

## 硅、锗、锡、铅/磷二元原子团簇的形成、光解和结构\*

刘剑波 韩春英 曾 嵘 高 振 朱起鹤

(分子反应动力学国家重点实验室,中国科学院化学研究所,北京 100080)

**摘要** 利用激光溅射产生了第 IV 主族(硅、锗、锡、铅)/磷二元团簇正负离子,用飞行时间质谱研究了团簇离子的组成规律和激光光解产物.研究表明二元团簇稳定性受团簇电子结构和几何结构的影响,但随着第 IV 主族元素自上而下,几何结构对团簇稳定性的作用越来越大.在二元团簇离子中存在两类幻数团簇:一类可以用 Wade 规则解释,其中磷原子或者充当给电子配体结合在第 IV 主族原子构成的团簇骨架外,或者直接参与团簇骨架的构成;另一类则与稳定的第 IV 主族中性团簇(或磷中性团簇)是等电子体.利用从头计算和 Wade 规则对幻数团簇的结构和价键进行了分析.

**关键词:** 二元原子团簇, 激光溅射, 激光光解, 飞行时间质谱, Wade 规则

**学科代码:** B030403

第 IV 主族从非金属碳,到半导体硅和锗,再到金属锡和铅,化学性质变化显著.这种性质演变同样体现在第 IV 主族元素构成的原子团簇中,碳团簇  $C_n$  ( $n < 10$ ) 具有链状结构,其性质自成一类,团簇稳定性主要受电子结构的影响,如  $n$  为奇数的  $C_n^+$  因为价电子全部配对稳定性高于  $n$  为偶数的  $C_n^{+1}$ ;硅团簇  $Si_n$  和锗团簇  $Ge_n$  性质相近,中性团簇和团簇正离子都有幻数  $n = 6, 7, 10$ <sup>[2]</sup>;而锡团簇  $Sn_n$  和铅团簇  $Pb_n$  性质更为接近,中性团簇都有幻数  $n = 7, 10$ <sup>[3]</sup>.并且随着第 IV 主族元素自上而下,电子结构对团簇稳定性所起作用逐渐减弱,而几何结构对团簇稳定性影响越来越大,越来越多的幻数团簇对应于密堆积的稳定几何结构<sup>[3]</sup>.

第 IV 主族的金属还能形成各种 Zintl 离子,如  $Ge_9^{2-}$ 、 $Sn_5^{2-}$ 、 $Sn_9^{4-}$  和  $Pb_5^{2-}$  等<sup>[4]</sup>,其骨架价电子数和几何结构的关系符合 Wade 规则<sup>[5]</sup>.按照 Wade 规则,当骨架价电子数等于  $2N + 2$ 、 $2N + 4$  和  $2N + 6$  时,离子的结构分别为笼状、巢状和网状.Zintl 离子通常存在于凝聚相中,但近来发现当第 IV 主族的金属与碱金属或第 V 主族金属混合时,也能在气相中形成 Zintl 型二元团簇,如  $Cs_3Sn_5^{+6}$  和  $Sn_2Bi_3^{+7}$  等.中的 Cs 原子作为电子给体满足三角双锥型  $Sn_5^{2-}$  对电子数的要求,而  $Sn_2Bi_3^+$  中的 Sn 原子和 Bi 原子则共同构成三角双锥型骨架,此时团簇的稳定性同时受电子结构和几何结构的制约.

本文用激光溅射的方法得到第 IV 主族(硅、锗、锡、铅)与磷形成的二元团簇正负离子,用飞行时间质谱研究了团簇的组成和光解.磷可以和所有主族元素成键,而且成键形式多样<sup>[8]</sup>.通过对一系列第 IV 主族/磷二元团簇的形成、结构和价键的比较,可以分析第 IV 主族元素性质、第 IV 主族元素与磷成键性质、团簇电子结构和几何结构等对团簇形成和稳定性的影响.

## 1 实验

实验在自行研制的串级飞行时间质谱仪上进行<sup>[9]</sup>. 实验样品用经过提纯后的红磷粉末(分析纯)与其它元素粉末(均为分析纯)按一定摩尔比混合研磨,压成片状. 样品片置于质谱仪源室,实验时仪器真空度为  $10^{-4}$  Pa. 脉冲激光(Nd:YAG 激光器,二倍频输出 532nm,10mJ/脉冲,频率 10Hz)经透镜聚焦后,垂直入射样品表面,激光溅射产生的团簇离子被 0.1kV 和 1.1kV 的脉冲电场引出和加速后,在 3.5m 长的无场飞行筒中自由飞行. 利用双微通道板检测飞行时间质谱信号,一级飞行时间质谱的质量分辨率为 300. 在一级飞行筒末端有一质量门,可用其筛选出某一质量的正离子,利用 KrF 准分子激光(Lambda Physik 公司 LPX300 型,248nm,200mJ/脉冲,频率 10Hz)光解. 光解后的碎片离子用二级飞行时间质谱检测. 系统检测的一级和二级信号都要先经前置放大器放大,再经瞬态记录仪(10MHz)转换至 IBM-PC 计算机处理和储存.

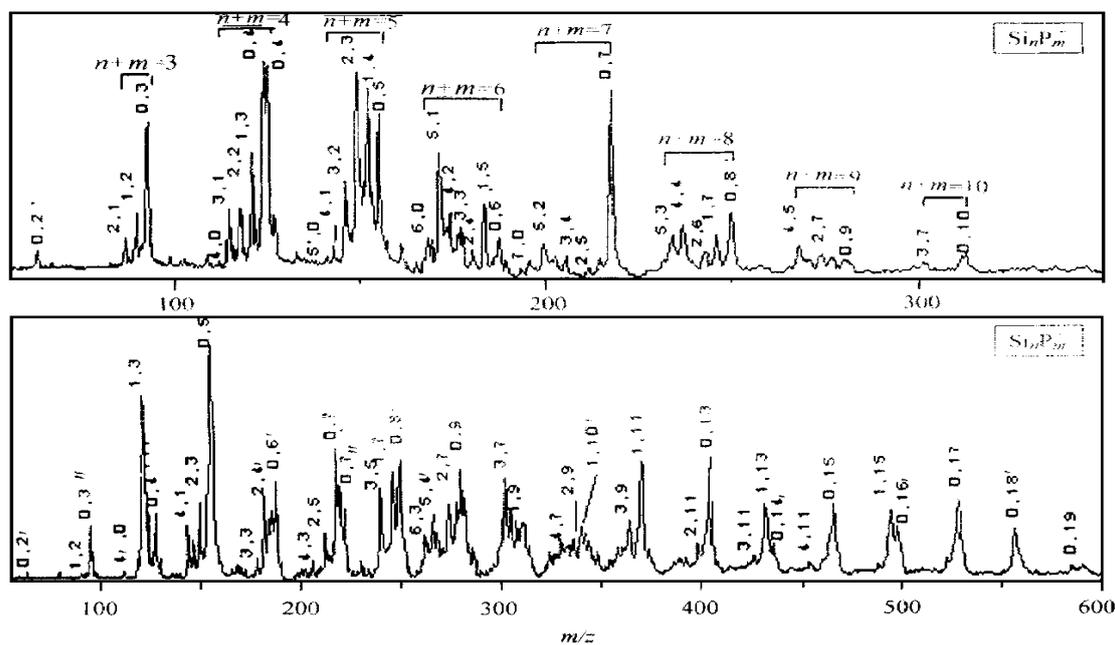


图 1 激光溅射产生的硅/磷团簇正负离子的飞行时间质谱

Fig.1 TOF Mass spectra of Si/P cluster ions produced by laser ablation of mixture of Si and P (Si:P=1:1)

## 2 结果和讨论

### 2.1 第 IV 主族/磷二元团簇的组成

#### 2.1.1 硅/磷二元团簇的组成

图 1 是激光溅射产生的硅/磷团簇正负离子飞行时间质谱. 硅与磷化学性质相近, 质谱中出现了二元团簇各种可能的组成形式. 由图 1 可以看出, 团簇正离子既包括二元团簇  $Si_n P_m^+$ , 也包括纯硅团簇  $Si_n^+$  和纯磷团簇. 当  $n+m \leq 7$  时, 二元团簇中两种原子的数目不受限制, 团簇组成(即  $n$  和  $m$  数值)的变化是连续的. 以  $n+m=4$  为例, 有  $Si_4^+$ 、 $Si_3 P^+$ 、 $Si_2 P_2^+$ 、 $Si P_3^+$ 、 $P_4^+$  和  $HP_4^+$ . 当  $8 \leq n+m \leq 10$  时, 二元团簇中磷原子数略多于硅原子数. 这种组成分布特点不受样品中元素比例的影响, 表明这些结果是由硅、磷两种元素的成簇能力决定的, 磷的成簇能力稍强于硅. 这个结论也从激光溅射产生纯磷团簇和纯硅团簇的实验中得到验证, 在相同的实验条件下, 利用激光溅射可以生成  $m$  为 20 以上的  $P_m^+$ , 却只能生成  $n$  到 6 左右的  $Si_n^+$ .

硅/磷团簇负离子的研究已有文献报导<sup>[10]</sup>,本文结果与之类似.简单地讲,负离子中既有纯硅团簇  $\text{Si}_n^-$ , 纯磷团簇  $\text{Si}_n\text{P}_m^-$ , 又有二元团簇. 硅/磷团簇负离子与正离子的区别在于: (1) 团簇负离子所含原子数比正离子多, 但团簇中硅原子数少于磷原子. (2) 含奇数个磷原子的二元团簇强度高于相邻含偶数个磷原子的二元团簇, 表现出明显的奇偶性. 如  $n + m = 5$  时,  $\text{Si}_4\text{P}^-$ 、 $\text{Si}_2\text{P}_3^-$  和  $\text{P}_5^-$  的强度高,  $\text{Si}_3\text{P}_2^-$  的强度低,  $\text{SiP}_4^-$  则观测不到. 这种强度的奇偶性变化对应于团簇价电子总数的奇偶性变化<sup>[10]</sup>. 偶数个价电子的团簇因为价电子全部配对, 因而稳定性高, 而奇数个价电子的团簇因为有不配对电子, 稳定性稍差. 含偶数个磷原子的二元团簇负离子也有强度较高的, 如  $\text{Si}_2\text{HP}_4^-$ , 但结合了一个 H, 仍然符合价电子配对的要求.

实验中发现部分纯硅团簇离子  $\text{Si}_n^\pm$  和大部分  $m$  为偶数的纯磷团簇离子  $\text{P}_m^\pm$  都会额外地结合 1 个 H (H 可能来源于样品中的微量含氢杂质), 如正离子中  $\text{HSi}_5^+$ 、 $\text{HP}_2^+$ 、 $\text{HP}_4^+$  和  $\text{HP}_6^+$ , 负离子中  $\text{HSi}_4^-$ 、 $\text{HP}_6^-$  和  $\text{HP}_8^-$ , 其中  $\text{P}_4^-$  结合了 3 个 H 形成  $\text{H}_3\text{P}_4^-$ . 在质谱中以上标 (如 0, 2' 表示  $\text{HP}_2^+$ ) 来表示团簇结合 H 的个数. 这一现象也可能与“价电子全部配对的团簇稳定”这一趋势有关. 硅和磷的价电子数分别为 4 和 3, 所有  $\text{Si}_n^\pm$  和  $m$  为偶数的  $\text{P}_m^\pm$  的价电子总数都为奇数, 结合 1 个 H 可使它们的价电子全部配对. 此外,  $m$  为奇数的  $\text{P}_m^\pm$  也可以结合偶数个 H (如  $\text{H}_2\text{P}_7^-$ ), 同样符合价电子配对的要求.

实验中还发现一些硅/磷团簇离子的强度不受样品中元素比例变化的影响, 始终具有较高的强度. 如负离子  $\text{P}_{5+4n}^- (n = 0 - 3)$ ,  $\text{SiP}_{3+4n}^- (n = 0 - 3)$ ,  $\text{Si}_2\text{P}_{3+4n}^- (n = 0 - 2)$ ,  $\text{Si}_3\text{P}_{3+4n}^- (n = 0 - 2)$  和  $\text{Si}_3\text{P}_{5+4n}^- (n = 0 - 1)$ . 这些离子系列以  $\text{P}_4$  为周期增长表明  $\text{P}_4$  可能作为一个独立的配体结合在团簇的骨架外围.  $\text{P}_5^-$  是平面环状分子 ( $D_{5h}$ ), 属于  $6\pi$  电子的芳香体系, 因而结构稳定<sup>[11]</sup>.  $\text{SiP}_3^-$  与  $\text{P}_4$  是等电子体, 其结构也应类似四面体<sup>[12]</sup>.  $\text{SiP}_7^-$  与  $\text{P}_8$  是等电子体, 结构也可能与  $\text{P}_8$  一样由两个四面体组成<sup>[13]</sup>, 一个是  $\text{P}_4$ , 一个是  $\text{SiP}_3^-$ . 还有  $\text{Si}_2\text{P}_3^-$  与  $\text{P}_5^+$ ,  $\text{S}_2\text{P}_5^-$  与  $\text{P}_7^+$ ,  $\text{Si}_3\text{P}_3^-$  与  $\text{SiP}_5^+$ ,  $\text{Si}_3\text{P}_5^-$  与  $\text{SiP}_7^+$  均是等电子体, 这些离子均有较高的强度, 表明等电子体有类似的稳定结构. 反过来, 有些与这些离子组成相同但正负不同的离子却强度不高, 说明骨架电子数对硅/磷团簇的稳定作用大于单纯的几何因素.

### 2.1.2 锗/磷二元团簇和锡/磷二元团簇的组成

锗/磷团簇(图 2)和锡/磷团簇(图 3)的组成非常接近, 二者与硅/磷团簇都有相似之处.

如  $\text{Ge}_n\text{P}_m^\pm$  和  $\text{Sn}_n\text{P}_m^\pm$ , 当  $n + m \leq 5$  时,  $n$  和  $m$  的数值不受限制, 二元团簇各种可能的组成形式都存在. 当  $n + m \geq 6$  时, 二元团簇以锗原子或锡原子为主, 表明锗和锡的自身成簇的能力略强于与磷成簇的能力. 在锗/磷和锡/磷二元团簇中, 有相同的幻数团簇, 如正离子中 2/3、5/1、6/1 和 9/1, 负离子中的 1/3、4/1. 这些幻数的形成将在 2.3 节具体分析.

### 2.1.3 铅/磷二元团簇

铅/磷二元团簇(图 4)可以根据所含铅原子数的多少分成若干系列, 每一

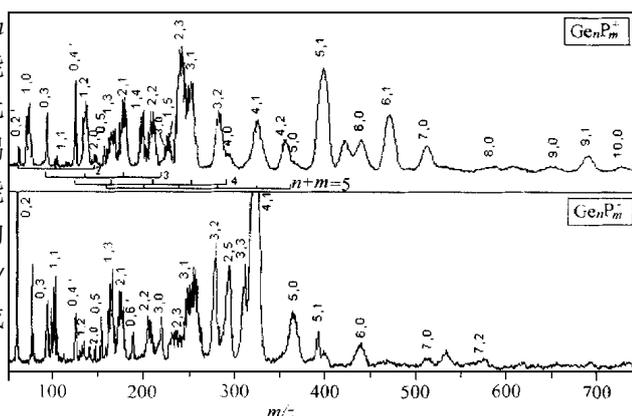


图 2 激光溅射产生的锗/磷团簇正负离子的飞行时间质谱  
Fig. 2 TOF Mass spectra of Ge/P cluster ions produced by laser ablation of mixture of Ge and P (Ge:P = 1:4)

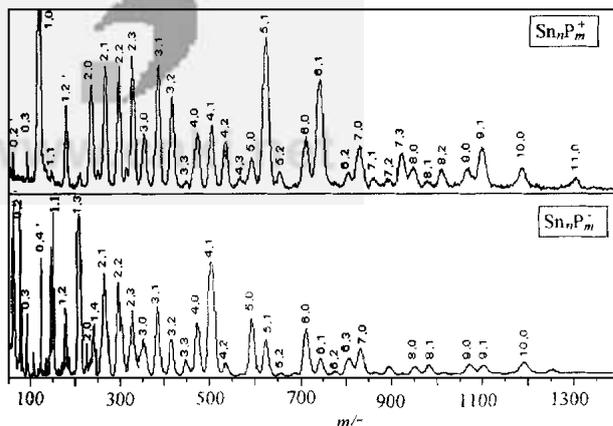


图3 激光溅射产生的锡/磷团簇离子的飞行时间质谱  
**Fig.3 TOF Mass spectra of Sn/P cluster ions produced by laser ablation of mixture of Sn and P (Sn:P=1:8)**

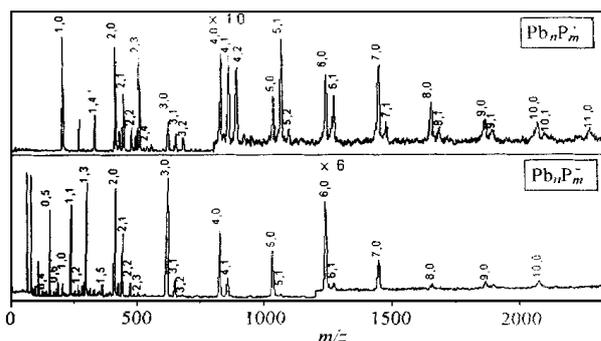


图4 激光溅射产生的铅/磷团簇离子的飞行时间质谱  
**Fig.4 TOF Mass spectra of Pb/P cluster ions produced by laser ablation of mixture of Pb and P (Pb:P=1:8)**

系列包含一个较高的纯金属团簇  $Pb_n^{\pm}$  和若干结合了磷原子的二元团簇  $Pb_n P_m^{\pm}$ . 在  $Pb_n^{\pm}$  系列中,只有  $PbHP^{\pm}$  存在,结合 1 个 H 使团簇满足价电子配对的要求;在  $Pb_m^+$  和  $Pb_2 P_m^{\pm}$  系列中,  $m$  为奇数的二元团簇因为价电子配对强度普遍高于相邻  $m$  为偶数的二元团簇,在系列中存在幻数 1/3;在  $Pb_5 P_m$  系列中,  $Pb_5 P^+$  强度突出,又是一个明显的幻数;随着团簇中 Pb 原子增多 ( $n \geq 6$ ),结合的磷原子减少,当  $n \geq 10$  时,以  $Pb_n^{\pm}$  为主.以上这些特征不受样品中元素比例变化的影响,说明是由团簇的热力学稳定性引起的,而不是偶然的分布.

## 2.2 第 IV 主族/磷二元团簇的光解

为了进一步研究第 IV 主族/磷二元团簇的组成和结构,本文对一部分二元团簇正离子进行了激光光解,结果列于表 1.

从表中可以看出,三类二元团簇的光解模式相似,尤其是锗/磷和锡/磷二元团簇的光解模式基本一致而两者的最大光解通道完全相同,这表明三类团簇在结构上具有相似性.当团簇较小时,光解以剥落磷原子为主.如  $M_2 P^+$  ( $M = Ge, Sn, Pb$ ) 的最大光解通道都产生和中性 P,表明  $M_2 P^+$  中  $M - M$  结合力大于  $M - P$  结合力,  $M_2 P_3^+$  ( $M = Ge, Sn$ ) 的最大光解通道都产生  $M_2 P^+$  和中性  $P_2$ . 当团簇较大时,光解则以剥落金属原子

为主,如  $M_4 P^+$ 、 $M_5 P^+$  和  $M_6 P^+$  ( $M = Ge, Sn, Pb$ ) 的最大光解通道均剥落金属原子,此时 P 原子与多个金属原子结合在一起,不易解离.  $M_4 P^+$ 、 $M_5 P^+$  和  $M_6 P^+$  的主要光解碎片分别是  $M_3 P^+$ 、 $M_4 P^+$  和  $M_5 P^+$ , 这些碎片离子在一级谱中也有较高强度,表明它们有很高的稳定性.

## 2.3 第 IV 主族/磷幻数团簇的结构

在第 IV 主族/磷二元团簇正离子中,存在 2/3 ( $Si, Ge, Sn, Pb/P$ )、5/1 ( $Ge, Sn, Pb/P$ )、6/1 ( $Ge, Sn, Pb/P$ ) 和 9/1 ( $Ge, Sn/P$ ) 这些幻数,而在团簇负离子中,存在 1/3 ( $Si, Ge, Sn, Pb/P$ ) 和 4/1 ( $Ge, Sn/P$ ) 这些幻数.

正离子幻数 5/1 和 9/1 的价电子总数(第 IV 主族元素贡献 2 个  $p$  电子,磷贡献 3 个  $p$  电子)分别为 12 和 20,如果将磷原子看作配体结合在团簇骨架上,那么 5/1 和 9/1 与  $M_5^-$  和  $M_9^-$  ( $M = Sn, Pb$ ) 型 Zintl 离子是等电子体.按照 Wade 规则  $M_5^-$  结构为三角双锥构型,那么  $M_5 P^+$  的结构可能是磷结合在三角双锥型的团簇骨架上.为了验证设想的团簇结构,本文利用

表 1 第 IV 主族二元团簇正离子的光解通道和光解效率

Table 1 Photodissociation channels and photodissociation efficiency of group IV / P binary cluster cations

Parent ions	Channel	$R_i^a$	Parent ions	Channel	$R_i$	Parent ions	Channel	$R_i$			
$\text{Ge}_2\text{P}^+$	$\text{Ge}_2^+ + \text{P}$	0.04	$\text{Sn}_2\text{P}^+$	$\text{Sn}_2^+ + \text{P}$	0.09	$\text{Pb}_2\text{P}^+$	$\text{Pb}_2^+ + \text{P}$	0.08			
	$\text{GeP}^+ + \text{Ge}$	0.02		$\text{PbP}^+ + \text{Pb}$			0.05				
	$\text{Ge}^+ + \text{GeP}$	0.02		$\text{Pb}^+ + \text{PbP}$			0.07				
$\text{Ge}_2\text{P}_2^+$	$\text{Ge}_2\text{P}^+ + \text{P}_2$	0.13	$\text{Sn}_2\text{P}_2^+$	$\text{Sn}_2\text{P}^+ + \text{P}_2$	0.09	$\text{Pb}_2\text{P}_2^+$	$\text{Pb}_2\text{P}^+ + \text{P}_2$	0.03			
							$\text{PbP}_2 + \text{PbP}$		0.10		
$\text{Ge}_3\text{P}^+$	$\text{Ge}_3^+ + \text{P}$	0.01	$\text{Sn}_3\text{P}^+$	$\text{Sn}_3^+ + \text{P}$	0.02	$\text{Pb}_3\text{P}^+$	$\text{Pb}_3^+ + \text{P}$	0.03			
	$\text{Ge}_2\text{P}^+ + \text{Ge}$	0.09		$\text{Sn}_2\text{P}^+ + \text{Sn}$	0.19		$\text{Pb}_2\text{P}^+ + \text{Pb}$		0.03		
	$\text{Ge}_2^+ + \text{GeP}$	0.02		$\text{Sn}_2^+ + \text{SnP}$	0.07		$\text{Pb}_2^+ + \text{PbP}$		0.14		
	$\text{Ge}^+ + \text{Ge}_2\text{P}$	0.01		$\text{Sn}^+ + \text{Sn}_2\text{P}$	0.02		$\text{Pb}^+ + \text{Pb}_2\text{P}$		0.03		
$\text{Ge}_3\text{P}_2^+$	$\text{Ge}_3\text{P}^+ + \text{P}$	0.01	$\text{Sn}_3\text{P}_2^+$	$\text{Sn}_3\text{P}^+ + \text{P}$	0.03	$\text{Pb}_3\text{P}_2^+$	$\text{Pb}_3^+ + \text{PbP}_2$	0.42			
	$\text{Ge}_2^+ + \text{P}$			0.04			$\text{Sn}_2^+ + \text{P}$		0.07		
	$\text{Ge}_2\text{P}^+ + \text{GeP}$			0.01							
	$\text{Ge}_2^+ + \text{GeP}_2$			0.01							
$\text{Ge}_4\text{P}^+$	$\text{Ge}_3\text{P}^+ + \text{Ge}$	0.10	$\text{Sn}_4\text{P}^+$	$\text{Sn}_3\text{P}^+ + \text{Sn}$	0.25	$\text{Pb}_4\text{P}^+$	$\text{Pb}_3^+ + \text{PbP}$	0.09			
	$\text{Ge}_2\text{P}^+ + \text{Ge}_2$			0.02			$\text{Sn}_3^+ + \text{SnP}$		0.02	$\text{Pb}_2\text{P}^+ + \text{Pb}_2$	0.18
	$\text{Ge}_2^+ + \text{Ge}_2\text{P}$			0.01			$\text{Sn}_2\text{P}^+ + \text{Sn}_2$		0.12	$\text{Pb}_2^+ + \text{Pb}_2\text{P}$	0.03
	$\text{Sn}_2^+ + \text{Sn}_2\text{P}$	0.04									
$\text{Ge}_5\text{P}^+$	$\text{Ge}_4\text{P}^+ + \text{Ge}$	0.12	$\text{Sn}_5\text{P}^+$	$\text{Sn}_4\text{P}^+ + \text{Sn}$	0.28	$\text{Pb}_5\text{P}^+$	$\text{Pb}_3\text{P}^+ + \text{Pb}_2$	0.66			
	$\text{Ge}_3\text{P}^+ + \text{Ge}_2$			0.05			$\text{Sn}_3\text{P}^+ + \text{Sn}_2$		0.15	$\text{Pb}_2\text{P}^+ + \text{Pb}_3$	0.02
							$\text{Sn}_2\text{P}^+ + \text{Sn}_3$		0.06		
$\text{Ge}_6\text{P}^+$	$\text{Ge}_5\text{P}^+ + \text{Ge}$	0.15	$\text{Sn}_6\text{P}^+$	$\text{Sn}_5\text{P}^+ + \text{Sn}$	0.27						
						$\text{Sn}_4\text{P}^+ + \text{Sn}_2$	0.05				
	$\text{Ge}_4^+ + \text{Ge}_2\text{P}$			0.02		$\text{Sn}_4^+ + \text{Sn}_2\text{P}$	0.02				
						$\text{Sn}_3\text{P}^+ + \text{Sn}_3$	0.06				

Note: a the photodissociation efficiency was calculated by  $R_i = I_i / \sum_j I_j$ , where  $I_i$  was the intensity of studied fragment ion and

$\sum_j I_j$  was the total intensity of fragment ions including remaining parent ions.

HF/3-21 G\* 对  $\text{Ge}_5\text{P}^+$  和  $\text{Sn}_5\text{P}^+$  的各种可能构型进行了结构优化和频率分析, 确定其稳定构型为 (I) (见下页图( I )), 计算结果列于表 2. 其中磷与三个金属原子 M1、M2 和 M4 相连, 以共价配体的方式提供 3 个电子, 使五个金属原子构成三角双锥. 这种构型光解时容易解离出与 P6 不相连的 M3 和 M5 两个金属原子, 这与  $\text{M}_5\text{P}^+$  光解结果完全一致. 对正离子幻数 9/1 可作类似分析, 即磷原子作为给电子配体结合在由 9 个金属原子构成的笼状十四面体骨架上<sup>[4-5]</sup>.  $\text{Ge}_9^{2-}$ ,  $\text{Sn}_9^{2-}$  和  $\text{Pb}_9^{2-}$  已被实验证明是非常稳定的 Zintl 型负离子<sup>[4]</sup>, 这与实验中发现的幻数团簇  $\text{Ge}_9\text{P}^+$ ,  $\text{Sn}_9\text{P}^+$  和  $\text{Pb}_9\text{P}^+$  一致.

正离子幻数 2/3 和负离子幻数 4/1 也可以用 Wade 规则分析. 但与正离子 5/1 和 9/1 不同, 在正离子 2/3 和负离子 4/1 中磷原子结合在团簇的骨架中而不是作为配体结合在骨架外,

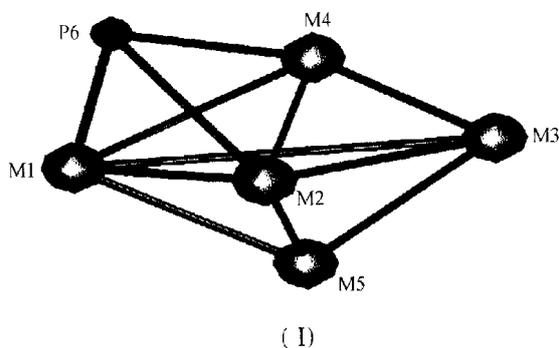
表 2 用 HF/3-21G\* 得到的 Ge<sub>5</sub>P<sup>+</sup> 和 Sn<sub>5</sub>P<sup>+</sup> 稳定构型 (I) 中的原子间距离和电荷分布

Table 2 Atomic distances and atomic charges in Ge<sub>5</sub>P<sup>+</sup> and Sn<sub>5</sub>P<sup>+</sup> obtained by HF/3-21G\*

Ge <sub>5</sub> P <sup>+</sup>					Sn <sub>5</sub> P <sup>+</sup>						
Atomic distance × 10 <sup>3</sup> (nm)					Atomic distance × 10 <sup>3</sup> (nm)						
Ge2 - Ge1	3.024	Ge3 - Ge2	4.069	Ge5 - Ge3	2.546	Sn2 - Sn1	3.489	Sn3 - Sn2	4.794	Sn5 - Sn3	2.916
Ge3 - Ge1	4.056	Ge4 - Ge2	2.702	P6 - Ge3	4.620	Sn3 - Sn1	4.829	Sn4 - Sn2	3.172	P6 - Sn3	5.255
Ge4 - Ge1	2.705	Ge5 - Ge2	2.562	Ge5 - Ge4	2.684	Sn4 - Sn1	3.166	Sn5 - Sn2	3.029	Sn5 - Sn4	3.081
Ge5 - Ge1	2.563	P6 - Ge2	2.375	P6 - Ge4	2.321	Sn5 - Sn1	3.026	P6 - Sn2	2.594	P6 - Sn4	2.554
P6 - Ge1	2.373	Ge4 - Ge3	2.406	P6 - Ge5	3.725	P6 - Sn1	2.599	Sn4 - Sn3	2.854	P6 - Sn5	4.133
Atomic charge					Atomic charge						
Ge1	0.250	Ge3	0.520	Ge5	-0.022	Sn1	0.392	Sn3	0.545	Sn5	-0.075
Ge2	0.251	Ge4	-0.136	P6	0.136	Sn2	0.390	Sn4	-0.040	P6	-0.211

这样团簇骨架价电子数与骨架原子数 ( $N = 5$ ) 关系符合  $12 = 2N + 2$ , 按 Wade 规则取三角双锥构型. 用 HF/3-21G\* 几何优化和频率分析确定 Ge<sub>2</sub>P<sub>3</sub><sup>+</sup>、Sn<sub>2</sub>P<sub>3</sub><sup>+</sup>、Ge<sub>4</sub>P<sup>-</sup> 和 Sn<sub>4</sub>P<sup>-</sup> 的稳定构型的确是三角双锥型, 在 Ge<sub>2</sub>P<sub>3</sub><sup>+</sup> 和 Sn<sub>2</sub>P<sub>3</sub><sup>+</sup> 中两个金属原子分别位于三角双锥的两个顶点 ( $D_{3h}$ ), 而在 Ge<sub>4</sub>P<sup>-</sup> 和 Sn<sub>4</sub>P<sup>-</sup> 中磷原子位于三角双锥的一个顶点 ( $C_{3v}$ ).

正离子幻数 6/1 和负离子幻数 1/3 分别与中性 M<sub>7</sub> (M = Ge, Sn, Pb) 和 P<sub>4</sub> 是等电子体. 7 是第 IV 主族中性原子团簇的幻数, 结构为五角双锥<sup>[3]</sup>. 4 是中性磷原子团簇的幻数, 结构为四面体<sup>[2]</sup>. 二元团簇正离子 6/1 和负离子 1/3 的结构应分别与五角双锥和四面体相似.



### 3 结 论

(1) 第 IV 主族/磷二元团簇随第 IV 主族元素的变化有明显的区别. 硅/磷团簇种类最多, 其组成可以理解成纯磷团簇 P<sub>n+m</sub><sup>±</sup> 中 P 原子逐一被 Si 原子取代, 取代的难易视纯磷团簇和取代形成的二元团簇和纯硅团簇的稳定性而定. 如 P<sub>7</sub><sup>+</sup> 稳定性非常高<sup>[13]</sup>, 因而不易被 Si 原子取代.

这种形成模式体现了硅/磷团簇的共价特性. 锗/磷团簇和锡/磷团簇组成相似, 在小团簇中, 金属原子和磷原子数目相当, 而在大团簇中以金属原子为主. 铅/磷团簇则以纯金属团簇为主, 结合若干磷原子形成二元团簇. 这些区别反映出各种元素的成簇能力差异, 从硅、锗到锡、铅, 自身成簇能力逐渐强于与磷成簇能力.

(2) 电子结构对第 IV 主族/磷二元团簇稳定性有重要影响. 稳定二元团簇要求团簇中价电子全部配对, 个别团簇可以通过结合 H 使团簇的价电子总数变成偶数.

(3) 第 IV 主族/磷二元团簇出现两类幻数团簇, 一类是磷作为给电子配体使第 IV 主族原子形成稳定的笼状多面体, 或者是磷和第 IV 主族原子共同形成稳定的笼状多面体, 这些团簇符合 Wade 规则. 另一类正好与中性的第 IV 主族(或磷)幻数团簇是等电子体.



## 参 考 文 献

- 1 Brown W L, Free man R R, Raghavachari K, Schluter M. *Science*, **1987**, **235**:860
- 2 Heath J R, Liu Y, Smalley R E, *et al.* *J. Chem. Phys.*, **1985**, **83**:5520
- 3 Laihing K, Wheeler R G, Duncan M A, *et al.* *J. Chem. Phys.*, **1987**, **87**(6):3401
- 4 Gonzalez-Moraga G. *Cluster Chemistry*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1993, 267p
- 5 Wade K. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, **18**:1
- 6 Martin T P. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **83**:78
- 7 Wheeler R G, Laihing K, Duncan M A, *et al.* *J. Chem. Phys.*, **1988**, **88**:2831
- 8 Schnering H-G von, Honle W. *Chem. Rev.*, **1988**, **88**:243
- 9 Gao Zhen, Kong Fan'ao, Zhu Qihe, *et al.* *Chinese J. Chem. Phys.*, **1992**, **5**:343;  
高振, 孔繁敖, 朱起鹤等, *化学物理学报 (Huaxue Wuli Xuebao)*, **1992**, **5**:343
- 10 Liu Z Y, Huang R B, Zheng L S. *Z. Phys. D.*, **1996**, **38**:171
- 11 Jones R O, Gantefor G, Hunsicker S, *et al.* *J. Chem. Phys.*, **1995**, **103**(22):9549
- 12 Mandich M L, Reents W D Jr., Bondybey V E, in *Atomic and Molecular Clusters* (eds. Bernstein E R), Amsterdam: Elsevier, 1990, 312 p
- 13 Huang R B, Li H D, Lin Z Y, *et al.* *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**:1418

## Formation, Photodissociation and Structures of Si, Ge, Sn, Pb/ P Binary Atomic Cluster Ions\*

Liu Jianbo Han Chunying Zeng Rong Gao Zhen Zhu Qihe

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, Beijing 100080)

**Abstract** The formation and photodissociation of group IV(Si, Ge, Sn, Pb)/ P binary cluster ions, produced by laser ablation, were studied with a tandem TOF mass spectrometer. The stability of these cluster ions is influenced by their electronic and geometric structures, and the geometric stability becomes more important for heavier group IV/ P cluster ions. Two types of binary clusters marked with the magic numbers were observed: one type of magic clusters may be explained by the Wade's rule, in which P atom either attaches as electron-donating ligand to the closed-skeleton of group IV atoms, or joins the closed-skeleton directly; another type of magic clusters are isoelectronic with magic species of neutral group IV clusters or P clusters. The possible structures of magic cluster ions were studied by *ab initio* calculation and the Wade's rule.

**Key words:** Binary atomic clusters, Laser ablation, Laser photodissociation, TOF mass spectrometer, Wade's rule