

Pb_n (n = 2 ~ 30) 团簇结构及铅晶体表面过程的计算机模拟

李思殿^{*,1,2} 金志浩¹

(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_n 结构 表面模拟
分类号: O614.43+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 Si_n^[1]、Ge_n^[2] 及 X_n^[3] (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^[4]。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 Pb_n 团簇及面心立方晶体铅表面过程的计算机模拟。对 Pb_n 这样的重金属团簇, 从头计算结果还仅限于 Pb₂、Pb₃ 和 Pb₄, 实验中观察到 Pb₇ 结构中具有五重对称轴, Pb_n (n ≤ 32) 呈典型的金属团簇密堆积结构^[5,6]。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_n 团簇的研究扩展到 Pb₃₀ 及对铅晶体表面过程的模拟。这些结果对了解 Pb_n 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^[11]:

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

其中: $V_{ij}^2 = -(1 - a_2\rho) \exp(-a_2\rho)$; $\rho = (r_e - e) / r_e$

$$V_{ijk}^3 = F(Q_1, Q_2, Q_3) \exp(-a_3Q_1)$$

$$F(Q_1, Q_2, Q_3) = C_0 + C_1Q_1 + C_2Q_1^2 + C_3(Q_2^2 + Q_3^2) + C_4Q_1^4 + C_5Q_1(Q_2^2 + Q_3^2) + C_6(Q_3^3 - 3Q_3Q_2^2)$$

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_n 体系能量的极小化优化团簇的结构, 具体方案参见文献^[11]。

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

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。

* 通讯联系人

第一作者: 李思殿, 男, 41 岁, 教授, 研究方向: 材料化学与物理。

表 1 本文所确定的铅的(8,6)立方势能函数
Table 1 Optimized (8,6) Cubic Potential for Lead

a_2	8.0	C_1	0.8718
a_3	6.0	C_2	1.2705
D/eV	0.5927	C_3	-3.4415
$r_c/\text{Å}$	3.3201	C_4	-3.8842
C_0	1.852	C_5	5.7203
		C_6	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。本文自编程为 Cluster. for 及 Surface. for, 所有计算在 COM-PAQ300 微机上完成。

2 结果与讨论

优化结果表明, Pb_n 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 Pb_n 部分最优能量构型, 其中 Pb_3 为正三角形 (D_{3h}), Pb_4 为正四面体, Pb_5 呈一三角双锥 (D_{3h}), Pb_6 为一面戴帽的三角双锥 (C_{2v}), Pb_7 是一轴向严重压缩的五角双锥 (D_{5h}), Pb_8 则是双戴帽的畸变八面体 (C_s), Pb_{13} 呈正二十面体结构, Pb_{19} 则是两个钳套的正二十面体。这种畸变四面体的密堆积形

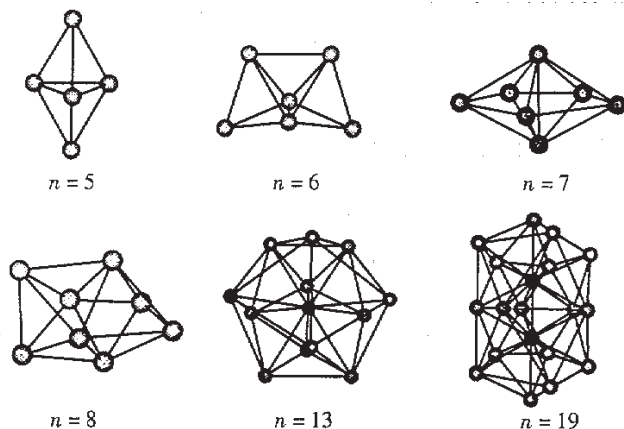


图 1 Pb_n 的优化几何构型

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

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。

Pb_n^+ 阳离子的质谱表明, $n = 7, 13, 19$ 是 Pb_n^+ 中特别稳定的幻数序列^[5]。图 2 是本文优化确定的 $n = 2 \sim 28$ 范围内 Pb_n 团簇的结合能曲线,其中 Pb_{13} 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

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 2 Comparison of Calculated Surface Energies γ ($\text{meV} \cdot \text{A}^{-2}$) with Experimental and other Theoretical Predicted Values

surface	this work	experimental	reference ^[7]	reference ^[8]
Pb(110)	37.6	37.3	35	41.8
		(0K extrapolated)		
Pb(100)	35.6			38.0
Pb(111)	32.2		31	37.5

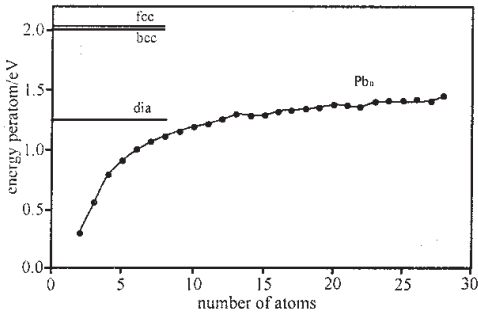


图 2 Pb_n 团簇的平均单原子结合能曲线

Fig. 2 Averaged binding energy per-atom of Pb_n ($n = 2 \sim 30$)

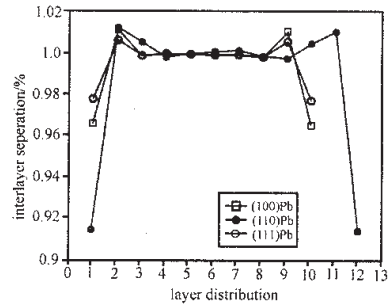


图 3 各晶面方向表面层收缩的百分率

Fig. 3 Percentages of surface layer contraction in different directions

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。

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^{1,2} JIN Zhi-Hao¹

(¹*Xian Jiaotong University, Xian 710000*)

(²*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_n follow the growth pattern of close packed distorted-tetrahedron structures, typical of metal cluster geometry sequence. The surface energies of (111), (100) and (110) surfaces and corresponding surface contractions have also been calculated with the same potential.

Keywords: potential energy function Pb_n clusters surface simulation