

铝、磷、硫原子簇正负离子的激光产生与质谱研究*

黄荣彬 刘朝阳 张鹏 朱永宝**

林逢辰 赵剑虹 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 361005)

以脉冲激光束在高真空下记录第三周期的三个元素—铝、磷、硫原子簇的正负离子的飞行时间质谱。通过对这些质谱的分析研究,列出了在各质谱中出现的“奇幻数”,并讨论了它们可能的结构。

原子簇由于其特殊的物质形态、结构与性质,多年来一直受到化学和物理学家的注意。进入 80 年代后,自 Smalley 等首创以激光在超声分子束喷口的喉道处蒸发样品的方法以来,周期表上几乎所有元素的原子簇均能产生,成簇原子数可达数百⁽¹⁾,因而大大促进了该领域研究的发展。近几年来,我们在一台自制的装置上,以激光真空溅射的方式,也产生了一系列单质⁽²⁾及多元的原子簇正负离子。自碳原子簇的研究之后⁽²⁾,我们又将研究的兴趣转移到第三周期的元素,选择适当的样品,在该装置上产生了铝、磷、硫等原子簇的正负离子,成簇原子数达 80 以上,进行了系列的研究。

对于这些气态或等离子体态的原子簇,目前还主要依赖于质谱进行检测与研究,往往通过对在质谱中出现的“奇幻数”(magic number)—信号强度较为突出的原子簇的原子数—的分析,推测它们可能的构型。

实 验

实验装置的原理与详细构造已有另文介绍⁽⁴⁾。在实验过程中,样品与质谱计均位于 10^{-1} Pa 的真空下。样品架位于质谱计加速区出口外 8cm 处,激光作用样品产生的高温等离子体凭自身的动能扩散进入加速区,其中的正负离子分别加速进入两台飞行时间质谱计,模数转换后的质谱数据共同输入一台 IBM PC/XT 微机。

实验所用的激光波长 532nm,脉宽 7ns。实验时作用在样品上的激光功率密度在 10^7 — 10^9 W/cm² 之间。实验中通过调节激光的输出能量,或者调节聚焦透镜的工作距离以改变作用在样品上的光点的面积,来改变作用在样品上激光功率密度,选择产生原子簇离子的最佳条

* 固体表面物理化学国家重点实验室开放课题与国家教委优秀青年教师基金项目

** 在福建物质结构研究所工作

*** 通讯联系人

收到日期: 1992 年 6 月 4 日

接受日期: 1993 年 4 月 16 日

件。

结果与讨论

(一) 铝原子簇

图 1 所示的铝原子簇的正负离子质谱是连续 200 次采集的数据平均的结果。近几年来,气相铝原子簇的产生与研究尽管已有报导^[5],但采用的是激光蒸发结合超声分子膨胀或者离子束溅射的方式,而且观察到的主要是正离子。我们首次以激光真空溅射的方式产生高核的金属原子簇,观察到的负离子的最高的成簇原子数还超过了正离子。实际上,产生图 1 的实验样品是氮化铝,而不是单质铝,但是在图 1 的众多的正负离子的谱峰中,只有少数几个如 Al_5N^+ 、 AlN^- 等与氮有关。这大概是由于 Al-N 键能远远低于氮分子的键能,而且具有一定的共价键成分,所以在激光的作用下部分 Al 能以自由基的形式存在,进一步结合成原子簇离子。以高纯铝粉为样品时也产生出了铝原子簇离子,其相对信号强度变化与图 1 所示的基本相同,但是作用在样品上的激光功率密度高了 1 个数量级。而若以氧化铝为样品,则产生的完全是铝氧原子簇离子。

图 1 正离子质谱中的奇幻数是 7、14、23、43 等,在负离子质谱中却是 7、13、23、31、63 等。Jellium(胶冻球)模型曾成功地关联了 Na、K 等碱金属原子簇正离子质谱中的奇幻数^[6],上述各信号强度较突出的铝原子簇正负离子的价电子总数也大都与 Jellium 模型的满壳层电子数一致。如 Al_7^+ 共有 20 个价电子,相应于全满的 2s 壳层; Al_{13}^- 、 Al_{23}^+ 和 Al_{23}^- 分别有 40、68 和 70 个价电子,各相应于根据 Jellium 模型计算的 2p、2d 和 3s 满壳层。一般以为, Jellium 模型用于推测较大的金属原子簇的结构稳定性时准确性较差^[7],但是 Al_{63}^- 的价电子总数(190 个)刚好与 2h 满壳层相符。正离子质谱中另 2 个信号强度很突出的 Al_{14}^+ 和 Al_5N 也都只与 2p 和 2s 满壳层所需的电子数相差 1 个电子。能将正负簇离子的质谱都与 Jellium 模型关联得这样好,在金属原子簇的研究中是少见的,说明我们实验观察到的 Al_n^\pm 尽管来自高温的激光等离子体,它们的电子能级仍然大体上处于基态。

Jellium 模型忽略了金属原子簇几何构型等的影响,所以还是比较粗糙的^[7]。以上述实验结果看, Al_7^- 的谱峰远高于 Al_6^- ,但实际上 Al_6^- 的价电子数 19, Al_7^- 的价电子数是 22,前者更接近于 Jellium 模型的满壳层电子数(1d—18 个,2s—20 个)。负离子中具有满壳层电子数的 Al_{11}^- 、 Al_{19}^- 、 Al_{35}^- 、 Al_{37}^- 等尽管信号也较高,但并不十分突出。说明要全面了解金属原子簇的稳定性,还需要作更深入的理论考虑与计算。

实验中以 Si_3N_4 为样品时也产生出了 Si_n^\pm ,记录的质谱与文献中的基本相同^[8]。一般认为硅原子簇的基体构型是带帽的多面体^[9],这些考虑都认为硅原子间的价键完全是共价键。但是我们在分析 Si_n^- 的质谱时,发现其中的奇幻数也能与 Jellium 模型关联起来。如信号强度最突出的 Si_{10}^- 及 Si_{14}^- 、 Si_{17}^- 等均分别只与 Jellium 模型的 2p(40e)、1g(58e)、2d(68e)满壳层相差 1 个电子。由于硅是偶电子原子,硅原子簇的单电荷离子中的电子数必然是奇数,而满壳层的电子数一定是偶数,所以相差一个电子已是最好的吻合。Jellium 模型将价电子都处理成离域的,成簇原子对称地紧密堆积,所以通常只适合于金属原子簇。上述的吻合如果不是巧合的话,很

可能与硅的半导体即半金属性质有关。

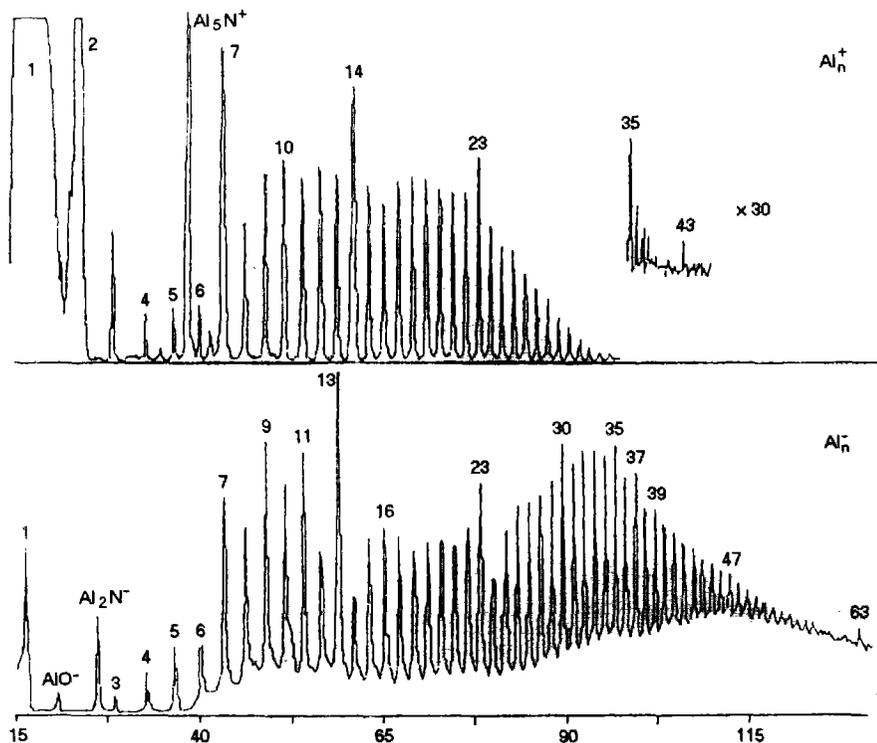


图 1. Al_n^+ 的飞行时间质谱

(二) 磷原子簇

我们曾报导过 $n \leq 25$ 的 P_n^+ 的磷原子簇质谱^[10]。进一步的实验产生了 $n \leq 80$ 的 P_n^+ ，在 $n > 20$ 的 P_n^+ 中， P_{22}^+ 、 P_{35}^+ 、 P_{44}^+ 等的信号较突出，但是实验结果的重复性不是很好，这可能是由于磷原子间的键能较低，易为高能量密度的激光离解。为此，我们在实验中将作用于红磷样品的激光功率密度从 $\sim 10^8 \text{ W/cm}^2$ 降至不足 10^7 ，这时观察到的离子信号强度虽然较低，但却有极好的重现性并呈现了一定的规律，其正负离子质谱分别如图 2 与图 3 所示，均为 300 次记录的数据叠加而成。

正负离子中信号强度最突出的分别是 P_7^+ 与 P_5^- 。如果假设这些 P 原子均取 sp^2 杂化形成平面单环的话，每个 P 原子可以等价于芳烃中的 1 个 CH 基团。 P_7^+ 与 P_5^- 尽管相差了 2 个原子，但是如果考虑它们带的电荷，两者的 π 电子数都是 6 个，均与苯相同。上述关于磷原子簇类芳香性的考虑，尽管与我们的实验结果及量化计算结果^[11]一致，但在已知的化合物中尚未发现过，所以还有待于进一步实验与理论研究的证实。

图 2 中除了 P_4^+ 以及 P_{10}^+ 、 P_{14}^+ 与 P_{24}^+ 以外，所有 n 为偶数的 P_n^+ 的信号强度都相对较低，这一奇偶的差别随着 n 的增大而更加悬殊，最后只剩下 n 为奇数的 P_n^+ 。如果说高核的碳原子簇（即球烯）是唯一只能由偶数个原子组成的原子簇的话^[2]，我们实验观察到的这些高核的磷

原子簇则是唯一仅由奇数个原子组成的原子簇! 在奇簇离子中, 继 P_7^+ 之后信号强度较突出的是 P_{13}^+ 、 P_{21}^+ 、 P_{23}^+ 和 P_{25}^+ 的谱峰也明显较高, 从 $n=25$ 开始, P_n^+ 的信号强度大致上以 8 为周期变化, 即 $n=25+8k$ 的 P_n^+ 的峰高都较突出, 其中又以 P_{41}^+ 最高; 而介于这些谱峰中间的谱峰, 即 $n=25+(8k+4)$ 的 P_n^+ 的信号强度往往相对较低些。这样在的周期变化可以一直观察至 P_{89}^+ 。

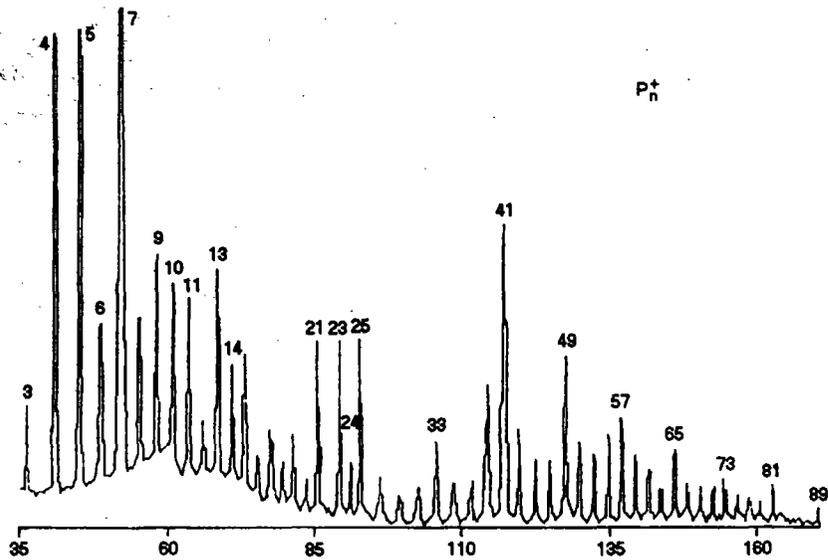


图 2. P_n^+ 的飞行时间质谱

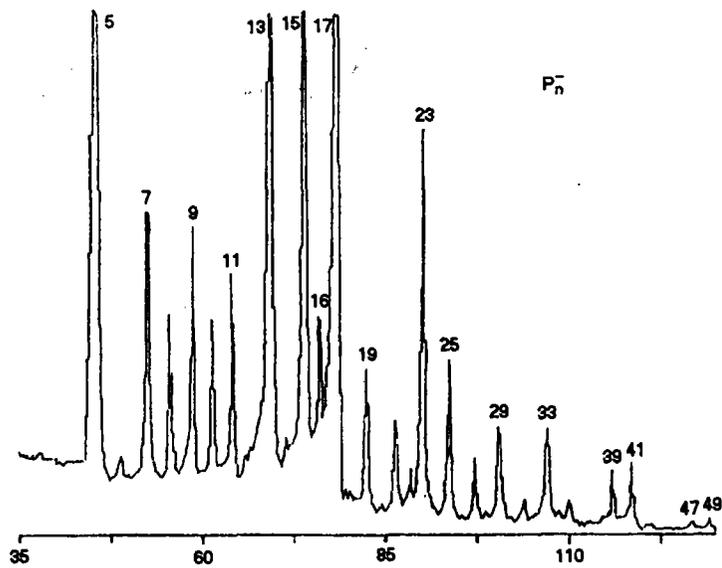


图 3. P_n^- 的飞行时间质谱

负离子也同样存在奇强偶弱的情形, $n < 5$ 的 P_n^- 几乎完全观察不到。在 P_5^- 以外的奇簇负离子中, P_{13}^- 、 P_{15}^- 、和 P_{17}^- 的信号强度都很高, 次之为 P_{23}^- 。自 P_{33}^- 之后, P_{35}^- 的峰高显著降低, P_{37}^- 几乎观察不到, 但是 P_{39}^- 与 P_{41}^- 又双双突起, 类似的变化至 P_{47}^- 与 P_{49}^- 又重现一次, 这一变化周期的 Δn 也是 8, n 为偶数的 P_n^- 只出现了 P_8^- 、 P_{10}^- 、 P_{16}^- 和 P_{22}^- 。

磷是奇电子原子, 奇数个磷原子的电子总数仍是奇数, 但它们在得失 1 个电子后分别成为单电荷的正负离子时, 体系中的电子总数就成为偶数。上述磷原子簇正负离子质谱中奇强偶弱的现象说明, 磷原子簇离子有使其所有电子成对的强烈倾向, 因此有偶数个电子 (即奇数个磷原子) 的簇离子较为稳定。这一事实还说明, 这些磷原子簇离子中的所有价电子均参于成键 (或结合成孤对电子), 不存在悬挂键 (dangling bond)。类似的奇强偶弱现象在 $Ga_xAs_y^+$ 、 $Ga_xP_y^+$ 、 $In_xP_y^+$ 等由 IV A 和 V A 族元素组成的簇离子的质谱中也曾观察到^[12]。激光离解研究也曾发现 M_3^+ 、 M_5^+ 、 M_7^+ ($M = As, Sb, Bi$) 较为稳定。

虽然较小的磷原子簇有可能是平面单环的, 但是由于磷原子有一对孤对电子, 所以它不可能如碳原子那样形成平面多环的结构。因此, 较大的磷原子簇可能是多面体。我们在实验中曾于样品中分别掺入 NaCl、KCl、NaBr 等, 但在记录的质谱中都没有观察到 P_nM^+ 的谱峰, 说明这些磷原子簇不具有封闭体的构型。在红磷的一种晶体构型中, P_8 多面体是其中的一个结构单元^[11], 但它能否与图 2 中 $\Delta n = 8$ 的现象关联, 还有待进一步研究的证明。

(三) 硫原子簇

气相硫原子簇的产生仅有一次报导^[15], 观察到的 S_n^+ 的信号强度以 8 为周期变化, 被认为是由以 S_8 为单元组成的 van der Waals 分子簇。在该实验中, 炉子加热蒸发产生的硫蒸气由超声膨胀冷凝成各种大小的 S_n , 再经电子轰击电离后为质谱计检测。我们实验观察到的 S_n^+ 则是由脉冲激光在真空中蒸发单质硫所产生的, 在这样剧烈的条件下, 上述的 van der Waals 分子簇显然难以稳定存在, 所以实验记录的硫原子簇正负离子质谱中的“奇幻数”也不会出现 $\Delta n = 8$ 的规律。

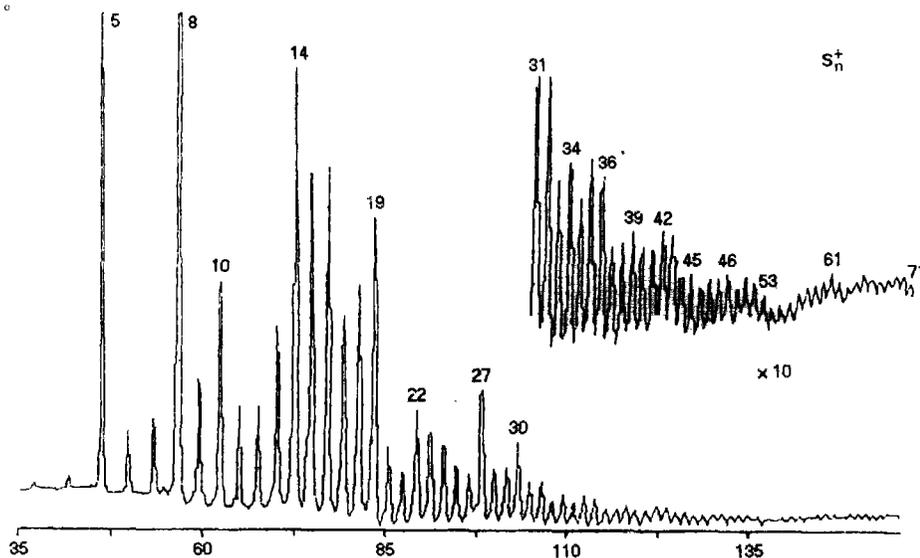


图 4. S_n^+ 的飞行时间质谱

图4与图5分别是 S_n^+ 和 S_n^- 的飞行时间质谱。八元环是硫分子的最稳定的构型,在图4的正离子质谱中, S_8^+ 的信号强度也确实最高, S_5^+ 次之。 $n=8$ 以后的2个奇幻数是10与14。从 S_{14}^+ 开始,信号强度较为突出的簇离子依次是 S_{19}^+ 、 S_{22}^+ 、 S_{27}^+ 、 S_{30}^+ 、它们之间相差的原子数或者为5,或者为3。 S_8^- 在负离子质谱中的信号强度也最高,次为 S_3^- ,而且各奇幻数间的差值也多为3或5,它们依次是3、8、11、15、20。对照正负离子质谱后可以看出,在 S_8^\pm 以后的奇幻数中, S_{11}^- 比 S_{10}^+ , S_{15}^- 比 S_{14}^+ 和 S_{20}^- 比 S_{19}^+ 均各多一个原子,这是很有意思的现象。

硫原子的 d 轨道如果不参于成键的话,只可能形成2个单键,彼此间只能形成环状的构型,已有的量化计算也证明了这是 $n>5$ 的 S_n 的唯一稳定的构型^[6],所以各种大小的 S_n^\pm 的相对稳定性只决定于它们的构象和电子结构,我们的实验结果为有关硫原子簇结构的理论计算提供了参考。

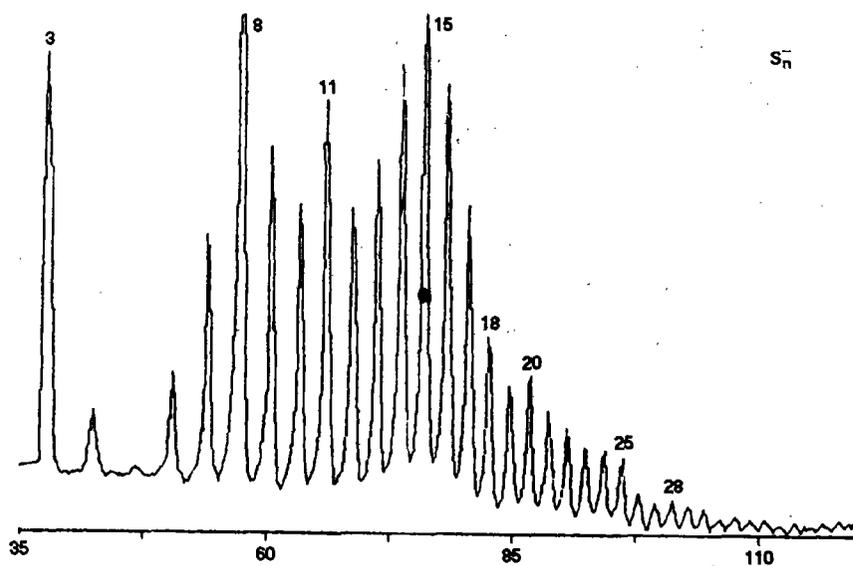


图5. S_n^- 的飞行时间质谱

参考文献

- [1] Kroto, H. W., et al., *Nature*, **318**, 6042(1985).
- [2] 郑兰荪等, *结构化学*, **10**(4), 247(1991).
- [3] 郑兰荪等, *结构化学*, **10**(4), 252(1991).
- [4] 郑兰荪等, *分析仪器*, (3), 37(1991).
- [5] Jarrold, M. F., Bower, J. E. and Krause, J. S., *J. Chem. Phys.*, **86**(7), 3876(1986).
- [6] Knight, W. D. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **52**(24), 2141(1984).
- [7] Magand, L., Khanna, S. N. and Jena, P., *Chem. Phys. Lett.*, **183**(5), 333(1990).
- [8] Geusic, M. D., et al., *Chem. Phys. Lett.*, **121**(1/2), 33(1986).
- [9] Urni, R., et al., *J. Chem. Phys.*, **89**(4), 2219(1988).
- [10] 黄荣彬等, *物理化学学报*, **7**(6), 646(1991).

- [11] 李隽,刘春万,私人通讯.
[12] 张鹏等,物理化学学报,7(4),315(1991).
[13] 周公度,《结构无机化学》,P187,科学出版社,北京(1982).
[14] Martin, J. P., *J. Chem. Phys.*, **81**(10), 4426(1984).
[15] Abshagen, M., et al., *J. Mol. Structure*, **231**(1), 63(1991).

Mass Distributions of Laser Generated Aluminium, Phosphorus and Sulfur Cluster Cations and Anions

Huang Rong-Bin Liu Zhao-Yang Zhang Peng Zhu Yong-Bao

Lin Feng-Chen Zhao Jian-Hong Zheng Lan-Sun*

(Department of Chemistry, Xiamen University)

(The State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface)

Abstract

Both positive and negative cluster ions with different sizes and compositions can be generated on a self-built apparatus by laser ablation of proper samples in a high vacuum. The mass spectra of cluster cations and anions of four neighboring third period elements Al, Si, P and S are reported and analyzed in this paper. The magic numbers in these spectra are discussed and related to their possible configurations or structure models.