

## 锡原子簇的结构和相对稳定性

李思殿\*

R. 约翰斯顿

J. 莫诺

(山西运城高等专科学校, 运城 044000)

(萨赛克斯大学分子科学院, BN1 9QJ, UK)

**摘要** 基于从固体锡确立的多体展开势能函数, 采用坐标直接优化方法预测了锡原子簇分子 ( $\text{Sn}_2$ - $\text{Sn}_{10}$ ) 的结构和相对稳定性, 并用蒙特卡罗方法验证了有关小的原子簇 ( $\text{Sn}_2$ - $\text{Sn}_{10}$ ) 的所有结果。优化结果表明: (1) 小的锡原子簇分子 ( $\text{Sn}_2$ - $\text{Sn}_{10}$ ) 倾向于密堆积结构, 与锡晶体结构无关; (2) 中等大小的簇分子, 如  $\text{Sn}_{1,7}$ ,  $\text{Sn}_{7,1}$ ,  $\text{Sn}_{8,7}$  及  $\text{Sn}_{1,4,7}$  等, 则呈  $\alpha$ -Sn 晶体的畸变结构, 其外围各层原子到中心原子的距离受到压缩, 且某些层被劈裂为两层或多层; (3) 随着原子簇尺寸的进一步增大, 结构畸变逐渐减弱, 簇分子的单原子平均结合能缓慢增大, 其外推值大约在  $\text{Sn}_{7,4}$  处趋近于  $\alpha$ -Sn 的结合能。

**关键词:** 锡原子簇 结构 稳定性 势能函数

### 1 引言

对碳族元素的原子簇, 特别是硅原子簇和碳原子簇, 已有大量理论和实验研究<sup>[1-5]</sup>。有关锡原子簇的工作则相对较少。多种实验方法已检测到锡原子簇的存在<sup>[6-8]</sup>, 激光气化-惰性气体凝聚技术可以产生含高达 32 个锡原子的锡原子簇分子<sup>[9]</sup>。但是迄今为至, 对由锡这样的重元素构成的原子簇, 相对论电子结构计算还只限于双体  $\text{Sn}_2$  和三体  $\text{Sn}_3$ <sup>[10-13]</sup>。本文试图以半经验计算弥补这一理论和实验上的巨大差距。

Murrell 等<sup>[14]</sup> 1990 年提出的多体展开势能函数模型已用于计算金刚石类晶体, 如 C, Si, Ge 及  $\alpha$ -Sn 等的晶格参数、能量、声子散射频率及弹性常数, 并可以给出常见晶体结构, 如金刚石、简单立方(sc)、体心立方(bcc)、面心立方(fcc)及  $\beta$ -Sn 的相对能量<sup>[15-17]</sup>。我们进一步的目标是将已确立的势能函数用于表面、缺陷及原子簇研究。作者关于硅原子簇的工作<sup>[18]</sup> 已经取得有意义的结果, 本文继续报导有关锡原子簇的工作, 以期提供锡原子簇结构和相对稳定性的一般概况, 并为表面研究提供信息。

### 2 理论方法与结构优化程序

根据多体展开势能函数模型<sup>[14]</sup>, 原子簇  $X_n$  的总能量主要来源于二体项和三体项的贡献之和

1992-04-09 收到初稿, 1992-09-20 收到修改稿。 山西省政府资助项目

$$V(r) = \sum_i \sum_{j>i} V_{ij}^{(2)} + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} V_{ijk}^{(3)} \quad (1)$$

其中,二体项为 Redberg 函数

$$V_{ij}^{(2)} = -D_e(1 + a\rho)\exp(-a\rho) \quad (2)$$

$$\rho = \frac{r_{ij} - r_e}{r_e} \quad (3)$$

这里,  $r_e, D_e$  分别是模型的键长参数和能量参数。三体项为扩展的 Redberg 函数

$$V_{ijk}^{(3)} = D_e P(Q_1, Q_2, Q_3)\exp[-\beta Q_1] \quad (4)$$

其中,对称坐标  $[Q_1, Q_2, Q_3]$  是位移矢量  $[p_1, p_2, p_3]$  的线性变换,满足同粒子体系的置换对称性

$$\begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{bmatrix} \quad (5)$$

$P(Q_1, Q_2, Q_3)$  为对称坐标的四次多项式

$$\begin{aligned} P(Q_1, Q_2, Q_3) = & C_0 + C_1 Q_1 + C_2 Q_1^2 + C_3(Q_2^2 + Q_3^2) + C_4 Q_1^3 \\ & + C_5 Q_1(Q_2^2 + Q_3^2) + C_6(Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2) + C_7 Q_1^4 \\ & + C_8 Q_1^2(Q_2^2 + Q_3^2) + C_9(Q_2^2 + Q_3^2)^2 + C_{10} Q_1(Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2) \end{aligned} \quad (6)$$

详细推导请参见文献<sup>[14-18]</sup>。通过拟合  $\alpha$ -Sn 的弹性常数、声子散射频率及  $\beta$ -Sn 的相对能量<sup>[17]</sup>,我们确立了锡的最佳四次方多体展开势能函数。

表1 本文所用的锡的四次方势能函数

Table 1 Parameters defining the tin potential used in this study

$r_e$	2.81 Å	$C_1$	-0.872	$C_6$	-1.505
$D_e$	1.00 eV	$C_2$	-4.980	$C_7$	2.949
$a$	6.25	$C_3$	-13.145	$C_8$	-15.065
$\beta$	3.55	$C_4$	-4.781	$C_9$	10.572
$C_0$	1.579	$C_5$	35.015	$C_{10}$	12.830

对已知势能函数解析形式的原子簇  $X_n$ ,原则上可以将  $3n$  个原子坐标作为独立自由变量,通过能量极小化来优化其分子结构。但在实际处理过程中,尤其是对中等和大原子簇,由于自由变量数猛增 ( $3n$ ),优化过程极为耗费机时;加之势能面具有多重极小点,而现有优化程序只能发现局部极小点,至于具体发现那个极小则取决于初始结构的构造,因而如何提高发现最优结构的几率,寻找尽可能多的稳定异构体(局部极小),是一反复尝试和比较检验的过程。根据原子簇的大小及其特点,本文结构优化分别采取如下方案:

(a) 对小的锡原子簇 ( $n < 15$ ),施行随机化初始结构的完全优化,即以随机构造的“分子片”作为初始结构,直接对  $3n$  个原子坐标进行能量优化,具体调用  $N_{ag}$ -程序库随机数序列产生过程 E05FAF 以完全随机的方式产生  $3n$  个初始坐标,然后通过  $N_{ag}$ -程序库优化过程 E04JAF 直接优化分子的结构和能量,程序可以随意设定重复以上优化过程的次数,以保证得

到所有的, 或至少是化学上和物理上重要的极小点; 最佳分子结构对应于势能面上的能量最低点, 出现机率最大, 自然随之确定。在结构优化过程中, 我们对所有小原子簇分子均设定 100 次以上的随机优化, 并反复操作, 发现的稳定异构体虽然出现顺序有所不同, 但结构相同, 而且数目很有限。例如, 对  $\text{Sn}_{10}$  发现四种稳定异构体,  $\text{Sn}_6$  有两种稳定异构体, 其中能量最低的  $C_{2v}$ ,  $\text{Sn}_{10}$  及  $D_{3h}$ ,  $\text{Sn}_5$  出现几率最大。这里要强调指出, 虽然原子簇  $X_n$  可能的几何异构体数目很大, 但由于化学成键及能量因素, 特别是 Jahn-Teller 畸变, 大多数异构体并非势能面上的极小点, 无法稳定存在。例如, 具有  $O_h$  对称性的八面体  $\text{Si}_6, \text{Ge}_6$  及本文将要讨论的  $\text{Sn}_6$  都不是相应势能面上的极小点, 均蜕变为具有更低能量的  $C_{2v}$  结构<sup>[1,3-5]</sup>。因而, 多数原子簇的稳定异构体的数目是很有限的<sup>[1-5,16-19]</sup>。

(b) 对中等大小的原子簇 ( $n = 15 \sim 150$ ), 由于结构优化较费时, 随机构造的初始结构又极易导致解离的优化结果, 本文采取“微观晶体碎片”初始结构的完全优化和分层优化两种方案, 并对照所得结果。“微观晶体碎片”初始化方案, 是以任一原子为中心, 按照常见晶体 (本文选取金刚石 (dia), sc, bcc 及 fcc 四种) 的点阵结构形成初始原子分布, 例如,  $\text{Sn}_{27}$  的 c 类初始结构是一立方体 (见图 1), 由三个同心原子层构成, 各层所含原子数分别为 6, 12 和 8, 本文约定标识为 1:6:12:8; 而  $\text{Sn}_{27}$  的金刚石类初始结构则应标识为 1:4:12:12。分层优化不改变初始结构中各层原子的角向分布, 但允许各层的半径自由伸缩, 甚至相互交错。这一处理可以大大减少变量数, 如 sc 类  $\text{Sn}_{27}$  由完全优化的  $27 \times 3 = 81$  个自变量减少到 4 个变量。

(c) 对更大尺寸的原子簇 ( $n > 150$ ), 则只进行“微观晶体碎片”初始结构的分层优化。

(d) 对直接优化得到的原子簇的所有结果, 运用蒙特卡罗方法进一步验证, 两种方法所得结果完全吻合。蒙特卡罗方法每次以随机步长随机地移动一个原子, 如果该移动引起的体系能量变化  $\Delta V$  为负, 是一有利移动, 予以接受; 否则, 则予放弃。用这种能量降低的方法肯定得到的是一极小点, 但不一定是能量最低点。

为此, 引进温度因子  $T$ , 允许分子结构以  $\exp(-\Delta V/T)$  的几率越过能垒  $\Delta V$ , 从一个极小位置“跳跃”到另一极小点, 以发现更多的局部极小并比较得到最佳结构和能量。该方法适用于优化结果的验证, 直接用于初始结构的优化则嫌其速度慢, 且精度欠佳。

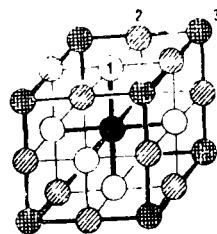


图 1 简单立方 (sc) 层状  $\text{Sn}_{27}$  初始结构  
Fig.1 The unrelaxed sc shell structure of  $\text{Sn}_{27}$

### 3 锡原子簇的结构和相对稳定性

#### 3.1 $\text{Sn}_2$ - $\text{Sn}_{16}$

本文预测的  $\text{Sn}_2$  和  $\text{Sn}_3$  的几何结构与相对论 MRSD 赝势法为  $\text{Sn}_2$ <sup>[10]</sup> ( $r = 2.82 \text{ \AA}$ ) 及全电子有效空间 MCSCF 方法为  $\text{Sn}_3$ <sup>[13]</sup> ( $r = 2.732 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 83^\circ$ ) 所建议的结构良好吻合 (参见表 2), 且理论计算键长与实验光谱测定的  $\text{Sn}_2$  键长 ( $2.746 \text{ \AA}$ ) 也很接近。  $\text{Sn}_3$  的最稳定结构是一顶角为  $87.5^\circ$  的等腰三角形, 它是  $\text{Sn}_3$  势能面上的唯一极小点。  $\text{Sn}_4$  的最稳定结构是一略为波皱的正

方形, 四个顶角均为  $89.7^\circ$ 。四角体  $\text{Sn}_4$  则蜕变为次稳定结构三角锥 ( $C_{3v}$ )。在  $\text{Sn}_4$  四元蝶形环的两个对角原子间再增加一个桥原子, 便形成三角双锥 ( $D_{3h}$ ) (图 2, III), 它是  $\text{Sn}_5$  的最稳定结构。这一结构与相对论电子结构计算预测的  $\text{Si}_5$  及  $\text{Ge}_5$  的基态构型<sup>[3]</sup> 相同。值得注意的是,  $D_{3h} \text{Sn}_5$  在三重轴上严重压缩, 以致三角锥中沿赤道方向的化学键断裂, 我们的结果与量子化学计算为  $\text{Si}_5$  所预测的情形<sup>[1]</sup> 一致。在  $\text{Sn}_5$  的三角双锥的任一棱上再增加一个桥原子, 形成双原子桥式蝶形环 (IV), 这一结构中两个桥原子与底部原子轻微成键, 是  $\text{Sn}_6$  的最稳定结构 ( $C_{2v}$ )。这一结果与  $\text{Si}_6$  的  $C_{2v}$  结构类似<sup>[1,18]</sup>。  $\text{Sn}_7$  的最稳定异构体是反三棱柱  $\text{Sn}_6$  的衍生物, 具有  $C_{3v}$  对称性 (V)。它也可以看成在椅式  $\text{Sn}_6$  的  $C_3$  轴上增加一个原子, 该原子同时与最邻近的三个原子形成新键。在  $C_{3v} \text{Sn}_7$  结构中沿三重轴方向再增加一个原子, 该原子与底部三原子形成三个新的键, 便形成  $\text{Sn}_8$  的最稳定结构——立方体 (VI)。  $\text{Sn}_9$  的最稳定结构是一边桥式立方体 (VII,  $C_{2v}$ ); 而  $\text{Sn}_{10}$  则采取双原子相邻边双桥立方体 (VIII,  $C_{2v}$ ), 它是一畸变的五棱柱。本文关于  $\text{Sn}_7$ ,  $\text{Sn}_8$  及  $\text{Sn}_9$  和  $\text{Sn}_{10}$  的结果与 Stillinger-Weber 势能函数为  $\text{Si}_7, \text{Si}_8, \text{Si}_9$  及  $\text{Si}_{10}$  所预测的结构相吻合<sup>[1]</sup>。表 2 给出部分小原子簇的结构数据, 图 2 则是本文势能函数所确定的最稳定结构及其衍生关系。

表2 小锡原子簇( $\text{Sn}_2$ - $\text{Sn}_{10}$ )的部分低能量构型及其平均单原子结合能

Table 2 Part of the low-lying structures and averaged binding energies per atom for tin clusters with 2-10 atoms

cluster	structure	symmetry	bond length/Å		binding energy/eV
$\text{Sn}_2$	dimer	$D_{\infty h}$	2.81		0.60
$\text{Sn}_3$	I	$C_{2v}(\text{g})^a$	2.84		0.67
	linear	$D_{\infty h}(\text{n})^a$	2.92		0.60
	equilateral triangle	$D_{3h}(\text{n})$	3.12		0.64
$\text{Sn}_4$	II	$S_4(\text{g})$	2.94 (1-2)	4.15 (1-3)	0.91
	tetrahedron	$T_d(\text{n})$	3.43		0.82
	triangular cone	$C_{3v}(\text{l})^a$	2.98 (1-2)	3.92 (3-4)	0.83
$\text{Sn}_5$	III	$D_{3h}(\text{g})$	3.18 (1-2)	4.11 (2-4)	1.12
			4.24 (1-5)		
$\text{Sn}_6$	pentagon	$D_{5h}(\text{n})$	2.74		1.00
	IV	$C_{2v}(\text{g})$	3.06 (1-2)	2.96 (3-6)	1.36
			2.90 (4-6)	4.17 (5-6)	
$\text{Sn}_6$	octohedron	$O_h(\text{n})$	3.60		1.26
	chair	$D_{3d}(\text{n})$	3.08 (1-2)	3.95 (2-6)	1.27
$\text{Sn}_7$	V	$C_{3v}(\text{g})$	3.06 (1-3)	3.11 (4-7)	1.55
$\text{Sn}_8$	VI	$O_h(\text{g})$	3.07		1.79
$\text{Sn}_9$	VI	$C_{2v}(\text{g})$	2.90 (3-7)	2.89 (1-3)	1.87
			2.77 (1-2)	2.95 (7-8)	
			2.74 (1-2)	2.76 (2-3)	1.97
$\text{Sn}_{10}$	VII	$C_{2v}(\text{g})$	3.02 (4-9)	2.77 (1-6)	
			3.67 (5-10)	2.82 (3-4)	

<sup>a</sup> g=global minimum, l=local minimum, n=non-minimum

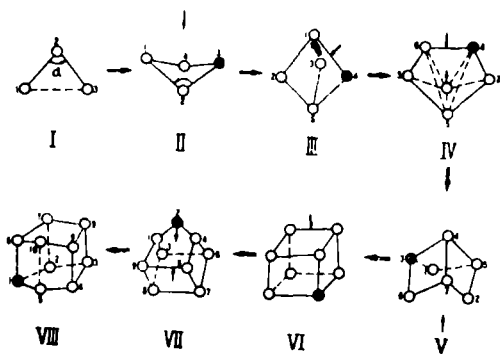


图2  $\text{Sn}_2\text{-Sn}_{10}$  的优化结构及其衍生关系  
Fig.2 The optimised structures and the growth-pattern of  $\text{Sn}_2\text{-Sn}_{10}$  clusters

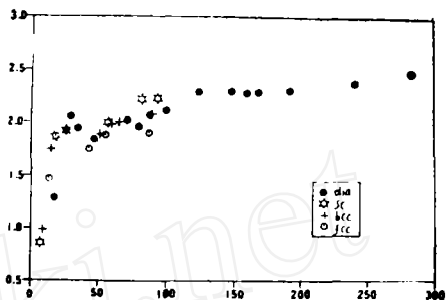


图3 按金刚石、sc、bcc及fcc分层优化结构的单原子平均结合能  
Fig.3 Binding energies of the optimised shell clusters generated from diamond, sc, bcc and fcc structures

### 3.2 $\text{Sn}_{15}\text{-Sn}_{150}$

如方案 b 所述, 本文在该范围内分别对四种常见晶体进行了分层优化和完全优化, 完全优化所得到的较稳定结构取决于原子簇所含的原子数. 表 3 是金刚石类初始结构的优化结果, 容易发现: (1) 在所有情形下, 两种方案的优化结果均比金刚石结构稳定, 且完全优化的结构比分层优化的结构更稳定; (2) 与初始金刚石结构相比, 两种方案得到的结构均受到压缩, 且随着原子数的增加, 压缩强度逐渐减弱, 这从表 3 所列的相对层半径  $a_j = R_i/R_{di}$  的变化可以明显反映出来.  $\text{Sn}_{29}$ ,  $\text{Sn}_{35}$  及  $\text{Sn}_{47}$  优化结构的最外层层半径分别压缩 9.3%, 4.7% 及 3.5%, 而  $\text{Sn}_{147}$  最外层压缩度仅 1.6%. 对其它初始结构, 情形完全类似, 例如 sc 类  $\text{Sn}_{27}$  分层优化后, 第一、二、三层的比半径分别为 1.02, 0.99 及 0.94 (参见图 1), 由于最外层压缩度最大, 使初始的立方体结构更趋近于圆球. (3) 部分原子簇的全优化结构仍然是类似于初始金刚石结构的层状分布 (如表 3 所列各例), 但多数层被压缩, 某些层劈裂为两层或多层. 如  $\text{Sn}_{71}$  由 (1:4:12:12:6:12:24) 结构, 第六层一分为二, 成为 (1:4:12:12:6:12:12:12);  $\text{Sn}_{87}$  和  $\text{Sn}_{147}$  的第六、七两层均发生劈裂. 再如  $\text{Sn}_{30}$  的金刚石类结构为 (1:4:12:12:1), 完全优化后成为六层结构 (1:4:6:6:6:1). (4) 部分锡原子簇完全优化后, 完全失去了初始结构的层状分布特征, 如  $\text{Sn}_{17}$ ,  $\text{Sn}_{99}$  等. 这种情形对 sc, bcc 及 fcc 类初始结构更为普遍. 应该注意到, 由于键的压缩及各层原子的重新分布, 原子簇分子具有比  $\alpha\text{-Sn}$  更紧密的结构, 这样有利于提高内层原子的配位饱和度, 减少表面原子的悬空键. 另外, 优化过程中还发现, 某些分子结构由一“相”经过层的交错可以变化为另一“相”. 如 fcc  $\text{Sn}_{10}$  (1:12:6) 经分层优化后, 第一层与第二层交错换位, 变为 sc  $\text{Sn}_{10}$  (1:6:12), 与从 sc  $\text{Sn}_{10}$  分层优化的结果完全相同. 类似地, bcc  $\text{Sn}_{27}$  (1:8:6:12) 分层优化转变为 sc  $\text{Sn}_{27}$  (1:6:12:8).

### 3.3 $\text{Sn}_{150}$ 以上的锡原子簇

图 3 是  $\text{Sn}_7\text{-Sn}_{300}$  范围内部分锡原子簇分层优化的单原子平均结合能随原子簇大小的变化趋势. 显然,  $\text{Sn}_{29}$ ,  $\text{Sn}_{35}$  及  $\text{Sn}_{47}$  的金刚石类分层优化结构比在同一范围的其它结构更稳定;

表 3 金刚石结构的分层优化及完全优化结果的比较 (Sn<sub>20</sub>-Sn<sub>147</sub>)

Table 3 Comparison between the structures optimised in shells and the ones optimised fully

Cluster	diamond				shell-optimisation		full optimisation			
	N <sub>S</sub>	N <sub>A</sub>	R <sub>di</sub> /Å	E <sub>A</sub> /eV	a <sub>i</sub>	E <sub>A</sub> /eV	N <sub>S</sub>	N <sub>A</sub>	a <sub>i</sub>	E <sub>A</sub> /eV
Sn <sub>20</sub>	1	4	2.81	1.999	0.972	2.055	1	4	0.973	2.057
	2	12	5.38		0.833		2	12	0.833	
	3	12	5.62		0.910		3	12	0.907	
Sn <sub>36</sub>	1	4	2.81	1.928	0.960	1.949	1	4	0.946	1.971
	2	12	5.38		0.846		2	12	0.849	
	3	12	5.62		0.936		3	12	0.938	
	4	6	6.49		0.967		4	6	0.953	
Sn <sub>47</sub>	1	4	2.81	1.814	0.983	1.840	1	4	0.950	2.021
	2	12	5.38		0.822		2	12	0.837	
	3	12	5.62		0.956		3	12	0.957	
	4	6	6.49		0.983		4	6	0.979	
	5	12	7.07		0.969		5	12	0.965	
Sn <sub>71</sub>	5	12	7.07	1.997	0.990	2.023	5	12	0.985	2.139
	6	24	7.95		0.972		6	12	0.950	
							6'	12	0.976	
Sn <sub>87</sub>	6	24	7.95	2.065	0.989	2.073	6	12	0.980	2.096
							6'	12	0.988	
	7	16	8.43		0.985		7	4	0.974	
							7'	12	0.984	
Sn <sub>147</sub>	6	24	7.95		0.993	2.301	6	12	0.979	2.394
							6'	12	1.013	
	7	16	8.43		0.983		7	4	0.977	
							7'	12	1.039	
	9	24	9.60		0.990		9	24	0.987	
						10	24	0.984		

Note, N<sub>S</sub> = the Nth shell, N<sub>A</sub> = Number of atoms, R<sub>di</sub> = radii, E<sub>A</sub> = binding energy per atom, a<sub>i</sub> = R<sub>i</sub>/R<sub>di</sub>, the relative radii of optimised structures

而在 Sn<sub>70</sub>-Sn<sub>100</sub> 区间, 简单立方的优化结构比其它结构更稳定; 对于大于 100 个原子的原子簇, 本文只得到金刚石结构的优化结果, 但图 3 反映的结合能的变化趋势是肯定的。可以看出, 这些准晶体结构的分子的结合能随所含原子数的增多而缓慢增大, Sn<sub>201</sub> 的相应值为 2.5 eV。根据这种增大的趋势线性外推, 大约在 Sn<sub>740</sub> 处单原子平均结合能趋近于 α-Sn 的结合能 3.14 eV, 它是能量曲线的上限 (β-Sn 的结合能比 α-Sn 低约 0.02 eV)。密度函数计算估计硅原子簇 Si<sub>n</sub> 的单原子结合能在 100 < n < 1000 范围内趋近于金刚石硅的结合能<sup>[20]</sup>, 与本文为锡原子簇外推的结果 Sn<sub>740</sub> 吻合。

#### 4 对锡原子簇结构和本文所用势能函数的讨论

本文结果表明, 从总的趋势来看, 小的锡原子簇类似于硅和锗原子簇, 倾向于密堆积结构; 中等和较大锡原子簇则呈比 α-Sn 结构更紧凑、能量上更有利的畸变结构。这三种原子簇的结构均与碳原子簇不同。各种实验和理论研究表明, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 呈链状或单环结构, 更大的碳原

子簇则构成空心碳球-富勒烯(fullerenes)<sup>[2,10]</sup>。碳原子簇采取开放或中空碳球结构,其表面原子的悬空键通过多重 $\pi$ 键和多重中心得到饱和;而硅、锗,尤其是锡原子簇,只能采取密堆积结构以增加单键的数目,减少表面的悬空键。多体展开势能函数的优化结果还表明,中等和大锡原子簇表面原子以形成蝶形四元环和椅式六元环为主,这一预示与中等碳原子簇也不一致。后者以相邻的五元和六元环覆盖球状分子的表面,并形成超共轭效应。

本文所用的多体展开势能函数参数化于固体,它为锡原子簇预测了合理的结构和能量。当然,作为半经验方法,该势能函数不能在精度上与从头计算相比;且该函数对小原子簇计算的结合能偏低。虽然 $D_0$ 可以通过重新标度使能量计算大为改善,但作者认为这只是个参数化问题,它丝毫不影响原子簇的结构优化过程,因而在本文计算中保留原势能函数的能量参数 $D_0$ 。而正是该势能函数简洁、连续的解析形式,使得对含数百个重金属原子的原子簇的结构优化成为可能。本工作将进一步探讨中等和大原子簇的详细结构,并将该势能函数的应用扩展到表面和缺陷研究。

#### 参 考 文 献

- 1 Bornstein E R. Atomic and Molecular Clusters, Elsevier Scientific Publishers B V, 1990. 277
- 2 Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, Huffman D R, *Nature*, 1990, 347: 354
- 3 Raghavachari K, *J. Chem. Phys.*, 1986, 84: 5672
- 4 Raghavachari K, Rohfing C M. *J. Chem. Phys.*, 1988, 89: 2219
- 5 Pacchioni G. *J. Chem. Phys.*, 1985, 83: 3520
- 6 Honig R E. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21: 573
- 7 Gingerich K A, Desideri A, Cocke D L. *J. Chem. Phys.*, 1975, 62: 731
- 8 Martin T P, Schaber H. *J. Chem. Phys.*, 1985, 83: 855
- 9 Laihing K, Wheeler R G, Wilson W L, Duncan M A. *J. Chem. Phys.*, 1987, 87: 3401
- 10 Pacchioni G. *Molec. Phys.*, 1985, 55: 211
- 11 Pitzer K S, Balasubramanian K. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86: 3068
- 12 Balasubramanian K, Pitzer K S. *J. Chem. Phys.*, 1983, 78: 321
- 13 Balasubramanian K. *J. Chem. Phys.*, 1986, 85: 3401
- 14 Murrell J N, Mottram R E. *Molec. Phys.*, 1990, 69: 571
- 15 Murrell J N, Rodriguez-Ruiz J A. *Molec. Phys.*, 1990, 71: 823
- 16 Al-derzi A R, Johnston R L, Murrell J N, Rodriguez-Ruiz J A. *Molec. Phys.*, 1991, 73: 265
- 17 Eggen B R, Johnston R L, Li Sidian, Murrell J N. *Molec. Phys.*, 1992, 76: 619
- 18 Li Sidian, Johnston R L, Murrell J N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88: 1229
- 19 William J R W, Richard J V. *Chem. Rev.*, 1989, 89: 1713
- 20 Tomanek D, Schluter M A. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, 56: 1055; *Phys. Rev. B*, 1987, 36: 1208

# STRUCTURES AND RELATIVE STABILITIES OF TIN CLUSTERS

Li Sidian<sup>a</sup> R. Johnston<sup>b</sup> J. Murrell<sup>b</sup>

(*a. Yuncheng Advanced Training College, Yuncheng 014000, Shanxi, P.R. China, b. University of Sussex, Brighton BN1 9QJ, U.K.*)

## ABSTRACT

A many-body expansion interatomic potential obtained from bulk tin was used to predict the structures and energies of small and medium size tin clusters ( $\text{Sn}_2$ - $\text{Sn}_{300}$ ). The optimized results show that small tin clusters ( $\text{Sn}_2$ - $\text{Sn}_{15}$ ) prefer to take compact structures as their most stable configuration, all unrelated with the bulk lattice; while medium tin clusters, like,  $\text{Sn}_{47}$ ,  $\text{Sn}_{71}$ ,  $\text{Sn}_{87}$ , and  $\text{Sn}_{147}$ , are still kept in shell structures which are distortions of the microcrystalline fragments of solid tin, with all the shells compressed and some shells split. The energy per-atom of these clusters increases steadily with the increasing of the cluster size, approaching the cohesive energy of  $\alpha$ -tin at about  $\text{Sn}_{740}$  (extrapolated), where the most stable structure should match the bulk lattice except for a few percents of surface atoms.

**Keywords:** Tin clusters, Structures, Stabilities, Potential energy function