + \sum_{i < j < k} V_{ijk}^{3}\right)$$
  

$$\ddagger \Psi : V_{ij}^{2} = -(1 - a_{2}\rho)\exp(-a_{2}\rho); \ \rho = (r_{e} - e)/r_{e}$$
  

$$V_{ijk}^{3} = P(Q_{1}, Q_{2}, Q_{3})\exp(-a_{3}Q_{1})$$

 $P(Q_1,Q_2,Q_3) = C_0 + C_1Q_1 + C_2Q_1^2 + C_3(Q_2^2 + Q_3^2) + C_4Q_1^4 + C_5Q_1(Q_2^2 + Q_3^2) + C_6(Q_3^3 - 3Q_3Q_2^2)$ 通过面心立方晶体铅的弹性常数、声子散射频率及晶格参数优化确立的参数化的立方势能函数如表 1。

利用这一势能函数,从随机构造的或人为搭建的初始结构出发,调用 NAG 程序库中的 EO4 优化程序,容易通过 Pb,体系能量的极小化优化团簇的结构,具体方案参见文献<sup>[1]</sup>。

对晶体表面行为的模拟,本文通过选取在 fcc 晶体(111),(100)及(110)三个方向的长方体基体(分别含有 616,550及 546 个原子),优化各原子层之间的距离,实现基体能量的极小

\* 通讯联系人。

收稿日期:2000-01-18。收修改稿日期:2000-06-12。

山西省自然科学基金资助项目(No. 971017)及回国人员基金资助项目。

第一作者:李思殿,男,41岁,教授;研究方向:材料化学与物理。

12 1	本文/// WACH/HHH/(0,0/立/)好能函数		
able 1	<b>Optimized</b> (8, 6) Cubic Potential for Lead		

off of	umizeu (0, 0		
a2	8.0	Cı	0. 8718
<i>a</i> 3	6.0	C <sub>2</sub>	1. 2705
D/eV	0. 5927	C3	- 3. 4415
<i>r</i> .∕Å	3. 3201	C4	- 3. 8842
Co	1.852	Cs	5. 7203
		C6	2.8560

化,在基体的构造中充分利用了晶体的周期性边界条件。表面能根据下式计算:

 $\gamma_{\text{surf}} = (E_{\text{ideal}} - E_{\text{relaxed}})_{\text{slab}} / 2A = (NE_{\text{coh}} - E_{\text{total}}) / 2A$ 

以上过程已程序化。本文自编程序为 Cluster. for 及 Surface. for,所有计算在 COMPAQ300 微机上完成。

### 2 结果与讨论

优化结果表明, Pbn 微团簇的结构衍生规律为: 依次增加一个三配位的表面原子, 分子表面被三元环所覆盖,整个分子为畸变的四面体的密堆积。图 1 是优化确定的 Pbn 部分最优能量构型,其中 Pbs 为正三角形(D3h), Pb4 为正四面体, Pbs 呈一三角双锥(D3h), Pb6 为一面戴帽的三角双锥(C2v), Pb7 是一轴向严重压缩的五角双锥(Dsh), Pb8 则是双戴帽的畸变八面体(Ca), Pb13 呈正二十面体结构, Pb19 则是两个钳套的正二十面体。这种畸变四面体的密堆积形式在空间上不能无限增长,故在一定尺寸范围必然发生结构过渡,团簇结构向体相 fcc 结构转变。



Fig. 1 Optimized geometries of  $Pb_n(n = 5, 6, 7, 8, 13 \text{ and } 19)$ 

Pb<sup>\*</sup>, 阳离子的质谱表明, n = 7, 13, 19 是Pb<sup>\*</sup>, 中特别稳定的幻数序列<sup>[5]</sup>。图 2 是本文优化确 定的 n = 2 ~ 28 范围内 Pb<sup>\*</sup>, 团簇的结合能曲线, 其中 Pb<sup>13</sup> 确为一明显的区域极大, 其余结构的 结合能则呈单调增大趋势,逐渐向晶体铅最稳定结构面心立方的结合能趋近。

图 3 显示在各晶面方向上表面层层间距的伸缩情况。晶体表面最外层向内压缩最为严重, 其中(110)面最外层压缩率达 8% 以上,而第二层与第三层的间距略有膨胀(<2%),从第三层 开始层间距的伸缩率已很小(1%)。这也表明,本文选取 10~12 个可移动表面层是可取的基体 尺寸。表 2 将本文计算的表面能与实验值和其它理论值进行比较,可见其数量级和所反映的相 对大小趋势都是正确的。

#### 表 2 本文计算的表面能与实验值和其它理论计算值的比较



Table 2Comparison of Calculated Surface Energies  $\gamma(meV \cdot A^{-2})$  with Experimental<br/>and other Theoretical Predicted Values

参考文献

- [1] Li S. D., Johnston R., Murrell J. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1992, 88(9), 1229.
- [2] Li S. D. J. Mol. Sci., 1995, 11(12), 59.
- [3] LI Si-Dian(李思殿), WANG Ji-Wu(王继武), CHENG Xiao-Yan(程晓燕) Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.), 1994, 10(3), 305.
- [4] LI Si-Dian(李思殿) Shanxi Daxue Xuebao(J. Shanxi University), 1997, 20(1), 114; 1998, 21(1), 56.
- [5] Bernstein E. R. Atomic and Molecular clusters, Vol. 68, Elsevier: Amsterdam, 1990.
- [6] Shvartsburg A. A., Jarrold M. F. Chem. Phys. Lett., 2000, 317, 615.
- [7] Mansfield M., Needs R. J. Phys. Rev., 1991, B43, 8829.
- [8] Lim H. S., Ong C. K., Ercolessi F. Surf. Sci., 1992, 269 ~ 270, 1109.

## Computer Simulation of the Geometries of $Pb_n(n = 2 \sim 30)$ Microcluster and Surface Behaviour of fcc Lead

LI Si-Dian<sup>1, 2</sup> JIN Zhi-Hao<sup>1</sup> (<sup>1</sup> Xian Jiaotong University, Xian 710000) (<sup>2</sup> Taiyuan Teachers College, Taiyuan 030001)

Structures and relative stabilities of lead clusters  $Pb_n(n = 2 \sim 30)$  have been simulated based upon a 2 + 3 body potential energy function optimized from fcc lead. Pb<sub>n</sub> follow the growth pattern of close packed distorted-tetrahedron structures, typical of metal cluster geometry sequence. The surface nergies of (111), (100) and (110) surfaces and corresponding surface contractions have also been alculated with the same potential.

Keywords: potential energy function Pb, clusters surface simulation