

Pb_n 微团簇 (n = 20 ~ 30) 及铅晶体表面过程的计算机模拟

李思殿

(山西太原师范专科学校 太原 030001)

摘要：基于 Murrell 等提出的有效正体加三体展开势能函数对铅微团簇 Pb_n (n = 2 ~ 30) 的结构及面心立方晶体铅的表面行为进行了计算机模拟。发现 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，分子表面为三元环所覆盖，整个分子为畸变的四面体的密堆积；*f* (c) 铅晶体的表面层原子间内压缩最为严重 (最大达 8%)，从第三层开始层间距的伸缩率已经很小 (< 1%)。

关键词：铅团簇，晶体表面，结构，计算机模拟

中图分类号：O 561.1

A Computer Simulation of Pb_n Microcluster Structures
and Lead Surface Behaviour

LI Si-Dian

(Taiyuan Teachers University, Taiyuan 030001)

Abstract：The stuctures of Pb_n (n = 20 ~ 30) microclusters and the surface behaviour of fcc lead have been simulated based upon an effective two-plus-three-body potential energy function proposed by Murrell etc^[1].

Key words：Lead clusters, Crystal surface, Structures, Computer simulation

近年来，本文作者曾采用 Murrell 等提出的有效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地稳定性，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双体 Pb₂ 和 Pb₃，实验中观察到 Pb₇ 结构中具有五重对称轴。本文工作与这些已知的结果良好吻合，并把有关 Pb_n 团簇的研究扩展到 Pb₃₀ 及铅晶体表面过程的模拟。

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^[1]

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

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

$$V_{ij}^3 = P (Q_1, Q_2, Q_3) \exp (- a_3 Q_1)$$

$$P (Q_1, Q_2, Q_3) = C_0 + C_1 Q_1 + C_2 Q_1^2 + C_3 (Q_2^2 + Q_3^2) + C_4 Q_1^4 + C_5 Q_1 (Q_2^2 + Q_3^2) + C_6 (Q_3^3 - 3 Q_3 Q_2^2)$$

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见表 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结构，具体方案参见文献 [1]。

对晶体表面行为的模拟，本文通过选取在 (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。

表 1 本文所确定的铅的 (8,6) 立方势能函数

Table 1 The optimized parameters for the (8,6) potential used in this work

<i>a</i> ₂	8.0	<i>C</i> ₁	0.8718
<i>a</i> ₃	6.0	<i>C</i> ₂	1.2705
<i>D</i> / <i>eV</i>	0.5927	<i>C</i> ₃	- 3.4415
<i>r_e</i> / <i>Å</i>	3.3201	<i>C</i> ₄	- 3.8842
<i>C</i> ₀	1.852	<i>C</i> ₅	5.7203
		<i>C</i> ₆	2.8560

2 结果与讨论

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。如 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 则是双戴帽的五角双锥 (C_s)， Pb_{13} 呈正十二面体结构， Pb_{19} 则是两个钳套的正十二面体。这种结构衍生模式不能无限增长，故在一定尺寸范围必然发生结构过渡，团簇结构向体相转变。

图 1 是 $n = 2 \sim 28$ 范围内 Pb_n 团簇的结合能曲线，除 Pb_{13} 为一明显的区域极大外，其余结构呈单调增大趋势，逐渐向晶体铅最稳定结构面心立方的结合能趋近。

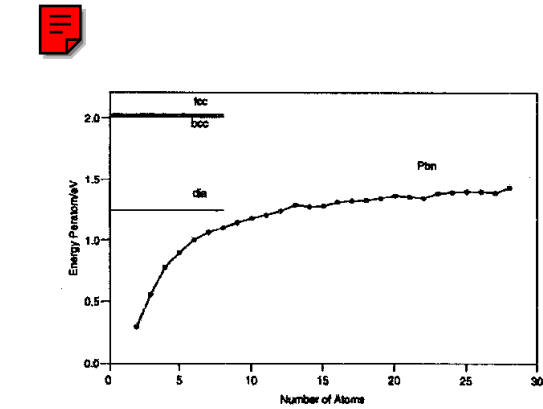


图 1 Pb_n ($n = 2 \sim 30$) 团簇的平均单原子结合能曲线
Fig. 1 The cohesive energy peratom for Pb_n

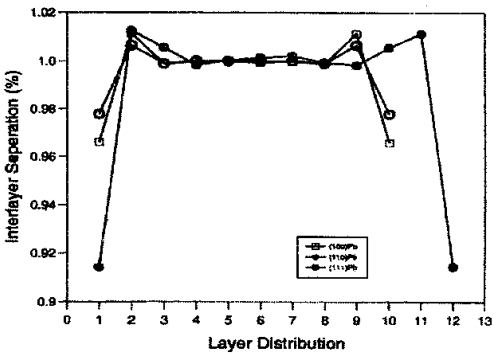


图 2 各晶面方向表面层收缩的百分率
Fig.2 The surface contraction(percent)
for (111),(100) and (110) surfaces

图 2 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 γ (meV/A²) 与实验值和其它理论计算值的比较

Table 2 A comparison of surface energies from different sources

表面	本文	实测值	文献 [6]	文献 [7]
Pb (110)	37.6	37.3 (0K 外推值)	35	41.8
Pb (100)	35.6			38.0
Pb (111)	32.2		31	37.5

参 考 文 献

1 Li Sidian, Roy Johnston, John Murrell. J Chem Soc Faraday Trans, 1992, 88(9) :1229
2 Li Sidian. J Mol Sci 1995, 11(12) 59
3 李思殿, 王继武, 程晓燕. 无机化学学报, 1994, 10(3) 305
4 李思殿. 山西大学学报, 1997,20(1) :114 ;1998,21(1) 56
5 Bernstein E R. Atomic and Molecular clusters, Elsevier, Amsterdam, 1990, 68
6 Mansfield M, Needs R J. Phys. 1991,B43 8829
7 Lim H S, Ong C K, Ercolessi F. Surf Sci. 1992, 269/270 :109