

## 铁磷团簇离子的稳定性研究\*

巨新 施朝淑 张南 高振 孔繁教 朱起鹤  
(中国科学技术大学, 合肥, 230026) (中国科学院化学研究所, 北京)

唐孝威  
(中国科学院高能物理研究所, 北京)

**摘要** 用激光蒸发方法产生大量的  $\text{Fe}_n\text{P}_m^+$ , 通过对其形成过程和稳定性的研究, 确定了主要的气相反应方程式为  $\text{P}_n + \text{Fe}_m^+ \rightarrow \text{Fe}_m\text{P}_n^+ + \text{P}_{n-1}$ , 结合理论计算获得的团簇离子电子占有态的结果, 解释了团簇离子质谱中奇偶性产生的原因。

**关键词** 团簇, 激光蒸发, 奇偶性

在非晶态合金结构研究中, 有关过渡金属-类金属二元合金结构与成分的关系是人们十分感兴趣的问题之一。类金属成分不同, 对结构亦有不同的影响, 集中表现在合金的整个相互作用势场的变化, 因此结构中可出现各种短程序; 另一方面, 尺寸效应对结构造成的影响也将有所差异。对固态金属-类金属合金或混合物进行激光蒸发产生团簇离子并采用各种质谱技术进行检测是更为有效的研究手段; 同时, 还可结合离子碰撞诱导离解技术对团簇离子的碎裂过程进行研究, 最终获得团簇离子形成机制及结构方面的信息。目前, 对于过渡金属碳化物<sup>[1,2]</sup>和过渡金属硫化物团簇离子<sup>[3,4]</sup>的形成和光解过程已有细致的研究。本工作选择铁磷混合粉末样品进行激光蒸发实验, 获得了一些铁磷团簇离子的有用信息。

### 1 实验部分

#### 1.1 样品的制备方法

将机械球磨 24 h、颗粒尺寸大约为 5~8 nm 的 Fe 粉与红磷混合(摩尔比=2:1), 并研磨均匀, 在大约 20 MPa 压力下, 制成直径为 10 mm 的圆片。

本文工作是在国家分子反应动力学重点实验室的串级飞行时间质谱(Tandem TOF)仪上完成的<sup>[5]</sup>。

#### 1.2 实验装置和方法

Fe/P 样品置于真空度约为  $10^{-4}$  Pa 的样品室中; 蒸发激光束是  $\text{Nd}^{3+}$ : YAG 两级放大脉冲激光器, 激光功率密度为 5~20 mJ/pulse, 重复频率为 10 Hz, 激光束直接聚焦在固体靶上, 光斑直径为 1.0 mm 左右。

蒸发产生的团簇离子由 1.2 kV 的脉冲电压加速后, 进入长度为 3.5 m 的自由飞行区,

收稿日期: 1994-11-19. 修改稿收到日期: 1995-04-09. 联系人及第一作者: 巨新, 男, 33岁, 博士, 现为中国科学院高能物理研究所副研究员。

\* 国家自然科学基金资助课题。

由串接的双微通道板接收离子信号,经瞬态记录仪输入计算机累积至1000个以上激光脉冲数,测得一级质谱.

## 2 结果与讨论

图1是团簇离子 $Fe_xP_y^+$ 的典型质谱图.其中, $x_{max}=8$ , $y_{max}=11$ .上述质谱数据均是多谱平均的结果,每个谱包含了2000个激光脉冲的作用.图1中标识了以 $Fe_x^+$ ( $x=1\sim 5$ )为中心的团簇离子.

许多研究结果表明<sup>[6-9]</sup>,与高温冷凝蒸发方法相似,激光直接蒸发产生团簇离子的过程是激光脉冲先使样品表面形成微粒,然后该微粒再经受激光脉冲作用,发生分解和电离,形成等离子体,并最终复合为不同尺寸的团簇离子.因此,在较高的激光功率密度条件下,由于表面蒸发效率的提高,使质谱分布趋于小尺寸团簇离子数的增强,其原因是激光诱导等离子体内部处于高激发态,它的退激过程有利于复合物的分解而不利于复合物的生成.

一般认为<sup>[5]</sup>,激光-固体相互作用的初级产物不是金属/非金属二元团簇离子产生的主要来源.

因此,铁磷团簇离子的主要形成过程源于激光等离子体中 $P_y$ 和 $P_y^+$ 的大量出现,假定 $Fe_xP_y^+$ 的离子强度与在激光诱导等离子体中呈现的 $P_y$ 或 $P_y^+$ 的强度分布有关,则团簇离子的形成可能涉及到下列两种反应:



$Fe_xP_y^+$ 还可与其它 $P_y$ 发生次级反应,形成更大的团簇离子.如果式(1)在团簇形成过程中是唯一的,则 $FeP_y^+$ 的质谱分布应与用同样方法产生的 $P_y^+$ 的分布相似.根据 $Fe_x^+$ 对团簇离子进行分类,可给出团簇离子中P原子个数 $y$ 与离子质谱强度的相对关系(图2).与Martin等人<sup>[10]</sup>获得的 $P_y^+$ 的质谱结果进行比较发现,对于单纯的 $P_y^+$ 来说,当 $y$ 为奇数时,团簇具有偶数个电子时比较稳定.与图2所示的实验结果相反,对于铁磷团簇离子,无论其包含多少个Fe原子,当 $y$ 为偶数时,质谱强度呈现极大,团簇离子比较稳定.退火模拟的密度函数理论计算<sup>[11]</sup>也指出:当 $y$ 为偶数时, $P_y$ 具有较高的电离能.因此,根据上述理由我们认为:反应式(2)是 $Fe_xP_y^+$ 的主要形成过程,反应式(1)是次要的.

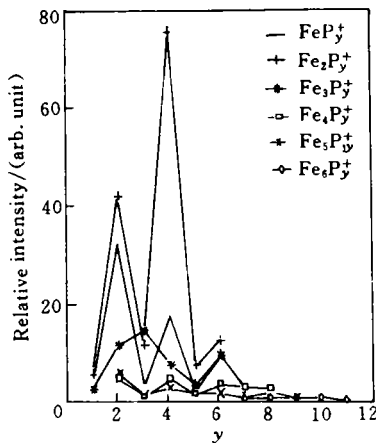


Fig. 2 The odd-even variation of  $Fe_xP_y^+$

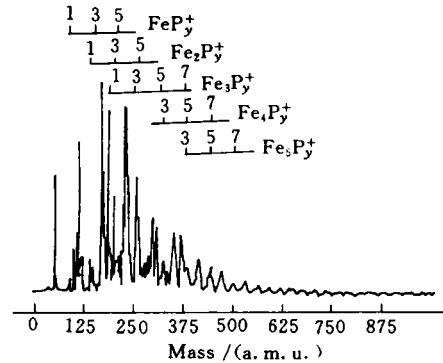


Fig. 1 The typical mass spectrum of  $Fe_xP_y^+$

实验结果表明,  $FeP_{2n}^+$ 具有异常大的丰度.根据反应式(2),将团簇电荷定域在金属原子上,并将上述现象与 $MC_n^+$ 的研究结果<sup>[12]</sup>比较,可以看出,不管这类研究采用激光蒸发方法还是文献<sup>[1]</sup>的实验方法, $MC_2$ 和 $MC_4$ 异常丰度可归结于 $C_2$ 自由基的膺氧特征,它导致了金属和双碳原子之间的强

键形成,其键形如M-C<sub>2</sub>和C<sub>2</sub>-M-C<sub>2</sub>. P原子具有半充满的p壳层,气相中的P<sub>2</sub>是P-P之间强的键合,它的基态电子构型是<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>与N<sub>2</sub>相同,离解能D<sup>0</sup>=5.08 eV.也许可将上述两种团簇离子的构型归结于Fe与P<sub>2</sub>之间的强键,但是,P<sub>y</sub>与C<sub>y</sub>的结构特性并不相似,因此,其结构是否形如Fe<sup>+</sup>-P<sub>2</sub>和P<sub>2</sub>-Fe<sup>+</sup>-P<sub>2</sub>还需进一步研究.

团簇离子的奇偶性可表征其生成几率的变化行为.对于这种奇偶性,通常认为是“电子成对”效应的结果.但是,该理论无法清晰地解释在Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub><sup>+</sup>中出现的奇偶性. Leleyter 等人<sup>[13]</sup>较系统地研究了过渡金属碳化物分子团簇M<sub>p</sub>C<sub>q</sub><sup>n</sup>的SIMS谱,其中过渡金属M表示Zr、W、Ti、V、Cr、Fe和Ni等,p=1~4,q=±1,n≤10,发现MC<sub>n</sub><sup>-</sup>的质谱强度具有奇偶性,在n为偶数时出现极大值.但是,对于MC<sub>n</sub><sup>+</sup>、Fe和Ni等具有较高电负性的过渡元素,当n为奇数时,出现极大值,而对于那些相对电负性较小的过渡元素Zr、W、Ti、V和Cr,则当n为偶数时,出现极大值.若当p>1时,则无明显的规律性,他们认为这是由于过渡金属和共价键原子本身的电子结构的复杂性造成的.

这种现象可从下述两个方面加以考察:

(1) 过渡金属的电子结构方面. Fe的电子结构是3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>,其中,3d电子的能量是8.8 eV,4s电子的能量是6.4 eV; P的电子结构是3s<sup>2</sup>3p<sup>3</sup>,3p电子的能量是6.68 eV,在蒸发激光诱导的等离子体中,由于P<sub>2</sub>大量存在,故可能在团簇离子中产生稳定的FeP<sub>2</sub><sup>+</sup>.我们用DV-Xα方法计算了FeP<sub>2</sub><sup>+</sup>的电荷分布(图3)和具有最低能量状态的C<sub>2v</sub>结构的Mulliken集居数(表1).



Fig. 3 The morphology of FeP<sub>2</sub><sup>+</sup>

Table 1 Population of the FeP<sub>2</sub><sup>+</sup> orbit with C<sub>2v</sub> structure

Element	Orbit	Population	Effective charge	Element	Orbit	Population	Effective charge
Fe	3d	6.5353	0.55055	P	3s	1.9697	0.20926
	4s	0.6768			3p	2.8194	
	4p	0.2355			4s	0.0014	

由此可见,Fe原子的有效电荷数(+0.55055)远小于+2,这说明Fe原子在此是以一种复杂的共价键的形式与P原子成键.从表1中3d轨道的集居数来看,Fe的3d轨道在这里并未失去电子.由于Fe的3d轨道有可能提供空轨道,以dsp的杂化轨道形式容纳孤对电子,形成配位体,而P原子则存在3s轨道的孤对电子.所以,经直接激光蒸发获得的FeP<sub>2</sub><sup>+</sup>容易形成Fe-P<sub>2</sub><sup>+</sup>形式,这种团簇的奇偶性应该表现出P<sub>y</sub>的奇偶性.正如实验所呈现的规律,即团簇离子在Fe的4s轨道和P的3p轨道成键,且对P原子为偶数的团簇离子来说,形如...-Fe-P-P-...的链式结构最为稳定.

(2) 结合退火模拟密度函数理论计算获得的P<sub>y</sub>的电离能数据,当y为偶数时,团簇具有较高的电离能.从团簇的单电子占有态除去一个电子较之从双电子占有态除去要容易得多,也就是说,当y为偶数时,团簇的强度出现极大值.因此,团簇离子的形成过程以反应式(2)为主,从而导致奇偶性的出现.

在上述讨论中,Fe<sub>3</sub>P<sub>3</sub><sup>+</sup>是唯一异于常规的团簇离子种类,从质谱强度来看,它比邻近偶数P原子的种类要高,因此,可以认为它具有很好的稳定性.

## 参 考 文 献

- 1 Pelino M. , Haque R. , Bencinenni L. *et al.* ; J. Chem. Phys. , 1988, **88**: 6534
- 2 Musselman I. H. , Linton R. W. , Simons D. S. ; Anal. Chem. , 1988, **60**: 110
- 3 Kanatzidis M. , Younbong Park. ; J. Am. Chem. Soc. , 1989, **111**: 3767
- 4 Hoffman G. G. , Bashkin J. K. , Karplus M. ; J. Am. Chem. Soc. , 1990, **112**: 8705
- 5 GAO Zhen(高 振), KONG Fan-Ao(孔繁教), WU Xiao-Jun(武小军) *et al.* ; Chinese J. Chem Phys. (化学物理学报), 1993, **5**: 343
- 6 McElvany S. W. , Cassidy C. J. ; J. Phys. Chem. , 1990, **94**: 2057
- 7 O'Keefe A. , Ross M. M. , Baronavski A. P. ; Chem. Phys. Lett. , 1986, **130**: 17
- 8 McElvany S. W. , Nelson H. H. , Baronavski A. P. *et al.* ; Chem. Phys. Lett. , 1987, **134**: 214
- 9 Creasy W. R. , Brenna J. T. ; Chem. Phys. , 1988, **126**: 453
- 10 Martin T. P. ; Z. Phys. , 1986, **D3**: 211
- 11 Jones R. O. , Seifert G. ; J. Chem. Phys. , 1992, **96**: 7564
- 12 Gupta S. K. ; Kingcade Jr. J. E. , Gingerich K. A. Adv. Mass Spectrom. , 1980, **8**: 445
- 13 Leclayter M. , Joyes P. ; Sur. Sci. , 1985, **156**: 800

## Studies on the Stability of Iron Phosphide Cluster Ions

JU Xin\* , SHI Chao-Shu

(University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

ZHANG Nan, GAO Zhen, KONG Fan-Ao, ZHU Qi-He

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

TANG Xiao-Wei

(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing)

**Abstract** The formation and stability of  $\text{Fe}_x\text{P}_y^+$  cluster ion produced by laser ablation were investigated. The gas-phase reaction equation in the formation of these cluster ions is  $\text{P}_x + \text{Fe}_x^+ \longrightarrow \text{Fe}_x\text{P}_y^+ + \text{P}_{x-y}$ . And the odd-even variation related to the number of P atom in mass spectrum was explained with the calculation of the electronic occupied state in the cluster ions in which the electronic structure of transition metal dominates the bonding in cluster ions, and the higher ionization energy of even cluster ions results in removing easily electrons from the single electron occupied states of cluster ions.

**Keywords** Cluster, Laser ablation, Odd-even variation

(Ed. : G, X)