

二元合金团簇 CoGe_n^- ($n = 1 \sim 12$) 的结构和稳定性

陈建成, 邢小鹏, 唐紫超, 高 振

(中国科学院化学研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要 用密度泛函 (DFT)方法与反射式飞行时间质谱及光电子能谱的实验结果相结合,研究了二元合金团簇负离子 CoGe_n^- ($n = 1 \sim 12$)的结合能、几何结构与电子结构. 理论计算得到的电子亲和势 (E_A)光电子能谱测量的结果符合得较好. 通过分态密度 (PDOS)分析了 s 、 p 和 d 轨道电子的相互作用规律. 讨论了团簇的稳定性,认为 CoGe_{10}^- 具有幻数团簇的性质.

关键词 CoGe_n^- 团簇; 密度泛函理论; 结合能; 电子亲和势 (E_A); 分态密度

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)03-0535-04

硅、锗元素位于元素周期表中同一主族,它们在价键结构方面有着极大的相似性. 其在生命科学、半导体、超导体、新材料等领域的重要应用已引起人们对硅、锗团簇及过渡金属 (TM)参杂的 TM/Si和 TM/Ge二元团簇的广泛研究兴趣^[1~6]. 最近,本实验小组观测到 CoGe_{10}^- 作为一个稳定的幻数峰^[4],并认为它可能具有双戴帽反四棱柱 D_{4d} 构型^[5]. 有关中性二元团簇 NiGe_{10} 的结构研究也已有文献报道^[6]. 本文通过反射式飞行时间质谱结合阴离子光电子能谱测量了 CoGe_n^- 系列团簇,系统地计算和预测了它们的几何构型和电子结构并对其相对的稳定性进行了分析.

1 实验与理论计算方法

CoGe_n^- 二元团簇是利用自制的反射式飞行时间质谱仪 (R-TOFMS)产生和检测的. 实验中,先将固体锗、钴粉末 (金属 Co粉: 纯度 99.9%; 半导体 Ge粉: 纯度 99.99%)混合均匀、压制成片 (厚度: 5 mm, 半径: 5 mm); 将其放置在质谱仪的源室内,利用脉冲 Nd:YAG二倍频激光直接溅射生成等离子体; 在外电场的作用下,对负离子团簇进行加速、聚焦、反射,以确信其在微通道板被检测到. 并对感兴趣的负离子进行质量选择,用 XeCl准分子激光脱附产生光电子,由光电子能谱 (PES)仪检测. 关于 T-TOFMS和 PES仪器的细节,可参考文献 [7,8].

本文采用密度泛函 (DFT)广义梯度近似交换关联 (GGA-XC)^[9]选择了 BLYP泛函^[10,11]计算方法. 其中对 Co原子选择 DZ基组,对 Ge原子选择 TZP基组,冻结了 Co原子的 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 内层轨道和 Ge原子的 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 、 $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$ 内层轨道. 除了对团簇几何结构进行优化外,还对所有可能的电子态进行了计算,并通过 Mulliken布居分析了各原子位置的电荷及磁矩. 该方法与基组设置的计算精度与 B3LYP/LanL2DZ的水平相当^[5],计算速度却大大提高. 所有的计算均用 ADF2003^[12]程序完成.

2 结果与讨论

2.1 团簇的质谱与 PES

在质谱图 1(A)中, CoGe_n^- ($n = 6 \sim 11$)在 $n = 6 \sim 9$ 范围内时,其谱峰强度依次增加, $n = 10$ 时剧增为最大值, $n = 11$ 时仅为 CoGe_{10}^- 的 9%. 这说明 CoGe_{10}^- 非常稳定.

收稿日期: 2006-04-13.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20203020, 20433080)资助.

联系人简介: 唐紫超 (1970年出生), 男, 博士, 副研究员, 从事物理化学研究. E-mail: zctang@iccas.ac.cn

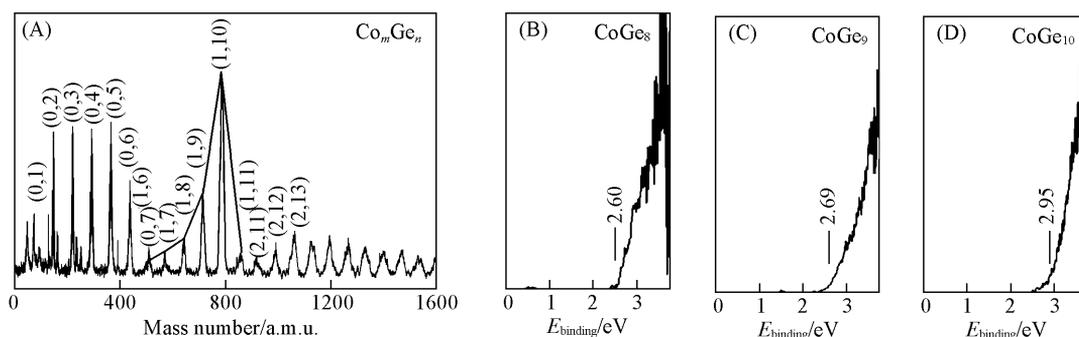


Fig 1 Mass abundance spectrum of Co_nGe_n^- , marked by a line (A) and PES for CoGe_8^- (B), CoGe_9^- (C) and CoGe_{10}^- (D), respectively

在光电子能谱实验中,把谱峰前沿起始能量值作为绝热电子亲和势的下限,近似为 E_A 值. PES实验测得 CoGe_8^- , CoGe_9^- 和 CoGe_{10}^- 的 E 值如图 1(B) ~ (D)所示. 由图 1(B) ~ (D)可见, CoGe_{10}^- 的电子亲和势最高,为 2.95 eV,而理论 E 值为 3.08 eV(表 1). 由表 1可见, E_A 的实验值与理论值能较好地吻合,这进一步说明了本文计算所得结构的可靠性.

Table 1 Information for the lowest energy structures of CoGe_n^- clusters: spin multiplicities, Mulliken charges and magnetic moments(MM) of Co atoms and electronic affinities(E_A)

| Species | Multiplicity | Charge/e | MM/ μ_B | E_A /eV | Species | Multiplicity | Charge/e | MM/ μ_B | E_A /eV |
|-------------------|--------------|----------|-------------|-----------|----------------------|--------------|----------|-------------|-----------|
| CoGe^- | 3 | -0.297 | 1.862 | 0.641 | CoGe_7^- | 1 | 0.051 | 0 | 2.529 |
| CoGe_2^- | 3 | -0.050 | 1.783 | 1.497 | CoGe_8^- | 1 | 0.051 | 0 | 2.716 |
| CoGe_3^- | 3 | -0.013 | 1.450 | 1.511 | CoGe_9^- | 3 | 0.039 | 1.386 | 2.796 |
| CoGe_4^- | 3 | 0.016 | 1.612 | 2.076 | CoGe_{10}^- | 1 | 0.100 | 0 | 3.088 |
| CoGe_5^- | 1 | 0.026 | 0 | 2.510 | CoGe_{11}^- | 1 | 0.168 | 0 | 2.907 |
| CoGe_6^- | 3 | 0.153 | 1.604 | 3.070 | CoGe_{12}^- | 1 | 0.187 | 0 | 2.742 |

2.2 CoGe_n^- ($n=1\sim 12$)系列的几何结构

在所选的基组水平下,Co—Ge的键能比 Ge—Ge的高出约 1.0 eV,即 CoGe_n^- 中的 Co原子会尽可能多地结合 Ge原子达到最低能量构型. 结构优化中,以团簇分子结合能最低和没有振动虚频为原则,首先得到尺寸较小的团簇,在此基础上添加 Ge原子,构造尺寸较大的团簇,然后找出能量较低的构型进一步做频率分析. 如果团簇构型有虚频,可沿着虚频振动方向进一步优化,直到没有虚频. 计算结果见表 1和图 2

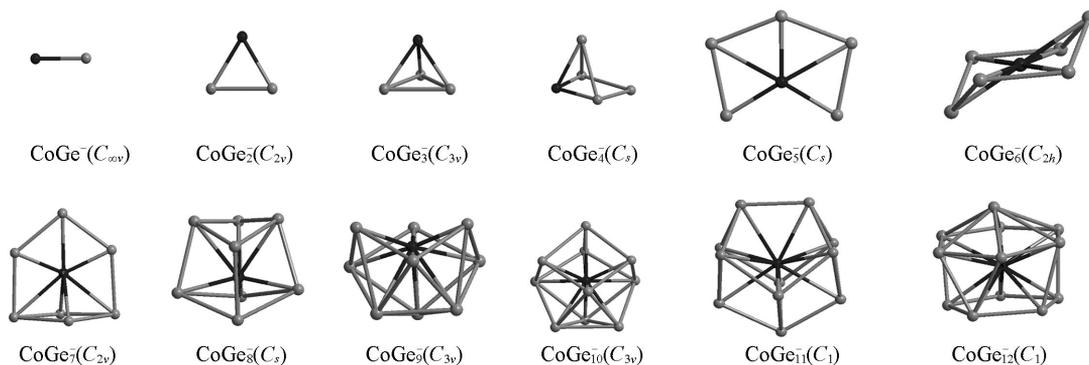


Fig 2 Lowest energy structures for CoGe_n^- series

当 $n \geq 3$ 时, CoGe_n^- 中的 Ge原子大体保持了纯 Ge_n 的平面构型^[1~3],分别具有 C_v , C_2 和 C_{3v} 基态构型; CoGe_4^- 具有 C_s 构型; CoGe_5^- 具有近似于平面的 C_s 构型; CoGe_6^- 是椅式 C_{2h} 构型; CoGe_7^- 具有 C_{2v} 构型; CoGe_{11}^- 和 CoGe_{12}^- 具有 C_1 构型. 我们主要讨论 $n=8\sim 10$ 时的 CoGe_n^- 系列结构.

2.2.1 CoGe_8^- 两个 Ge原子在 CoGe_6^- 椅式结构的两侧戴帽时,可得到 C_s , C_{3v} , D_{3h} , D_{3d} , O_h 和 D_{4h} 构型; 两个 Ge原子在 CoGe_6^- 的同一侧戴帽时,可得到 C_2 和 D_{4d} 构型. 其中, C_s 构型能量最低,而且没有

振动虚频. 因此可以认为, CoGe_8^- 是具有一个对称面的 C_s 构型.

2.2.2 CoGe_9^- 如果在 CoGe_6^- 的 C_{2v} 构型同侧戴帽 3 个 Ge 原子, 可得到 CoGe_9^- 的最低能量结构, C_{3v} 构型. 在该构型里, 6 个 Ge 原子仍然保持着 CoGe_6^- 中的椅式六元环. 由于中心 Co 原子偏向六元环, 使得该构型不能保持 D_{3d} 的构型. C_{3v} 构型的能量比 D_{3d} 构型的低 0.68 eV.

2.2.3 CoGe_{10}^- 文献报道 CoGe_{10}^- 具有双戴帽反四棱柱 D_{4d} 构型, 但该构型在 B3LYP/LanL2DZ 水平下, 仅比 C_{3v} 构型的能量低 0.09 eV^[5]. 我们发现 CoGe_{10}^- 的结构依赖于 C_{3v} 初始构型. 把 Co 原子在 C_{3v} 轴上不同位置作为初始构型进行优化, 可得到能量更低的 C_{3v} 构型, 该构型的能量比 D_{4d} 构型的低 0.01 eV. 全电子基组计算结果也表明, C_{3v} 构型的能量比 D_{4d} 构型更低.

2.3 CoGe_n^- ($n=1 \sim 12$) 系列在 HOMO-LUMO 附近的分态密度 (PDOS)

Co 原子的 3d, 4s 电子和 Ge 原子 4p 电子在团簇的成键中起到了决定作用. 通过 Lorentz 展开得到它们在 HOMO-LUMO 附近 PDOS 分布:

$$\text{PDOS}(E) = \sum_i w_i \frac{1}{(E - \epsilon_i)^2 + \gamma^2}$$

式中, 宽度因子 $\gamma = 0.05$ eV, w_i 为权重.

从图 3 可以看到, 随着 Co 原子结合 Ge 原子数目的增多, Co 原子的 3d 和 4s 电子量如下规律:

- (1) PDOS 占的比例 (即峰的面积) 越来越小, 这也是轨道数目守恒的体现;
- (2) 它们布居在更多的能级上, 即出现更多峰;
- (3) 其态密度谱峰向低能级位移;
- (4) 4s 电子移向低能级方向的同时, HOMO 轨道主要成分也由 3d 和 Ge 原子的 4p 电子取代.

我们认为 4s 电子与 3d 电子在能级上的交叠, 是由于这两个轨道与 Ge 原子的成键作用使得 4s 与 3d 能级间隔变小的缘故. 这与光谱实验中, 过渡金属 4s 和 3d 电子数反转相对应^[13].

2.4 CoGe_n^- ($n=1 \sim 12$) 系列的稳定性

考虑结合能随锆原子数目增加而变化的趋势. 从图 4 可看出, CoGe_n^- 系列在 $n=1 \sim 10$ 之间, 能量几乎是线性变化的; 在 $n=11$ 之后, 结合能变化相对趋缓. 我们认为这一现象与钴原子的成键能力和原子半径有关. 当 Co 原子上结合的 Ge 原子数目超过 10 时, Ge 原子空间位阻增强, 使得过多的 Ge 原子难以与 Co 原子完全成键, 所以结合能减小. 其次, E_b 值大体随 Ge 原子数目的增加而变大 (见表 1). CoGe_{10}^- 的最大 E_b 值也暗示着该团簇有着相当稳定的结构.

Mulliken 布居分析表明, 结合 Ge 原子数目的增多, 电子会从 Co 原子向 Ge 原子转移. 由表 1 可见, CoGe_1^- , CoGe_2^- 和 CoGe_3^- 中 Co 原子都带着负电荷, 但结合 4 个以上锆原子后, 钴原子已带上了正电荷. 这种电荷转移, 增加了锆笼上的电荷密度, 使得锆笼上的电子尽可能大地离域, 提高了团簇的稳定性. 在 CoGe_{10}^- 中, 较多的电荷转移已经使 Co 原子带上 +0.100 e 的正电荷, 这可能是 CoGe_{10}^- 比较稳定的另一个重要原因. 同时, 电荷转移也显

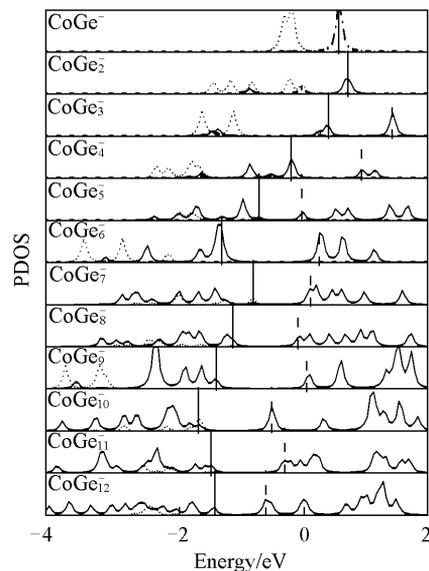


Fig 3 PDOS for 4s, 3d electrons of the Co atom (dash dotted lines and dot lines respectively) and for 4p electrons of the Ge atoms (black line) in CoGe_n^- series

The HOMO and LUMO are marked by vertical solid and dash lines respectively. The density of 4s electrons is magnified 10 times to make it significant

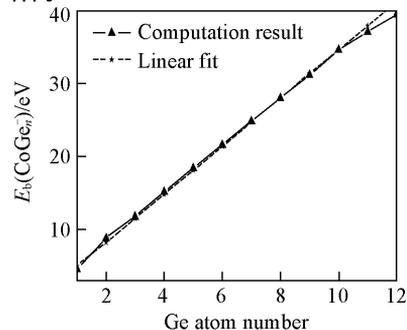


Fig 4 Binding energies for CoGe_n^- series

示着 Co原子的金属性. 通过对自旋多重度的优化发现, CoGe_n^- 在 $n = 1 \sim 4, 6, 9$ 时, 分别处于自旋三重态, 并且每个团簇分子中 Co原子布居了分子的绝大多数磁矩. 该系列其它团簇分别处于自旋单重态, 分子内各个原子没有磁矩. 一个关于 Co/Ge (111) 单层吸附的实验结果也显示, Co原子在 Ge(111) 表面的磁矩消失^[14]. 如果分子内所有电子都参与了成键、不存在未成对电子, 那么该分子具有闭壳层的结构, 整个分子无磁矩. 因此, 尽管电子态是决定稳定性的主要原因, 我们仍然可以用磁矩的有无作为分子稳定性的一个辅助判据, 这对于寻找幻数团簇很有效.

综上所述, 本文通过 R-TOFMS和 PES实验测量了 CoGe_n^- 系列团簇, 计算了它们的几何、电子结构, 并通过分析质谱峰的强度、结合能、 E_A 值及 Mulliken电荷、磁矩布居的变化, 可认为 CoGe_{10}^- 具有幻数团簇的特征.

参 考 文 献

- [1] Shvartsburg A. A., Liu B., Lu Z. Y., *et al.* Phys Rev Lett [J], 1999, **83**(11): 2167—2170
- [2] Li B. X., Cao P. L. Phys Rev B [J], 2000, **62**(23): 15788—15796
- [3] Li B. X., Cao P. L. Phys Status Solid B [J], 2000, **219**: 253—266
- [4] Zhang X., Li G. L., Gao Z. Rapid Commun Mass Spectrom. [J], 2001, **15**: 1573—1576
- [5] Li G., Zhang X., Tang Z., *et al.* Chem. Phys Lett [J], 2002, **359**: 203—212
- [6] Kumar V., Singh A. K., Kawazoe Y. Nano Lett [J], 2004, **4**(4): 677—681
- [7] XNG Xiao-Peng(邢小鹏), TAN Zhi-Xin(田志新), LU Peng(刘鹏), *et al.* Chinese J. Chem. Phys (化学物理学报) [J], 2002, **15**(2): 83—87
- [8] XNG Xiao-Peng(邢小鹏), LU Hong-Tao(刘洪涛), SUN Shu-Tao(孙树涛), *et al.* Chinese J. Chem. Phys (化学物理学报) [J], 2004, **17**(3): 321—325
- [9] Perdow J. P., Wang Y. Phys Rev B [J], 1992, **45**(23): 13244—13249
- [10] Becke A. D. Phys Rev A [J], 1988, **38**(6): 3098—3100
- [11] Lee C., Yang W., Parr R. G. Phys Rev B [J], 1988, **37**(2): 785—789
- [12] Vrije Universities, ADF 2003, SCM [CP], Theoretical Chemistry Amsterdam, Netherland <http://www.scm.com>
- [13] Pawowski F., Polasik M., Raj S., *et al.* Nucl Instr Meth B [J], 2002, **195**(3): 367—373
- [14] Tsay J. S., Nieh H. Y., Yao Y. D., *et al.* Surf Sci [J], 2004, **566**: 226—230

Structures and Stabilities for CoGe_n^- ($n = 1—12$) Alloy Clusters

CHEN Jian-Cheng, XNG Xiao-Peng, TANG Zi-Chao^{*}, GAO Zhen

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The electronic affinity energies, E_A values, geometric and electronic structures of CoGe_n^- ($n = 1 \sim 12$) clusters are studied experimentally and theoretically. The E_A values measured by a photoelectron spectroscopy agree with the computational ones for CoGe_8^- , CoGe_9^- and CoGe_{10}^- . From the PDOS, the interactions of p , d and s electrons were analyzed. The stability of CoGe_n^- was discussed and CoGe_{10}^- was considered as a cluster with magic number.

Keywords CoGe_n^- cluster; Density functional theory; Electronic affinity energy; E_A values; PDOS

(Ed : D, I)