

② 567-572

铁磷团簇离子的形成和紫外光解*

巨新^{①,③} 张南^② 高振^② 施朝淑^①
孔繁敦^② 朱起鹤^② 唐孝威^③

0614.811

① 中国科学技术大学, 合肥 230026; ② 中国科学院化学研究所, 北京 100080;

③ 中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

A 摘要 用激光蒸发方法产生了大量的铁磷团簇离子(Fe_yP_y^+), 指明铁团簇离子与中性磷团簇之间的气相反应是其主要形成过程, 解释了质谱强度奇偶性的产生原因. 248 nm 光解性质的研究表明: 在其形成过程中, 存在一个基团或几个基团构成的稳定复合分子芯, 在此基础上形成复杂的链式结构, 这些基团是 FeP_2 , Fe_2P . 上述结论得到了 DV-X α 方法理论计算的支持.

关键词 团簇 激光蒸发 奇偶性 光解

铁团簇离子
铁磷团簇离子, 团簇离子

近 10 年来, 过渡金属和非金属元素构成的二元团簇是团簇物理和化学的研究热点之一. 例如: Pelino 等人^[1] 采用 Knudsen 射流质谱技术, 对高温炉中处于热平衡状态的团簇离子进行检测, 研究了多种气相金属碳化物团簇离子的形成机制和结构. 而进行这类研究更为有效的研究手段是采用激光蒸发方法产生团簇离子, 并用各种质谱技术进行检测; 同时, 还可结合粒子碰撞诱导离解技术对团簇离子的碎裂过程进行研究, 获得反应通道, 离解能, 碎裂截面和产物分支比等信息, 最终达到对团簇离子形成机制及结构进行研究的目的^[2]. 据此, Musselman 等人^[3], Kanatzidis 等人^[4] 和 Hoffman 等人^[5] 分别对 M_yC_y^+ 和 M_yS_y^+ (M = 过渡金属) 的形成和光解过程, 从实验和理论两方面进行了细致的研究. 理论计算^[6,7] 表明: 当 $y \leq 10$ 时, P_y 的团簇结构与 C_y 和 S_y 有本质的不同, 其稳定结构表现为各种不同的平面或立体构型. 显然, M_yP_y^+ 的结构特性也应与 M_yC_y^+ 和 M_yS_y^+ 的有所不同. 由于在实验中很难获得磷团簇及其低维结构上的复杂性, 目前尚未看到公开发表的关于 M_yP_y^+ 的理论和实验工作.

1 实验

本工作在分子反应动力学国家重点实验室的串级飞行时间质谱 (Tandem TOF) 上完成的^[8]. 实验装置和方法: 蒸发激光束为 Nd^{3+} : YAG 激光器的二倍频输出 (532 nm, $\sim 500 \text{ mJ/cm}^2$), 重复频率为 10 Hz, 经焦距为 50 cm 的透镜聚焦到固体的 Fe/P 靶上, 产生的铁磷团簇离子经 1.2 kV 电场加速, 经过长 3 m 的一级自由飞行区, 由双微通道板检测获得一级质谱. 经一级系统末端质量门选质, 团簇离子减速并受 KrF 准分子激光 (248 nm, $\sim 20 \text{ mJ/cm}^2$) 的辐照, 光解

1994-05-03 收稿, 1994-10-21 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

产物经过长 1.5 m 的自由飞行区,由双微通道板检测.整个系统的时序由 IBM-PC 计算机发出指令的程控脉冲发生器控制.经前置放大器后由 10 MHz 的瞬态记录仪记录,然后输入到微机处理.系统工作时的真空度为 $\sim 10^{-4}$ Pa. 样品制备方法:将机械球磨 24 h,颗粒尺寸大约为 5~8 nm 的铁粉与红磷混合(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.

2 结果与讨论

2.1 团簇离子的形成

图 1 是实验获得的 Fe_xP_y^+ 的一级质谱图.其中, $x_{\text{max}}=8$, $y_{\text{max}}=11$.

激光功率密度对团簇离子的产生有深刻影响.在本实验中,我们将激光功率密度值调节在获得可探测团簇离子的阈值处,当功率密度不可调时,通过调节几何光学条件使激光功率密度衰减.此时,激光诱导等离子体内部能量较低,易于形成大的团簇离子,且接近原始中性团簇的质量分布.从实验结果看, Fe^+ ($m/z=54, 56$) 的丰度已被有效的压缩,并在质量数大约 800 amu 以内获得了尺寸较大的团簇离子,并保持了相对强的丰度.

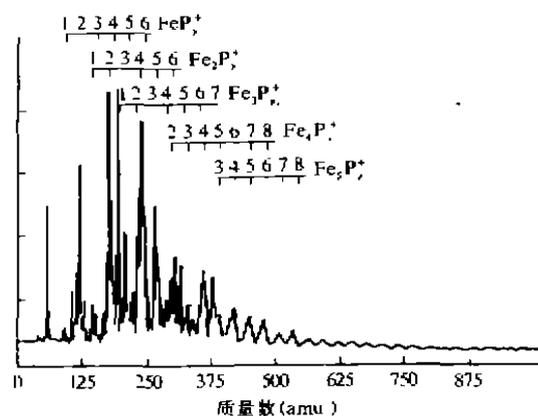


图 1 铁磷团簇离子的一级质谱图

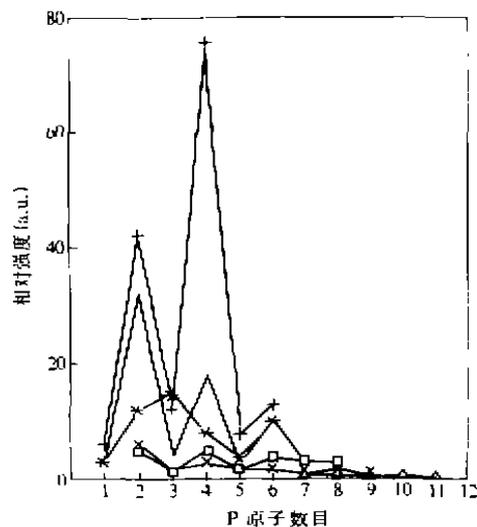


图 2 铁磷团簇离子的质谱强度奇偶性

— 为 FeP_y^+ , + 为 Fe_2P_y^+ , * 为 Fe_3P_y^+ , \square 为 Fe_4P_y^+ ,
x 为 Fe_5P_y^+ , \triangle 为 Fe_6P_y^+

一般认为^[9]:激光与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.同时,大量实验也表明^[9~12]:这类团簇的质谱分布与相应的体材料完全不同,其强度加强是由于激光等离子体中 P_y^+ 和 P_y 的大量出现.因此,我们可以假定 FeP_y^+ 的强度与激光诱导等离子体中的 P_y 或 P_y^+ 的强度分布有关,即如果磷团簇离子与铁原子之间的反应是 FeP_y^+ 的主要形成过程,则 FeP_y^+ 的质谱分布应与 P_y^+ 的分布相似.而图 2 所示的实验规律与 Martin 等人^[13] 获得的 P_y^+ 的质谱的变化趋势相反.因此,该反应不是团簇离子的主要形成过程:在本

实验中, 团簇离子质谱强度的奇偶性可能源于以下两个原因, 第一, 从过渡金属的电子结构考虑, Fe 的电子结构是 $3d^64s^2$, $4s$ 电子的能量是 6.4 eV ; P 的电子结构是 $3s^23p^3$, $3p$ 电子的能量是 6.68 eV , 且在蒸发激光诱导的等离子体中, P_2 大量存在, 则团簇离子可能在 Fe2 的 $4s$ 和 P1 的 $3p$ 轨道之间成键, 即 Fe 的 $3d$ 轨道不失去电子并可能提供空轨道以 dsp 杂化形成容纳 P 原子的 $3s$ 孤对电子, 形成配位体, 有利于生成 Fe— P_2 。第二, 依据文献[13] 中退火模拟密度函数理论计算, 当 y 为偶数时, P_y 的电离能较高, 即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, 因此, 铁离子与中性磷团簇之间的反应应是 FeP_y^+ 的主要形成过程。

根据 Fe_y^+ 对团簇离子进行分类, 图 2 给出的相对强度随 P 原子数目 y 的奇偶性而变化的规律表明: 无论 $Fe_yP_y^+$ 包含多少个 Fe 原子, 当 y 为偶数时, 质谱强度呈现极大, 因此, 对于多核铁原子团簇离子来说, 基于上述所表述的两点原因及下节 DV-X α 方法计算结果, P_2 具有较强的键合 (离解能 $D^0 = 5.08 \text{ eV}$), 并在激光等离子体中有利于形成 Fe— P_2 , 对于 P 原子为偶数的团簇离子, 形如 $\cdots\text{—Fe—P—}\cdots$ 的链式结构比较稳定, 反应在质谱上就是 y 为偶数时, 强度呈现极大, 而团簇离子的主要形成过程形式上是 Fe_y^+ 与中性磷团簇之间的反应。

2.2 紫外激光光解

表 1 列出了对各类团簇离子进行紫外激光光解的结果。

表 1 铁磷团簇离子的 UV 光解产物及分支比/%

母体离子	光 解 产 物							
	P_2	P_4	Fe	Fe_2	FeP_2	FeP_4	Fe_2P_2	Fe_2P_4
Fe_6P_{12}	—	—	14	—	13	10	—	5
Fe_6P_{10}	15	—	12	—	—	—	14	7
Fe_5P_9	9	—	—	—	9	—	6	4
Fe_5P_8	11	—	—	—	7	4	—	—
Fe_5P_3	—	—	14	—	—	—	—	—
Fe_4P_8	—	—	8	—	12	—	—	—
Fe_4P_6	—	—	10	—	13	10	—	—
Fe_4P_4	6	15	—	—	—	3	—	5
Fe_4P	—	—	4	—	—	—	—	—
Fe_3P_7	7	20	—	—	—	—	—	—
Fe_3P_6	—	—	4	—	26	—	—	—
Fe_3P_5	—	16	8	—	—	—	—	—
FeP_4	4	3	—	—	—	—	—	—
FeP_2	—	—	—	—	—	—	—	—
P_2	—	—	—	—	—	—	—	—

需要指出, 由于光解激光的功率密度相对较低 ($\sim 10^9 \text{ W/cm}^2$); 再者, 除了有个别具有稳定的封闭构型的种类外, 该类团簇组分之间的键能一般不大于 5 eV , 因此, 分析过程中仅考虑单光子过程。

对于 FeP_2^+ , 248 nm 光解没有发现任何产物, 但是, 在二级光解质谱中, 经质量门选出的 FeP_2^+ 显示了很强的丰度, 如果团簇离子形如 $Fe^+\text{—}P_2$, 一般说来, 该类键能应小于 Fe—O 键能 (4.0 eV), 则应出现 P_2 的丢失, 因此, 我们认为: FeP_2^+ 应是一种图 3(a) 所示的具有 C_{2v} 对称

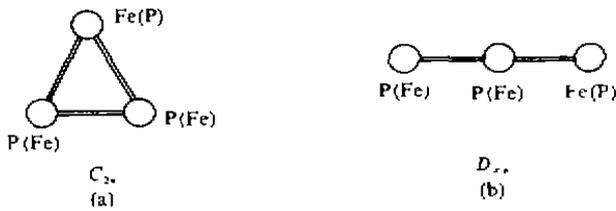


图 3 FeP_2^+ 、 Fe_2P^+ 的结构

$Fe-P_1$ 及 $Fe-P_2$ 之间。对于 FeP_4^+ ，其光解通道是 P_2 和 P_4 的丢失， P_2 的丢失意味离子团簇结构有可能呈 $P_2-Fe^+-P_2$ 或 Fe^+-P_4 结构；而 P_4 的丢失倾向于在上述两种构型中选择 Fe^+-P_4 。另外，对于其他 FeP_y^+ ($y \geq 4$)，其构型应是 Fe^+-P_1 或 $P_2-Fe^+-P_{y-2}$ 。

对于 $Fe_2P_y^+$ ($y=1 \sim 6$)，图 4 给出了光解二级质谱图及相对分支比。当 $y=1$

性的结构，与也未发现光解产物的 P_3^+ 相同。基于上述判断，我们采用 DV-X α 方法进行了计算。表 2 所示的计算结果表明：对 FeP_2^+ 来说， C_{2v} 对称性的构型比 $D_{\infty h}$ 对称性的构型具有低的系统能量和较高的原子平均结合能。根据集居数分析，团簇离子的电荷平均分布于

表 2 FeP_2^+ 、 Fe_2P^+ 的 DV-X α 方法计算结果

团簇构型	E_b/eV	键长/nm	原子有效电荷
FeP_2^+	-22 626	$Fe-P: 0.4710$	$Fe: 0.55055$
		$P-P: 0.5316$	$P: 0.20926$
FeP_2^+	-18.202	$Fe-P: 0.4825$	$Fe: 0.36156$
			$P: 0.32456$
Fe_2P^+	-21 167	$Fe-Fe: 0.4457$	$Fe: 0.37882$
		$Fe-P: 0.4507$	$P: 0.24459$
Fe_2P^+	-16 372	$Fe-P: 0.3847$	$Fe: 0.60883$
			$P: -0.2186$

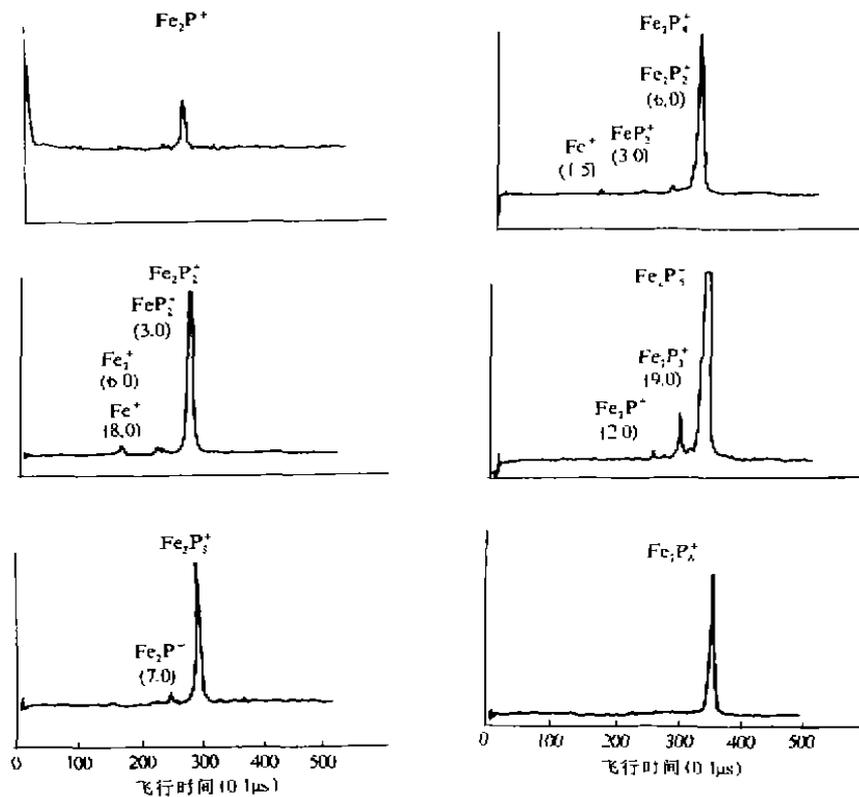


图 4 $Fe_2P_y^+$ ($y=1 \sim 6$) 的光解二级质谱
圆括号内为相对分支比

时, 仍未发现任何光解产物, 实验和理论计算均支持该离子是图 3(b) 所示的具有 C_{2v} 对称性的平面封闭结构; 当 $y=2$ 时, 团簇离子的光解产物很丰富, 3 种反应通道都支持 $Fe_2P_2^+$ 结构呈 $[Fe-Fe-P_2]^+$ 。当 $y=3$ 时, 光解过程仅是 P_2 的丢失, 可能意味着是 Fe_2P^+ 连接了一个 P_2 单元; 当 $y=4$ 时, 支持团簇离子以 P_2 桥连接的链状结构, 即: $[Fe-P_2-Fe-P_2]^+$, 其光解过程是从链状结构的任意 $Fe-P_2$ 键打开, 当 $y=5$ 时, 团簇离子在 FeP_2 基础上形成, 并在 Fe 位连接了一个 P_4 。在该系列团簇离子中, 最为奇特的现象是 $Fe_2P_6^+$ 完全不被光解, 根据 Jones 等人^[7] 的计算, P_6 的稳定结构是一种所谓“屋顶”结构, 我们认为该团簇可能是以 P_6 为基础而构成的, 即: 两个 Fe 与“屋顶”形成 $Fe-P$ 键 (图 5)。

根据上述讨论, 可以得到一个合理推论, 当 x 或 $y \geq 2$ 时, $Fe_xP_y^+$ 的几何结构是以某些基团为起点形成的复杂的链式结构, 这些基团是 FeP_2^+ , Fe_2P^+ , 或由此演变成稳定的复合分子, 如 Fe_3P_3 , Fe_2P_4 环和 Fe_3P_3 环等。上述基团中的 $Fe-Fe$ 共价是由 $3d-4s$ 轨道杂化引起的。

从较大团簇粒子种类的光解结果中可以验证上述推论, 例如: 对于 $Fe_3P_5^+$, 它有两种产物: Fe 和 P_4 , 因此, 它应该是以 Fe_2P^+ 作为基团的, 并与 Fe 和 P_4 形成 $P-Fe$ 共价; 对于 Fe_3P^+ , 则以 Fe_2P^+ 为基团, 然后在 P 位与两个 Fe 分别形成共价键。所以, 其光解产物仅有 Fe ; $Fe_4P_6^+$, 显然存在一个 FeP_2 基团, 并在两个 P 位分别连接 Fe 和 Fe_2P_4 。至于更大团簇离子, 情况比较复杂, 但也可做出合理的结构推断, 例如: $Fe_5P_8^+$, 比较可能的构型是两个 Fe_2P 形成一个稳定的离子芯, 然后分别连接 P_3 和 FeP_4 。

在上述讨论中, 电荷定域的问题是关键性的, 我们认为有两种可能的情况, 一是电荷定域在基团和链状结构的相结合的 $Fe-P$ 键上, 这种情况对应于以 FeP_2 为基团的团簇离子种类; 二是电荷定域在基团的 Fe 悬键上, 对应于以 Fe_2P 为基团的情况。

2.3 光解产物分支比

在光解过程中, 当团簇离子尺寸较小, 特别是 x 较小时, P_2 和 P_4 的丢失是主要的光解通道, 当两种产物并存时, P_4 的分支比较大, 这说明 $Fe-P_4$ 中的 $Fe-P$ 键比 P_2-P_2 键 (2.37 eV)^[14] 要弱一些, 此类团簇离子的结构一般含有 Fe_2P 基团, 或是 Fe_3P_3 稳定复合分子, 不存在以 P_2 为桥的稳定复合分子; 当团簇离子尺寸较大时, P_2 , Fe 和 FeP_2 的丢失是光解的主要通道, 该现象意味着存在链状结构, 但是, 与碳化物和硫化物不同, 其链状结构是以基团或稳定复合分子的某个悬键为起点形成的。从光解过程来看, 后两种产物的产生基本上是并存的, 分支比相近, 因此, 存在于链状结构中的非基团 FeP_2 可能是一维分布, 且由于 $P-P$ 间的高离解能 (5.08 eV), 光解时从 $Fe-P$ 键打开, 与之相反, P_2 基本不与上述两种产物同时出现, 而是伴随更大的产物同时出现, 如 FeP_4 , Fe_3P_2 和 Fe_2P_4 等, 由此看来, 这种类型的团簇离子应采取形如 $\cdots Fe-P_2-Fe-P_2 \cdots$ 的构型, 并可在一端连接另一个稳定的复合分子。总之, 大尺寸团簇离子组分之间的键合相对弱, 其光解过程也较有规律, 产物均为 Fe 和 P_2 或由两者构成的链状分子。从光解产物的分支比分析获得的另一个结论是当光子被基团与其它组分原子之间的化学键吸收时, 进一步发生裂解是比较困难的, 此类键比团簇离子中的其它键要强一些。

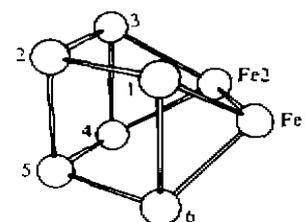


图 5 $Fe_2P_6^+$ 的构型
数字代表磷原子

3 结论

用激光蒸发方法产生了大量铁磷团簇离子,指明铁团簇离子与中性磷团簇之间的气相反应是其主要形成过程. 实验表明:无论 Fe 原子的数目多少,当 P 原子为偶数时,团簇离子的质谱强度呈现极大值. 其原因可能是由于 Fe 的 4s 电子和 P 的 3p 电子具有相近的能量,在较大的团簇离子中,倾向于形成 Fe—P₂. 另外,偶数中性磷团簇的高电离能导致其离子较少出现,也使团簇离子的主要反应过程得到加强. 248 nm 光解性质的研究表明:在其形成过程中,存在一个基团或几个基团构成的稳定复合分子芯,并在此基础上形成复杂的链式结构. 这些基团是 FeP₂, Fe₂P. 上述结论得到了 DV-X α 方法理论计算的支持.

参 考 文 献

- 1 Pelino M, Haque R, Bencienni L *et al.* Thermodynamic stability of the yttrium carbide molecules YC₂, YC₃, YC₄, YC₅, YC₆, YC₇, and YC₈ by high temperature Knudsen-effusion mass spectrometry. *J Chem Phys*, 1988, 88: 6534.
- 2 Geusic M E, Jarrold M F, McIlrath T J *et al.* Photodissociation of carbon cluster cations. *J Chem Phys*, 1987, 86: 3862.
- 3 Musselman I H, Linton R W, Simons D S. Cluster ion formation under laser bombardment. Studies recombination using isotope labeling. *Anal Chem*, 1988, 60: 110.
- 4 Kanatzidis M, Younbong P. Polychalcogenide synthesis in molten salts. Novel one-dimensional compounds in the potassium-copper-sulfur system containing exclusively S₄²⁻ ligands. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 3767.
- 5 Hoffman G G, Bashkin J K, Karplus M J. Electronic structure of icosahedral cobalt-sulfur clusters. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 8705.
- 6 Jones R O, Seifert G. Structure of phosphorus clusters using simulated annealing. 11. P₉, P₁₀, P₁₁, anions P₄²⁻, P₁₀²⁻, P₁₁¹⁻, and cations P_n⁺ to n=11. *J Chem Phys*, 1992, 96: 7564.
- 7 Jones R O, Hohl D. Structure of phosphorus clusters using simulated annealing—P₂ to P₉. *J Chem Phys*, 1990, 92: 6710.
- 8 高 振,孔繁敏,武小军等. 用于分子团簇研究的串级飞行时间质谱仪. *化学物理学报*, 1992, 5: 343.
- 9 McElvany S W, Cassady C J. Production and fragmentation of tantalum carbide cluster ions. *J Phys. Chem*, 1990, 94: 2057.
- 10 O'Keefe A, Ross M M, Boronavski A P. Production of large carbon cluster ions by laser vaporization. *Chem Phys Lett*, 1986, 130: 17.
- 11 McElvany S W, Nelson H H, Boronavski A P *et al.* FTMS studies of mass-selected large cluster ions produced by direct laser vaporization. *Chem Phys Lett*, 1986, 134: 214.
- 12 Creasy W R, Brenna J T. Formation of high mass carbon cluster ions from laser ablation of polymers and thin carbon films. *J Chem Phys*, 1990, 92: 2269.
- 13 Martin T P. Compound clusters. *Z Phys D*, 1986, 3: 211.
- 14 Leleyter M, Joyes P. SIMS study of normal and transition element carbides. *Sur Sci*, 1985, 156: 800.