

激光蒸发方法产生 $B_xN_y^-$ 的形成研究

91-94, 114

巨新

施朝淑

唐孝威

0635.2

中国科学技术大学近代物理系, 230026 合肥

* 中国科学院高能物理研究所, 100039 北京

0657.6

张南

高振

孔繁教

朱起鹤

中国科学院化学研究所, 100080 北京

A

摘要 用激光蒸发方法产生了大量 $B_xN_y^-$ 负离子, 发现在其形成过程中倾向于 B-N 成键, 而团簇离子形成的气相反应方式又使其组成偏离于理想晶体配比, 产生了大量的 B 或 N 悬键。结合红外振动光谱实验, 还对其他一些实验现象进行了讨论。

关键词 团簇离子, wBN, 质谱

硼, 氮

引言

从团簇的角度来说, 自从 Smalley 等人^[1]提出了 C_{60} 的富勒球烯结构后, 由于氮化硼 (BN) 在晶体结构上与 C 的完全对应性, 人们自然期望在实验上获得稳定的 $@B_{30}N_{30}$ 。但是, 大量的实验表明: 无论是通过激光化学反应方法还是其他各种蒸发冷凝方法, 都不能获得稳定的 BN 富勒球烯结构。Guo 等人^[2]认为: 之所以无法产生稳定的 $@B_{30}N_{30}$ 的原因是既然富勒球烯结构必须包含 12 个六元环, 那么, 就无法避免 B-B 和 N-N 键的产生, 这两种键结构, 尤其是 N-N 的 σ 键对分子是去稳定的。因此, 如此导致的产物分子是不稳定的。进一步的实验和理论计算表明: 上述结论并不意味着含 B 和 N 的分子结构都不能产生稳定的富勒球烯结构。Guo 等人^[2]制备了 C (石墨) /BN (15wt%) 样品, 用激光蒸发超声团簇束流技术产生了含 B 的富勒球烯结构团簇, 其形如 $C_{60-n}B_n$ ($n=1-4$); Xia 等人^[3]也通过 MNDO 方法计算了各种掺杂的富勒球烯结构, 建议从 $B_5N_5H_8$ 中合成亚稳的 $@B_{30}N_{30}$ 。

本实验的研究目的是通过对 wBN 的激光蒸发产生团簇离子的形成过程研究该种材料在等离子状态下的结构特性。

实验和样品的制备

本工作是在串联飞行时间质谱仪 (Tandem TOFMS)^[4]上进行的。由于 wBN 是一种超硬

材料, 它的内应力极高, 在未经退火的情况下, 难以在普通压力下成形。因此, 我们掺入了20%的cBN起粘合作用, 然后, 混合并研磨均匀, 制成圆片状样品, 将其置于真空度为 1.33×10^{-4} Pa的样品室内。用于蒸发产生团簇离子的激光系统是Nd³⁺:YAG脉冲激光器(532nm, 5—20mJ/pulse), 重复频率为10Hz, 激光束直接聚焦在固体靶上, 所产生的团簇离子由1.2kV的脉冲电压加速进入长3.5m的自由飞行区, 然后由串接的双微通道板获取离子信号, 经瞬态记录仪输入计算机累积至1000—10000个激光脉冲数以获得质谱。该系统的质量分辨率 $M/\Delta M \approx 400$ 。

实验结果

在激光蒸发产生的团簇正离子的一级质谱中仅观察到了 $B_{12}H^+$, 而在相同激光功率(20mJ/pulse)条件下, 负离子的种类十分丰富, 在图1中显示了典型的团簇负离子的一级质谱。我们在多谱平均的基础上, 标识了团簇负离子种类, 其中 $X_{max}, Y_{max} = 20$ 。

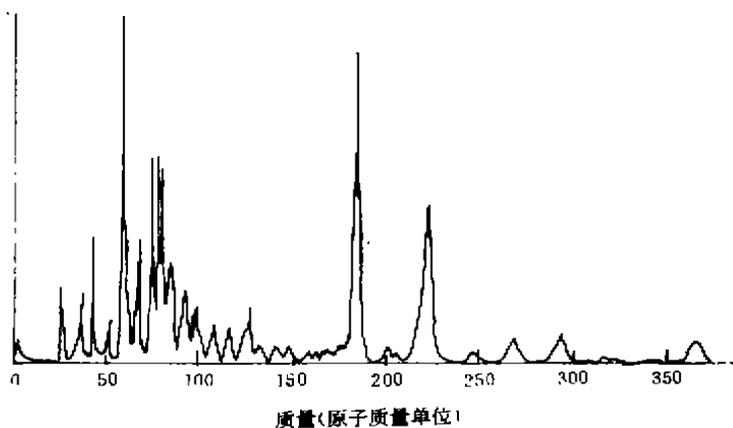


图1 激光蒸发方法产生的 $B_{12}N$ 典型质谱图

一、团簇负离子的稳定性

在质谱图中有一个很显著的特点, 绝大多数丰度较强的团簇负离子种类总是成对出现的, 它们有相同的原子数目, 仅是丰度较大的比较小的多一个硼原子, 少一个氮原子。首先, 该现象意味着这类团簇负离子的稳定性, 其共同的特点是B/N原子比与晶体理想配比相差较小, 一般是1—3个原子, 可见在等离子体中形成团簇负离子过程中, 倾向于具有理想配比的构造; 在较大的团簇负离子中, 基本上观察不到偏离理想配比超过4个原子的种类, 这一点也说明 $B_{12}N_{12}^-$ 的成键方式仍然是B—N键为主导, 而同类原子间的键合不利于团簇负离子的形成; 另外, 从键结构的角度考虑, 当硼原子在数目上少于氮原子, 存在N的悬键或N—N键; 而当硼原子数目多于氮原子, 存在B的悬键或B—B键。由于B—B和N—N的 σ 键均不利于稳定团簇离子的形成, 因此, 可以认为在团簇离子中形成悬键的可能性较大。其次, 质谱强度较小的种类偏离理想配比也大, 也说明团簇负离子在形成过程中有倾向于理想化学配分子的趋势。以 B_{12}^+ 为中心的团簇离子的异常丰度可能与 B_{12} 的特殊性质有关。曹泽星等人^[5]对 B_{12} 的结构用从头计算方法进行了研究, 给出了三种稳定结构, 其中最稳定的菱形(D_{2h})构型基态 1A_g 中, 其价键轨道分为两组, 一组为平面内4个等价的双中心 σ 弯键; 另一组为分子平面外2个等价的四中心双电子 π 键。集居数分析表明: 它们主要集中在 B_1 和 B_2 之间。由于这种成键性质十

分特殊, 如果认为这类团簇离子的键特征依赖于 B_4 , 则很难和多的 N 原子形成稳定的键合。

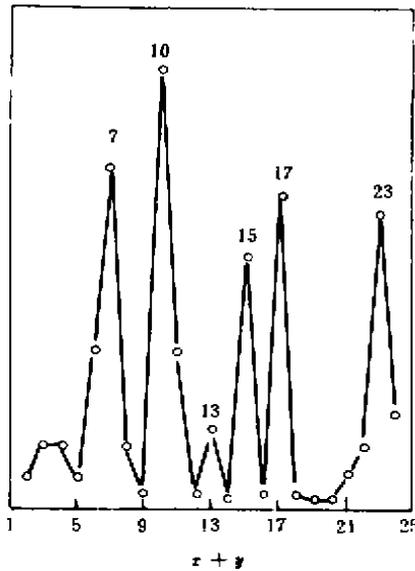


图2 簇内原子总数与相对强度的关系

解答, 因此, 我们考虑了把 $B_xN_y^-$ 的形成描述成这样一种过程: 当激光作用在样品上时, 在激光诱导等离子体内部初始产物是大量的硼和氮原子, B_n ($n=2-4$) 和 N_2^- 也有较强的分布。由于这种形式的分布, 导致在进一步形成团簇离子时, 可能生成较多的 $B_n-N_2^-$ ($n=2-4$)。当团簇尺寸较小时, 形如 $B_xN_y^-$ 的种类稳定存在; 当达到某个临界值时, 由于同种原子间共价键作用, 氮和硼原子数相差较大的团簇种类组间的弱结合能不足以维持其稳定。对于激光蒸发方法, 这个临界值在6-8之间, 因此, 上述原因将导致在团簇离子形成过程中有两种互相竞争的倾向, 一是初始产物宽的质量分布导致的异于理想晶体配比的团簇离子; 二是同种原子间的共价排斥作用和 B-N 键的优先形成导致的趋于理想晶体配比的团簇离子。

同时, 这一现象也说明: 团簇的结构与原始样品的晶体结构相距甚远, 其键长比固体值明显收缩, 若将其制备成固体时, 将导致最近邻原子配位数的严重不足, 并形成许多不饱和键和悬键等非典型共价键。这也是以团簇为基础的纳米材料的独特物化性质的来源之一。

三、H 吸附的规律性

一级质谱中, 在小于100 (m/z) 的质量范围内可观察到大量 $B_xN_yH_z^-$ ($n=1, 2$)。在图3显示了这一区间的质谱并用箭头对含一个 H 种类予以标识。与此同时, 也看到了 $B_nO_m^-$ 。

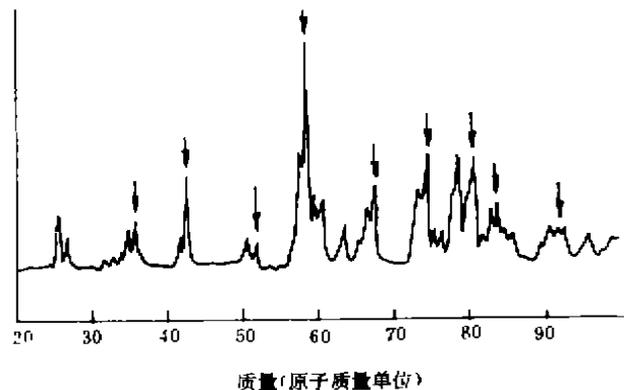


图3 扩展的一级质谱图 (20-100amu)

另外, 我们将团簇负离子的原子总数和质谱丰度的函数关系制成图2。根据这种多谱平均的数据处理结果, 我们发现: 当 $x-y=7, 10, 15, 17$ 和 23 时, 相应的团簇负离子保持较高的丰度, 这是否意味着这些值即为团簇负离子的“幻数”呢? 实验数据还不足以定论, 也无国内外有关固体团簇负离子的实验研究结果比较, 但是, 有一点需要指出: 对比同质或异质气体团簇离子的研究结果, 特别是二元团簇离子 $[6]NO^+Ar_n$ 的 $12, 18$ 和 22 , $(NO)^+$ 的 17 和 21 , 我们的结果有部分相同或相似的。从结构上讲, 团簇离子是一种“气相”状态, 相同或相似的幻数值有可能导致形成相同或相似的稳定几何结构。

二、非理想配比团簇离子

我们发现, 在质谱中具有理想晶体配比的团簇负离子种类非常少, 即使存在, 其相对丰度也十分低。从经典的化学价理论中难以获得满意的

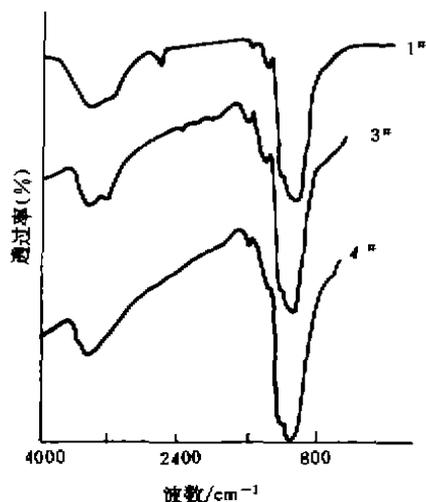


图4 不同退火温度下的wBN的红外吸收光谱

1#: 室温; 3#: 300°C; 4#: 400°C

实验结果叙述中提到的在正离子质谱中观察到的 $B_{1.5}H^+$ 也间接验证了这一点。另外, 在小尺寸团簇负离子出现的 $H_{1.5}$ 吸附效应还意味着此时其几何结构是一维的。质谱强度分布还提供了一个有趣的现象, 含有一个H原子的种类的相对强度要高于含有两个或不含有H原子的种类。这种现象可能表明在一定条件下, 团簇离子形成过程中, 结合一个H原子有利于团簇的生长, 原因是N—H或B—H的形成可减少存在于团簇中不利的N—N或B—B键。

结 论

以wBN为样品的激光蒸发方法产生的二元团簇负离子 $B_xN_y^-$ 仍倾向于B—N成键, 但是, 由于以气相反应为团簇离子形成方式的过程使其组成偏离于理想晶体配比, 产生了大量的B或N悬键。这也是纳米材料独特的物理和化学性质产生的原因之一。

参 考 文 献

- 1 Curl R F and Smalley R E. *Science*, 1988, **242**, 1017.
- 2 Guo T, Jing C M and Smalley R. E. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 4948.
- 3 Xia X F et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6493.
- 4 高 振, 孔繁敬, 武小军, 张 南. 化学物理学报, 1993, **6** (5): 434.
- 5 曹泽星等. 科学通报, 1993, **38**: 233.
- 6 Desai S R et al. *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**: 1793.

(下转第114页)

(上接第94页)

STUDY ON FORMATION OF $B_xN_y^-$ CLUSTER IONS PRODUCED BY THE LASER ABLATION OF wBN

JU Xin, SHI Chaoshu and TANG Xiaowei *

University of Science and Technology of China, 230026 Hefei

** Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, 100039 Beijing*

ZNANG Nan, GAO Zhen, KONG Fanao and ZHU Qihe

Institute of Chemistry, Academia Sinica 100080 Beijing

Abstract Laser ablation of wBN was investigated by tandem TOF mass spectrometer to determine the formation of cluster ions produced. The B—N bonding in cluster negative ions was dominant, and a large number of B—or N—bond were produced by gas-phase reaction, which made the ratio of B/N in cluster ions differ from that in ideal crystalline. Other phenomena were also discussed with FT-LR experiment.

Keywords Cluster ion, wBN, Mass spectroscopy

(Received Jan. 30, 1994)



JU Xin was born in Nov. 1962, graduated from the National University of Defense Technology in 1982, obtained a Ph. D. degree from University of Science and Technology of China in 1993. Now he is working in the institute of high energy physics, Chinese Academy of Sciences, as a postdoctoral, and engaging in the application of synchrotron radiation in the fields of cluster and nanometer materials physics. The research subject is supported by the National Foundation of Natural Science.