

Mn/Se, MnO₂/Se 和 Mn/SeO₂ 体系形成的 团簇离子的质谱研究

陈云清 邢小鹏 刘鹏 曾嵘 高振 朱起鹤

(分子反应动力学国家重点实验室, 分子科学中心, 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要 用飞行时间质谱法研究了激光直接溅射 Mn/Se 混合样品产生的二元团簇、团簇的光解行为及溅射 MnO₂/Se 和 Mn/SeO₂ 样品产生的团簇正负离子. 在 Mn-Se 二元团簇中, (MnSe)_n⁺ 是正离子的主要组分, [(MnSe)_nSe]⁻ 是负离子的主要组分. 当 $n < 5$ 时, (MnSe)_n⁺ 的紫外光解有多种通道; $n \geq 5$ 时光解以剥落 MnSe 方式进行. 激光直接溅射 MnO₂/Se, Mn/SeO₂ 两种体系产生的正负离子极为相似, 符合团簇的气相聚合生长机理. 正离子中 (MnO)_n⁺ 是主要组分, 负离子中 Se_n⁻, (Se_nO)⁻ 和 (Se_nO₃)⁻ 是主要组分.

关键词 原子团簇; 激光溅射; 串级飞行时间质谱仪; 紫外光解

中图分类号 O657.6

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2000)05-0743-04

过渡金属与非金属形成的二元团簇在超导、分子催化、生物固氮等方面有很强的应用背景, 因而一直是一个非常活跃的研究领域^[1~3]. 锰具有特殊的电子结构(3d⁵4s², d 壳层为半充满状态), 能与 O 和 S 形成尺寸较大、组分规整的二元团簇. Castleman 等^[4]曾报道了 Mn 蒸气与 O₂ 和 H₂O 气体反应产生的 Mn-O 团簇及同法得到 Mg-Mn-O 三元团簇离子; 李海洋等^[5]采用激光溅射固体 MnCO₃ 样品, 产生了尺寸较大的 Mn-O 团簇, 其中 (MnO)_n⁺ 系列具有较高的丰度; 史扬等^[6]则研究了 Mn-S 二元团簇的形成和光解, 发现团簇离子按 MnS 生长和剥落.

本文研究了激光溅射产生的 Mn-Se 二元团簇离子、Mn/O/Se 三元素体系形成的团簇正负离子及 Mn-Se 团簇正离子的光解动力学, 这将有助于深入了解和总结锰与 VI A 族元素的成簇规律.

1 实验部分

激光溅射实验在自建串级飞行时间质谱仪上完成^[7]. 溅射激光为 Nd:YAG 激光的二倍频输出(532 nm, 重复频率 10 Hz). 激光束经一焦距为 50 cm 的透镜聚焦至样品靶上(能量密度 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$ W/cm²). 实验所用样品锰粉、硒粉、二氧化锰粉和二氧化硒粉的纯度均不少于 99%, 制作样品时使 Mn 和 Se 按照一定量混和均匀压片制成. 激光照射固体后产生的离子凭自身动能飞进 TOF 质谱仪的脉冲加速电场区, 在脉冲电场作用下进入 3.27 m 自由飞行区, 然后由双微通道板检测获得一级飞行时间质谱, 质量分辨率约为 200. 在一级飞行筒的末端有一质量门, 可筛选出某一质量的正离子进行紫外光解, 光解后的碎片用二级飞行时间质谱检测.

2 结果与讨论

2.1 Mn-Se 二元团簇的激光产生

图 1 是激光直接溅射锰和硒混合样品产生团簇正负离子的飞行时间质谱. 实验发现, 改变样品中锰硒的物质的量比, 基本不影响团簇离子的质谱分布. 由图 1(A)可见, 团簇正离子 Mn_nSe_m⁺ 出现几种组分系列, 谱峰最强的组分是 Mn_nSe_n⁺ (系列 a, $n = 1 \sim 23$), 即 $n(\text{Mn}) : n(\text{Se}) = 1 : 1$, 与宏观化合物一致; 由于锰粉中含有少量的氧(少于 1%), 出现了含氧的三元团簇组分 [MnO(MnSe)_n]⁺ (系列 b, $n =$

收稿日期: 1900-06-09.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29773054)资助.

联系人简介: 高 振(1939 年出生), 男, 研究员, 主要从事无机团簇研究. E-mail: gaoz@mrldlab.icas.ac.cn

5~23). 从系列 *a* 和 *b* 可看出, Mn-Se 二元团簇以逐个增加 MnSe 的方式生长, 与 Mn-S 二元团簇正离子相似^[6]. 此外, Mn-Se 二元团簇在低质量区还有 $m=n\pm 1$ 的团簇离子, 相对强度较小, 系列 *a* 的强峰中, $n=2, 4, 6, 8, 13$ 的团簇离子为幻数峰. Mn-S 二元团簇的 $Mn_nS_n^+$ 系列离子有较大强度, 且 $n=2, 4, 6, 9, 13, 19, 23, 26, 29$ 谱峰为幻数峰^[6]. 显然, Mn-Se 二元团簇与 Mn-S 二元团簇的质谱分布和幻数规律极其相似, 这种相似性源于 Se 和 S 价电子结构的相似性.

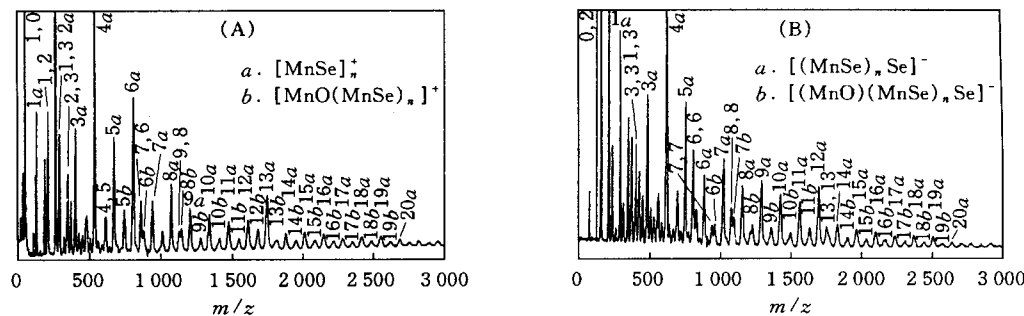


Fig. 1 TOF mass spectra of Mn/Se cluster ions

$n(\text{Mn}) : n(\text{Se}) = 1 : 2$. (A) $Mn_nSe_n^+$; (B) $Mn_nSe_n^-$.

Mn-Se 团簇负离子 $Mn_nSe_n^-$ 的质谱分布也很有规律. 以 $n(\text{Mn}) : n(\text{Se}) = 1 : 2$ 的样品为例 [图 1(B)], 该样品也可产生尺寸较大的团簇离子 $[(MnSe)_nSe]^-$ (系列 *a*, $n=1\sim 20$) 和 $[(MnO) \cdot (MnSe)_nSe]^-$ (系列 *b*, $n=1\sim 20$), 谱峰的强度为系列 *a* > 系列 *b*, $Mn_nSe_{n+1}^-$ 中 $n=4, 7, 9, 12$ 的峰为幻数峰, 在低质量区还有 $[(MnSe)_n]^-$ ($n=3\sim 9$), Se_n^- ($n=1\sim 4$), $MnSe_n^-$ ($n=1\sim 6$) 的团簇离子, 但强度不大.

2.2 Mn-Se 团簇正离子的紫外光解及幻数团簇离子的可能结构

选取有代表性的 Mn-Se 二元团簇正离子进行光解实验, 并根据二级飞行时间质谱中各碎片的离子峰强度估算本实验条件下每个光解通道的效率 $R_j = I_j / \sum I_i$ [I_i 为各碎片离子(包括母体)的强度]. 图 2 是 $Mn_6Se_6^+$ 光解的二级质谱分布, 表 1 列出部分二元团簇正离子 $Mn_nSe_n^+$ 被 248 nm 激光光解时各个光解通道的产物和效率.

由图 2 和表 1 可见, Mn-Se 二元团簇的光解特点为: (1) $n=2, 3, 4$ 的 $Mn_nSe_n^+$ 离子光解有多种通道, 但产物中 $Mn_2Se_2^+$ 有较大丰度; (2) $n=5, 6$ 时, 光解效率达到 60% 以上, 母体主要以剥落 MnSe 单元的方式解离, 且碎片离子 $Mn_4Se_4^+$ 为最大的光解通道. 由于一级谱中 $n > 6$ 的 $Mn_nSe_n^+$ 离子强度较小, 未能进行光解实验. 同样条件下的光解实验中, $Mn_nSe_n^+$ 团簇在 $n < 8$ 时光解效率都较小, 只有当 $n \geq 9$ 时才有较大的光解效率^[8]. 这说明 Mn-Se 间的结合力比 Mn-S 的弱, 在光解中以 MnSe 剥落的特性更加明显.

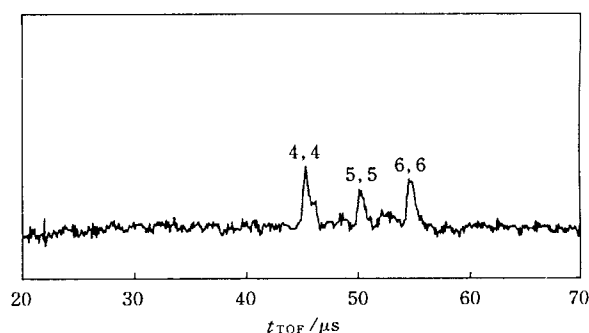


Fig. 2 The mass spectrum of products from the photodissociation of $Mn_6Se_6^+$

团簇的质谱分布和幻数序列是推测团簇结构的重要实验依据. Mn-Se 二元团簇正负离子的稳定组分随所带电荷极性的变化而发生变化, 其正负离子分别为 $(MnSe)_n^+$ 和 $[(MnSe)_nSe]^-$, 这与 Na-Cl 团簇相似^[9]. Na 和 Cl 之间是离子键, 其团簇离子以 $[Na(NaCl)_n]^+$ 及 $[(NaCl)_nCl]^-$ 形式分布, 易于理解. Mn-Se 团簇的负离子组分与 Na-Cl 团簇相似, 但其正团簇离子除 MnSe 单元外无单个 Mn 原子出现, 这与 Mn 有开壳的 3d 电子, 使得锰存在多种化合价(+2, +3, +4, +6, +7)有关^[10], 该结构并不影响 $(MnSe)_n^+$ 的形成.

对于尺寸较小的 Mn-Se 团簇正离子 ($n \leq 4$), 根据其幻数峰的结构, 可能采取与 Na-Cl 团簇离子类似的立方型结构^[9].

Table 1 Photodissociation channel and photodissociation efficiency of Mn/Se binary cluster cations

Parent ion	Dissociation channel	R_i	$\sum R_j$
Mn ₂ Se ₂ ⁺	Mn ₂ Se ⁺ + Se	0.13	0.21
	MnSe ⁺ + MnSe	0.08	
Mn ₂ Se ₃ ⁺	Mn ₂ Se ₂ ⁺ + Se	0.06	0.10
	Mn ₂ Se ⁺ + Se ₂	0.04	
Mn ₃ Se ₃ ⁺	Mn ₂ Se ₃ ⁺ + Mn	0.11	0.45
	Mn ₃ Se ₂ ⁺ + Se	0.06	
	Mn ₂ Se ₂ ⁺ + MnSe	0.28	
Mn ₄ Se ₄ ⁺	Mn ₃ Se ₄ ⁺ + Mn	0.10	0.45
	Mn ₄ Se ₃ ⁺ + Se	0.03	
	Mn ₃ Se ₃ ⁺ + MnSe	0.11	
	Mn ₂ Se ₃ ⁺ + Mn ₂ Se	0.02	
Mn ₅ Se ₅ ⁺	Mn ₂ Se ₂ ⁺ + Mn ₂ Se ₂	0.19	0.68
	Mn ₄ Se ₄ ⁺ + MnSe	0.41	
	Mn ₃ Se ₃ ⁺ + Mn ₂ Se ₂	0.12	
	Mn ₂ Se ₂ ⁺ + Mn ₃ Se ₃	0.15	
Mn ₆ Se ₆ ⁺	Mn ₅ Se ₅ ⁺ + MnSe	0.23	0.65
	Mn ₄ Se ₄ ⁺ + Mn ₂ Se ₂	0.42	

2.3 激光溅射 MnO₂/Se 和 Mn/SeO₂ 体系形成的团簇正负离子

由激光溅射 MnO₂/Se 和 Mn/SeO₂ 样品后形成的团簇正离子质谱图(图 3)可见, 尽管 Mn, O, Se 间均能成簇, 且还可形成三元团簇, 但其质谱分布仍很有规律. 最强系列为 $[(MnO)_n]^+$ (系列 a, $n=1\sim 10$), 系列 b, c 也有一定的丰度, 在低质量区还出现了 Mn_nSe_m⁺ 的团簇离子. 单原子簇中, 仅观察到 Mn⁺ 和 Se₃⁺. 实验结果表明, Mn, O 和 Se 三元素共存时, 由于 O 的电负性大于 Se, 正离子中 Mn-O 团簇比 Mn-Se 团簇更容易生成.

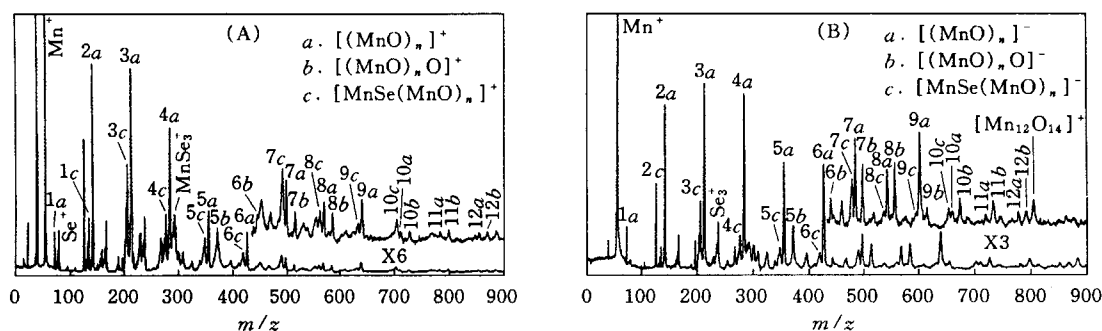


Fig. 3 TOF mass spectra of cluster cations

(A) $m(MnO_2) : m(Se) = 1 : 1$; (B) $m(Mn) : m(SeO_2) = 1 : 1$.

在 $[(MnO)_n]^+$ 的团簇离子系列中, MnO₂/Se, Mn/SeO₂ 样品产生的幻数峰均为 $n=2, 3, 4, 6, 9$, 可认为这些团簇离子具有较稳定的结构.

图 4 是 Mn-O-Se 三元团簇负离子的飞行时间质谱图, 溅射样品分别为 MnO₂-Se 和 Mn-SeO₂. 由图 4 可见, 二者的质谱分布非常相似, 由前者得到的团簇质量数稍大.

团簇负离子尺寸(所含原子数)比正离子小, 含 Se 团簇负离子比含 O 团簇负离子丰富. 负离子主要为富 Se 的团簇: Se_n⁻ (系列 a, $n=1\sim 8$), Se_nO⁻ (系列 b, $n=2\sim 7, 9$) 及 Se_nO₃⁻ (系列 c, $n=3\sim 7$). 由于 3 个系列的主要成分是 Se_n, 我们假设首先形成 Se_n, 再与其它元素结合. 以上实验现象是由于 2p-2p 轨道在横的方向(即垂直于对称轴的方向)有较大重叠, 容易形成 p-p π 键; 而 np-np ($n\geq 3$) 电子云在横的方向重叠不大, 不能形成稳定的 p-p π 键, 因而宁愿多生成一些 σ 键(因 p 电子云沿其对称轴伸展要比在横的方向上伸展得广, 故生成 σ 键可发生较大程度的重叠^[11]). O 的主量子数 $n=2$, 容易形成 2p-2p π 键, 使得 O 原子间不易聚合形成 O_n 团簇. Se 的主量子数 $n=4$, 不易生成 4p-4p π 键, 但通过 n 个 Se 聚合可形成较多的 σ 键, 使体系的能量降低, 又由于 Se 有较大的电子亲和能, Se_n 很容易得到一个电子变成负离子, 故 Mn-O-Se 三元体系团簇负离子应主要包含 Se_n 组份.

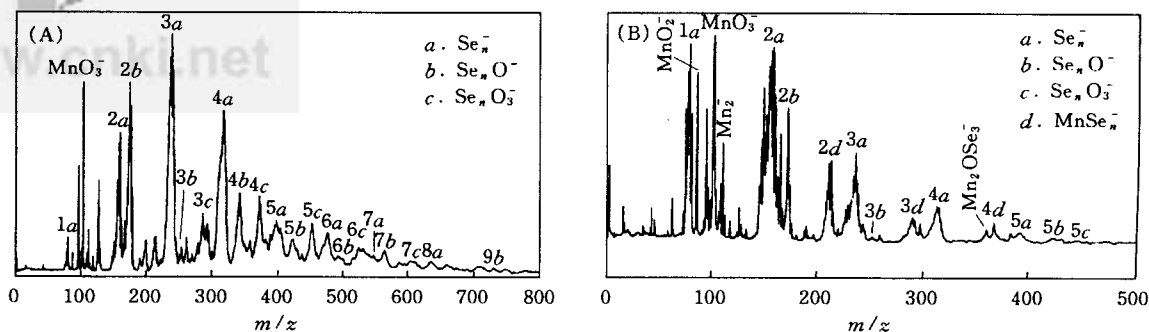


Fig. 4 TOF mass spectra of cluster anions

(A) $m(\text{MnO}_2) : m(\text{Se}) = 1 : 1$; (B) $m(\text{Mn}) : m(\text{SeO}_2) = 1 : 1$.

参 考 文 献

- 1 Moelvany S. W., Cassady C. J. J. Phys. Chem. [J], 1990, **94**: 2 057—2 062
- 2 Stiefel E. I., Halbert T. R., Coyle C. L. *et al.* Polyhedron [J], 1989, **8**: 1 625—1 629
- 3 WANG Su-Fan(王素凡), FENG Ji-Kang(封继康), CUI Meng(崔 勤). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(9): 1 447—1 451
- 4 Ziemann P. J., Castleman Jr. A. W. Phys. Rev. B [J], 1992, **46**: 13 480—13 486
- 5 LI Hai-Yang(李海洋), MA Chen-Sheng(马晨生), BAI Ji-Ling(白吉玲) *et al.* Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报) [J], 1997, **13**: 946—949
- 6 SHI Yang(史 扬), ZHANG Nan(张 南), GAO Zhen(高 振) *et al.* Chemistry(化学通报) [J], 1993, **8**: 27—29
- 7 GAO Zhen(高 振), KONG Fan-Ao(孔繁敖), WU Xiao-Jun(武小军) *et al.* J. Chinese. Chem. Phys. (化学物理学报) [J], 1992, **5**: 343—348
- 8 SHI Yang(史 扬). Ph. D. Dissertation, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences(中国科学院化学研究所博士论文) [D], 1995
- 9 Barlak T. M., Campana J. E., Colton R. J. *et al.* J. Phys. Chem. [J], 1981, **85**: 3 840—3 844
- 10 CAO Xi-Zhang(曹锡章), ZHANG Wan-Hui(张婉蕙), DU Yao-Guo(杜尧国). Inorganic Chemistry(I)(无机化学, 下册) [M], Beijing: High Education Press, 1983: 429—441
- 11 XU Guang-Xian(徐光宪), WANG Xiang-Yun(王祥云). Material Structure(物质结构) [M], Beijing: Higher Education Press, 1987: 186—188

A Study of Mn-Se and Mn-O-Se Cluster Ions Using Mass-spectrometry

CHEN Yun-Qing, XING Xiao-Peng, LIU Peng, ZENG Rong, GAO Zhen*, ZHU Qi-He

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

Abstract Time-of-flight mass spectrometry was used to study Mn-Se and Mn-O-Se cluster ions produced by laser direct vaporization of solid samples. In Mn-Se binary cluster ions, $(\text{MnSe})_n^+$ is the main composition of positive cluster ions, while $[(\text{MnSe})_n\text{Se}]^-$ is the main composition of negative cluster ions. When a mass-selected $(\text{MnSe})_n^+$ was photolyzed, the photolysis product ions have the same general composition $(\text{MnSe})_m^+$. In Mn-O-Se ternary system, the main positive cluster ions produced are Mn-O binary clusters, in which $[(\text{MnO})_n]^+$ has a high intensity, while the negative cluster ions include Se_n^- , $[\text{SenO}]^-$, $[\text{SenO}_3]^-$ and $[\text{MnSe}_n]^-$. It seems that the cluster ions were produced by the vaporization of solid sample and this conforms to a gas-phase aggregation mechanism.

Keywords Atomic clusters; Laser ablation; Tandem time-of-flight mass spectrometer; Ultraviolet photolysis

(Ed.: Y, X)