

$C_nF_m^-$ 的激光产生与统计分布¹

唐紫超 刘朝阳 石磊 黄荣彬 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)

摘 要

在自制的仪器上, 用高能量密度的脉冲激光束在高真空中直接溅射聚四氟乙烯样品, 产生了非常丰富的 $C_nF_m^-$ 簇离子。从实验记录的飞行时间质谱可以发现, 不同系列的原子簇离子的相对信号强度分布可以用相应的对数正态分布曲线来描述, 从而反映它们各自不同的构型与结构稳定性。

1 引言

以 C_{60} 为主体的碳原子簇是当前研究的热点之一^[1], 同时, 碳和其它元素形成的二元原子团簇的研究也得到了广泛的开展, Met-Car 就是其中最突出的例子^[2]。我们曾以适当的样品, 产生了只含一个杂原子的碳原子簇离子, C_nX^- (X 为 IIIA 和 VA 族元素)^[3]。Mattern 等在用激光微探针质谱分析氟含量不同的碳与氟聚合物时, 产生了碳-氟原子簇正负离子, 但簇离子中基本上只有一个氟原子^[4]。而 Creasy 等人则通过热解和激光溅射等离子体聚合的氟-碳薄膜, 形成了丰富的 $C_nF_m^-$ ($n=0-14, m=0-19$)^[5]。近来我们通过激光溅射聚四氟乙烯样品, 产生了丰富的 $C_nF_m^-$ ($n=1-13, m=13$), 并根据质谱记录的原子簇离子的统计分布规律, 研究了它们的结构和成键特点。

2 实验

本实验在自制的激光等离子体源飞行时间质谱计上进行, 该装置的原理与结构已有另文详细介绍^[6]。实验所用的激光是 Q-开关的 Nd:YAG 激光器的二倍频输出, 波长 532nm, 脉宽 7ns, 脉冲激光束经一长焦距透镜聚焦后作用于样品表面的功率密度为 $10^7-10^8 W/cm^2$ 。激光溅射产生的等离子体凭借自身的动能, 顺着与光束相反的方向进入质谱计的加速区, 由原位的飞行时间质谱计检测与记录。质谱计的一级加速电压 1KV, 离子无场漂移距离 2.5m, 离子检测器的增益约为 10^7 , 对离子信号作快速模数转换的瞬态记录仪的取样速度 2.5×10^7 次/秒, 质谱计的质量分辨率好于 400。系统的时序与激光输出的能量均由微机控制。

实验所用的样品为市售聚四氟乙烯, 放入样品架前, 样品表面用无水乙醇清洗。样品架与质谱计位于同一真空腔中, 实验在 $10^{-4} Pa$ 的真空中进行, 实验过程中没有引进任何气体。

1996年1月18日收到

1 国家杰出青年科学基金资助课题

* 通讯联系人

3 结果与讨论

图 1 所示为实验记录的负离子飞行时间质谱,由 200 次连续记录的数据叠加而成,图中的谱峰各自代表不同组分的簇离子,通过分析谱图可知激光产生的簇离子主要有以下三种, C_n^- , C_nH^- , $C_nF_m^-$,这些簇离子的峰高大多可以用对数正态分布曲线来描述。由于图中的谱峰极为丰富,因此对它们的组份无法一一加以标注。除了少数几种簇离子以 n, m 的方式表示外,大部分簇离子的组份只能通过符号及相应的对数正态分布曲线来表示。对于那些无法用对数正态曲线描述、信号强度又不突出的簇离子则不加标注。

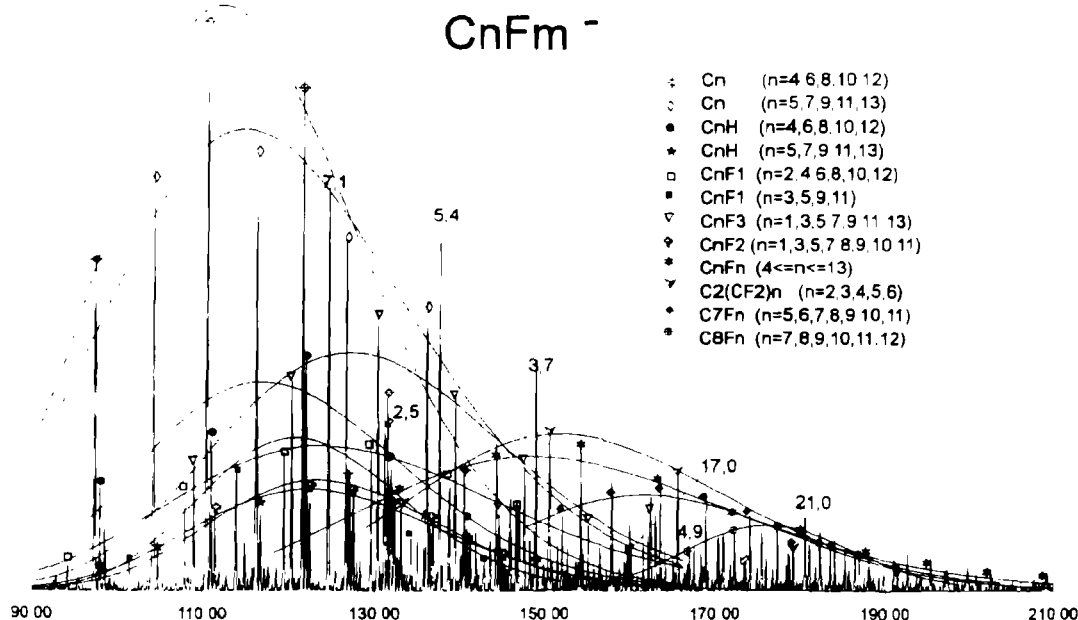


Fig. 1 Mass spectrum of C-F cluster anions generated from laser ablation of teflon

图 1 激光溅射聚四氟乙烯产生的碳-氟原子簇负离子质谱

原子簇生成与解离的统计分布规律是总结了大量的原子簇质谱数据后的结果。根据这一规律,无论是单质或是多元组份的原子簇离子,均可以用通式 AB_m^- 来表示,式中 A 代表簇核离子, B 代表所结合的中性原子或基团。如果构成簇离子的 A 与 B 都相同,则此具有相同构型的簇离子的相对丰度,可以用一条对数分布曲线来描述^[7]。以这一分布规律来分析原子簇的质谱,可判断同一系列簇离子的构型转换的可能性,分析出哪些簇离子具有特殊的结构稳定性,即所谓“奇幻数”(magic number)。图 1 中的各条分布曲线就是统计分析的结果。

从图 1 的质谱看,激光产生的碳氟簇离子非常丰富,似乎两种组成元素之间可以任意比例结合,但是在图中最为突出的仍是纯碳簇离子, C_n^- 。从图中的分布曲线可以看出, $n \leq 13$ 的 C_n^- 都可以用分布曲线来拟合,说明它们具有相同的构型,由成簇的原子数及以往碳原子簇的实验与理论研究可以确认,所生成的碳原子簇负离子主要以直链构型为主。由图还可以看出, n 为奇数与 n 为偶数的 C_n^- 的结构稳定性也有一定的差异,因此它们的峰高在图中分别用不同的对数正态分布曲线来拟合。更大的碳负簇离子如 C_{17}^- , C_{21}^- 等的信号强度较低,其峰高不能被上述的分布曲线描述,它们的成簇碳原子数是 $4n+1$,而 π 电子数则是 $4n+2$,所以应当具有环状的构型。由此我们可以推知聚四

氟乙烯中的氟原子在激光作用下易于解离,而碳化生成的 C_n^- 依然保持聚四氟乙烯原有的直链构型,不易成环。这一推论也有助于我们探讨其他碳氟二元簇离子的构型。

在图 1 中还可以观察到一系列的 C_nH^- 离子,其中的氢原子可能来自样品的少量杂质,也可能来自真空系统中的扩散泵油蒸气。这些簇离子因其成簇碳原子数的不同,呈现明显的奇弱偶强的趋势,因此在图中分属于不同的统计分布曲线。根据统计分布规律,可以得知它们具有相同的直链构型,但是 n 为偶数与 n 为奇数的 C_nH^- 离子的稳定性有明显的不同。

F 与 H 一样都只能形成单键,但是实验产生的 C_nF^- 离子的奇偶交替现象却不如 C_nH^- 那样显著,尽管 n 为偶数的 C_nF^- 离子与 n 为奇数的 C_nF^- 离子仍需用不同的分布曲线才能拟合。F 与 H 的差异可能在于氟原子的 p 电子对可与碳原子簇本身的 2 个 π 键形成 $p-\pi$ 共轭,所以因碳原子数奇偶造成的簇离子结构稳定性的差异就比 C_nH^- 小些。而且从图 1 可以看出, C_7F^- 的谱峰还特别突出,说明它是一个奇幻数,具有特殊的结构稳定性,甚至可能具有与其它 C_nF^- 离子不同的特殊构型。

图 1 中还出现了一系列的 $C_nF_3^-$ 离子, CF_3 是一个奇电子基团,其价键结构式应当是 $[: C \equiv C - \dots - C \equiv C - CF_3]^-$,由式看,显然 n 为奇数的簇离子较为稳定,而且它们的峰高在图 1 中也大致符合同一条分布曲线(其中 $C_7F_3^-$, $C_{13}H_3^-$ 的信号强度较为突出),说明它们具有相同的构型。从图 1 看, n 为偶数的 $C_nF_3^-$ 的谱峰确实都很低。 CF_3 是一个较为稳定的强吸电子基团,基团上的氟原子不可能与碳链上的 π 键发生共轭,所以 $C_nCF_3^-$ 的奇偶效应远比含一个氟原子的簇离子显著。在图 1 中还能观察到一系列含有 2 个氟原子的簇离子的谱峰,它们的峰高也大多可以用统计分布曲线来描述。

在上述的 $C_nF_3^-$ 簇离子中, CF_3 的谱峰明显高出相应的分布曲线,这是因为 CF_3 的丰度对另一组簇离子 $C_nF_{2n+1}^-$ 的分布也有一定的贡献。 $C_nF_{2n+1}^-$ 实际上反映了样品聚四氟乙烯本身的组成,它们在产生时仅仅断掉了一根 $C-C$ 单键,因此其中的 $C_3F_7^-$ 、 $C_2C_2F_5^-$ 的谱峰都相对较高。但是由图也可以看出,这组簇离子的丰度尽管也符合某种统计分布,却不能像上述的簇离子那样,用对数正态分布曲线来描述。事实上,对于原子簇离子的过簇过程来说,对数正态分布函数只是一种近似,而当簇离子的解离速率超过其成簇速率时,对数正态分布函数曲线则无法反映实验记录的同组的原子簇离子的统计分布。 $C_nF_{2n+1}^-$ 这组簇离子显然只能产生于解离过程,因此它们的统计分布虽然也符合某种分布函数,却不能用对数正态曲线来描述。在图 1 中还有一组簇离子 $C_2(CF_2)_n^-$ 也以 CF_2 作为结构单元。它们显然是以 C_2 作“核”,还个结合 CF_2 生长起来的,因此它们的相对丰度可以用对数正态分布曲线来描述。

图 1 中值得注意的另一组簇离子是 $C_nF_n^-$ ($4 \leq n \leq 13$),它们的峰高也符合同一条分布曲线,说明它们的构型是相同的。从这组簇离子的组成可以推知,它们应当是平面环状的构型,碳原子取 sp^2 杂化,因此每个碳原子只能结合一个氟原子,它们的产生显然经历了比较复杂的反应与结构重组。将这些谱峰的高度与相应的统计分布曲线比较后不难看出,这组簇子中 $(CF)_5^-$, $(CF)_9^-$ 与 $(CF)_{13}^-$ 较为稳定,而它们在加上簇离子本身的负电荷后,刚好都有 $4k+2$ 个 π 电子,符合 Hückel 规则的芳香性判据。由此也可以进一步证明这组簇离子的可能具有平面环状结构。图中还有一些簇离子对符合对数正态分布,每一个系列的簇离子的成簇原子数都相同,氟原子数则在一定的范围内变化,说明碳原子构成了簇离子的骨架,在一定范围内得失氟原子则不改变簇离子的构型。

峰高明显高出相应的统计分布曲线的簇离子就是所谓的奇幻数。从图 1 可以看出,这些奇幻数除了上述的 C_7F^- 以外,还有 $C_5F_4^-$ 等。对于这些簇离子的结构,我们还将以碰撞诱导解离等方式作更深入的研究。

参 考 文 献

- [1] Smally, R. E. , *Acc. Chem. Res.* , **25** , 98, 1992.
- [2] Guo, B. C. , Wei, S. , Purnell, J. , Buzza, S. , Castleman, A. W. , Jr. , *Science* , **256** (5056), 515, 1992.
- [3] Huang, R. B. , Wang, C. R. , Liu, Z. Y. , Zheng, L. S. Z. , *Phys. D—Atoms, Molecules and Clusters* , **33** (1), 49, 1995.
- [4] Matte, D. E. , Lin, F. T. , Hercules, D. M. , *Anal. Chem.* , **56**, 2762, 1984.
- [5] Creasy, W. R. , Zimmerman, J. A. , Jacob, W. , Kay, E. , *J. Appl. Phys.* , **72** (6), 2462, 1992.
- [6] 郑兰荪, 黄荣彬, 王光国, 朱海坤, 周牧易, *化学物理学报*, **5**, 369, 1992.
- [7] Wang, C. R. , Huang, R. B. , Liu, Z. Y. , Zheng, L. S. , *Chem. Phys. Lett.* , **227** 103, 1994.

Mass Distribution of Laser-Generated $C_nF_m^-$ Cluster Ions

Tang Zichao, Liu Zhaoyang, Shi Lei, Huang Rongbin, Zheng Lansun

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

Abstract

From laser ablating teflon sample in a high vacuum, various cluster ions $C_nF_m^-$, C_nH^- and C_n^- have produced on a home-made instrument. The statistical distribution model was applied to correlate the mass distribution with their structural configuration and stability. Based on the analysis, Geometry of several series of cluster ions was suggested. Among them, C_nF^- and $C_nF_3^-$ are believed to have the linear chain configuration, the fluorine atom or CF_3 group locates on the end of the C—C chain. $C_nF_n^-$ may be the planar ring, and each carbon atom in the ring is bonded with a fluorine atom. Several "magic number", such as C_7F^- and $C_5F_4^-$, are distinguished in the mass spectrum.