

14 族非碳原子团簇的研究进展

张霞^{①②} 李国良^① 曹亚丽^{①②} 唐紫超^{①*} 高振^①

①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; ②中国科学院研究生院, 北京 100039.

* 联系人, E-mail: zichao@mrmlab.icas.ac.cn

摘要 半导体团簇可以从微观层次揭示半导体材料的物化性质以及结构过渡等特点, 引起了人们的广泛关注. 14 族半导体团簇的研究为半导体材料在电子器件的开发和应用带来了新的机遇. 综述了近年来在合金材料、量子点和表面活性剂辅助的晶体均相和异相外延生长等方面展开的基础研究和应用研究工作. 报道了 14 族半导体团簇的形成、尺寸分布和幻数特征, 对比了目前用于研究这类团簇的主要手段和方法. 同时结合实验和理论研究结果, 进一步分析了该类团簇的性质、电子结构、几何结构、光解离、光电离和光剥离等特点. 最后从研究体系、探测手段、理论研究和应用等方面对这类团簇的研究进行了展望.

关键词 半导体团簇 量子点 光电离和光解离 光剥离

自 1981 年人们首次将激光技术用于产生金属和半导体团簇至今, 对 14 族元素形成的团簇的研究工作已取得了很大的进展. 前人对碳团簇已经进行了大量的研究和综述^[1], 因此本文涉及的 14 族元素是除碳以外的元素. 近年来, 人们对 14 族团簇进行了大量且深入的实验和理论研究, 该类团簇之所以引起人们的广泛关注, 主要是其能从微观层次揭示半导体材料的物化性质以及结构过渡等特点, 同时在合金材料、量子点、Zintl 负离子和表面活性剂辅助的晶体均相和异相外延生长等方面都具有非常重要的基础和应用研究背景.

合金化合物在电子器件上具有重要的应用前景. 锗分族元素能与许多金属或非金属单质形成合金^[2], 因此在材料科学领域中这类合金的研究非常活跃. 锗和过渡金属(M)形成的二元 M/Ge 和三元 M/Ge/Si 合金可作为低阻抗连线连到硅基半导体器件的 Si 基片上^[3], 其热电性质有可能使其在冷却和储能器件领域得到广泛的应用^[4]. 目前对于这类合金体系的研究主要着眼于合金化合物的稳定性、晶相组成和结构及影响化学键强度的因素等^[5].

量子点(quantum dot, 即纳米尺寸的团簇)在目前的半导体材料研究中最令人瞩目, 成为半导体材料一个新的突破, 因为小的团簇与宏观材料相比, 其结构和性质均有所改变, 所以人们期望它能在光电器件上有广泛的应用. 如硅量子点晶体管中的库仑阻塞效应^[6]; 自组织生长的锗量子点及其光致发光特性^[7]. 量子线、量子点和纳米器件的制备目前仍是具有挑战性的课题. 量子线和量子点是未来量子器件的构造单元. 最近加州大学圣芭芭拉分校的研究人员证实了量子理论中光量子的想法, 实验显示了量子点的行为与真正的原子十分类似, 这是它被称作人工原子(artificial atom)的原因. 除此之外, 实验的结果也显示此

处制备的量子点是一个两能级(two-level)系统, 这种性质正是量子位元(quantum bit)的基础, 未来将有助于量子信息处理的发展. 不过, 最令科学家们感到惊讶与意外的是: 这个系统可以在室温条件下运作, 这无疑更增加了量子点在量子电脑、量子计算的应用潜力.

表面活性剂辅助的半导体和金属体系的外延生长的研究表明^[8], 表面自由能较小的惰性 Pb 层可作为表面活性剂, 用来促进二维层与层的生长. 如 Pb 作表面活性剂辅助的 Co 在 Cu(111)面上的异质外延生长的超晶格表现出完全的反磁性耦合性质^[9,10]. 物理学家目前正从基础理论和实验技术方面对这些现象进行广泛的研究和探索.

1 14 族团簇的实验研究

1.1 14 族团簇的实验研究手段

团簇结构及性质的研究离不开实验方法的发展与更新, 本文将主要介绍以下几种实验手段: 激光直接气化(direct laser vaporization, DLV)、激光蒸发(laser vaporization)超声分子束冷却离子源、注入离子漂移管技术(injected ion drift tube techniques)、光裂解和光解离技术(photofragmentation and photodissociation)、光电离、光电子剥离技术(photoionization and photodetachment)和光电子能谱(photoelectron energy spectrum, PES)等.

激光直接气化是用脉冲激光气化高真空($<10^{-5}$ Pa)系统中的固体样品, 产生的等离子体在没有缓冲气体存在的情况下直接向真空膨胀形成团簇. DLV 方法简单, 所成团簇的尺寸范围有限^[11]; 利用混合样品或金属化合物也可以产生质量数较大的金属或非金属的二元 14 族团簇^[1], 研究其稳定组分和增长规律.

激光蒸发超声分子束冷却离子源是由 Smalley 等人首创^[12]并被广泛用于制备团簇离子的一种方法. 聚

焦激光气化固体样品的同时,作为缓冲气体的惰性气体通过样品表面的一个直径为1~3 mm的通道,被惰性气体载带的气化物在孔道中相互发生碰撞并冷却后凝聚形成团簇。其优点是几乎不受样品的限制,能产生质量范围较宽的14族团簇。

注入离子漂移管技术是由 Jarrold^[13]等人发明的,主要是通过测定团簇离子在漂移管(管内充有低压惰性气体氦)的迁移率来研究其结构的一种实验手段。通常结构紧凑(接近球形)的团簇离子具有较大的迁移率,通过漂移管的速度快,而结构松散的团簇具有较小的迁移率,通过漂移管的速度慢^[14]。具体实验中离子的相对迁移率^[15]可以从下式得到:

$$K_{\text{rel}} = K_{\text{exp}}/K_{\text{sph}}, \quad (1)$$

其中 K_{rel} 为相对迁移率, K_{exp} 为实验测得的迁移率, K_{sph} 是假定具有球形结构、体积等于 n 倍 V_{at} 的团簇计算得到的迁移率, V_{at} 为原子体积, n 为团簇离子的尺寸。这是一种有效的测定14族团簇离子几何结构的工具。

光裂解和光解离技术是通过质量选择的团簇离子进行光诱导裂解及解离来探讨团簇的结构和成键信息的手段。通常正离子的光诱导解离实验较为普遍,光子能量等于或大于5~8 eV时可以进行单光子正离子的光诱导解离。金属团簇是以一次失去一个金属原子的单原子蒸发方式进行解离的,而半导体团簇则是按裂分过程发生裂解的,碎片离子几乎无一例外地落在含有6~11个原子的尺寸范围内。

负离子一般不易于进行光诱导解离研究,其光诱导解离的过程一般和光电子剥离过程同时进行,负离子团簇往往以光电子剥离为主。激光能量在一定的范围内,当负离子团簇进行光裂解和光剥离都是单光子过程时,剥离通道和裂解通道将大大依赖于激光的波长。对于负离子团簇 Ge_n^- 和 Si_n^- 而言,激光波长介于353~532 nm时,裂解信号占优势;增加激光的频率,剥离的电子信号将大于裂解的碎片离子的信号。

光电离、光电子剥离和光电子能谱技术已经成

为当今研究团簇电子及几何结构的主要手段^[16]。半导体团簇的电离势和电子亲合势与团簇离子的尺寸紧密相关,通常随着团簇离子的增大,其电离势降低,电子亲合势增加。此外,共振的双光子电离(resonant two-photon ionization, R2PI)技术也用在14族团簇的研究中,它是采用两束激光对团簇离子的电离、团簇激发态的寿命进行研究的一种手段^[17],研究发现所有的双光子电离过程都能引起尺寸较大的14族团簇的裂解。

1.2 14族团簇的实验研究结果

14族团簇形成及其幻数:一般来讲,采用激光蒸发14族元素产生 Si_n^+ , Ge_n^+ 和 Sn_n^+ 团簇正离子在 $n=6$ 和10时表现为幻数。而 Pb_n^+ 却呈现与前面三种元素不同的幻数特征,当 $n=7, 10, 13, 19$ 时,离子强度具有极大值; n 为14时具有极小值^[18],且 Pb_n^+ 的幻数峰为9,15,23,27和35等;该结果能很好地用“jellium-shell”模型解释^[19],由此可知铅团簇具有较强的金属性。团簇负离子 Si_n^- , Ge_n^- 和 Sn_n^- 在 $n=5, 10, 15$ 时表现出幻数特征,而 Pb_n^- 的幻数则为 Pb_5^- , Pb_{10}^- 和 Pb_{12}^- ^[20],应该说铅团簇也表现出一定的特殊性,这同样与其金属性有关。

运用同样的研究手段对含14族二元或多元团簇的研究也有较大的进展。如郑兰荪等对 X_nP_m^\pm ($\text{X}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$)^[21],高振等对 X_nP_m^\pm ($\text{X}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)^[1], M_nX_m^- (M 为过渡金属元素, $\text{X}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$)^[20,22] 二元团簇的研究;14族元素与碱金属元素 K ^[18]和 Cs ^[23]组成的二元体系的研究;14族元素与卤素离子^[24]和 CN^- ^[25]组成的二元体系等。研究发现该类二元团簇离子具有与纯的14族团簇截然不同的形成和幻数规律,本文将在下文详细分析。

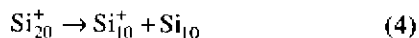
1) 刘剑波. 光电子能谱仪的设计和主族二元原子团簇的研究. 中国科学院化学研究所博士后出站报告, 1999

14 族团簇的结构和性质: 由于硅团簇和锗团簇在结构和性质上具有较多的相似之处, 在此将把它们并列起来进行分析讨论。

硅团簇和锗团簇. 注入离子漂移管技术研究表明, Si_n^+ 在 $n = 27$ 时重组形成近球形结构^[26]. Ge_n^+ 在 n 介于 10~40 时呈一维增长序列(具有扁长的几何构型); n 介于 40~70 时停止这种增长序列; n 增大到 70 时突然重组形成接近球形结构的团簇离子^[27]. 硅和锗团簇离子在相同的尺寸范围内缺乏相似的结构过渡(即由一维向三维结构过渡), 这可能与 Ge 具有较低的表面能有关。

表 1 给出了硅和锗正负团簇离子的裂解通道^[28]. 从表中可以看出, 光诱导解离硅团簇和锗团簇正离子研究表明, 在激光能量密度较小、单光子能量等于或大于 5~8 eV 的情况下, 正离子 Si_{10}^+ 和 Si_{11}^+ 发生碎裂时产生的最大碎片离子分别是 Si_6^+ 和 Si_7^+ , 逐渐增大激光能量密度, 碎片离子 Si_4^+ 和 Si_5^+ 的离子强度与 Si_6^+ 和 Si_7^+ 的离子强度相当. 硅原子数 n 大于 11 后, 即使在很高的激光能量密度下, 也只能观察到原子数介

于 6~11 的碎片离子. 硅原子数 n 介于 12~24 时, 一般通过裂分过程进行光解离, 如:



硅原子数 n 为 23~30 时, 除了前面提到的通道外, 另一个重要的通道是失去 10 个原子和 7 个原子的过程. 对于硅原子数 n 大于 30 的团簇, 主要通过爆炸的形式裂解成 $Si_6^+ \sim Si_{11}^+$ 的碎片, 以及失去一个原子的碎裂过程, 此时在较低能量密度下 Si_{10}^+ 和 Si_{11}^+ 是两个丰度最高的碎片离子, 而在较高的能量密度下团簇离子 $Si_6^+ \sim Si_{11}^+$ 有相似的强度。

较小的 Ge_n^+ 实质上具有与 Si_n^+ 相似的裂分通道和碎片产物. 较大的 Ge_n^+ 通常以失去中性的 Ge_{10} 和 Ge_7 为主要通道. 如在较低的激光能量密度下, 较大的 Ge_{30}^+ 失去中性团簇 Ge_{10} , 几乎只检测到产物 Ge_{20}^+ ; 增加能量密度后, Ge_{20}^+ 再进一步失去 Ge_{10} , 生成 Ge_{10}^+ 团簇离子. Ge_{35}^+ 的解离方式同样也是失去中性

表 1 Ge_n^+ 和 Si_n^+ 的碎裂通道^{a)}

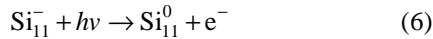
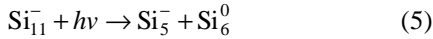
n	Si_n^+ 的碎片(266 nm)	Si_n^- 的碎片(355 nm)	Ge_n^+ 的碎片(266 nm)	Ge_n^- 的碎片(355 nm)
10	6 , ^{b)} 4,7,5 ^{c)}	None	6,7,4,8,9,5	4,6,5
11	7,6,5,4,10	5,4,6	7,6,5,10,4,	5,4,6
12	6	6,5	6,7, trace8,10,11	6,5
13	7,6,12	6,7	6,7,3, weaker 11,12	6,7
14	7,8,10,6	7,10,8	7,8,6,9	7,10
15	8,9	9,5	8,9,10	9,5,
16	10,6,4	10	10,6	10
17	10,11,7	10	10,7,6,11	10
18	11,15,17,8	12,6,7,9,11	11 , trace6-10	12,9,6,11,7,10,5
19	9,10,6,7,12,13,16	9,10,6	9,10,11,12,18,7	9,6,10
20	10 , trace6-11	10	10 , trace6-11	10
21	11 , trace6-10	5,9,10,11,14,15	11, trace6-10	11,5,7,10
22	12,15,10,6 weaker 11,8,9,16	10,16,6,9,5	6,8,12,15,10 11,7,9,5,4	16,9,10
23	10,13,11,16,6,7		6,7,10,13,16 trace 8,9,11,12	
24	14,11,7,10		14,7,10,6,8,11	
25	15 ,trace23,6-11		15,8 ,weaker6-11	
26	10,16,19,6-11		10,16,6-11,15	
27	10,11 ,15,14,17,24,25		10,20 ,6-11,15,17,16	
28	11,10,12,8,6,18,22,26		11,6-10,18,21,26,15,16	
29	10,11,9,7,6,8 16,19,27,23		9,6-11,19 22,12,15,16	
30	10,11,6-9,14,15,16,-20		20,10 , trace 6-11	

a) 该表引自文献[28]; 产物和正离子的相对强度将随着激光能量密度改变, 表中的数值为激光能量密度低至实际的实验结果; b) 黑体表示这个碎片离子的强度远远大于其他碎片; c) 产物按强度降低的顺序列出

的 Ge_{10} 团簇.

由于负离子团簇进行光裂解过程和光电子剥离

过程相互之间形成竞争, 因此激光单光子能量在一定的范围内, 它们都是单光子过程. 例如对于团簇



单光子能量从 2.82 eV 增加到 3 eV 时, e^-/Si_5^- 的比值将从 0.25 增加到 5.5. Ge_{13}^- 的这种竞争更为显著:



激光单光子的能量从 2.91 eV 增加到 3.51 eV 时, e^-/Ge_6^- 的比值将从 0.07 增加到 6.8^[29]. 假定激光能量远大于解离能 De 和电子亲合势 EA, 电子剥离将完全占主导地位.

通常 Si_n^- 和 Ge_n^- 以失去 6 个或 10 个硅或锗原子组成的中性团簇为主要通道进行光解离^[29]. 对于 $n = 14, 16, 17, 19, 20$ 和 22 的团簇负离子 E_n^- , 主要的碎片离子为 E_{10}^- 和 $E_m^- (m = n/2)$; 对于 $n = 15, 18$ 和 21 的团簇

来这些团簇离子中可能没有包含稳定组分 E_{10} 结构.

Fuke^[30]等人对 $\text{Si}_n (n = 2\sim 200)$ 团簇进行阈值电离的实验结果表明, 对于 n 小于 20 的硅团簇, 其 IP 值与 n 有明显的尺寸依赖关系, 当 n 分别为 10 和 20 时, IP 值表现为局域最大; 当 n 介于 20~22 之间, IP 值有一个较大的间距. 产生这个间距的主要原因是中性团簇在这个尺寸内存在与正离子团簇类似的结构过渡. 对于较大的团簇 ($n = 100\sim 200$), 其 IP 值介于 5.0~5.17 eV, 这个数值比 Si(111) 表面的电离势 (5.35 ± 0.02) eV 要低, 但是仍然比 Si(111) 表面的功焓 (4.85 ± 0.02) eV 高. 电离势的差异主要是由团簇和整体 Si(111) 表面状态的差异引起的. 对于 $\text{Ge}_n (n = 2\sim 57)$ 团簇, 在 $n = 10$ 时 IP 值同样为局域最大值, $n = 20$ 时存在一个较大的间距, $n = 15\sim 26$ 时电离势迅速下降. 表 2 给出了半导体团簇的电离势数值^[30,31].

紫外光电子能谱表明, 尺寸相同的硅团簇和锗团簇具有显著相似的紫外光电子能谱数据. $\text{Si}_4, \text{Si}_6, \text{Si}_7, \text{Si}_{10}, \text{Ge}_4, \text{Ge}_6$ 和 Ge_7 的紫外光电子谱图中在低能区出现了一个谱带间距为 1~1.5 eV 的突起, 表明相

负离子 E_n^- , 却并没有遵循相同的裂解规律, 由此看

表 2 半导体中性团簇的电离势 (IP_s)^{a)}

$n^b)$	Si_n	Ge_n	Sn_n	n	Si_n	Ge_n	Sn_n
2	>8.49	7.58~7.76	7.06~7.24	24	5.95~6.05	5.90~5.98	5.99
3	>8.49	7.97~8.09	7.58~7.76	25	5.90~6.05	5.90~5.98	6.11
4	7.97~8.49	7.87~7.97	7.58~7.76	26	5.90~5.95	5.71~5.90	5.99
5	7.97~8.49	7.87~7.97	7.46~7.58	27	5.80~5.90	5.71~5.85	5.99
6	7.90	7.58~7.76	7.06~7.24	28	5.80~5.90	5.71~5.85	5.99
7	7.90	7.58~7.76	7.06~7.24	29	5.8	5.66~5.71	5.66
8	7.46~7.87	6.72~6.94	6.29~6.36	30	5.70~5.80	5.63~5.71	5.82
9	7.46~7.87	7.06~7.24	6.55~6.72	31	5.70~5.80	5.63~5.71	5.82
10	7.90	7.46~7.76	6.72~6.94	32	5.64~5.70	5.63~5.71	5.82
11	7.46~7.87	6.55~6.72	6.05~6.17	33~35	5.64~5.70	5.63~5.71	5.79
12	7.17~7.46	6.94~7.06	5.99~6.05	36	5.60~5.64	5.63~5.71	5.76
13	7.17~7.46	6.94~7.06	6.17~6.23	37	5.60~5.64	5.63~5.66	5.76
14	7.17~7.46	7.06~7.24	6.29~6.43	38	5.60~5.64	5.63~5.66	5.71
15	7.17~7.46	7.06~7.24	6.29~6.43	39~40	5.55~5.60	5.63~5.66	5.66
16	6.80~6.94	6.72~6.94	6.29~6.43	41	5.40~5.50	5.63~5.66	5.49
17	7.46~7.53	42	5.40~5.50	5.63~5.66	
18	6.80~6.94	6.55~6.72	6.29~6.36	43~45	5.40~5.50	5.60~5.63	
19	7.46~7.53	6.4	6.05~6.11	46~49		5.60~5.63	
20	7.46~7.53	6.4	6.29~6.36	50		5.56~5.63	
21	6.80~6.94	6.21~6.43	6.05	51~54		5.54~5.60	
22	5.85~5.95	5.98~6.02	5.99~6.05	55~57		5.54~5.56	
23	5.95~6.05	5.98~6.02	5.82				

a) 该表引自文献[30, 31]; b) n 为原子个数

应的中性团簇离子具有闭壳层的电子结构^[32].

卤素原子掺杂结合光电子能谱的方法^[33]用于研究 14 族团簇离子的电子结构性质,同时收集卤素与半导体形成的二元团簇的电子及几何结构数据.由于卤素原子差一个电子就可以达到全满,它能夺取半导体团簇负离子的一个价电子.一般通过激光蒸发由半导体材料组成的旋转靶,产生的等离子体与含有卤素原子的单质或化合物反应,形成含有一个或多个卤素原子的二元团簇,然后通过光电子能谱检测,进一步比较这类含卤素原子的团簇与纯的半导体团簇的差异.通过这种方法,一般可以得到半导体团簇离子下述信息:最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的间距、电子亲合势(EA)、骨架的重排信息以及团簇的价键和几何构型等其他信息.

在 Si_nF_m^- ($m = 1\sim 5$) 的光电子能谱^[33]中,具有奇数个氟原子的电子亲合势比偶数个氟原子的高,这种奇偶振荡效应归因于闭/开壳层的电子结构.对比 Si_nF^- 和 Si_n^- ($n = 4\sim 11$) 的光电子能谱,发现 Si_nF^- 中对应于 Si_n^- 的单占据分子轨道(singly occupied molecular orbital, SOMO)的第一个单峰消失,其他谱图特点却没有因为 F 原子的掺杂而发生明显变化,这个现象表明 F 原子沉积到 Si_n^- 上使一个电子从 Si_n^- 转移到 F 原子却没有引起 Si_n^- 骨架的严重重排. Ge_nCl^- , Ge_nF^- ^[34] 的实验结果与之类似.

Kishi 等采用碱金属掺杂的方法研究了二元团簇 Si_nNa_m 的电离能^[35]以及 Si_nNa_m^- ^[36] 的光电子能谱.实验表明, Si_nNa_m 团簇保持了相应的 Si_n 团簇的骨架,其电子结构与相应的团簇负离子 Si_n^- 相似. Si_nNa_m^- 的光电子能谱证实,钠原子吸附到 Si_n 团簇上,当 $n = 4\sim 6$ 时,其电子亲合势降低; n 大于等于 7 时,其电子亲合势升高.对 Si_nNa^- 进行的量子化学计算表明,当 $n = 4\sim 6$ 时, Si_n 骨架至少接受两个电子;而对于 Si_7Na^- 团簇,为了避免使 Si_7 的密堆积骨架变形,钠原子几乎不发生电荷转移.

R2PI 实验中的两束激光的时间延迟表明 Si 团簇和 Ge 团簇激发电子态的寿命约为 100 ns. 半导体团簇这种激发态寿命较长的电子态的存在说明在基态和激发态之间有一个能级间距存在,显示出与金属团簇明显不同的性质.通过研究离子信号强度与激光能量的关系发现,使用 YAG 激光的二倍频,激发态的产生是一个双光子的过程;使用 YAG 激光的三倍频,中间态产生的过程是单光子的过程;而产生的激发态可以被一个 ArF 光子电离.

锡团簇和铅团簇:离子漂移管技术研究发现 Sn_n^+ 在 n 小于 35 时采取多层三帽三棱柱(stacked tricapped

tetragonal prism, TTP)扁长构型, n 大于 35 时重组形成接近球形结构^[37].而 Pb_n^+ ($n \leq 30$) 明显不同于硅、锗和锡团簇,并没有在一定的尺寸范围采取多层三帽三棱柱扁长构型,在所有研究的尺寸内都采取紧密的近球形结构^[15],表现为较明显的金属特征. Sn_n ($n = 2\sim 41$) 团簇,在 n 小于 12 时,其电离势与 Ge_n 类似;当 $n = 14\sim 41$ 时,电离势平缓地减小,没有出现与 Si_n 和 Ge_n 相同的间距^[31].

锡和铅团簇负离子的光电效应研究^[38]给出了基态团簇负离子的剥离能(即电子亲合势)以及与负离子具有相同构型的中性团簇的激发能. Sn_n^- 团簇具有平坦的阈值,和团簇离子尺寸的关系类似于锗和硅团簇.相比而言, Pb_n^- 几乎在所有的尺寸范围内,在接近阈值的附近出现显著的窄线,之后有一个约为 0.3~1.4 eV 的间距.窄线表明铅团簇的异构化不存在或很弱,间距表明 Pb_n 几乎在所有的尺寸范围内都具有闭壳层结构.图 1 给出的 14 族团簇的电子亲合势随团簇尺寸的变化规律也充分说明了实验结果.对 Sn_nCl^- ^[39] 的研究表明,在 n 小于 30 的情况下, Sn_n 团簇与 Si_n 和 Ge_n 团簇一样,都属于半导体团簇.中性团簇的 HOMO-LUMO 间距^[40]表明, Si 和 Ge 团簇在 n 为 5 和 8 时表现为局域最小值, n 为 10 时差值较大,这也反映了其结构的差异.实验结果同时表明,卤素

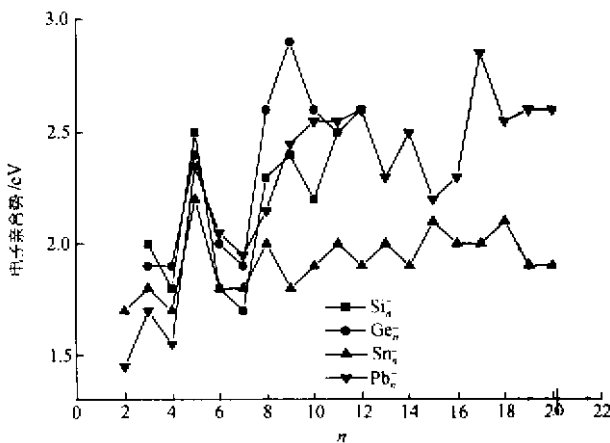


图 1 14 族团簇的电子亲合势随团簇尺寸的变化规律

图中 n 为团簇中原子个数

掺杂法对 Pb_n 团簇却不适用^[38],这也说明了 Pb_n 团簇不同于其他第 14 族半导体元素组成的团簇,其金属性要比共价性突出.

含 14 族元素的二元团簇:王来生等人对 14 族元素与 Al 形成的二元团簇的光电子能谱进行了研究^[41],指出 EAl_3^- ($E = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 体系最稳定的构型是具有 C_{2v} 对称性的四元环,其中两个离域的 π 电子使其

具有芳香性，因而比具有 C_{3v} 对称性的三角锥构型稳定。此外，Beck 通过超声分子束技术利用化学反应合成了金属/硅($M = Cr, Mo, W, Cu$)二元团簇^[42]。结果表明，金属的价层电子在团簇中起着非常重要的作用，金属/硅团簇比相应尺寸的硅团簇更为稳定。最近，Hiura 等使用离子阱研究了过渡金属离子与硅烷的反应，形成了脱氢的 MSi_n^+ 团簇离子($n = 14, 13, 12, 11, 9$; $M = Hf, Ta, W, Re, Ir$ 等)^[43]，其中金属原子被包在硅团簇内部，且能稳定多面体硅笼。

近来，我们采用激光溅射的方法对锗、锡和铅相互之间形成的二元团簇，以及与过渡金属及部分主族元素形成的二元团簇进行了较为系统的研究^[20,22]。实验结果表明，激光烧蚀 Ge, Sn, Pb 混合样品形成的二元团簇负离子多以重原子结合少量轻原子为主，其组成和分布特点定性说明其结构和性质与由重原子组成的一元团簇相似¹⁾。激光烧蚀过渡金属与锗、锡和铅的混合物时，形成丰富的二元团簇负离子，几乎没有观察到较强的二元合金团簇正离子。在相当多的研究体系中，观察到明显的幻数离子峰(其中 ME_{10}^- 及 MPb_{12}^- 等最为突出，见图 2)。研究发现随着过渡金属原子半径的不同，幻数团簇表现出较强的尺寸效应。此外，同一过渡金属与锗、锡和铅形成团簇的能力也表现出一定的尺寸效应²⁾。锗分族中 3 种元素与过渡金属的二元团簇形成过程存在一定的差异，其化学键存在从共价键向金属键的过渡。这些差异主要是由锗分族的原子半径以及锗分族原子的成键特性决定的。除 Pb/Al 外，主族金属元素对锗、锡和铅都无反应性。显然过渡金属由于具有丰富的 3d 价层电子，很容易作为一个模板对锗、锡和铅进行组装，形成尺寸较大的稳定的二元团簇。定性分析表明， M/E 和 E_1/E_2 两类二元团簇离子的尺寸分布、强度和

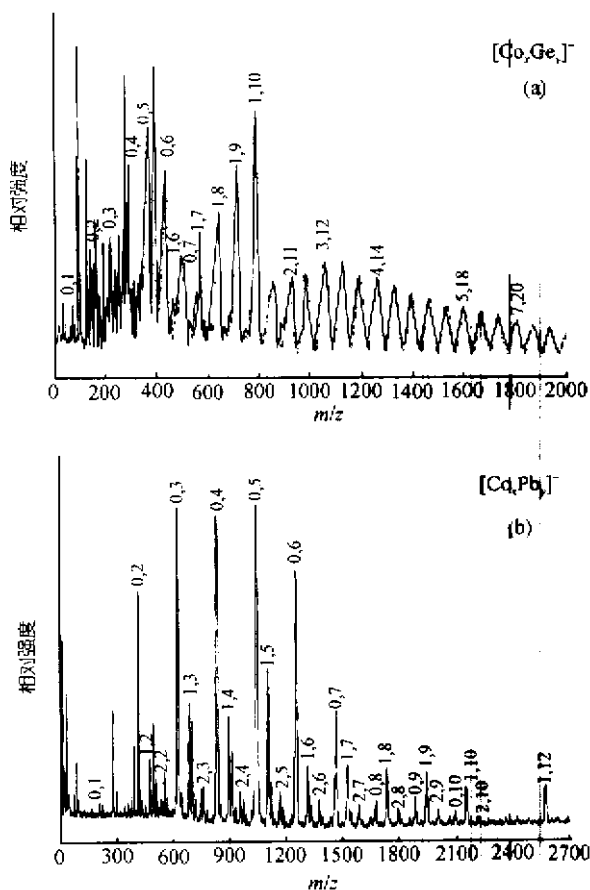


图 2 Co/Ge(a)和 Co/Pb(b)二元团簇负离子飞行时间质谱图
(a) Co 与 Ge 的摩尔比为 2 : 1; (b) Co 与 Pb 的摩尔比为 2 : 1

结构的差异预示掺杂原子的性质是影响二元团簇离子性质和结构的一个重要因素，锗分族元素一般位于团簇离子的骨架上，而过渡金属原子位于骨架以外的部分且更容易与周围的锗分族原子进行配位。与 $M/$ 锗二元合金固态相相比， M/Ge 团簇负离子的组成多为富锗的二团簇，团簇离子中共价键占优势。因此对于该类二元团簇的深入研究必将深化人们对该类团簇新的成键形式及结构规律的认识，为人们寻找和发展新的材料做出理论指导。

2 14 族团簇的理论研究

理论上，用于研究团簇结构的方法主要有从头算方法(*ab initio*)^[44,45]、密度泛函方法(density functional theory, DFT)^[46]、分子力学及分子动力学方法^[47,48]、Monte Carlo(MC)方法^[49]等。

1) Zhang X, Zhao X, Tang Z C, et al. Clustering abilities between Group-14 elements E_1/E_2 and transition metal cobalt/E. Acta Physico-Chimica Sinica (待发表)

2) 张霞. 过渡金属与锗分族元素二元团簇的研究. 中国科学院化学研究所博士论文, 2002

目前许多关于碳团簇理论和实验研究表明，较小的碳团簇具有链状或环状结构，较大的碳团簇具有

富勒烯结构。尽管在元素周期表中硅位于碳之后，但是从从头算计算结果预言硅团簇容易形成紧密的、高价

的三维结构. 产生这种差异的主要原因是硅团簇内存在相当弱的 π 键更利于形成单键. 例如与 C_5 的基态具有线形结构不同, 而 Si_5 却具有三角双锥构型.

Ho 等人采用 Car-Parrinello 分子动力学模拟退火法(Car-Parrinello molecular dynamics simulation, 简称 CP MD 模拟)研究了尺寸小于等于 13 的硅、锗和锡的团簇. 结果表明, 当团簇尺寸 $n = 3\sim 7, 10$ 和 12 时, Si_n, Ge_n 和 Sn_n 具有相似的几何构型^[44,47]. 当 $n = 3$ 时, 是具有 C_{2v} 对称性的三角形结构; 当 $n = 4$ 时, 是具有 D_{2h} 对称性的菱形结构; 当 $n = 5$ 时, 是具有 D_{3h} 对称性三角双锥型结构; 当 $n = 6$ 时, 是具有 D_{4h} 对称性的四角双锥型结构; 当 $n = 7$ 时, 是具有 D_{5h} 对称性的五角双锥型结构; 当 $n = 10$ 时, 是具有 C_{3v} 对称性的四戴帽三棱柱型结构. 当 $n = 8, 9$ 时, Si_n 和 Ge_n 分别采取 8(a)、9(a)的构型, 而 Sn_n 则分别采取 8(b)、9(b) 的构型. 当 $n = 11$ 时, Si_n 采取 11(a)的构型, 而 Ge_n 和 Sn_n 采取 11(b)构型. Shvartsburg 等人^[50]采用 DFT 方法得当 $n = 13, 15, 16$ 时, Si_n, Ge_n 和 Sn_n 团簇的构型互不相同(见图 3 和 4)^[50]. Si_{10}^- 和 Ge_{10}^- 的光电子能谱很不相同^[32-34,51]. Ogut 等人^[51]的研究表明, Si_{10}^- 的能量局域最小值是具有 C_{3v} 对称性的三棱柱结构, 而 Ge_{10}^- 却是具有 C_{4v} 对称性的双帽反四棱柱构型.

铅团簇(Pb_n)明显不同于其他 14 族元素. 一些波谱研究揭示铅团簇不同于其他 14 族元素. 这些不同寻常的特点定性地归因于相对论效应^[52], 因此迫切需要理解观察到的这类团簇的光谱特点和数据. 众所周知, 铅原子的 6s 轨道非常稳定, 因此铅团簇的成键主要应该由不同铅原子外层的 p 壳层相互交叠而成. 最近, Balasubramanian 和 Majumder 使用全活化空间多组态自洽场方法(CAS-MCSCF)及多参考组态相对论组态相互作用方法(RCI)对铅三聚体 Pb_3 和 Pb_3^+ 的势能面、自旋-轨道和 Jahn-Teller 效应等光谱性质进行了研究^[53].

另外还有一些关于 14 族元素互化物 A_mB_n ($A, B = Si, Ge, C$)^[54]及 14 族团簇的氢化物、卤化物^[55-58]的理论计算研究, 目的主要是探讨这些体系的结构及其从 C 到 Si 再到 Ge 的周期性变化规律.

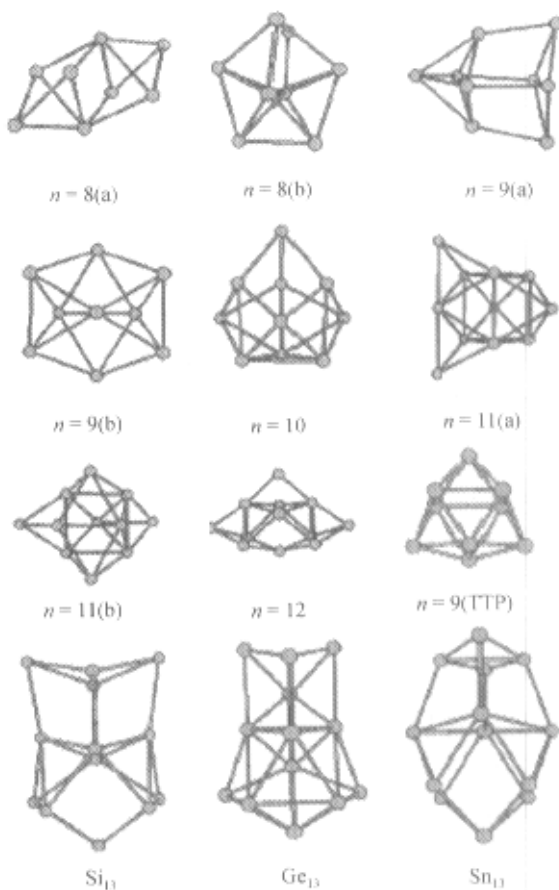


图 3 Si_n, Ge_n 和 Sn_n 团簇的结构

Si_n, Ge_n 和 Sn_n 团簇的结构图形引自文献[44]; (a), (b) 为同一个团簇的不同结构图形; TTP 为多层三帽三棱柱(stacked tricappedtetragonal prism)结构

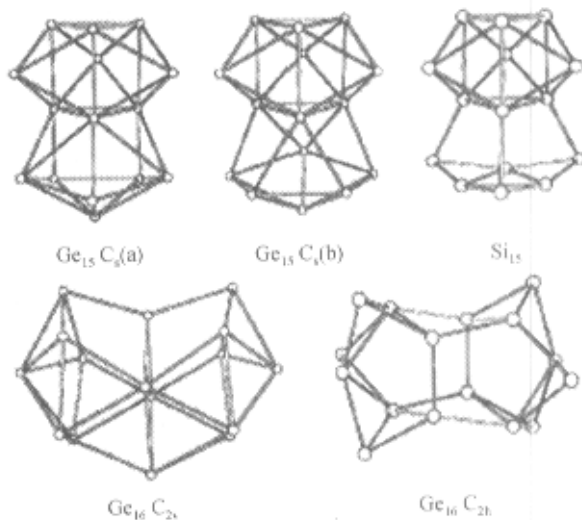


图 4 Si_n 和 Ge_n 团簇的结构

Si_n 和 Ge_n 团簇的结构图形引自文献[50]; (a), (b) 为同一个团簇的不同结构图形; C_s, C_{2v}, C_{2h} 为图形的对称性

Hiura 等人的从头计算研究表明, WSi_{12} 具有笼状结构, 因电子和几何壳层的封闭性而稳定存在^[43]. Kumar 等人使用赝势平面波从头算方法计算了内包覆金属的硅笼团簇的结构^[59], 指出由于金属和硅之间强的相互作用使硅笼更为紧密, 其结构依赖于团簇的尺寸大小. 对金属 Hf 和 Zr, 形成类似富勒烯构型的 M@Si_{16} ; 当金属为 Fe, Ru 和 Os 时, 形成立方的 M@Si_{14} 笼状团簇.

我们小组使用量子化学从头算及密度泛函的方法对幻数团簇 CoGe_{10}^- 可能的内包覆结构进行了构型优化^[60], 结果表明具有 D_{4d} 对称性的双帽反四棱柱结构最稳定; 并用密度泛函方法对 $\text{MGe}_{10}^{(\pm)}$ (M 为过渡金属) 的结合能、内包覆能进行了计算, 分子轨道组成和电荷布居分析也进一步解释了实验结果^[45].

3 当前的 14 族研究前沿和应用展望

与体相的半导体材料相比, 小的半导体团簇存在明显的结构重组. 近年来, 理论和实验研究的主要目的就是采取多种途径来揭示这些现象的内在原因. 一般来讲, 离子管漂移技术测定的迁移率仅能给出团簇正离子的结构过渡趋势, 推测出团簇离子可能具有的异构体数目, 并通过一定的手段将这些异构体进行分离. 经过选质的负离子的光电子能谱(PES)这种手段可谓是目前用于研究团簇结构的较强的实验工具, 它能够获得团簇离子的电子结构, 甚至振动结构的信息^[61~64]. 前人对 14 族团簇离子的研究已经非常之多, 但这些手段都不能直接给出团簇离子具体的几何结构. 对于体系复杂、尺寸较大的团簇缺乏鉴别团簇几何和电子结构的直接的实验工具, 因此在某种意义上更需要理论计算的支持. 尽管理论计算能够给出特定团簇的具体结构, 但由于方法本身的局限性以及其他因素(如目前的方法对过渡金属的自旋污染以及重金属元素的相对论效应的缺陷)尚且无法给出一个令人信服的进一步的证据, 当然从目前的结构参数中更无法得出团簇具体的成键性质. 除了量子点在半导体领域取得显著的成绩外, 这类团簇的应用和发展远远低于科学家预期的目标和构想. 事实上, 只有大量制备和合成这类团簇才能进一步确保这类团簇的应用. 团簇的合成、制备或沉积是一门涉及多学科的专业, 不仅要求研究人员对于研究的团簇有深刻的了解, 而且在实验过程中还要满足苛刻的合成条件, 更重要的是使合成的团簇能够均匀稳定存在. 只有具备了上述条件之后, 才能对团簇的力学、电学、磁学、光学等现象和性质进行深入的研究和探讨. 因此我们认为, 在继续探索新型团簇的同

时, 逐渐向团簇的应用过渡, 如具有特殊光、电和磁性质的半导体器件, 功能合金材料的开发和研制, 以及量子点在量子电脑、量子计算的应用. 发展新的实验手段和方法合成、制备稳定的团簇也是迫切需要解决的课题. 此外, 寻求新型的探测团簇结构的实验工具, 完善和发展现有的理论方法也是未来研究的前沿. 具体而言, 现阶段对于 14 族团簇离子的研究主要集中在以下几个方面:

(1) 从研究体系上, 逐渐由一元团簇向二元或多元团簇发展, 其几何结构及其变化规律、电子结构、成键性质等仍是研究的重点.

(2) 由于具有高的分辨率(可达到转动分辨), 零动能谱(ZEKE)将更广泛地用于该类团簇离子的研究. 结合理论计算, 它能较为准确地揭示团簇离子的电子结构.

(3) 把飞秒光谱及光电子谱结合起来, 探索光解离和光电离的动力学信息, 并发展研究从微观原子向宏观材料演化的手段.

(4) 改进发展现有的理论方法, 结合已有的实验信息, 提出该类团簇较为真实的几何及电子结构模型.

(5) 大力开展团簇的应用研究工作, 使其在催化、材料、电子等领域发挥其潜在的功效.

致谢 本工作为国家重点基础研究发展规划(批准号: G1999075207)及国家自然科学基金(批准号: 29890210)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Orden A V, Saykally R J. Small carbon clusters: spectroscopy, structure and energetics. *Chem Rev*, 1998, 98: 2313~2357
- 2 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
- 3 Borek M A, Oktyabrsky S, Aboelfotoh M O, et al. Low resistivity copper germanide on (100)Si for contacts and interconnections. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(23): 3560~3562
- 4 Blake N P, Bryan D, Lattner S, et al. Structure and stability of the clathrates $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$, and $\text{Ba}_8\text{In}_6\text{Sn}_{30}$. *J Chem Phys*, 2001, 114(22): 10063~10074
- 5 Hirotsugu T, Kyota U, Tadashi E. NiGe_2 : a new intermetallic compound synthesized under high-pressure. *J Alloys & Comp*, 2000, 305: 306~310
- 6 Qin H, Cu X, Lu X, et al. Observation of Coulomb-blocked in a field-effect transistor with silicon nanocrystal floating gate at room temperature. *Solid State Commun*, 1999, 111: 171~174
- 7 朱海军, 蒋最敏, 徐阿妹, 等. 自组织生长的锗量子点及其光致发光特性. *自然科学进展*, 1998, 8(1): 122~125
- 8 Esch S, Hohage M, Michely T, et al. Origin of oxygen induced

- layer-by-layer growth in homoepitaxy on Pt(111). *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 518~521
- 9 Camarero J, Spendeler L, Schmidt G, et al. Surfactant-induced suppression of twin formation during growth of fcc Co/Cu superlattices on Cu(111). *Phys Rev Lett*, 1994, 73(18): 2448~2451
- 10 Camarero J, Graf T, de Miguel J, et al. Surfactant-mediated modification of the magnetic properties of Co/Cu(111) thin films and superlattices. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 4428~4431
- 11 Zimmerman J A, Eyler J R, Bach S B H, et al. Magic number carbon clusters-ionization-potentials and selective reactivity. *J Chem Phys*, 1991, 94: 3556~3562
- 12 Maruyama S, Anderson L R, Smalley R E. Direct injection supersonic cluster beam source for FT-ICR studies of clusters. *Rev Sci Instrum*, 1990, 61: 3686~3693
- 13 Jarrold M F, Honea E C. Dissociation of large silicon clusters: the approach to bulk behavior. *J Phys Chem*, 1991, 95: 9181~9185
- 14 Hagen D F. Characterization of isomeric compounds by gas and plasma chromatography. *Anal Chem*, 1979, 51: 870
- 15 Shvartsburg A A, Jarrold M F. Transition from covalent to metallic behavior in group-14 clusters. *Chem Phys Lett*, 2000, 317: 615~618
- 16 Boldyrev A I, Wang L S. Beyond classical stoichiometry: experiment and theory. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 10759~10775
- 17 Heath J R, Liu Y, O'Brien S C, et al. Semiconductor cluster beams: one and two color ionization studies of Si_n and Ge_n . *J Chem Phys*, 1985, 83(11): 5520~5526
- 18 Fassler T F, Muhr H J, Huziker M. Generation of gas-phase Ge, Sn, and Pb cluster anions from various sources and comparison to solid-state analogues. *Eur J Inorg Chem*, 1998, 1433~1438
- 19 Rabin I, Schulze W, Winter B. Electronic-shell effects in small double charged lead clusters. *Phys Rev B*, 1989, 40(15): 10282~10285
- 20 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
- 21 Liu J B, Xing X P, Liu P, et al. Formation, photodissociation and structure studies of group 14 (Si, Ge, Sn and Pb)/P binary cluster ions. *Int J Mass Spectrom*, 2000, 202: 261~272
- 22 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
- 23 Patrick M T. Cluster beam chemistry — from atoms to solids. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1986, 25: 197~211
- 24 Kaya K, Kawamata H, Negishi Y, et al. Photoelectron spectroscopy of silicon and germanium-fluorine binary cluster anions (Si_nF_m^- , Ge_nF_m^-). *Z Phys D*, 1997, 40: 5~9
- 25 Moravec V D, Jarrold C C. Study of tin- and tin cluster-cyano complexes using anion photoelectron spectroscopy and density functional calculations. *J Chem Phys*, 2000, 113(3): 1035~1045
- 26 Ho K M, Shvartsburg A A, Pan B, et al. Structures of medium-sized silicon clusters. *Nature*, 1998, 392(9): 582~585
- 27 Hunter J M, Fye J L, Jarrold M F, et al. Structural transitions in size-selected germanium cluster ions. *Phys Rev Lett*, 1994, 73(15): 2063~2066
- 28 Zhang Q L, Liu Y, Curl R F, et al. Photodissociation of semiconductor positive cluster ions. *J Chem Phys*, 1988, 88(3): 1670~1677
- 29 Liu Y, Zhang Q L, Tittel F K, et al. Photodetachment and photofragmentation studies of semiconductor cluster anions. *J Chem Phys*, 1986, 85(12): 7434~7441
- 30 Fuke K, Tsukamoto K, Misaizu F, et al. Near threshold photoionization of silicon clusters in the 248~146 nm region: Ionization potentials for Si_n . *J Chem Phys*, 1993, 99(10): 7807~7812
- 31 Yoshida S, Fuke K. Photoionization studies of germanium and tin clusters in the energy region of 5.0~8.8 eV: Ionization potentials for Ge_n ($n = 2\sim 57$) and Sn_n ($n = 2\sim 41$). *J Chem Phys*, 1999, 111(9): 3880~3890
- 32 Cheshnovsky O, Yang S H, Pettiette C L, et al. Ultraviolet photoelectron spectroscopy of semiconductor clusters: silicon and germanium. *Chem Phys Lett*, 1987, 138(2-3): 119~124
- 33 Kawamata H, Negishi Y, Kishi R, et al. Photoelectron spectroscopy of silicon-fluorine binary cluster anions (Si_nF_m^-). *J Chem Phys*, 1996, 105(13): 5369~5376
- 34 Negishi Y, Kawamata H, Hayase T, et al. Photoelectron spectroscopy of germanium-fluorine binary cluster anions: the Homo-Lumo gap estimation of Ge_n clusters. *Chem Phys Lett*, 1997, 269: 199~207
- 35 Kishi R, Iwata S, Nakajima A, et al. Geometric and electronic structures of silicon-sodium binary clusters. I: Ionization energy of Si_nNa_m^- . *J Chem Phys*, 1997, 107(8): 3056~3070
- 36 Kishi R, Kawamata H, Negishi Y, et al. Geometric and electronic structures of silicon-sodium binary clusters. II. Photoelectron spectroscopy of Si_nNa_m^- cluster anions. *J Chem Phys*, 1997, 107(23): 10029~10042
- 37 Shvartsburg A A, Jarrold M F. Tin dusters adopt prolate geometries. *Phys Rev A*, 1999, 60(2): 1235~1239
- 38 Gantefor G, Gausa M, Meiwesbroer K H, et al. Photomission from tin and lead cluster anions. *Z Phys D-Atoms, Molecules and*

- Clusters, 1989, 12(1-4): 405~409
- 39 Negishi Y, Kawamata H, Nakajima A, et al. Photoelectron spectroscopy of tin and lead cluster anions: application of halogen-doping method. *J Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2000, 106: 117~125
- 40 Negishi Y, Kawamata H, Hayakawa F, et al. The infrared HOMO-LUMO gap of germanium clusters. *Chem Phys Lett*, 1998, 294: 370~376
- 41 Li X, Zhang H F, Wang L S, et al. Experimental and theoretical observations of aromaticity in heterocyclic XAl_3^- ($X = Si, Ge, Sn, Pb$) systems. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(10): 1867~1870
- 42 Beck S M. Mixed metal-silicon clusters formed by chemical reaction in supersonic molecular beam: Implications for reactions at the metal/silicon interface. *J Chem Phys*, 1989, 90(11): 6306~6312
- 43 Hiura H, Miyazaki T, Kanayama T. Formation of metal-encapsulating Si cage clusters. *Phys Rev Lett*, 2001, 86(9): 1733~1736
- 44 Vasiliev I, Ögüt S, Chelikowsky J R. Ab initio calculations for the polarizabilities of small semiconductor clusters. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 4805~4808
- 45 Cui M, Feng J K, Ge M F, et al. Ab Initio studies of lead-sulfur binary $Pb_nS_{n-1}^+$ ($n = 2\sim 4$) cluster. *Acta Chimica Sinica*, 1999, 57: 1062~1067
- 46 Han J G. Density functional studies on the molecular geometries, vibrational frequencies, electron affinities of X_nF^- ($X = C, Si, Ge$) cluster. *J Molecular Structure (Theochem)*, 1999, 491: 41~47
- 47 Lu Z Y, Wang C Z, Ho K M. Structure and dynamical properties of $C_n, Si_n, Ge_n,$ and Sn_n clusters with n up to 13. *Phys Rev B*, 2001, 61(3): 2329~2334
- 48 Kumar V, Sundaararajan V. Ab initio molecular-dynamics studies of doped magic clusters and their interaction with atoms. *Phys Rev B*, 1998, 57(8): 4939~4942
- 49 Ovcharenko I V, Lester W A, Xiao C, et al. Quantum Monte Carlo characterization of small Cu-doped silicon clusters: $CuSi_4$ and $CuSi_6$. *J Chem Phys*, 2001, 114(20): 9028~9032
- 50 Shvartsburg A A, Liu B, Lu Z Y, et al. Structures of germanium clusters: where the growth patterns of silicon and germanium clusters diverge. *Phys Rev Lett*, 1999, 83(11): 2167~2170
- 51 Ogut S, Chelikowsky J R. Structural changes induced upon charging Ge clusters. *Phys Rev B*, 1997, 55(8): R4914~R4917
- 52 Balasubramanian K. *Relativistic Effects in Chemistry: Part B. Applications*. New York: Wiley Interscience, 1997. 527
- 53 Balasubramanian K, Majumdar D. Spectroscopic properties of lead trimer (Pb_3 and Pb_3^+): potential energy surfaces, spin-orbit and Jahn-Teller effects. *J Chem Phys*, 2001, 115(19): 8795~8809
- 54 Li S D, Zhao Z G, Wu H S, et al. Structural and electronic properties of semiconductor binary microclusters A_nB_n ($A, B = Si, Ge, C$): B3LYP-DFT study. *Phys Rev B*, 2001, 64(19): 195312~195315
- 55 So S P. Theoretical study of $Ge_5H_5^+$ isomers. *Chem Phys Lett*, 1998, 291: 523~528
- 56 Korkin A A, Marashov V V, Leszczynski J, et al. Theoretical study of cyclic $Si_3H_3^+$ structural isomers. Are there any analogies with the corresponding carbon species. *J Phys Chem*, 1995, 99: 17742~17747
- 57 Han J G. Density functional studies on the molecular geometries, vibrational frequencies, electron affinities of X_2F^- ($X = C, Si, Ge$) cluster. *J Molecular Structure (Theochem)*, 1999, 491: 41~47
- 58 Han J G. A computational study on electronic structures of Ge_nF^- and Ge_nF ($n = 3\sim 6$) clusters by density functional theory. *Chem Phys Lett*, 2000, 324: 143~148
- 59 Kumar V, Kawazoe Y. Metal-encapsulated fullerene-like and cubic caged clusters of silicon. *Phys Rev Lett*, 2001, 87(4): 0455031~0455034
- 60 Li G L, Zhang X, Tang Z C, et al. Theoretical studies on the structure of the endohedral $CoGe_{10}^-$ cluster anion. *Chem Phys Lett*, 2002, 359: 203~212
- 61 Burton G R, Xu C S, Arnold C C, et al. Photoelectron spectroscopy and zero electron kinetic energy spectroscopy of germanium cluster anions. *J Chem Phys*, 1996, 104(8): 2757~2764
- 62 Xu C S, Taylor T R, Burton G R, et al. Vibrationally resolved photoelectron spectroscopy of silicon cluster anions Si_n^- ($n = 3\sim 7$). *J Chem Phys*, 1998, 108(4): 1395~1406
- 63 Moravec V D, Klopčič S A, Jarrold C C. Anion photoelectron spectroscopy of small tin clusters. *J Chem Phys*, 1999, 110(11): 5079~5088
- 64 Arnold C C, Xu C S, Burton G R, et al. Study of the low-lying states of Ge_2 and Ge_2^- using negative ion zero electron kinetic energy spectroscopy. *J Chem Phys*, 1995, 102(18): 6982~6989

(2002-04-16 收稿, 2002-07-08 收修改稿)