

磷与碳、硅、硼、铝形成的二元簇离子的激光产生*

刘朝阳 黄荣彬 黄 丰 王春儒 郑兰荪

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要 在自制的装置上, 用高能密度的脉冲激光束在高真空中直接溅射红磷和碳、硅、硼或铝粉的混合物, 通过激光等离子体反应, 产生了十分丰富的 $X_nP_m^\pm$ ($X=C, Si, B, Al$) 二元原子簇, 记录了它们的飞行时间质谱。对这些簇离子组分的分析发现, 它们的成键和结构因其组成元素的不同而有明显的差异, 这些差异反映了它们独特的结构化学行为。

关键词: 二元原子簇, 磷化物, 质谱, 激光产生

在各种组分的原子簇中, 碳原子簇由于其丰富的结构形式, 因而一直是研究的焦点^[1], 事实上, 在元素周期表上位于碳原子对角的磷原子簇的结构化学, 也同样很有特色。譬如, 质量较高的碳原子簇即球烯, 仅能由偶数个碳原子组成, 而我们在研究中曾发现, 在以激光溅射红磷产生的磷原子簇中, 质量较高的磷原子簇离子只能由奇数个磷原子组成^[2]。为了进一步加深对磷原子簇的了解, 最近, 我们又通过激光等离子体反应, 生成了一系列由红磷与碳、硅、硼或铝形成的二元原子簇离子, 并对它们的质谱进行了分析。

1 实验

本文所描述的激光溅射实验均在自制的激光等离子体飞行时间计上进行, 该装置的原理与构造已有另文详细介绍^[3], 仪器的分辨率在 150 左右。实验所用的样品均为混合体系, 即将红磷与碳、硅、硼或铝的粉末均匀研磨混合, 压入特制的样品架中。仪器的样品系统与原位的飞行时间质谱计位于同一真空腔中, 实验时体系的真空接近 1×10^{-4} Pa。样品放置在距质谱计加速区 8cm 处, 脉冲激光束垂直入射于样品表面, 经长焦距透镜会聚后作用在样品表面的激光功率密度约在 $10^7 - 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 左右, 溅射产生的等离子体凭着自身的动能, 顺着与激光束相反的方向进入加速区, 在脉冲电场的加速下, 其中的正负离子的质谱分别同时为两台飞行时间质谱所记录。

实验所用的红磷先经过特殊的纯化处理, 以除去其中的氧化物, 其余单质粉末均为高纯试剂。

2 结果与讨论

2.1 碳磷簇离子

图 1 是实验记录的碳磷原子簇负离子的飞行时间质谱, 由 200 次连续记录的数据叠加而成, 实验中无法产生相应的正离子。图 1 中丰富的谱峰各自代表不同组分的簇离子, 其中也包

1994-09-13 收到初稿, 1995-01-19 收到修改稿。 联系人: 郑兰荪。 * 国家自然科学基金优秀中青年人才专项基金资助项目

括了没有相互结合的纯碳与纯磷簇离子. 值得注意的是, 并非各种大小的单元簇离子都能在激光溅射碳磷混合体系产生的等离子体中存在. 图 1 中, $n > 9$ 的 C_n^- 与 $n < 5$ 、 $n=6, 7, 12$ 的 P_n^- 都没有观察到, 由此反映出了大小不同的 C_n^- 与 P_n^- 的结构稳定性上的差异. 以往对碳原子簇的实验与理论研究均已确认^[4], 较小的碳原子簇负离子主要采取直链构型, 碳原子均取 sp 杂化, 只有一个端基碳原子上有一个悬挂键 (另一个端基碳原子的悬挂键为负电荷所饱和), 因而比较惰性, 能在与磷原子簇的反应中生存下来; 较大一些碳原子簇则只能是环状的, 环周边的碳原子都有悬挂键, 所以比较活泼, 在图 1 的质谱中完全观察不到. 磷原子簇则以多面体的结构为主, 因而较大的磷原子簇反而比较稳定. 但是在较小的 P_n^- 中, P_5^- 可能采取平面环的结构, 磷原子取 sp^2 杂化, 其中的一个杂化轨道为孤对电子所占据, 它有 6 个 π 电子, 因而具有芳香性, 结构特别稳定. P_8^- 与 P_{10}^- 也都具有特殊的结构稳定性. 磷原子簇离子的这些结构特性在以下将要描述的其它二元簇离子中均有体现.

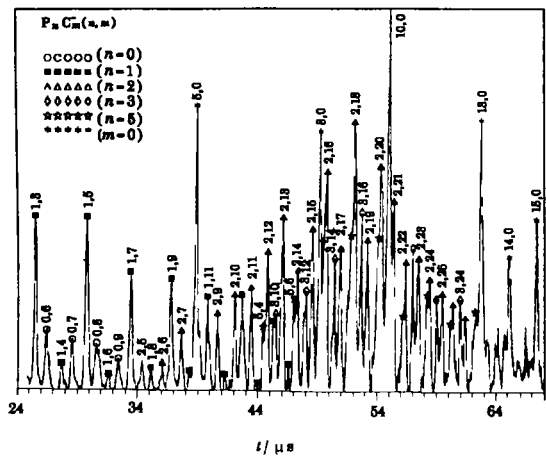
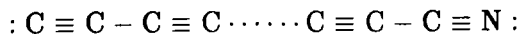


图 1 激光作用于红磷与碳粉混合物生成的磷碳原子簇负离子的飞行时间质谱

Fig.1 TOF mass spectrum of $P_n C_m^-$ generated from laser ablation of the mixture of red phosphorus and carbon

出现于图 1 的众多二元碳磷簇离子中, 碳原子数普遍超过了磷原子的数目, 说明碳原子的成簇能力相对较强. 分析了这些簇离子的组成后发现, n 为 1, 2, 3, 5 的 $P_n C_m^-$ 的都可以观察到, 唯独没有 $P_4 C_m^-$, 这应该是由 P_4 的特殊稳定性所决定的, P_4 为黄磷的结构单元, 为正四面体构型, 磷原子上没有悬挂键, 因而不易再与碳原子结合. 仅含有一个磷原子的 PC_m^- 簇离子, 我们过去在以三苯基磷为样品时也曾得到过, 而且也观察到了与图 1 相同的奇强偶弱的规律, 即 m 为奇数的 PC_m^- 簇离子的信号强度相对较高^[5]. 以往的研究还发现, $C_n N^-$ 也具有相似的结构规律, 而且根据理论和实验研究的结果, 确认它们为直链构型, 氮原子位于链的一端, 其价键结构式是:



因而只有 n 为奇数的 $C_n N^-$ 才能稳定存在. 从图 1 的结果看, PC_m^- 应当也具有与 $C_n N^-$ 相同的结构特性. 但是磷原子在元素周期表中虽然就在氮的下方, 它们的轨道能级却有一定的差别, 碳与磷之间不可能以相同的杂化轨道形成上式中的三重键. 然而, 磷原子还有 d 轨道可以参加杂化, 由此形成的杂化轨道的能级有可能与碳原子 sp 杂化轨道相似, 我们正对此作量子化学的从头计算处理.

与 PC_m^- 相比, 含有两个磷原子的 $P_2 C_m^-$ 中成簇碳原子数 m 的分布要大得多. 在它们之中, 除了 $13 < m < 20$ 的 $P_2 C_m^-$ 以外, 其余大小的簇离子的相对信号强度变化都显得比较均匀, 大体上随着 m 的增大呈现出先增强后减弱的趋势, 以 $P_2 C_{18}^-$ 的峰最高. 而当 $m=3, 5$ 时, 碳磷簇离子又呈现奇偶交替的变化规律, 但与 PC_m^- 相反, 出现在质谱上的完全是 m 为偶数的 $P_3 C_m^-$, $P_5 C_m^-$ 离子, 而且这两个系列的簇离子的峰都符合对数正态分布, 说明它们分别具有相似的结构和稳定性^[6]. 值得注意的是, 在实验中观察到的 $P_3 C_m^-$ 中, n 最小为 8, 也就是说, 当碳磷簇离子中的磷原子数为 3 时, 至少必须结合 8 个碳原子才能稳定存在, 由此所揭示的结

构信息显然是很有意义的。

2.2 硅磷簇离子

硅与碳尽管同属 IVA 族, 而且上下相邻, 它们的化学性质却有明显的差异. 如碳在各种化合物中可以分别采取 sp^3 , sp^2 , sp 杂化, 而硅则以 sp^3 杂化为主; 另一方面, 硅的 d 轨道也可以参加成键, 碳却没有可能. 这些差异也反映到它们与磷形成的二元簇离子的组成中. 图 2 就是激光作用于红磷和硅粉混合物所产生的簇离子飞行时间质谱, 也是由 200 次连续记录的数据累加而成, 实验中也并没有记到相应的正离子.

出现在图 2 中硅磷簇离子的谱峰同样非常丰富. 与碳磷簇离子相比, 硅磷簇离子组成具有以下特点: (1) 在图 2 中尽管能观察到各种大小的纯磷原子簇, 却完全找不到纯硅原子簇. (2) 在碳磷原子簇中, 磷原子数只能为 1, 2, 3, 5 个, 而在硅磷簇离子中, 成簇的磷原子数基本上不受限制. 只有一些 $m=4$ 的 $Si_nP_4^-$, 如 SiP_4^- , $Si_2P_4^-$ 没有找到. (3) 当成簇原子总数 $n+m > 9$ 以后, 簇离子中的硅原子数 n 均少于磷原子数 m . 这些特点反映了硅和磷这两个相邻元素的电负性与成簇能力的差异.

出现在碳磷簇离子中的奇偶变化规律, 在硅磷簇离子中也同样能找到, 只是表现形式完全不同: 除了 $Si_2P_3^-$ 以外, 所有磷原子数为奇数的硅磷簇离子的信号强度都相对比较高, 而硅原子数的奇偶不影响簇离子的稳定性. 这一规律显然与两个组成元素的价电子数有关: 硅原子的价电子数是偶数, 因而无论它的成簇原子是多少, 其总价电子数总是偶数; 而磷的价电子数是奇数, 要使簇离子中的电子全部成对, 它的成簇原子数必须是奇数 (簇离子的负

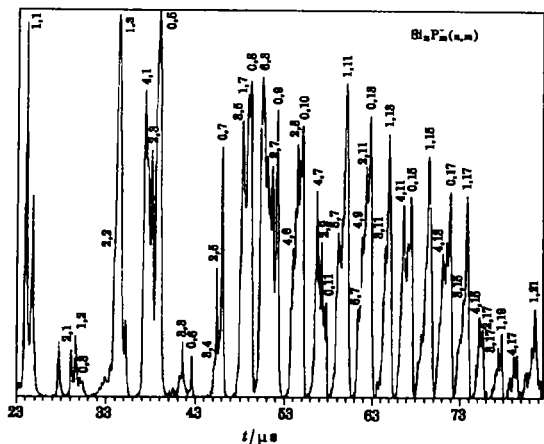


图 2 激光作用于红磷与硅粉混合物生成的磷硅原子簇负离子的飞行时间质谱

Fig.2 TOF mass spectrum of $Si_n P_m^-$ generated from laser ablation of the mixture of red phosphorus and silicon

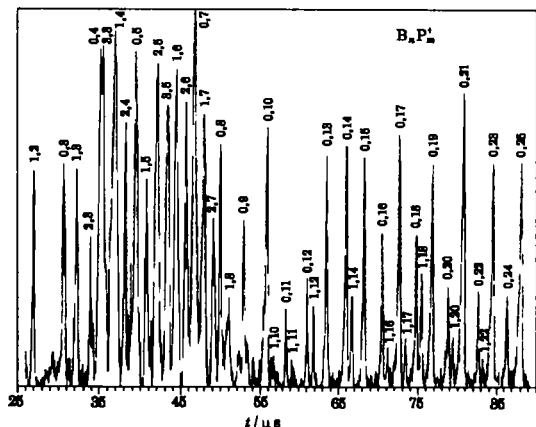


图 3 激光作用于红磷与硼粉混合物生成的磷硼原子簇正离子的飞行时间质谱

Fig.3 TOF mass spectrum of $B_n P_m^+$ generated from laser ablation of the mixture of red phosphorus and boron

电荷也贡献一个电子). 由此可以看出, 与碳磷簇离子不同, 硅磷簇离子有使其所有价电子成对的强烈倾向, 这说明成簇的所有硅与磷原子都相互结合, 体系中不存在悬挂键. 硅磷簇离子的这一结构特性应当与两个组成元素在周期表中的相邻位置有关.

在分析图 2 中各簇离子的相对信号强度变化后还发现, 在满足以上条件 (磷原子数为奇数, 当成簇原子数较大时硅原子数必须大于磷原子数) 的前提下, $n=4$ 与 $m=3$ 的 $Si_n P_m^-$ 的谱峰往往相对较高, 其中如 $Si_4 P_3^-$, $Si_4 P_7^-$, $Si_4 P_{11}^-$, $Si_4 P_{15}^-$, $Si_3 P_3^-$, $Si_6 P_3^-$ 等显得尤为突出. 其实, 4 与 3 分别是硅与磷的主要氧化价, 这一事实也说明了两个组成元素之间是充分相互结合的.

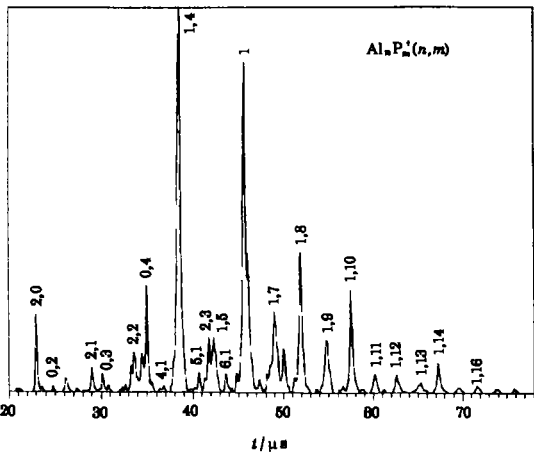


图 4 激光作用于红磷与铝粉混合物生成的磷铝原子簇正离子的飞行时间质谱

Fig.4 TOF mass spectrum of $Al_n P_m^+$ generated from laser ablation of the mixture of red phosphorus and aluminum

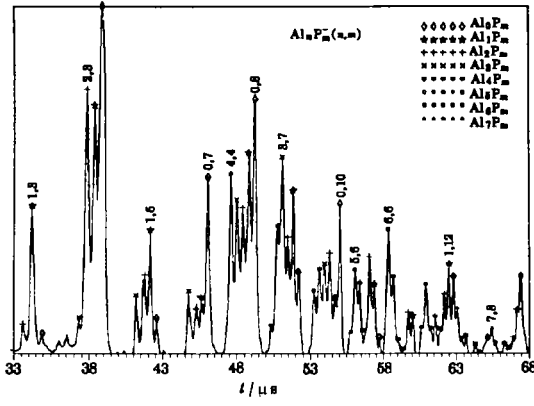


图 5 激光作用于红磷与铝粉混合物生成的磷铝原子簇负离子的飞行时间质谱

Fig.5 TOF mass spectrum of $Al_n P_m^-$ generated from laser ablation of the mixture of red phosphorus and aluminum

2.3 硼磷簇离子

硼与磷分别是 IIIA 与 VA 族元素，而由这两族元素构成的化合物往往具有特殊的结构和性质。图 3 是实验记录的正离子质谱，实验中尽管也记录到负离子质谱，但因其中混有氧化物而显得非常杂乱。在图 3 中，各种大小的纯磷簇离子除 P_6^+ 外都能观察到，而纯硼簇离子则完全不出现。该谱图分为明显的两部分，在质量数小于 $P_8 (M=248)$ 的低质量区比较复杂，有比较丰富的硼磷簇离子；高质量区则只有两组谱峰，它们是 P_n^+ 和 BP_m^+ 。由图中所示各簇离子的组分可以看出，当成簇原子总数不大时，硼与磷之间可以多种比例组合，但是，其中的硼原子数均不大于磷原子数，而当成簇原子数较高时，体系中的硼原子数只有一个。硼磷簇离子的这一结构特性可能与硼的缺电子性有关。

由于硼与磷都是奇电子原子，因而要使簇离子的所有电子成对，磷与硼原子数的总和必须为奇数。事实上，从图 3 可以看出，成簇原子总数为奇数的硼磷簇离子的谱峰确实都相对较高一些，这样的奇偶交替规律在其它由 IIIA-VA 元素组成的二元原子簇中也同样存在 [7]。然而，如果仔细分析 n 相同的 $B_n P_m^+$ 的信号强度变化，可以发现：当 $n=1$ 时， m 为偶数的 BP_m^+ 的谱峰相对较高，符合上述奇强偶弱的规律；而当 $n=2$ 时，奇偶交替的现象却不再出现，这些 $B_2 P_m^+ (m=3-7)$ 的信号强度基本上呈对数正态分布； $n=3$ 后，奇偶交替的现象又再出现，但信号强度相对较高的反而是 m 为奇数的 $B_3 P_m^+ (m=3-6)$ 。这种由于硼原子数的递增而使硼磷簇离子的相对丰度分布所发生的变化是非常奇妙的，揭示了

硼磷簇离子的结构随成簇硼原子数变化的规律。回想在碳磷簇离子中也有类似的现象，当 n 从 1 到 2 再到 3, 5 时， $P_n C_m^-$ 的信号强度也同样从奇强偶弱到与奇偶无关，再到偶强奇弱，但变化的却是磷原子数。

我们在对激光产生的磷原子簇离子的质谱研究中，曾发现较大的磷原子簇有较显著的奇强偶弱的变化规律，而且当 $n > 24$ 后， n 为偶数的 P_n^+ 完全观察不到，由此推测有一个磷原子位于这些原子簇的核心 [2]。从 $m > 7$ 后，除 BP_{11}^+ 和 BP_{17}^+ 外，没有其它 m 为奇数的峰，因而，它们显然具有相同的结构，只是以一个硼原子取代了磷原子簇中的一个特殊磷的位置，它应当位

于簇的核心.

2.4 铝磷簇离子

铝是典型的金属元素, 图 4 所示的铝磷原子簇正离子飞行时间质谱充分显示了这一特性. 图中信号强度较高的簇离子都仅含有一个铝原子, 它们实际上是铝的磷络合物离子. 我们在以往的研究中还曾以激光溅射十余种过渡金属与磷的混合粉末, 所记录的正离子质谱也都与图 4 十分相似. 如在激光产生的银磷络离子中, AgP_4^+ , AgP_8^+ 与 AgP_{14}^+ 的谱峰较为突出^[7]. 比较这些簇离子的质谱后可以肯定, 磷原子是在形成若干个团簇后, 分别以其中若干个磷原子上的孤对电子对中心的金属离子配位.

与硼磷簇离子相似, 出现在图 4 中各铝磷簇离子的铝原子数大多低于磷原子数, 但是却能观察到一组仅含有一个磷原子的簇离子的谱峰. 类似的系列在其它一些金属元素与磷形成的簇离子的质谱中也曾观察到, 它们的构型可能与上述的 AlP_m^+ 相反, 位于簇离子中心的是磷. 一般说来, 没有惰性气体的碰撞与冷却, 金属原子簇很难在激光等离子体中生存下来, 而中心的磷原子(离子)则可以把周围的铝或其它金属原子结合在一起, 使其可以稳定存在. 类似的结构在一些已知的金属簇合物中也曾观察到.

在实验中还同时观察到非常丰富的铝磷簇负离子. 图 5 是它们的飞行时间质谱. 从图中可以看出, 负离子的组成非常丰富, 不象正离子一样主要局限于仅包含一个铝的簇离子, 然而, 其中的铝原子数仍普遍低于磷原子数. 由于 $n = m(m$ 为偶数) 或 $n = m - 1(m$ 为奇数) 的 Al_nP_m^- 的信号强度往往相对较高, 所以在这些谱峰的左侧都有一个明显的台阶. 后一系列的簇离子的峰高大多还可以一条对数正态分布曲线来描述, 说明它们具有相似的构型与结构稳定性. 唯有 Al_2P_3^- 的峰高显得特别突出, 这可能与它的类芳香性有关. 如果 Al 和 P 构成一个平面五员环的话, 每个 Al 和 P 各提供 1 个 p 电子形成共轭大 π 键, 加上所带的负电荷, π 电子数和苯相同, 因而特别稳定.

在图 5 中, 各种大小的纯磷簇离子几乎都能观察到, 如果把二元铝磷簇离子看作是前者被取代的产物, 则 P_l^- 与其左侧的各 $\text{Al}_n\text{P}_m^- (n + m = l)$ 的相对丰度对比可以反映出各种大小的磷原子簇的相对稳定性. 由图看出, $\text{P}_5^-, \text{P}_8^-, \text{P}_{10}^-, \text{P}_{15}^-$ 的稳定性远高于 $\text{P}_4^-, \text{P}_6^-, \text{P}_{11}^-, \text{P}_{12}^-$ 等. 由图还可以看出, 不同组成的 Al_nP_m^- 的结构稳定性也有很大的差别, 其中有的簇离子如 $\text{Al}_3\text{P}_8^-, \text{Al}_3\text{P}_{10}^-$ 等甚至几乎完全观察不到, 这些现象显然为了解铝磷簇离子的结构提供了信息.

参 考 文 献

- 1 Smalley R E. *Acc. Chem. Res.*, 1992, 25:98
- 2 黄荣彬, 刘朝阳, 赵剑虹等. *结构化学*, 1993, 12:130
- 3 郑兰荪, 黄荣彬, 周木易等. *化学物理学报*, 1992, 5:369
- 4 Helden G V, Gotts N, Bowers M T. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97:8182
- 5 黄荣彬, 刘朝阳, 赵剑虹等. *物理化学学报*, 1994, 10:308
- 6 王春儒, 黄荣彬, 郑兰荪. *化学物理学报*, 1993, 6:461
- 7 黄荣彬, 张 鹏, 郑兰荪等. *厦门大学学报*, 1992, 31:160

Binary Cluster Ions $X_nP_m^\pm$ (X=C, Si, B, Al) Produced by Laser Ablation

Liu Zhaoyang Huang Rongbin Huang Feng Wang Chunru Zheng Lansun

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Binary cluster ions of the form of $X_nP_m^\pm$ (X=C, Si, B, Al) were produced on a home-made apparatus by laser ablating the samples of red phosphorus mixed with carbon, silicon, boron or aluminum powders. Mass distributions of the cluster ions were examined from recorded time-of-flight mass spectra. Their bonding natures and structures were found to be varied with the component elements.

Keywords: Binary cluster ions, Mass spectrometry, Laser ablation