

GeC_n[±]和Ge₂C_n[±]锗碳二元团簇的产生、结构及性质

曹亚丽 李国良 唐紫超*

(中国科学院化学研究所分子科学中心, 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080. *联系人, E-mail: zctang@iccas.ac.cn)

摘要 激光直接溅射样品产生了系列Ge₂C_n[±]和个别GeC_n[±]锗/碳二元团簇离子, Ge₂C_n[±]系列质谱峰的相对强度没有明显的强弱变化规律, 而Ge₂C_n⁻系列具有一定的奇偶性. 采用B3LYP方法对GeC_n, GeC_n[±], Ge₂C_n和Ge₂C_n[±]进行构型优化, 发现锗原子位于碳链一端和两端的直线构型最稳定. 电子态、绝热电离势、电子亲合势和键能变化值表明, GeC_n中性分子在稳定性上存在奇弱偶强的变化规律, 而Ge₂C_n存在奇强偶弱的变化规律, 两系列正负离子的奇偶性则不明显, 产生奇偶性的根本原因是价层π电子数. 理论计算与实验现象比较说明, 在Ge₂C_n[±]的实际形成过程中动力学因素起了一定作用.

关键词 锗碳二元团簇 密度泛函 解离通道 奇偶性

含杂原子碳团簇的研究有助于从整体上揭示团簇的形成规律, 指导团簇的合成及应用^[1-5]. 有关C_nP⁻^[3,4], C_nN⁻^[6]和C_nB⁻^[7,8]的文献报道指出, C_nX⁻是杂原子X分布在碳链一端的线型结构. 此外, 中性和带正电荷的含杂原子碳团簇也一直是该领域的研究热点, NaC₃^[9], MgC_n^[10], AlC_n^[11], AlC_n/AlC_n⁺/AlC_n⁻^[12], C_nSi⁺^[13,14], C_nP⁺^[15,16], C_nS^[17], C_nS⁺^[18], C_nX/C_nX⁺/C_nX⁻ (n = 1~10; X = Na, Mg, Al, Si, P, S, 或Cl)^[19], C_nCl/C_nCl⁺/C_nCl⁻^[20]和C₃Cl^[21]等中等尺寸团簇在稳定性上都有奇偶性的规律存在, 最稳定构型是直线或准直线.

锗元素能与许多金属或非金属单质形成合金^[22], 它与过渡金属形成的合金已经被广泛应用于半导体器件上^[23,24]. 自组织生长的锗量子点的光致发光特性使其成为半导体材料中的“明星”^[25]. 近来, 在锗与锡、铅及过渡金属元素形成的二元团簇的质谱研究中发现MGe₁₀⁻幻数离子峰^[26-28], 并对其可能的内包覆结构进行了讨论^[29].

本文通过激光直接溅射锗碳混合样品, 产生了系列锗碳二元团簇离子, 并对主要的锗碳二元团簇GeC_n (n = 1~10)和Ge₂C_n (n = 1~9)及其正负离子的结构和性质进行理论分析和预测, 结合结构参数、解离能、电子态分布、绝热电离势IP_{ad}, 电子亲合势EA和键能变化值, 讨论了GeC_n和Ge₂C_n两体系中中性分子及其正负离子的奇偶变化规律, 并揭示了奇偶性产生的根本原因.

1 实验

实验仪器为本室自行研制的串级飞行时间质谱仪, 有关仪器装置及原理详见文献[30]. 溅射激光为

Nd: YAG激光的二倍频输出(532 nm, ~10 mJ/pulse, ~10 ns/pulse, 重复频率为10 Hz). 激光束经焦距为50 cm的透镜聚焦后垂直入射到样品靶上(能量密度为1×10⁷~1×10⁸ W/cm). 实验样品为高纯的碳粉与锗粉(纯度大于99%), 二者按不同摩尔比例混合均匀, 在十几个兆帕的压力下压制成直径为0.5 mm的呈圆柱状样品片. 样品被激光照射后, 喷射出的团簇离子被引出、加速, 然后在无场飞行筒中自由飞行, 利用双层微通道板检测飞行时间质谱信号. 系统检测的离子信号都要先经过前置放大器放大, 再经瞬态记录仪(10 MHz)转换至IBM-PC计算机处理和储存. 仪器的质量分辨约为300.

2 实验结果

激光直接溅射不同摩尔比例的锗碳样品, 得到的质谱图在二元团簇离子部分有很大区别. 实验中选用了摩尔比例为Ge/C=1:10, 1:6, 1:2, 3:2和6:1的样品, 发现二元团簇离子的谱峰强度随样品中锗含量的增加而明显增强. 根据锗的同位素分布可准确指认Ge/C二元团簇离子峰, 目前实验中只观察到个别含有一个锗原子的质谱峰; 含有两个锗原子的Ge₂C_n[±]系列离子质谱峰较丰富, 其谱峰分布与Ge₂团簇基本一致, 但里面混有碳团簇和GeC_n[±]谱峰. 为获得纯Ge₂C_n[±]系列离子的信息, 我们对其质谱图进行了数学处理, 以图1所示的Ge₂C₂⁻为例, 图中显示了实验得到的6个同位素分布峰(实线部分), 质量数为166, 168和170的谱峰中混有GeC₈⁻的谱峰, 另外质量数为168的谱峰中还混有C₁₄⁻的谱峰. 根据Ge₂的各同位素分布比例关系和质量数为172谱峰的分布, 可以模拟得到Ge₂C₂⁻的实际谱峰分布(图中用虚

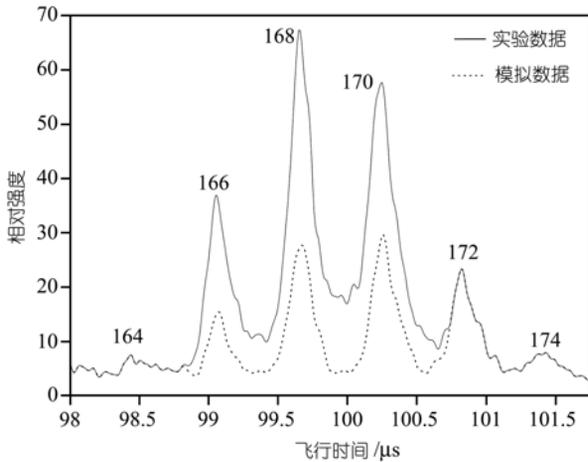


图 1 Ge_2C_2^- 团簇离子飞行时间质谱图和模拟各成分的示意图

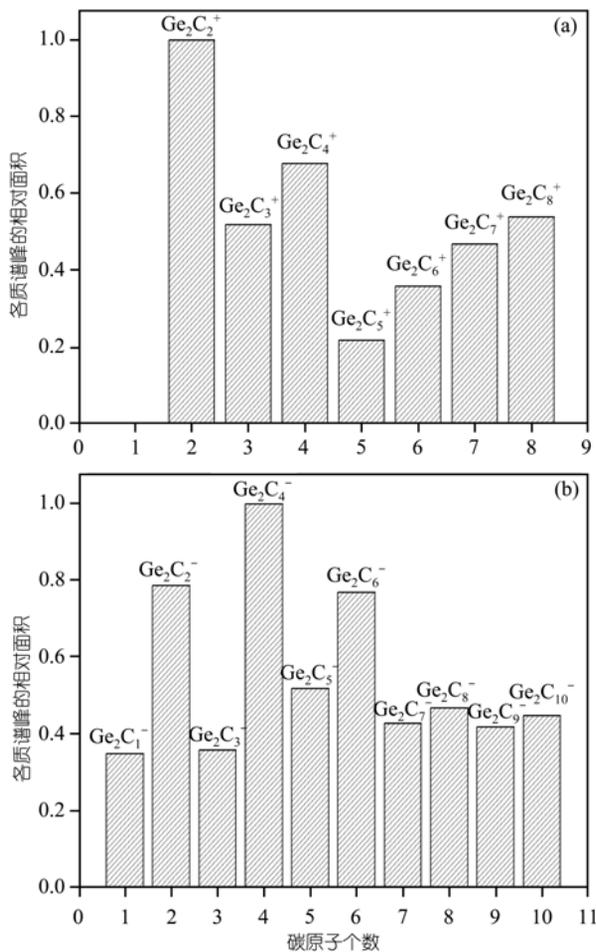


图 2 离子飞行时间质谱图中各质谱峰的相对面积比 (a) Ge_2C_n^+ 团簇; (b) Ge_2C_n^- 团簇. 样品的摩尔比例 $\text{Ge}/\text{C}=6:1$

线表示). 图 2(a)和 2(b)分别显示了此方法处理得到的 $\text{Ge}/\text{C}=6:1$ 样品飞行时间质谱图中系列 Ge_2C_n^+ 和

Ge_2C_n^- 质谱峰面积的相对强度(不包括其中混合的纯碳团簇质谱峰面积). 从图中可以发现: Ge_2C_n^+ 系列质谱峰的相对强度没有明显的强弱变化规律, 其中 Ge_2C_2^+ 和 Ge_2C_4^+ 的谱峰强度较大; Ge_2C_n^- 系列具有一定的奇偶性, 碳原子个数为偶数的质谱峰强度比碳原子个数为奇数的大. 前人的工作已经证实碳原子个数小于 10 的纯碳原子簇为链状结构^[31]. 由于碳原子间的成簇能力较锗-碳间的成簇能力强, 结合质谱图中各系列峰的分布特点, 初步断定 GeC_n^+ 和 Ge_2C_n^+ 为链状结构, 且锗原子分别位于碳链的一端和两端.

3 理论与计算方法

理论计算采用 Gauss98 程序包中的密度泛函 (DFT) B3LYP 方法, 它是 Becke 函数和 Lee-Yang-Parr 电子相关校正函数的组合^[32]. 采用该方法计算的中等尺寸纯碳原子簇和含有杂原子的碳原子簇的结果与实验值十分吻合^[33]. 计算采用了包含极化函数和弥散函数的 6-311+G* 计算, Largo 等人^[20]指出弥散函数在优化负离子构型和计算相对能量时具有重要的作用.

4 结果与讨论

4.1 锗碳二元团簇的结构

采用 B3LYP/6-311+G* 对系列 GeC_n , GeC_n^\pm , Ge_2C_n 和 $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 二元团簇进行构型优化, 并对各稳定构型进行振动频率分析, 以确定其为最稳定构型. 从相对能量和频率分析中可知: GeC_n 和 GeC_n^\pm 最稳定的是 Ge 原子位于碳链一端的直线构型, 具有 $C_{\infty v}$ 对称性; Ge_2C_n 和 $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 最稳定的是两个锗原子分别位于两端的直线结构 (GeC_nGe), 具有 $D_{\infty h}$ 对称性.

表 1 和表 2 中列出了 GeC_n 和 Ge_2C_n ($n=4\sim 7$) 及其正负离子的结构参数. 从表中可以发现 GeC_n 中 Ge-C 键的键长随碳原子个数 n 的奇偶变化而变化, n 为奇数的 Ge-C 键的键长比 n 为偶数的长; GeC_n^+ 和 Ge_2C_n^+ 构型中的 Ge-C 键的键长均比相应中性分子的有所增加; n 为奇数的 GeC_n^- 和 Ge_2C_n^- 负离子构型 Ge-C 键的键长比中性分子的短, n 为偶数时 (除 Ge_2C_5^-) 则比中性分子的长. 各构型中 C-C 键长的变化较复杂: 中性分子和正离子都存在 $C_{\text{奇数}}-C_{\text{偶数}}$ 比 $C_{\text{偶数}}-C_{\text{奇数}}$ 的键长短的规律; GeC_n^- 系列当 n 为奇数时 $C_{\text{奇数}}-C_{\text{偶数}}$ 的键长比 $C_{\text{偶数}}-C_{\text{奇数}}$ 的略长, n 为偶数时前者比后者短; Ge_2C_n^- 中各 C-C 键长的变化无明显的规律性. 各分子或离子中碳-碳间距均处在 $1.233\sim 1.3323\text{\AA}$ 之

表1 线形GeC_n(n = 4~7)中性、正、负离子团簇的稳定构型参数(单位: Å)^{a)}

团簇名称	对称性	坐标	中性				正离子		负离子	
			电子态	键长	电子态	键长	电子态	键长	电子态	键长
GeC ₄ ^(±)	C _{∞v}	R _{Ge-1}	¹ Σ	1.7876	³ Σ	1.9082	² Π	1.8745	² Π	1.840
		R ₁₂		1.2688		1.2605		1.263		1.2591
		R ₂₃		1.3014		1.3125		1.3018		1.3320
		R ₃₄		1.2758		1.2949		1.3109		1.2634
GeC ₅ ^(±)	C _{∞v}	R _{Ge-1}	¹ Δ	1.8237	³ Σ	1.8215	² Π	1.8881	² Π	1.7840
		R ₁₂		1.2775		1.2760		1.2507		1.3079
		R ₂₃		1.2833		1.2836		1.3099		1.2636
		R ₃₄		1.2892		1.2872		1.2609		1.3207
		R ₄₅		1.2911		1.2930		1.3209		1.2713
GeC ₆ ^(±)	C _{∞v}	R _{Ge-1}	¹ Σ	1.7943	³ Σ	1.8840	² Π	1.8594	² Π	1.8366
		R ₁₂		1.2707		1.2566		1.2572		1.2623
		R ₂₃		1.2925		1.3102		1.3035		1.3174
		R ₃₄		1.2596		1.2578		1.2620		1.2493
		R ₄₅		1.2991		1.3037		1.2904		1.3270
		R ₅₆		1.2774		1.2911		1.3064		1.2641
GeC ₇ ^(±)	C _{∞v}	R _{Ge-1}	¹ Δ	1.8173	³ Σ	1.8175	² Π	1.8692	² Π	1.7829
		R ₁₂		1.2751		1.2737		1.2506		1.3028
		R ₂₃		1.2871		1.2873		1.3124		1.2670
		R ₃₄		1.2762		1.2744		1.2497		1.3057
		R ₄₅		1.2733		1.2745		1.2974		1.2552
		R ₅₆		1.2933		1.2909		1.2670		1.3219
		R ₆₇		1.2869		1.2905		1.3124		1.2691

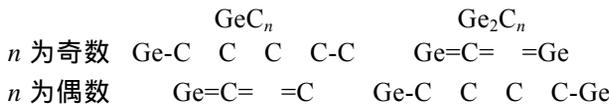
a) 构型中的原子顺序为: Ge-C₁-C₂-C₃-C₄-C₅-C₆-C₇, 优化方法和基组分别是B3LYP和 6-311+G*

表2 线形Ge₂C_n(n = 3~6)中性、正、负离子团簇的稳定构型参数(单位: Å)^{a)}

团簇名称	对称性	坐标	中性				正离子		负离子	
			电子态	键长	电子态	键长	电子态	键长	电子态	键长
Ge ₂ C ₃ ^(±)	D _{∞h}	R _{Ge-1}	¹ Σ _g	1.7773	³ Σ	1.8425	² Π	1.8395	² Π	1.7952
		R ₁₂		1.2880		1.2864		1.2843		1.2938
		R ₂₃		1.2880		1.2864		1.2843		1.2938
		R _{3-Ge2}		1.7773		1.8425		1.8395		1.7952
Ge ₂ C ₄ ^(±)	D _{∞h}	R _{Ge-1}	¹ Δ	1.8219	³ Σ	1.8250	² Π	1.8682	² Π	1.7962
		R ₁₂		1.2698		1.2676		1.2473		1.2927
		R ₂₃		1.3012		1.3019		1.3237		1.2847
		R ₃₄		1.2698		1.2676		1.2473		1.2927
		R _{4-Ge2}		1.8219		1.8250		1.8682		1.7962
Ge ₂ C ₅ ^(±)	D _{∞h}	R _{Ge-1}	¹ Σ _g	1.7840	³ Σ	1.8840	² Π	1.8349	² Π	1.7971
		R ₁₂		1.2824		1.2566		1.2715		1.2886
		R ₂₃		1.2803		1.3102		1.2857		1.2853
		R ₃₄		1.2803		1.2578		1.2857		1.2853
		R ₄₅		1.2824		1.3037		1.2715		1.2886
		R _{5-Ge2}		1.7840		1.2911		1.8349		1.7971
Ge ₂ C ₆ ^(±)	D _{∞h}	R _{Ge-1}	¹ Δ	1.8136	³ Σ	1.8180	² Π	1.8554	² Π	1.7880
		R ₁₂		1.2727		1.2706		1.2507		1.2960
		R ₂₃		1.2943		1.2953		1.3163		1.2770
		R ₃₄		1.2654		1.2635		1.2420		1.2900
		R ₄₅		1.2943		1.2953		1.3163		1.2770
		R ₅₆		1.2654		1.2706		1.2420		1.2960
		R _{6-Ge2}		1.8136		1.8180		1.8554		1.7880

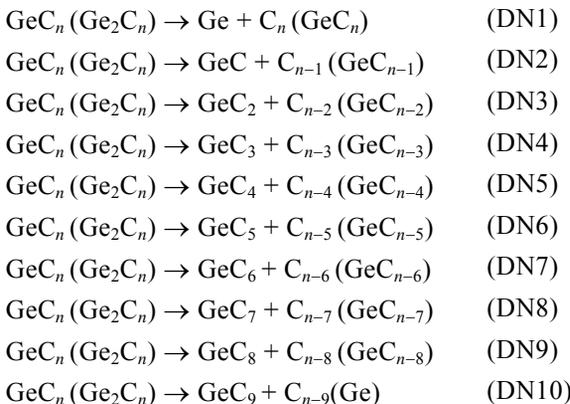
a) 构型中的原子顺序为: Ge-C₁-C₂-C₃-C₄-C₅-C₆-Ge₂, 优化方法和基组分别是B3LYP和 6-311+G*

间. 文献曾报道: 电子自旋共振实验结果表明具有偶数个碳原子的碳链为累积多烯结构^[34]; C_nSi^+ 的计算结果证实偶数个碳原子的 C_nSi^+ 是典型的累积多烯结构, 奇数个碳原子的 C_nSi^+ 为典型的多炔结构^[35]; Smalley 等人指出含有奇数和偶数碳原子的纯碳团簇光电子能谱有很大区别, 但他们都是线型结构, 并同时指出 n 为奇数的 C_n 是闭壳层结构, 具有很低的 EA 值, 而 n 为偶数时是开壳层结构, EA 值很高^{[36,37]1)}. 根据各键长的变化规律, 应用价键理论分析可得: GeC_n 当 n 为奇数时的价键结构为聚乙炔结构, 中性分子和正离子都存在 $C_{奇数}-C_{偶数}$ 比 $C_{偶数}-C_{奇数}$ 的键长短的规律, 表明聚乙炔结构是从碳原子开始的; n 为偶数的 GeC_n 为累积多烯结构; Ge_2C_n 系列的价键结构分别为累积多烯 (n 为奇数) 和聚乙炔 (n 为偶数), 可分别表达为



4.2 不同解离通道的比较

锗碳二元团簇中各化学键的键能分别为: C-C (6.22 eV), Ge-C (3.83 eV), Ge-Ge (2.74 eV)^[38]. 根据价键结构可以预测 GeC_n 和 Ge_2C_n 中 Ge-C 键最弱, 也最易解离. 不同解离通道解离能的比较可以清楚说明 $GeC_n/GeC_n^+/GeC_n^-$ 和 $Ge_2C_n/Ge_2C_n^+/Ge_2C_n^-$ 中各化学键的强弱. 对于 GeC_n 和 Ge_2C_n 中性团簇分子, 考虑了以下 10 个解离反应.



电荷分布是影响解离能的一个重要因素, 本文对 GeC_n^\pm 和 $Ge_2C_n^\pm$ 考虑了以下 11 个解离反应.

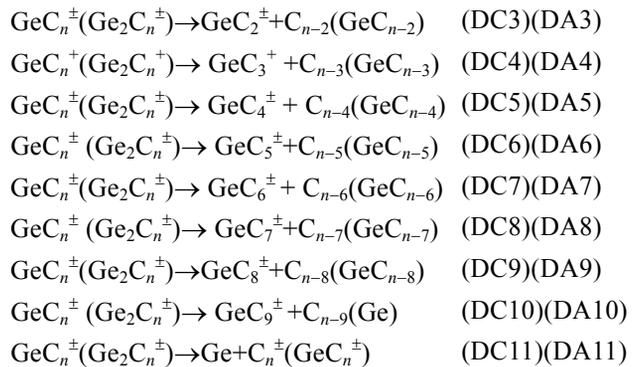
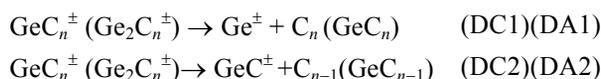


图 3(a) 和 3(b) 分别为 $GeC_n/GeC_n^+/GeC_n^-$ 和 $Ge_2C_n/$

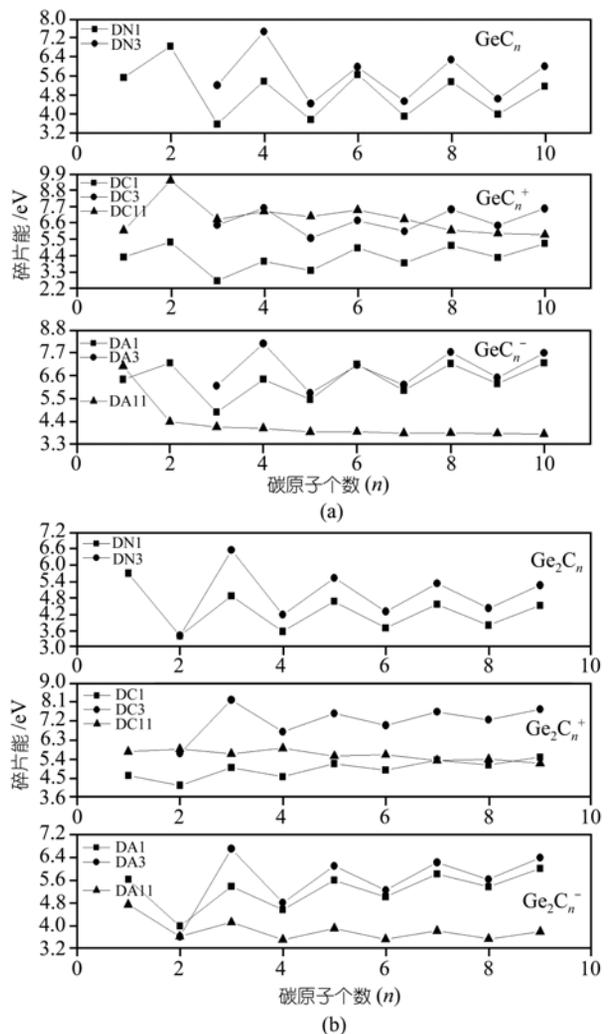


图 3 不同解离通道的解离能 (a) $GeC_n/GeC_n^+/GeC_n^-$ ($n=1\sim10$); (b) $Ge_2C_n/Ge_2C_n^+/Ge_2C_n^-$ ($n=1\sim9$). DNx, DCx 和 DAx 分别代表中性、正离子、负离子的解离能

1) Smalley R E. Down-to-Earth Studies of Carbon Clusters, NASA Conference on 'Carbon in the Galaxy', November 1987, NASA Conference Report

$\text{Ge}_2\text{C}_n^+/\text{Ge}_2\text{C}_n^-$ 的主要解离反应解离能数值对碳原子个数的变化曲线. 从图中可以发现: GeC_n 团簇分子中 Ge-C键最易解离, 另一种解离方式以 GeC_2 的解离为主; Ge_2C_n 的一个Ge-C键最易解离, 其他解离方式与 GeC_n 相似, 以 GeC_2 基团的解离为主; GeC_n^\pm 和 $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 最易断裂Ge-C键; GeC_n^+ 和 Ge_2C_n^+ 正离子最易解离单个锗原子; 而 GeC_n^- 和 Ge_2C_n^- 负离子最易解离锗负离子, 解离单个锗原子所需的能量要比解离锗负离子所需的能量稍高(除 GeC^- 解离锗原子和解离锗负离子的能量相同); 解离 GeC_2 基团是 GeC_n^- 和 $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 的第三个解离通道; 对于 GeC_n^+ , 解离 GeC_2 基团和解离 Ge^+ 所需要的能量随 n 值的增加会发生振荡. 以上不同解离通道的比较分析结果进一步证实 GeC_n , Ge_2C_n , GeC_n^\pm 和 $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 为链状结构, 而且Ge位于链的终端, 所有化学键中Ge-C键最弱; 同时也证实了上文提到的价键结构.

4.3 电子态分布、绝热电离势、电子亲合势和增加键能

去掉内层电子(碳的 $1s^2$ 和锗的 $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$ 电子), $\text{GeC}_n/\text{GeC}_n^+/\text{GeC}_n^-$ 和 $\text{Ge}_2\text{C}_n/\text{Ge}_2\text{C}_n^+/\text{Ge}_2\text{C}_n^-$ 两体系的价层电子分布可总结为如下的规律:

$$\begin{aligned} \text{GeC}_n & \begin{cases} (\text{core}) 1\sigma^2 \dots 1\pi^4 \dots (n+2)\sigma^2 \left(\frac{n+1}{2}\right)\pi^2 & n=1, 3, 5, 7, 9 \\ (\text{core}) 1\sigma^2 \dots 1\pi^4 \dots (n+2)\sigma^2 \left(\frac{n}{2}\right)\pi^4 & n=2, 4, 6, 8, 10 \end{cases} \\ \text{GeC}_n^+ & \begin{cases} (\text{core}) 1\sigma^2 \dots 1\pi^4 \dots (n+2)\sigma^2 \left(\frac{n+1}{2}\right)\pi^1 & n=3, 5, 7, 9 \\ (\text{core}) 1\sigma^2 \dots 1\pi^4 \dots (n+2)\sigma^2 \left(\frac{n}{2}\right)\pi^3 & n=2, 4, 6, 8, 10 \\ (\text{core}) 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^2 & n=1 \end{cases} \\ \text{GeC}_n^- & \begin{cases} (\text{core}) 1\sigma^2 \dots 1\pi^4 \dots (n+2)\sigma^2 \left(\frac{n+1}{2}\right)\pi^3 & n=3, 5, 7, 9 \\ (\text{core}) 1\sigma^2 \dots 1\pi^4 \dots (n+2)\sigma^2 \left(\frac{n+2}{2}\right)\pi^1 & n=2, 4, 6, 8, 10 \\ (\text{core}) 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1 1\pi^4 & n=1 \end{cases} \\ \text{Ge}_2\text{C}_n & \begin{cases} (\text{core}) 1\sigma^2 \dots 1\pi^4 \dots (n+2)\sigma^2 \left(\frac{n+2}{2}\right)\pi^2 & n=2, 4, 6, 8 \\ (\text{core}) 1\sigma^2 \dots 1\pi^4 \dots (n+2)\sigma^2 \left(\frac{n+1}{2}\right)\pi^4 & n=1, 3, 5, 7, 9 \end{cases} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ge}_2\text{C}_n^+ & \begin{cases} (\text{core}) 1\sigma^2 \dots 1\pi^4 \dots (n+3)\sigma^2 \left(\frac{n+2}{2}\right)\pi^1 & n=2, 4, 6, 8 \\ (\text{core}) 1\sigma^2 \dots 1\pi^4 \dots (n+3)\sigma^2 \left(\frac{n+1}{2}\right)\pi^3 & n=3, 5, 7, 9 \\ (\text{core}) 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2 4\sigma^1 & n=1 \end{cases} \\ \text{Ge}_2\text{C}_n^- & \begin{cases} (\text{core}) 1\sigma^2 \dots 1\pi^4 \dots (n+3)\sigma^2 \left(\frac{n+2}{2}\right)\pi^3 & n=2, 4, 6, 8 \\ (\text{core}) 1\sigma^2 \dots 1\pi^4 \dots (n+3)\sigma^2 \left(\frac{n+3}{2}\right)\pi^1 & n=3, 5, 7, 9 \\ (\text{core}) 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 2\pi^1 & n=1 \end{cases} \end{aligned}$$

GeC_n 共有 $4n+4$ 个共价电子, 其中 $2n$ 个是共价 π 电子. n 为偶数时, $2n$ 个 π 电子恰好使 GeC_n 二重简并的HOMO π -轨道完全充满, 为 π^4 电子组态和 $^1\Sigma$ 电子态; n 为奇数时, 最高占据的 π -轨道中只填充了两个电子, 是半充满状态, 为 π^2 电子组态和 $^3\Sigma$ 电子态. 据全充满态较半充满态稳定的原理可知 n 为偶数的构型应比 n 为奇数的更稳定. GeC_n^+ 比 GeC_n 少一个共价电子, 分别为 π^1 (n 为偶数)和 π^3 电子组态(n 为奇数), 都不是全充满状态; GeC_n^- 比 GeC_n 多了一个共价电子, 分别为 π^1 (n 为偶数)和 π^3 电子组态(n 为奇数, 除去 $n=1$), 也都不是全充满状态; 所以 GeC_n^\pm 稳定性的变化趋势很小. n 为奇数时 Ge_2C_n 最高占据的 π -轨道全充满, 为 π^4 电子构型和 $^1\Sigma$ 电子态; n 为偶数时 Ge_2C_n 最高占据的 π -轨道中只填充了两个电子, 是半充满状态, 为 π^2 电子构型和 $^3\Sigma$ 电子态; 所以 n 为奇数的 Ge_2C_n 较稳定. $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 无论 n 为奇数还是偶数都是二重态最稳定, 为 $^2\Pi$ 电子态, 都不是全充满状态, 所以其稳定性的变化趋势也很小. 以上分析说明团簇分子或离子稳定性的奇偶效应与价层的 π 电子数密切相关, 尤其是最高占据分子轨道的 π 电子数.

为比较不同大小团簇分子、离子的相对稳定性, 对两体系的绝热电离势 IP_{ad} 和电子亲合势 EA_{ad} 进行了比较. 它们的数值可分别由以下两个等式得到:

绝热电离势

$$\text{IP}_{\text{ad}} = \text{能量(优化的正离子)} - \text{能量(优化的中性分子)}$$

绝热电子亲合势

$$\text{EA}_{\text{ad}} = \text{能量(优化的中性分子)} - \text{能量(优化的负离子)}$$

IP_{ad} 和 EA_{ad} 值对碳原子数的变化曲线见图 4. 从图中可以发现: GeC_n 的 IP_{ad} 对碳原子数存在奇弱偶强的变化, 偶数 n 的 IP_{ad} 比邻近奇数 $n-1$ 和 $n+1$ 的 IP_{ad} 要高一些; EA 对碳原子数存在奇强偶弱的变化性质, 偶数

n 的 EA 比邻近奇数 $n-1$ 和 $n+1$ 的 EA 低. Ge_2C_n 的 IP_{ad} 和 EA_{ad} 奇偶变化趋势与 GeC_n 的相反: IP_{ad} 对碳原子数存在奇强偶弱的变化规律, EA 则表现为奇弱偶强的变化规律. 绝热电离势 IP_{ad} 的绝对值越大, 电子亲合势 EA 的绝对值越小, 相应的中性分子团簇越稳定, 所以含有偶数个碳原子的 GeC_n 和含有奇数个碳原子的 Ge_2C_n 应具有很强的稳定性, 质谱图形中谱峰具有很大的强度.

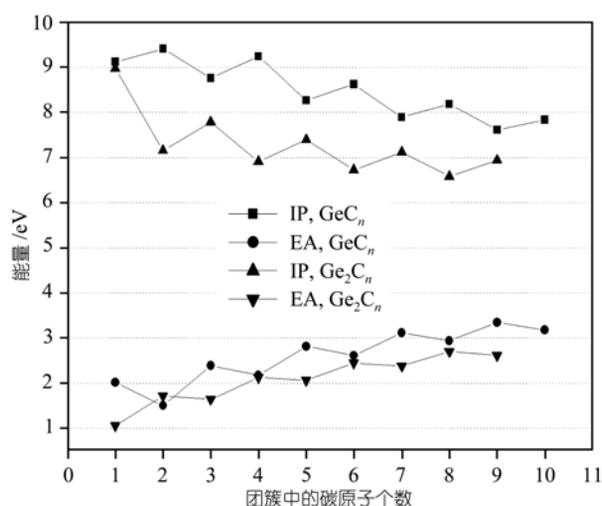
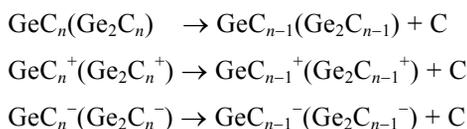


图 4 $\text{GeC}_n (n=1\sim 10)$ 和 $\text{Ge}_2\text{C}_n (n=1\sim 9)$ 的电离势 IP 和电子亲合势 EA 随碳原子个数的变化曲线

除上面提到的绝热电离势 IP_{ad} 和电子亲合势 EA_{ad} , 我们还采用了键能变化值的概念 [20,39]. $\text{GeC}_n/\text{GeC}_n^+/\text{GeC}_n^-$ 和 $\text{Ge}_2\text{C}_n/\text{Ge}_2\text{C}_n^+/\text{Ge}_2\text{C}_n^-$ 体系的键能变化值可分别由以下 3 个反应的能量得到:



各键能变化值对碳原子个数的变化曲线分别示于图 5 和图 6. 从具体数值可以发现: 中性 GeC_n 及 Ge_2C_n 键能变化值的变化强度较大, GeC_n 的键能变化值对碳原子个数存在奇弱偶强的规律, 而 Ge_2C_n 则表现为奇强偶弱的规律; 团簇负离子 GeC_n^- 和 Ge_2C_n^- 存在与中性分子相同的奇偶变化性质, 但变化程度很小; 团簇正离子 GeC_n^+ 的键能变化值无明显规律性, Ge_2C_n^+ 的变化趋势与其中性及负离子的相反, 表现为奇强偶弱的规律性.

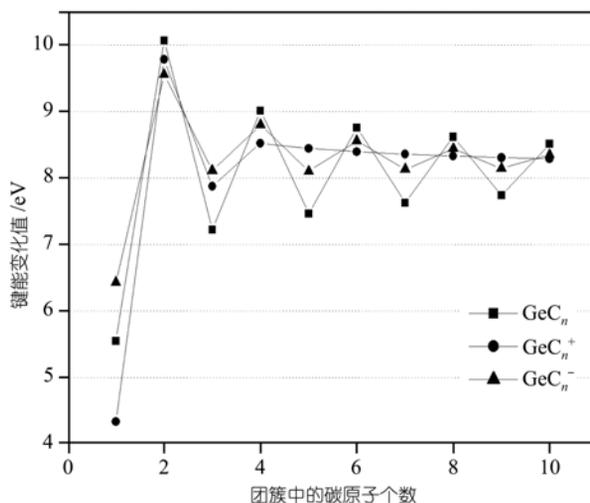


图 5 $\text{GeC}_n/\text{GeC}_n^+/\text{GeC}_n^- (n=1\sim 10)$ 的键能变化值随碳原子个数的变化曲线

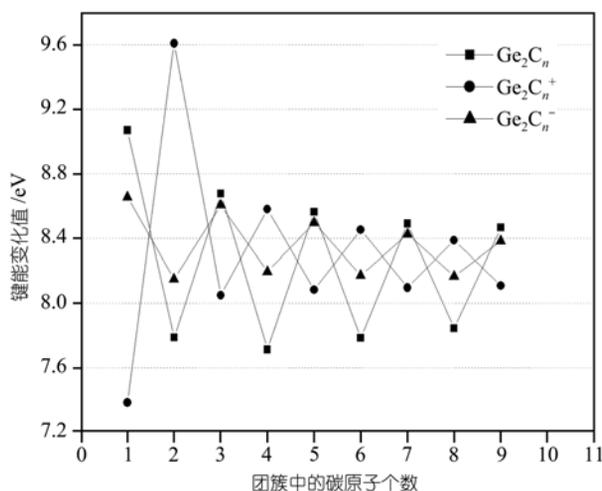


图 6 $\text{Ge}_2\text{C}_n/\text{Ge}_2\text{C}_n^+/\text{Ge}_2\text{C}_n^- (n=1\sim 9)$ 的键能变化值随碳原子个数的变化曲线

以上有关电子分布、绝热电离势、电子亲合势和键能变化值等方面的分析都说明中性团簇分子 GeC_n 和 Ge_2C_n 稳定性的奇偶性明显, 而正负离子的奇偶变化规律较弱, 该结论与 SiC_n 团簇的研究结果一致 [19]. 理论计算预测 $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 的稳定性变化趋势很小; 实验中发现 Ge_2C_n^+ 系列质谱峰的相对强度没有明显的强弱变化, 其中 Ge_2C_2^+ 和 Ge_2C_4^+ 的谱峰强度较大, Ge_2C_n^- 系列具有一定的奇偶性, 碳原子个数为偶数的质谱峰强度比碳原子个数为奇数的大. 计算结论与实验现象有所区别的原因是多方面的. 计算中只涉及绝

对零度条件下的物质状态,且只考虑物质热力学方面的性质;而实际的实验条件是激光直接溅射样品,超声膨胀冷却,在此过程中产生的团簇离子并未被充分冷却就被检测,所以这些团簇离子仍存在富余的能量,可能会诱导其他一些动力学过程发生。 $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 系列离子可通过以下两个反应通道形成:



在通道 1 中,首先形成 GeC_n^\pm ,而后在碳链终端结合一个锗原子;在通道 2 中则是在中性 GeC_n 的碳链终端结合一个锗离子,最终都形成了 $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 。通道 1 是主反应通道,实验中只观察到 GeC_4^+ 和 GeC_6^+ 的质谱峰,而没有其他含一个锗原子的 GeC_n^+ 和 GeC_n^- 的形成,是由于形成的 GeC_n^+ 或 GeC_n^- 迅速与锗原子结合生成了 $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 。实验中也同时观察到了 Ge^+ 和 Ge^- ,且其强度很大,由于不能直接检测中性分子,所以不能排除通道 2 存在的可能性。以上分析说明 $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 的形成过程中动力学因素起了一定作用。

5 结论

(1) 激光直接溅射的方法产生了系列 $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 和个别 GeC_n^+ 锗/碳二元团簇, Ge_2C_n^+ 系列质谱峰的相对强度没有明显的强弱变化规律,而 Ge_2C_n^- 系列具有一定的奇偶性。采用B3LYP方法对 GeC_n , GeC_n^\pm , Ge_2C_n 和 $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 进行构型优化,发现锗原子位于碳链一端和两端的直线构型最稳定。电子态、绝热电离势、电子亲合势和键能变化值表明 GeC_n 中性分子在稳定性上存在奇弱偶强的变化规律,而 Ge_2C_n 存在奇强偶弱的变化规律,两系列正负离子的奇偶性则不明显,产生奇偶性的根本原因是价层 π 电子数。理论计算与实验现象比较说明,在 $\text{Ge}_2\text{C}_n^\pm$ 的实际形成过程中动力学因素起了一定作用。

(2) 理论计算说明锗原子位于碳链一端及两端的直线构型是 GeC_n 和 Ge_2C_n 系列中性及其离子的最稳定构型。各化学键长度变化规律及不同解离通道的解离能比较结果进一步证实其为直线构型。

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号:20302020)。

参 考 文 献

- 1 王海燕,张强,陈宏,等.直链小碳簇 $\text{C}_n(n=3\sim 6)$ 微正则解离速率常数的RRKM理论计算(2).高等学校化学学报,2001,22(4):607~609
- 2 Liu Z Y, Huang R B, Tang Z C, et al. Linear aluminum and phos-

- phorus-doped carbon cluster anions: Mass distribution and ab initio calculations. Chem Phys, 1998, 229: 335~341[DOI]
- 3 Rittby C M L. ab initio study of the structure and infrared spectrum of Si_2C_3 . J Chem Phys, 1994, 100(1): 175~180[DOI]
- 4 Presilla-Marquez J D, Rittby C M L, Graham W R. Vibrational spectra of hexa-atomic silicon-carbon cluster. Linear $\text{Si}_4\text{C}_4\text{Si}$. J Chem Phys, 1997, 106: 8367~8373[DOI]
- 5 Tang Z C, BelBruno J J. Structures and energies of $\text{C}_n\text{S}^+(1 \leq n \leq 16)$ and $\text{C}_n\text{S}^-(9 \leq n \leq 16)$ clusters. Int J Mass Spectrom, 2001, 208: 7~16[DOI]
- 6 Withey P A, Graham W R M. Vibrational spectra of penta-atomic silicon-carbon cluster. Linear Si_4C in Ar at 10 K. J Chem Phys, 1992, 96: 4068~4071[DOI]
- 7 Presilla-Marquez J D, Graham W D M. Vibrational spectra of penta-atomic silicon-carbon clusters. Linear Si_2C_3 . J Chem Phys, 1994, 100: 181~185[DOI]
- 8 Zhan C G, Iwata S. Ab initio studies on the structures, vertical electron detachment energies, and fragmentation energies of C_nB^- clusters. J Phys Chem A, 1997, 101: 591~596[DOI]
- 9 Barrientos C, Redondo P, Largo A. Theoretical study of the structures and stabilities of NaC_3 isomers. Chem Phys Lett, 2001, 345: 563~570[DOI]
- 10 Zheng X E, Wang Z Z, Tang A C. On the equilibrium structure and stability of MgC_n ($n=2\sim 4$) species. J Mol Struct(Theochem), 1999, 492: 79~84[DOI]
- 11 Zheng X E, Wang Z Z, Tang A C. Equilibrium structure and stability of AlC_n ($n=2, 3$) and AlC_nN ($n=1, 2$). J Phys Chem A, 1999, 103: 9275~9279[DOI]
- 12 Largo A, Redondo P, Barrientos C. Theoretical study of AlC_n , AlC_n^+ , $\text{AlC}_n^-(n=1\sim 7)$ clusters. J Phys Chem A, 2002, 106: 4217~4225[DOI]
- 13 Pascoli G, Lavendy H. Structures and energies of $\text{C}_n\text{Si}^+(4 \leq n \leq 15)$ silicon carbide clusters. Int J Mass Spectrom, 1998, 173: 41~54[DOI]
- 14 Pascoli G, Lavendy H. Density functional study of mixed silicon carbide cluster cations $\text{C}_n\text{Si}_p^+(n+p=5,6)$. Int J Mass Spectrom, 1998, 177: 31~45[DOI]
- 15 Lavendy H, Pascoli G. Geometrical structures of the phosphorus-doped carbon cluster cations $\text{C}_n\text{P}^+(n=1\sim 20)$. Int J Mass Spectrom, 1999, 189: 125~132[DOI]
- 16 Pascoli G, Lavendy H. Comparative ab initio studies of heteroatom-doped carbon clusters $\text{C}_n\text{X}_p^+(X=\text{P}, \text{S}; n+p=3\sim 6)$. Int J Mass Spectrom, 2001, 206: 143~176
- 17 Pascoli G, Lavendy H. Structures and energies of $\text{C}_n\text{S}(1 \leq n \leq 20)$ sulphur carbide clusters. Int J Mass Spectrom, 1998, 181: 11~25[DOI]
- 18 Pascoli G, Lavendy H. Theoretical investigation of cationic sulphur carbide clusters $\text{C}_n\text{S}^+(n=1\sim 23)$. Int J Mass Spectrom, 1998, 181: 135~149[DOI]
- 19 Li G L, Tang Z C. Parity alternation effects in the stabilities of the second-row-atom-doped linear carbon clusters $\text{C}_n\text{X}/\text{C}_n\text{X}^+/\text{C}_n\text{X}^-$ ($n=1\sim 10$, $X=\text{Na}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}, \text{P}, \text{S}$ or Cl). A comparative study. J Phys Chem A, 2003, 107(27): 5317~5326[DOI]
- 20 Largo A, Cimas A, Redondo P, et al. Theoretical study of C_nCl , C_nCl^+ , C_nCl^- ($n=1\sim 7$) clusters. Int J Quantum Chem, 2001, 84: 127~135[DOI]
- 21 Redondo P, Redondo J R, Barrientos C, et al. Theoretical study of the C_3Cl radical and its cation. Chem Phys Lett, 1999, 315: 224~232[DOI]
- 22 郝润蓉,方锡义,钮少冲.碳,硅,锗分族.无机化学丛书.第3卷.北京:科学出版社,1988.324~377
- 23 Borek M A, Oktyabrsky S, Aboelfotoh M O, et al. Low resistivity copper germanide on (100)Si for contacts and interconnections.

- Apply Phys Lett, 1996, 69(23): 3560~3562[DOI]
- 24 Hirotsugu T, Kyota U, Tadashi E. NiGe₂: a new intermetallic compound synthesized under high-pressure. *J Alloys & Comp*, 2000, 305: 306~310[DOI]
- 25 朱海军, 蒋最敏, 徐阿妹, 等. 自组织生长的锗量子点具有光致发光的特性. *自然科学进展*, 1998, 8(1): 122~125
- 26 Zhang X, Li G L, Xing X P, et al. Formation of binary alloy cluster ions from group-14 elements and cobalt and comparison with solid-state alloys. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2001, 15: 2399~2403 [DOI]
- 27 Zhang X, Li G L, Gao Z. Laser-ablation of Co-Ge mixture: a new kind of endohedral structure-semiconductor cage trapping a metal atom. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2001, 15: 1573~1576[DOI]
- 28 张霞, 李国良, 曹亚丽, 等. 14 族非碳原子团簇的研究进展. *科学通报*, 2002, 47(19): 1441~1450[摘要][PDF]
- 29 Li G L, Zhang X, Tang Z C, et al. Theoretical studies on the structure of the endohedral CoGe₁₀⁻ cluster anion. *Chem Phys Lett*, 2002, 359: 203~212[DOI]
- 30 Gao Z, Kong F A, Wu X J, et al. 分子团簇串级飞行时间质谱仪. *化学物理学报*, 1992, 5: 343~348
- 31 Lagow R J, Kampa J J, Wei H C, et al. Synthesis of linear acetylenic carbon: The "sp" carbon allotrope. *Science*, 1995, 267: 362~367
- 32 Becke A D. Density-functional thermochemistry. . The role of exact exchange. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648~5653[DOI]
- 33 Lee S. Density functional study of polycarbon sulfides C_nS (*n* = 2~9). *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648~5653[DOI]
- 34 Graham W R M, Dismuke K I, Weltner W. The C₄ molecule. *The Astrophysical Journal*, 1976, 204: 301~310
- 35 Ewing D W, Pfeiffer G V. Structures of C₅. *Chem Phys Lett*, 1987, 134: 413~417[DOI]
- 36 Cheshnovsky O, Yang S H, Pettiette C L, et al. Magnetic time-of-flight photoelectron spectrometer for mass-selected negative cluster ions. *Rev Sci Instrum*, 1987, 58: 2131~2137[DOI]
- 37 Yang S H, Pettiette C L, Conceicao J, et al. UPS of 2~30-atom carbon clusters: Chains and rings. *Chem Phys Lett*, 1988, 144, 431~436[DOI]
- 38 Li S D, Zhao Z G, Zhao X F, et al. Structural and electronic properties of semiconductor binary microclusters A_mB_n(A, B=Si, Ge, C): A B3LYP-DFT study. *Phys Rev B*, 2001, 64, 195312-1~5[DOI]
- 39 Pascoli G, Lavendy H. Theoretical study of C_nP, C_nP⁺, C_nP⁻ (*n* = 1~7) clusters. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 3518~3524[DOI]
- (2004-03-02 收稿, 2004-06-29 收第 1 次修改稿, 2004-11-23 收第 2 次修改稿)