

1003-7713/2000/03-0257-06

铁-硒二元团簇离子的产生和紫外光解*

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, 中国科学院化学研究所分子科学中心 北京 100080)

摘要: 用激光直接溅射的方法产生了铁-硒二元团簇,并用串级飞行时间质谱仪研究了二元团簇的组份和光解规律。一级谱中组成 Fe_nSe_n^+ 、 $\text{Fe}_n\text{Se}_{n-1}^+$ 和 Fe_nSe_n^- 、 $\text{Fe}_n\text{Se}_{n+1}^-$ 是二元团簇的结构骨架和稳定组份。团簇正离子 Fe_nSe_n^+ 的紫外光解结果表明,光解产物主要为一级谱中丰度较大的离子。用密度泛函方法(DFT)优化了 Fe_2Se_2^+ 的几何结构,并计算了其光解通道,能较好地解释光解的实验结果。

关键词: 铁-硒二元团簇; 激光溅射; 串级飞行时间质谱仪; 紫外光解

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

1 引言

含有过渡金属和非金属的二元团簇,由于它们具有特殊的电子结构和性质,及其在许多领域潜在的应用背景而引起当今人们的极大关注^[1-3]。近几年本实验室已系统地研究了十多种过渡金属和硫形成的二元团簇,并提出了相应的电子结构模型^[5]。硒和硫是同一主族的元素,有着相似的电子结构和化学性质,所以研究过渡金属和硒的二元团簇一方面可验证过渡金属-硫二元团簇的电子结构模型是否具有普遍性;另一方面,还可观察硒比硫多了一个电子层后,过渡金属-硒二元团簇将会有哪些新的成簇特点和规律。余忠德等用激光溅射和飞行时间质谱的方法研究了Fe-S二元团簇的形成和紫外光解^[4]。本文报道的是Fe-Se二元团簇离子的激光溅射产生和紫外光解,结合理论计算对部分稳定团簇离子的结构进行了分析。

2 实验

实验是在本实验室自建的串级飞行时间质谱仪上完成的,该装置的原理和构造见文献[6]。532 nm的激光经一焦距为50 cm的透镜聚焦后直接溅射固体样品,溅射产生的离子在脉冲电场作用下进入3.27 m的自由飞行区,然后由双微通道板检测,获得一级飞行时间质谱。在飞行筒的末端设有质量门,可将特定质量的团簇离子选出,减速,然后用248 nm的激光进行紫外光解,光解产物用二级飞行时间质谱检测。样品采用铁粉(纯度不少于99%)和硒粉(纯度不少于99%)按几种不同的比例混合,压制而成。实验中并没有引入任何气源,真空度维持在0.1~0.8 mPa。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人, Tel: (101)62635054, Email: gaoz@mrmlab.icas.ac.cn

收稿日期: 1999-07-27; 修回日期: 2000-02-20。

3 实验结果与讨论

3.1 铁-硒团簇正负离子的特点

图1所示的是激光溅射 Fe:Se=1:4 样品后形成的团簇正负离子 $Fe_nSe_m^{\pm}$ 的一级飞行时间质谱图。实验表明,改变样品的比例对团簇离子的尺寸大小有一定的影响。Fe:Se=1:4、1:8 的样品所产生的团簇尺寸相近,但比 Fe:Se=1:1 的样品所产生的团簇尺寸明显大一些。总体来说,Se 的含量越高,样品中 Se 气化产生的冷却效果越好,从而有利于较大尺寸的团簇离子的形成。

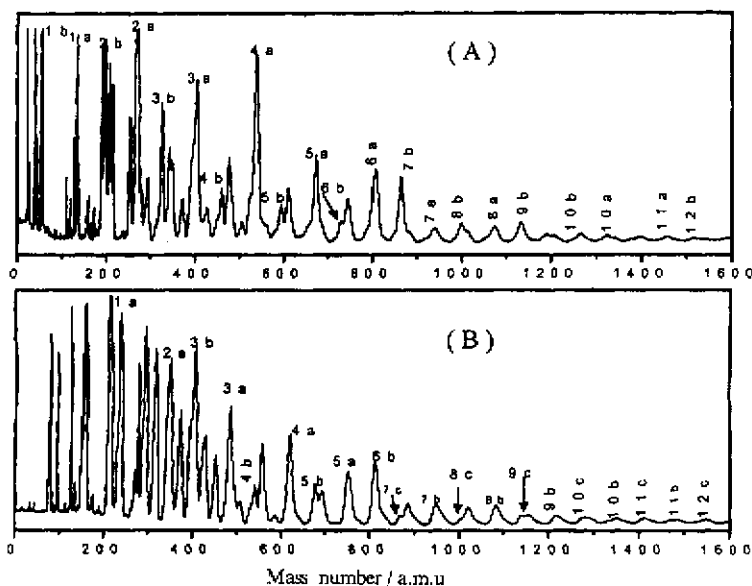


图1 激光溅射 Fe-Se 样品(摩尔比为 1:4)后形成的团簇正负离子谱图

(A) na: $Fe_nSe_n^+$, nb: $Fe_nSe_{n-1}^+$; (B) na: $Fe_nSe_{n+1}^-$, nb: $Fe_nSe_n^-$, nc: $Fe_nSe_{n-1}^-$

Fig. 1 TOF mass spectrum of Fe-Se cluster ions, the mole ratio of the samples is 1:4

正离子谱中,比较每一组 n 相同而 m 不同的各谱峰的强度,不难发现当 $n=2\sim6$ 时,组分为 $Fe_nSe_n^+$ 的峰最强, $Fe_nSe_{n-1}^+$ 的峰次之;当 $n=7\sim10$ 时,组分为 $Fe_nSe_{n-1}^+$ 的峰最强, $Fe_nSe_n^+$ 的峰次之。进一步观察每一谱带的强峰,我们发现当 $n=1\sim6$ 时 n 为偶数的峰更强些;而当 $n=7\sim10$ 时 n 为奇数时的峰更强些。

铁-硒团簇负离子当 $n=1, 2, 4, 5$ 时,稳定组分为 $Fe_nSe_{n+1}^-$;当 $n=3, 6, 7, 8, 9$ 时,稳定组分为 $Fe_nSe_n^-$ 。负离子中 $Fe_nSe_{n-1}^-$ 、 $Fe_nSe_n^-$ 、 $Fe_nSe_{n+1}^-$ 为局部强峰。总的来说,铁-硒团簇正负离子的稳定组分为 Fe-Se 原子数目相等或相差 1 的团簇离子。

在铁-硫二元团簇^[4]正离子中, $Fe_nS_n^+(n=1\sim6)$ 、 $Fe_nS_{n-1}^+(n>6)$ 是正离子的稳定组份,与铁-硒二元团簇正离子的质谱分布是一致的。这表明影响团簇组份的主要因素是元素外壳层的价电子,也就是说,如果两种元素有着相同的价电子结构,它们所形成的团簇离子的稳定组份是相似的。

3.2 团簇正离子的紫外光解

利用串联飞行时间质谱仪的质量门可以选出一些丰度较大的团簇正离子进行光解,以研

究团簇的光解产物和稳定组份。根据二级飞行时间质谱中各个碎片离子峰的强度, 可以估算每个光解通道的效率 $R_j = I_j / \sum I_i$, 其中 I_i 为各碎片离子(包括母体)的强度。表1列出了二元团簇正离子 Fe_nSe_m^+ 被 248 nm 激光光解时各个光解通道的产物和效率。图2为一典型的二级质谱图, 其中母体离子为 Fe_3Se_3^+ , 碎片离子分别为 Fe_2Se_2^+ 、 Fe_2Se_2^+ 、 Fe_2Se^+ 。

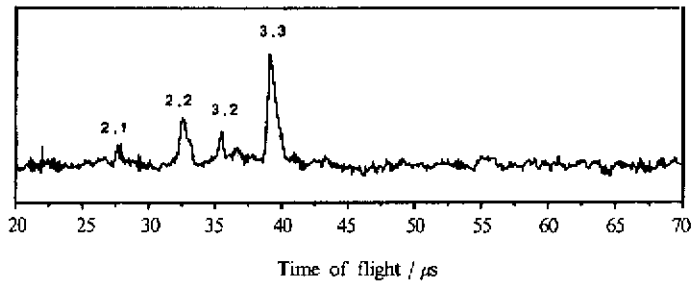


图2 248 nm 激光光解 Fe_3Se_3^+ 的二级质谱

Fig. 2 The mass spectrum of products from the photodissociation of Fe_3Se_3^+

表1 铁-硒二元团簇正离子的光解通道和光解效率

Table 1 Photodissociation channels and photodissociation efficiency of Fe_nSe_m^+

Parent ions	Photolysis channel	R_j	$\sum R_j$	Parent ions	Photolysis channel	R_j	$\sum R_j$
Fe_2Se_2^+	$\text{FeSe}_2^- + (\text{Fe})$	0.05	0.20	Fe_3Se_3^+	$\text{Fe}_2\text{Se}_4^+ + (\text{Se})$	0.15	0.32
	$\text{Fe}_2\text{Se}^- + (\text{Se})$	0.15			$\text{Fe}_2\text{Se}_4^- + (\text{FeSe})$	0.13	
Fe_2Se_2^+	$\text{Fe}_2\text{Se}_2^+ + (\text{Fe})$	0.20	0.25	Fe_2Se_6^+	$\text{Fe}_2\text{Se}_3^+ + (\text{FeSe}_2)$	0.04	0.41
	$\text{Fe}_2\text{Se}^+ + (\text{FeSe})$	0.05			$\text{Fe}_2\text{Se}_5^+ + (\text{Se})$	0.15	
Fe_3Se_3^+	$\text{Fe}_2\text{Se}_2^- + (\text{Se})$	0.07	0.43	Fe_2Se_6^+	$\text{Fe}_2\text{Se}_5^+ + (\text{FeSe})$	0.04	0.38
	$\text{Fe}_2\text{Se}_2^+ + (\text{FeSe})$	0.29			$\text{Fe}_2\text{Se}_4^+ + (\text{Se}_2)$	0.04	
	$\text{Fe}_2\text{Se}^+ + (\text{FeSe}_2)$	0.07			$\text{Fe}_2\text{Se}_4^+ + (\text{FeSe}_2)$	0.11	
Fe_2Se_4^+	$\text{Fe}_2\text{Se}_3^+ + (\text{Se})$	0.30	0.47	Fe_2Se_6^+	$\text{Fe}_2\text{Se}_6^+ + (\text{Fe})$	0.21	0.38
	$\text{Fe}_2\text{Se}_3^- + (\text{FeSe})$	0.10			$\text{Fe}_2\text{Se}_5^+ + (\text{FeSe})$	0.09	
	$\text{Fe}_2\text{Se}_2^- + (\text{FeSe}_2)$	0.02			$\text{Fe}_2\text{Se}_3^+ + (\text{Fe}_2\text{Se})$	0.05	
	$\text{Fe}_2\text{Se}_2^- + (\text{Fe}_2\text{Se}_2)$	0.05			$\text{Fe}_2\text{Se}_4^+ + (\text{Fe}_2\text{Se}_2)$	0.03	

铁-硒二元团簇的光解特点是: 紫外光解时, 其碎片离子均具有一级质谱中最强峰和次强峰的组分 Fe_nSe_n^- 和 $\text{Fe}_n\text{Se}_{n-1}^+$, 再次说明了 Fe_nSe_n^+ 、 $\text{Fe}_n\text{Se}_{n-1}^+$ 具有较稳定的结构。如当光解 Fe_3Se_3^+ 时, 主要的光解产物为 Fe_2Se_2^+ ; 光解 Fe_3Se_5^+ 和 Fe_3Se_6^+ 时, 碎片离子 Fe_2Se_4^+ 和 Fe_2Se_5^+ 的强度最大; 光解 Fe_2Se_6^+ 时, 碎片离子 Fe_2Se_6^+ 有最高的丰度, 而在一级谱中, Fe_2Se_2^+ 、 Fe_2Se_4^+ 和 Fe_2Se_5^+ 都是较稳定的组分。以上结果与铁-硫二元团簇的光解的结果是一致的^[6]。

3.3 Fe_2Se_2^+ 的理论计算

用 DFT (B3LYP/LANL2DZ) 方法对 Fe_2Se_2^+ 的两种可能的几何构型(如图3所示)进行分子优化, 优化得到的几何参数、对称性、电子态、重叠布居、总能量列于表2。其中构型1为 D_{2h} 对称性, Fe原子与Se原子交替形成一个平面菱形; 构型2为 C_{2v} 对称性, Fe原子与Se原子交

替形成蝴蝶形的结构,其二面角 Se-Fe-Fe-Se 为 142.43° 。

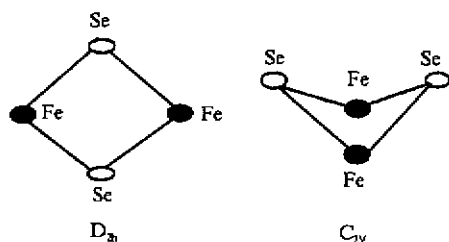


图 3 Fe_2Se_2^+ 的两种可能结构示意图

Fig. 3 Possible structures of Fe_2Se_2^+

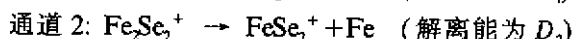
由表 2 可知,两种构型均存在 Fe-Fe 金属键,但强弱不同。在 D_{2h} 构型中,Fe 原子之间成键作用非常弱,而在 C_{2v} 构型中存在较强的 Fe-Fe 作用。两种构型的能量次序为 $E_{D_{2h}} > E_{C_{2v}}$, 即具有 C_{2v} 对称性构型为稳定构型。在 C_{2v} 构型中,Fe 与 Se 之间有很大的电荷密度 (0.2389), 即 Fe 原子与 Se 原子之间有很强的成键作用; Fe 与 Fe 有较大的电荷密度 (0.1260), 表明 Fe-Fe 之间也有较强的成键作用。

表 2 Fe_2Se_2^+ 构型优化的结果 (键长/nm; 键角和二面角/ $^\circ$); 能量/Hartree)

Table 2 The optimization result of Fe_2Se_2^+ (length/nm, angle/ $^\circ$), energy/Hartree)

Symmetry	Electronic state	Geometry parameters	Mulliken population analysis	Total energy
D_{2h}	${}^3B_{1g}$	Fe-Se 0.2538	Fe-Se 0.2719	-264.9646
		Fe-Se-Fe 67.756	Fe-Fe 0.0055	
C_{2v}	2A_2	Fe-Se 0.2392	Fe-Se 0.2389	-264.9734
		Fe-Fe 0.2426	Fe-Fe 0.1260	
		Fe-Se-Fe 60.941		
		Se-Fe-Fe 59.530		
		Se-Fe-Fe-Se 142.428		

Fe_2Se_2^+ 的光解有两种可能的通道:



为计算每个反应通道的解离能,必须在 B3LYP/LANL2DZ 基组下优化 FeSe_2^+ 和 Fe_2Se^+ 的构型并计算 Fe 和 Se 的 Hatree-Fock 能量。由于 Fe_2Se_2^+ 的稳定构型为 C_{2v} 对称性,母体剥离掉一个中性原子后的碎片 FeSe_2^+ 和 Fe_2Se^+ 也应具有 C_{2v} 对称性。表 3 列出了各个碎片的 Hatree-Fock 能量值。

表 3 FeSe_2^+ 、 Fe_2Se^+ 、Fe、Se 的 Hatree-Fock 能量

Table 3 The Hatree-Fock energy of FeSe_2^+ , Fe_2Se^+ , Fe, and Se

Fragments	FeSe_2^+	Fe_2Se^+	Fe	Se
$E/\text{a.u.}$	-141.5743	-255.7483	-123.2534	-9.1164

根据下式分别计算两个光解通道的解离能 D :

$$D_1 = E_{\text{HF}}(\text{Fe}_2\text{Se}^+) + E_{\text{HF}}(\text{Se}) - E_{\text{HF}}(\text{Fe}_2\text{Se}_2^+)$$

$$D_2 = E_{\text{HF}}(\text{FeSe}_2^+) + E_{\text{HF}}(\text{Fe}) - E_{\text{HF}}(\text{Fe}_2\text{Se}_2^+)$$

将 B3LYP/LANL2DZ 基组下计算得到的各优化几何对应的 Hatree-Fock 能量代入,可得:

$$D_1 = 0.1087(\text{Hartree}) \quad D_2 = 0.1457(\text{Hartree})$$

显然, $D_1 < D_2$, 说明通道 1 为主要的光解通道,此计算结果与 Fe_2Se_2^+ 光解结果能很好地吻合,

在光解实验中 Fe_2Se_2^- 分解成 Fe_2Se^+ 和 Se 是主要的光解通道。

在以 Fe_2S_2 团簇作为核心的铁氧化还原蛋白^[13] 的晶体中, 两个铁原子以两个硫原子为桥而连接, 呈一菱形, 而非具有 C_{2v} 对称性的蝴蝶形。在该体系中铁原子除与硫原子相连外, 还与其它的配体原子相连。而在 Fe_2Se_2^- 中铁原子仅与硒原子相连, 正是铁原子在体系中所处的化学环境不同, 才引起 Fe_2S_2 与 Fe_2Se^+ 稳定构型的差异。

4 结 论

1. 本文用激光直接溅射的方法得到了铁-硒团簇正负离子。发现组份为 Fe_nSe_n^+ 、 $\text{Fe}_n\text{Se}_{n-1}^+$ 的团簇正离子和组份为 Fe_nSe_n^- 、 $\text{Fe}_n\text{Se}_{n+1}^-$ 的团簇负离子具有较大的丰度。
2. 用质量门选出一些稳定的团簇正离子, 然后用 248 nm 的紫外激光进行光解, 主要光解通道为离子碎片对应一级谱中组成为 Fe_nSe_n^+ 、 $\text{Fe}_n\text{Se}_{n-1}^+$ 的稳定离子。
3. 用 DFT 对 Fe_2Se_2^+ 构型优化的结果能很好地解释光解结果。
4. Fe-Se 二元团簇的质谱分布和光解结果与 Fe-S 二元团簇相似, 表明团簇组份和结构与元素外壳层的价电子密切相关。

参 考 文 献

- [1] Moelvany S W, Cassady C J. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**: 2057
- [2] Wang Wenjing (王文静), Liu Peng (刘 鹏), Hu Dongbo (胡东波), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1997, **10**: 110
- [3] Sunshine S A, Kesler D A, Ibers J A. *Acc. Chem. Res.*, 1987, **20**: 395
- [4] Yu Z D, Zhang N, Wu X J, et al. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**: 1765
- [5] Shi Y, Yu Z D, Zhang N, et al. *J. Chin. Chem. Soc.*, 1995, **42**: 455
- [6] Gao Zhen (高 振), Kong Fanao (孔繁敖), Wu Xiaojun (武小军), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1992, **5**: 343
- [7] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**: 270
- [8] Wadt W R, Hay P J. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**: 284
- [9] Hay P J, Wadt W R. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**: 299
- [10] Lee C, Yang W, Parr R G. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**: 785
- [11] Becke D A. *Phys. Rev. A*, 1988, **38**: 3098
- [12] Miehlich B, Savin A, Stolland H, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **157**: 200
- [13] Tsukihara T, Fukuyama K, Tahara H, Katsube Y, et al. *J. Biochem. (Tokyo)*, 1978, **84**: 1645

Formation and Photodissociation of Iron–Selenium Clusters*

Chen Yunqing Xing Xiaopeng Liu Peng

Zeng Rong Gao Zhen** Zhu Qihe

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

Abstract Fe–Se binary cluster ions produced by direct laser ablation, were studied with a tandem time-of-flight mass spectrometer. It was found that Fe_nSe_n^+ , $\text{Fe}_n\text{Se}_{n-1}^+$ in cluster cations, Fe_nSe_n^- , $\text{Fe}_n\text{Se}_{n+1}^-$ in cluster anions were main compositions of binary cluster ions. The photodissociation of cations Fe_nSe_m^+ showed that Fe_nSe_n^+ , $\text{Fe}_n\text{Se}_{n-1}^+$ were main photofragments, confirming their special stability. The possible structures of Fe_2Se_2^+ were calculated by Density Function Theory (B3LYP/LANL2DZ).

Key words Iron–selenium clusters, Laser ablation, Ultraviolet photolysis

* Project supported by the National Natural Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed.