

碳/磷二元团簇的激光溅射产生、光解及结构研究

曾 嵘 刘剑波 韩春英 高 振

(分子科学中心, 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 在串级飞行时间质谱仪上用 532 nm 激光溅射碳/磷混合样品, 所得团簇分为两类: 碳/磷二元团簇离子和纯碳团簇离子. 纯碳团簇离子的相对强度随样品中磷含量的增加而变强, 说明磷对纯碳团簇离子的形成具有重要作用. 而在所形成的碳/磷二元团簇中, 正离子主要有 $C_nP_2^+$ ($0 < n < 30$), $C_nP_3^+$ ($0 < n < 22$) 两类, 而负离子则较多, 有 C_nP^- ($0 < n < 20$), $C_nP_2^-$ ($0 < n < 30$), $C_nP_3^-$ (n 为 2—30 间的偶数), $C_nP_5^-$ (n 为 2—20 间的偶数) 四类, 但没有 $C_nP_4^-$. $C_nP_2^+$ 团簇离子的激光光解结果表明, 其主要光解通道为剥落一个磷原子. 用 B3LYP/6-31G** 对 C_nP_2 的结构进行分析, 确定磷在两端的直线型链状结构为最稳定的结构. 此稳定结构与团簇的光解结果相吻合. 此外用同样的方法得到的 C_nP_2 的电离能(P_1)和电子亲和能(E_A)出现了奇偶变化的现象, 与实验结果相符合.

关键词 激光溅射; 碳/磷二元团簇; 飞行时间质谱; 密度泛函 B3LYP

中图分类号 O657.6

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2000)04-0581-05

近些年来由于在天体中发现有碳与非金属元素如 O^[1], N^[2], S^[3] 等形成的二元团簇的存在, 因而有关碳与非金属元素所形成的二元团簇的研究也逐渐增多. 实验上利用激光溅射的方法已经得到了很多碳与非金属元素如 B, N, P, S, As 等所形成的二元团簇^[4,5]. Fisher 等^[6]用碳负离子团簇与 P₄ 反应来生成碳/磷二元团簇负离子. 刘朝阳等^[7]用激光溅射的方法也得到了碳/磷负离子的飞行时间质谱. 但他们的研究局限于负离子. 为进一步加深对碳/磷二元团簇成簇规律的理解, 本文在串级飞行时间质谱仪上通过激光溅射碳/磷混合样品, 生成了一系列由碳/磷形成的二元团簇离子, 对一些团簇正离子进行了光解, 并利用 B3LYP/6-31G** 对一些团簇可能的结构构型进行了理论上的分析.

1 实验部分

实验在自制的串级飞行时间质谱仪上进行, 该装置的原理和构造参见文献[8], 仪器的一级质量分辨率约为 300. 实验样品为石墨(纯度 98%)与红磷(经纯化除去氧化物)的粉末按比例均匀研磨混合, 在一定压力下压制而成. 样品置于真空度为 2×10^{-4} Pa 的源室内, 所用溅射激光为 Nd:YAG 脉冲激光的二倍频输出(532 nm, >5 mJ/Pulse), 用一焦距为 50 cm 的透镜聚焦到样品上, 通过调整激光器的功率和透镜的位置, 获得最佳的成簇条件, 产生的团簇离子分别经 0.1 kV 和 1.1 kV 脉冲电场引出和加速后飞过 3.5 m 长的自由飞行区, 由飞行筒末端的双微通道板(增益 $\sim 10^7$)接收检测, 检测信号由瞬态记录仪(10 MHz)记录, 然后输入到 IBM PC 计算机储存、处理.

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(Physick Lambada 公司 LPX 300 型, 248 nm, 150~200 mJ/Pulse, 频率 10 Hz)光解. 光解后的碎片经 700 V 电压加速自由飞行约 1.5 m 后, 用二级飞行时间质谱仪检测.

2 结果与讨论

2.1 C/P 二元团簇的组成

图 1(B), (C), (D)是分别利用激光溅射碳/磷物质的量比为 1:1, 1:4, 1:8 的样品产生的正离

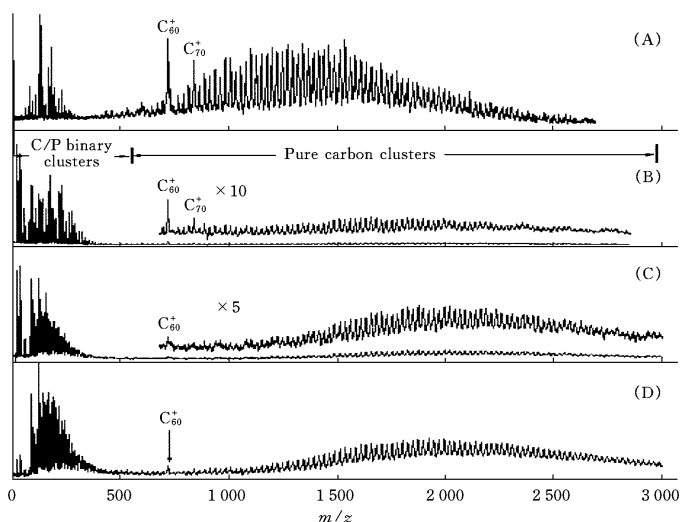


Fig. 1 TOF mass spectra of positive ions from various ratio C/P samples and pure carbon sample

Pure C sample(A); $n(\text{C}) : n(\text{P}) = 1 : 1$ (B); $n(\text{C}) : n(\text{P}) = 1 : 4$ (C); $n(\text{C}) : n(\text{P}) = 1 : 8$ (D).

子飞行时间质谱图,从图1可见,每张质谱图可以大致地分为两个区域,即小质量(m/z 为0~500)的碳/磷二元团簇区域以及大质量(m/z 为500~3000)的纯碳团簇区域.随样品中磷含量的增加,所得到的纯碳团簇正离子的强度相应地变强.含磷样品与纯石墨样品所得到的碳团簇分布相比有一些明显的差别,图1(A)是激光溅射石墨样品所得到的飞行时间质谱图.与之相比,含磷样品得到的 C_{60} 的相对强度较弱,并且整个碳团簇谱峰的分布向大质量数移动.唐紫超等^[9]对微量掺杂物如Cl原子对 C_{60} 形成的促进作用进行了研究,认为微量掺杂物所起的作用为催化作用.但在我们的实验中磷所占的份量要大得多,而且所形成的碳团簇的分布和相对强度与样品中磷的含量直接有关,随样品中磷含量的增加,碳团簇的尺寸增大,强度变强.因而磷在碳团簇的形成中不可能起催化作用,而可能起着碰撞冷却的作用^[10].磷很容易气化,当激光溅射到样品表面时,大量的磷气化并从样品表面喷出,生成 P_4 等气态稳定小分子,类似于分子束载气作用^[11],载气对碳团簇的形成起着碰撞冷却作用,能够形成更大的碳团簇离子^[12].由于磷与碳形成了二元团簇,以及更大的 C_n 团簇离子的形成,因而使中间的 C_n 团簇离子的相对强度有所下降,表现出其质谱峰的分布向大质量数移动.

图2(A)是图1(D)的局部放大图,图2(B)为激光溅射碳磷物质的量比例为1:4所得到的负离子飞行时间质谱.在所形成的二元团簇正离子中,主要的成分为 C_nP_2^+ ($n=0\sim30$)和 C_nP_3^+ ($n=0\sim27$),其碳原子远多于磷原子,由此可反映出碳的成簇能力比磷强得多.而纯磷团簇正离子则只有 P_2^+ , P_3^+ , P_4^+ 3种团簇,其中 P_4^+ 的强度最大,这应该与 P_4 的特殊稳定性有关.白磷的稳定结构单元为正四面体构型的 P_4 .对于 C_nP_2^+ 系列,当 $n\leq 15$ 时,可以观察到明显的奇强偶弱规律,即 n 为奇数的团簇离子的信号强度要比 n 为偶数的强得多.而对于 C_nP_3^+ 系列, $n\leq 5$ 时呈现奇强偶弱的现象,但当 $n\geq 6$ 后,出现了相反的变化, n 为偶数的团簇离子的信号强度反而要强一些.

与正离子不同,负离子飞行时间质谱中没有得到大质量的纯碳团簇离子,这反映了正负碳团簇离子形成机理的不同.从图2(B)可见,除没有得到大的纯碳负离子团簇外,所形成的二元团簇负离子要比正离子丰富得多.实验中得到了 m 为1,2,3,5的 C_nP_m^- 系列团簇负离子,唯独没有 C_nP_4^- 团簇负离子,这一实验结果与刘朝阳等^[7]所得到的结果相符合.而Fisher等^[6]用 C_n^- ($n=3\sim9$)与 P_4 反应时,也只得到了 C_4P_4^- 一种团簇,且数量很少.在 C_nP^- 系列团簇负离子中,当 n 较少时,可以观察到明显的奇偶效应.而当 $n>16$ 后,则只能观察到 n 为偶数的团簇负离子.一种解释是因为当 n 较少时, C_nP^- 系列团簇离子是直链结构,P原子位于链的一端.其价键结构可能为: $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}\cdots\text{C}\equiv\text{P}$,因而

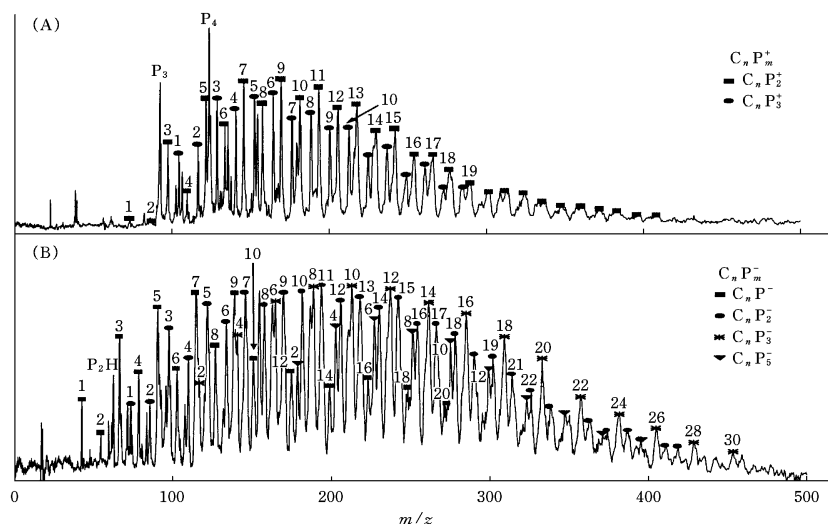


Fig. 2 TOF mass spectra of C/P binary clusters

(A) $C_n P_m^+$ [sectionally magnified figure of Fig. 1(D)]; (B) $C_n P_m^-$ [$n(C) : n(P) = 1 : 4$ in sample].

n 为奇数的团簇负离子比偶数的稳定得多. 当 n 增大后, 有可能形成了环状结构, 而不再出现奇偶效应. 与 $C_n P^-$ 系列团簇离子相比, $C_n P_2^-$ 系列团簇离子中的 n 范围要宽得多. 当 n 较少时, 也可观察到奇强偶弱的规律, 但没有 $C_n P^-$ 系列的奇偶变化那么强; 当 n 较大时, 其信号的变化也比较均匀, 随 n 增大而强度减少. 但不寻常的是在 $C_n P_3^-$ 系列团簇离子和 $C_n P_5^-$ 系列团簇离子中, 只观察到 n 为偶数的团簇负离子, 而没有 n 为奇数的团簇负离子. 从这实验事实可以看出 $C_n P_3^-$ 和 $C_n P_5^-$ 团簇的生长是通过 C_2 加成反应进行的^[13].

2.2 $C_n P_2$ 团簇正离子光解结果

一般认为较小的碳团簇是直线结构^[14], 由于碳原子的成簇能力较磷强得多, 因而碳/磷二元团簇的形成应是碳原子自身先成簇后, 再与磷反应得到的. 因而对于 n 较少的系列 $C_n P_2^\pm$ 团簇离子, 其最可能的结构也应为直线形, 两个磷或接在碳链的两端或接在碳链的同一端. 为验证 $C_n P_2$ 团簇的结构, 通过选质, 对特定质量的团簇正离子进行了光解, 图 3 是用 248 nm 激光光解团簇正离子所得结果.

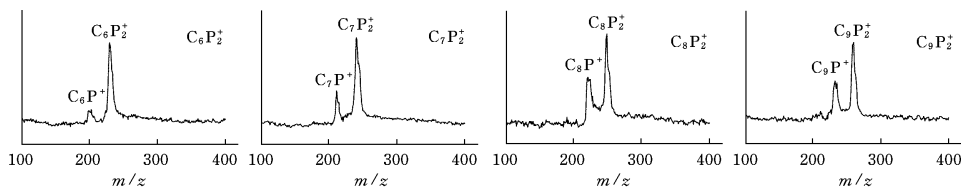


Fig. 3 Photodissociation of $C_n P_2^+$ by 248 nm laser

Flight time is 0.1 μ s.

由图 3 可见, 对于 $6 \leq n \leq 9$ 的 $C_n P_2^+$ 团簇离子其主要的光解碎片为 $C_n P^+$, 即其主要光解通道为剥落一个磷原子. 如果假定两个磷原子分别接在碳链的两端, 则只有一个光解产物 $C_n P^+$ 是可以理解的, 因为如果两个磷位于碳链的同一端, 则除产物 $C_n P^+$ 离子外还应有产物 C_n^+ 离子. 为证实以上假定, 我们通过理论计算进一步研究了 $C_n P_2^+$ 团簇离子的结构.

2.3 $C_n P_2$ 团簇的结构分析

为从理论上分析 $C_n P_2$ 系列团簇可能的结构, 以 $C_6 P_2$ 中性分子为例, 构造了其可能存在的一些结构, 如图 4 中的直线型和平面环状等结构. 由于密度泛函方法已经被证明对计算碳团簇是一个很有效的方法^[15], 因而采用 B3LYP/6-31G** 方法, 对其各种可能结构进行了计算. 图 4 是这些团簇的结构

图及计算后得到的键长的数据. 表 1 为用 B3LYP/6-31G** 所得 PC_nP 的键长及能量.

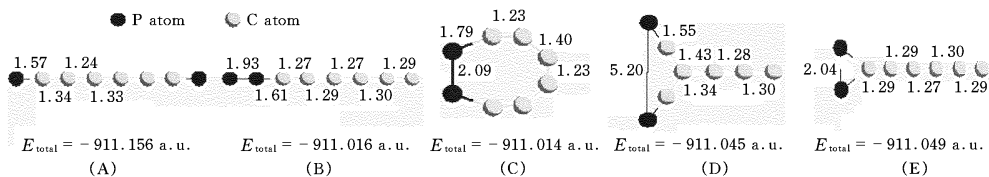


Fig. 4 Energy and bond length of various structures of neutral C_6P_2

Table 1 Energy and bond length of PC_nP by B3LYP/6-31G**

Compd.	Geometry	Negative		Neutral		Positive		$E_A/$ a. u.	$P_1/$ a. u.	
		$E/$ a. u.	Bond length/ nm	$E/$ a. u.	Bond length/ nm	$E/$ a. u.	Bond length/ nm			
PC_3P	Linear	-796.970	C—P 0.162 9	-796.868	C—P 0.160 7	-796.594	C—P 0.160 1	-0.103	0.273	
			C—C 0.129 7		C—C 0.129 6		C—C 0.129 6 (-269.62)			(742.29)
PC_4P	Linear	-835.054	C—P 0.161 2	-834.996	C—P 0.156 9	-834.683	C—P 0.159 0	-0.058	0.313	
			C—C 0.131 1		C—C 0.134 0		C—C 0.131 3 (-151.55)			(822.17)
			0.127 2		0.124 0		0.126 2			
PC_5P	Linear	-873.144	C—P 0.161 9	-873.033	C—P 0.159 8	-872.771	C—P 0.159 4	-0.111	0.262	
			C—C 0.130 2		C—C 0.130 4		C—C 0.130 3 (-290.32)			(608.25)
			0.128 5		0.127 9		0.127 8			
PC_6P	Linear	-911.227	C—P 0.160 6	-911.156	C—P 0.156 9	-910.857	C—P 0.158 5	-0.070	0.299	
			C—C 0.131 4		C—C 0.134 0		C—C 0.131 7 (-183.78)			(784.55)
			0.126 8		0.123 9		0.125 9			
			0.130 7		0.133 3		0.130 5			
PC_7P	Linear	-949.314	C—P 0.161 1	-949.197	C—P 0.159 2	-948.943	C—P 0.158 8	-0.117	0.254	
			C—C 0.130 7		C—C 0.131 1		C—C 0.130 9 (-306.93)			(666.44)
			0.127 8		0.127 1		0.127 0			
			0.129 0		0.128 7		0.128 5			
PC_8P	Linear	-987.396	C—P 0.160 1	-987.317	C—P 0.157 0	-987.025	C—P 0.158 2	-0.079	0.288	
			C—C 0.131 7		C—C 0.133 9		C—C 0.132 0 (-204.26)			(756.55)
			0.126 5		0.123 9		0.125 6			
			0.130 8		0.133 3		0.130 7			
			0.126 6		0.123 9		0.125 7			
PC_9P	Linear	-1 025.482	C—P 0.160 5	-1 025.360	C—P 0.158 8	-1 025.112	C—P 0.158 4	-0.122	0.247	
			C—C 0.131 1		C—C 0.131 6		C—C 0.131 4 (-320.27)			(649.25)
			0.127 3		0.126 5		0.126 5			
			0.129 5		0.129 5		0.129 2			
			0.128 3		0.127 9		0.127 8			

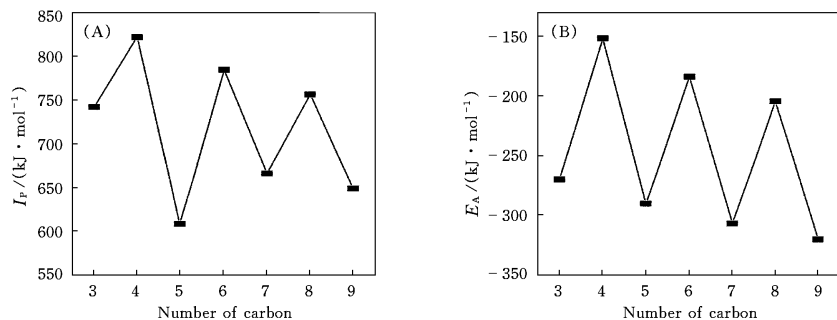


Fig. 5 Curve of P_1 (A) and E_A (B) of PC_nP versus number of carbon

在图 4 的几种结构中, 环状及磷在同一端的直线型结构能量相对较高, 而磷分别接在两端的直线型链状结构, 其能量则要低得多, 结构(A)是最稳定的结构. 磷分别接在两端的直线型链状结构与光解实验中得到的主要光解通道为剥落一个磷原子相符. 由于磷在两端的直线型链状结构最稳定, 故用同样的 B3LYP/6-31G** 方法计算了直线型链状 PC_nP 的中性团簇及团簇正负离子. 表 1 列出得到的键

长, 总能量及由中性团簇和团簇正负离子的能量所得到的电离能和电子亲和能. 从表 1 可以看出, PC_n P 系列团簇的电离能 P_1 和电子亲和能 E_A 随 n 的变化也出现奇偶变化, 与质谱峰的变化相类似. 电离能和电子亲和能对碳原子数目的变化见图 5. 电离能越小, 由中性分子变成正离子团簇则越容易, 而同样电子亲和能越小, 其由中性分子变成相应的负离子团簇越容易. 这种奇偶变化与质谱峰的奇偶变化相符. 因而也从一个方面解释了为什么 C_nP_2 系列团簇离子的质谱峰会出现奇强偶弱的现象.

参 考 文 献

- 1 Matthews H. E., Irvine W. M., Freiberg P. *et al.*. Nature[J], 1984, **310**: 125—126
- 2 Bell M., Feldman P. A., Kwok S. *et al.*. Nature[J], 1982, **295**: 389—391
- 3 Bell M. B., Avery L. W., Feldman A. Astrophys. J. [J], 1993, **417**: L37—L40
- 4 Wang C. R., Huang R. B., Liu Z. Y. *et al.*. Chem. Phys. Lett. [J], 1995, **242**: 355—360
- 5 Wang C. R., Huang R. B., Liu Z. Y. *et al.*. Chem. Phys. Lett. [J], 1995, **237**: 463—467
- 6 Fisher K. J., Dance I. G., Willet G. D. Eur. Mass Spectrom. [J], 1996, **2**: 369—371
- 7 LIU Chao-Yang(刘朝阳), HUANG Rong-Bin(黄荣彬), ZHENG Lan-Sun(郑兰荪) *et al.*. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)[J], 1995, **8**: 710—715
- 8 GAO Zhen(高 振), KONG Fan-Ao(孔繁敖), WU Xiao-Jun(武小军) *et al.*. Chinese J. Chemical Physics(化学物理学报)[J], 1992, **5**: 343—348
- 9 TANG Zi-Chao(唐紫超), HUANG Rong-Bin(黄荣彬), HUANG Wei-Jie(黄伟杰) *et al.*. Science in China, Series B(中国科学, B 辑)[J], 1998, **2**: 186—192
- 10 Scoles G. Ed. Atomic and Molecular Beam Methods[C], New York: Oxford University Press, 1988: 380—382
- 11 Bach S. B. H., McElvany S. W., Wony N. M. *et al.*. Chem. Phys. Lett. [J], 1993, **209**: 57—62
- 12 Yertezian C., Hansen K., Whetten R. L. Nature[J], 1992, **359**: 44—47
- 13 Zhang Q. L., O'Brien S. C., Smalley R. E. *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 1986, **90**: 525—528
- 14 SU Jian-Rui(苏剑瑞), HUANG Rong-Bin(黄荣彬), LI Wen-Ying(李文莹) *et al.*. Chinese J. Chemical Physics(化学物理学报)[J], 1992, **6**: 430—435
- 15 Sungyul L. Chem. Phys. Lett. [J], 1997, **268**: 69—75

Formation by Laser Ablation, Photodissociation and Structure Analysis of C/P Binary Clusters

ZENG Rong, LIU Jian-Bo, HAN Chun-Ying, GAO Zhen*

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

Abstract C/P binary clusters were produced by direct laser ablation of C/P mixed sample on a time of flight mass spectrometer. These clusters can be divided into two groups, C/P binary clusters and pure carbon clusters. The intensity of pure carbon clusters became stronger with the increase of P in mixed sample, which indicates that P has an important influence on the formation of pure carbon clusters. In C/P binary clusters, the compositions of the positive ions are only $C_nP_2^+$ ($0 < n < 30$), $C_nP_3^+$ ($0 < n < 22$), while the negative ions are more abundant than positive ions, which have compositions of C_nP^- ($0 < n < 20$), $C_nP_2^-$ ($0 < n < 30$), $C_nP_3^-$ (n is even number in 2—30), $C_nP_5^-$ (n is even number in 2—20), but no $C_nP_4^-$ was produced. The photodissociation of $C_nP_2^+$ indicates that their main photodissociation channel was the loss of one P atom. Combining photodissociation and DFT calculations(B3LYP/6-31G**), the most stable structure of C_6P_2 positive ions should be the linear chain structure with P atoms at each end of the molecule.

Keywords Laser ablation; C/P binary clusters; Time of flight mass spectrometry; Density; Function B3LYP (Ed.: F, X)