

铁、钴、镍-磷二元团簇离子的形成与光解^{*}

韩春英 邢小鹏 张霞 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 利用激光直接溅射法产生了铁、钴、镍-磷二元团簇正负离子, 并用串级飞行时间质谱仪研究了团簇离子的组份和激光光解规律。质谱研究表明, 铁、钴、镍易与磷结合成簇, 而且样品中磷含量的增加有助于大尺寸团簇离子的生成。当形成的团簇离子中含金属原子数目较少时, 磷原子数目可在较大范围内变动, 其中 $Fe_2P_2^+$ 、 $Co_2P_2^+$ 、 $Ni_2P_2^+$ 、 $Fe_2P_3^+$ 、 $Co_2P_3^+$ 、 $Ni_2P_3^+$ 、 $Fe_2P_4^+$ 、 $Co_2P_4^+$ 、 $Ni_2P_4^+$ 团簇离子均具有较高的丰度; 随着金属原子数目的增加, 磷原子数目的变化范围相应地变窄, 铁-磷趋向于形成原子数目比接近 1:1 的团簇正离子, 钴-磷则易形成富磷的团簇正离子, 镍-磷团簇正离子中镍原子数远多于磷原子数, 而这三种金属与磷形成的负离子团簇随样品中磷含量的增加由富金属簇向富磷簇转化。对部分团簇正离子的紫外激光光解表明, 铁-磷团簇正离子中 $Fe_2P_2^+$ 或 $Fe_2P_3^+$ 光解时易剥落; 而钴-磷、镍-磷团簇正离子的主要光解通道或是 CoP_2^+ 、 NiP_2^+ 的剥离, 或是中性 Fe_2P_2 、 Co_2P_2 为偶数碎片的失去。

关键词: 铁、钴、镍-磷二元团簇, 激光溅射, 激光光解, 飞行时间质谱

学科代码: 530301

过渡金属与非金属形成的二元团簇一直是一个非常活跃的研究领域^[1-4]。关于铁、钴、镍与非金属形成的二元团簇的研究, 已有很多文献报导。Lichtenhan^[5]等^[5]用激光气化纯金属固体样品并在气相流动管中与 P_2 反应的方法产生了 $Fe_2P_2^+$ 和 $Co_2P_2^+$ 团簇正离子; Lichtenhan^[6]等^[6]用快原子轰击钴箔并与 P_2 反应生成了小质量的 $Fe_2P_2^+$ 团簇正离子; 马晨生等^[7]利用激光直接气化钴、镍碳酸盐的方法得到了尺寸较大的 $Fe_2P_2^+$ 和 $Co_2P_2^+$ 团簇正、负离子。本实验室的史扬、于忠德等^[8]对 $Fe_2P_2^+$ 、 $Co_2P_2^+$ 、 $Ni_2P_2^+$ 与 P_2 形成的二元团簇离子的组成和光解行为进行了研究; 陈云清等^[9]则研究了这三种金属与 P_2 形成的团簇离子。

可以看出, 对 $Fe_2P_2^+$ 、 $Co_2P_2^+$ 、 $Ni_2P_2^+$ 与非金属形成的二元团簇的研究大都集中在 P_2 元素 P_2 、 P_3 、 P_4 作为非金属形成的团簇上, 而对其和其它非金属元素形成的团簇的研究则很少。为了进一步研究 $Fe_2P_2^+$ 、 $Co_2P_2^+$ 、 $Ni_2P_2^+$ 与其它非金属元素的成簇行为, 我们选择 P 作为研究对象。Lichtenhan^[5]等^[5]曾用 $Fe_2P_2^+$ 方法研究了 $Fe_2P_2^+$ 、 $Co_2P_2^+$ 二元团簇离子, 但只得到了含有一个金属原子的团簇正离子 FeP_2^+ 、 CoP_2^+ 、 NiP_2^+ 。由于 $Fe_2P_2^+$ 法对系统高真空度的要求及红磷所具有的易挥发特性, 使得对高磷含量样品的实验无法进行, 样品中磷的最高含量只能至 10^{-2} 摩尔百分含量; 厦门大学郑兰荪等^[10]用激光直接气化方法也只产生了最多含两个金属原子的团簇正离子

1992-11-15 收到初稿, 1993-01-15 收到修改稿, 联系人: 高振, *国家自然科学基金资助项目

而且数量少,强度弱.对二元团簇离子的研究则未见有文献报导.

本文用激光直接气化不同摩尔比的金属磷混合样品,得到了尺寸较大的含多个金属原子的二元团簇离子,并报导了这些团簇离子的组成及光解行为.

实验

实验所用样品是将金属粉末分析纯和经过提纯的红磷粉末按一定摩尔比混合均匀,在约的压力下压制成片.

实验是在本实验室研制的串级飞行时间质谱仪上进行的.样品置于加速室中,经的激光频率照射后,喷射出的团簇离子被和的脉冲电压引出、加速,然后在长的无场飞行筒中自由飞行,利用双层微通道板检测飞行时间质谱信号.在第一级飞行筒的末端有一质量门,可用其选出某一特定质量的团簇正离子,然后利用的准分子激光公司型,使选出的离子光解,光解后的碎片离子用第二级飞行时间质谱仪检测.系统检测的两级离子信号都要先经前置放大器放大,再经瞬态记录仪转换到机上处理和储存.

实验在的真空条件下进行.第一级飞行时间质谱的质量分辨约为.

结果和讨论

铁、钴、镍磷二元团簇正离子的组成

铁磷二元团簇正离子的组成

分别选取等几种不同摩尔比的样品进行实验,由样品得到的团簇质谱图示于图,通过对所得质谱图的分析可发现:

铁磷混合样品经激光溅射后,除了生成少数几个磷团簇如,偶数簇加氢使离子的价电子配对而稳定,氢来源于样品中痕量杂质和铁团簇外,大都形成二元团簇正离子,而且样品中磷含量的增加有助于较大尺寸团簇正离子的生成.如由的样品可检测到含个金属原子的最大

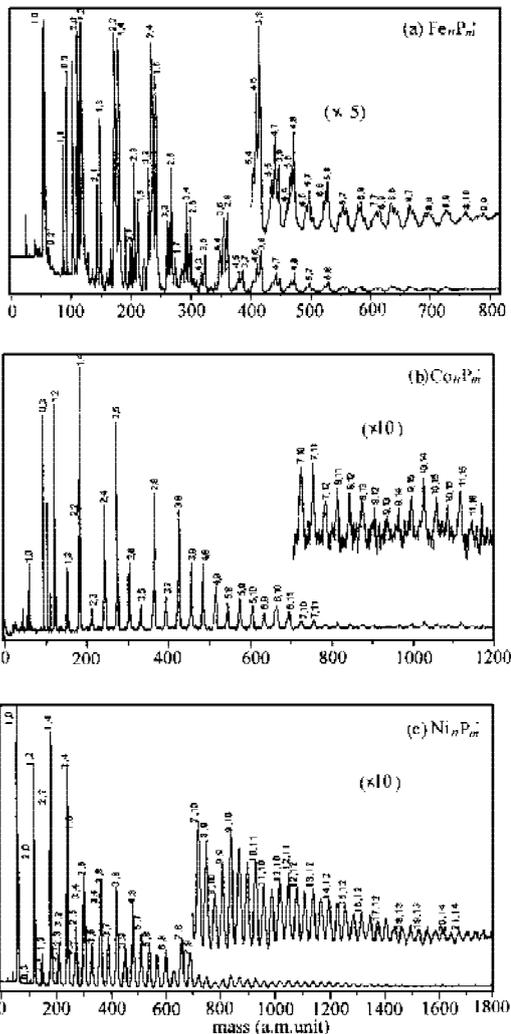


图 激光溅射产生的铁、钴、镍磷二元团簇正离子的飞行时间质谱图

Fig. 1 Mass spectra of Fe_nP_m , Co_nP_m , Ni_nP_m binary clusters produced by laser ablation.

簇离子,当样品中 $\text{Fe}_2\text{P} - \text{Fe}_3\text{P}$ 时,含金属原子数最大可至 3,而 $\text{Fe}_2\text{P} - \text{Fe}_3\text{P}$ 的样品经激光溅射后可形成含约 3 个金属原子的团簇正离子.其原因是由于磷易挥发,当样品中磷含量增大时,被喷射出来的磷不只参与团簇的形成,同时也起到膨胀冷却的作用^[1].

[1] 对不同比例的样品,所生成的较小尺寸的团簇离子组成基本一致,只是某些离子的相对峰强会有所变化.而且,当团簇中含金属原子数目较少时,磷原子数目可在较大范围内变动;随着金属原子数目的增加,磷原子数目的变化范围相应地变窄.如对 Fe_2P 系列, $n = 1 - 3$,而对于 Fe_3P 系列, $n = 1 - 3$.铁-磷最终趋向于形成原子数目比接近 1:1 的团簇正离子,如对 $\text{Fe}_2\text{P} - \text{Fe}_3\text{P}$ 的样品,生成的团簇离子可至 Fe_3P_3 .铁磷晶体化合物的组成有 Fe_2P 、 Fe_3P 、 Fe_4P 和 Fe_5P 四种^[2],因此,在本实验条件下得到的铁-磷团簇生长的趋势可能是倾向于 Fe_2P 化合物晶体.

[2] 由 $\text{Fe}_2\text{P} - \text{Fe}_3\text{P}$ 、 Fe_4P 和 Fe_5P 含磷量较少的样品所得的质谱图中可看出, Fe_2P 当 $n = 1, 2, 3, \dots$ 时, m 为偶数 $1, 2, 3, \dots$ 的离子峰均具有较高的丰度,而对于 Fe_3P , 当 $n = 1, 2, 3, \dots$ 时离子丰度也很大,这可能与 Fe_2, Fe_3 的特殊稳定性有关^[3].

2.1.2 钴-磷、镍-磷二元团簇正离子的组成

我们所使用的串联飞行时间质谱仪没有 UHV 对系统真空度的苛刻要求,所以可对高磷含量的 Co_2P 、 Ni_2P 样品进行研究.研究获得如下结果:

[1] $\text{Co}_2\text{P} - \text{Co}_3\text{P}$ 、 Co_4P 、 Co_5P 样品产生的团簇离子的质谱分布图基本相同.由 $\text{Co}_2\text{P} - \text{Co}_3\text{P}$ 样品得到的 Co_2P 团簇离子的质谱图示于图 1.1.1.与 Fe_2P 团簇离子类似, Co_2P 当 $n = 1, 2, 3, \dots$ 为偶数 $1, 2, 3, \dots$ 峰和 Co_3P 当 $n = 1, 2, 3, \dots$ 峰均较高.当样品中磷含量增大至 $\text{Co}_4\text{P} - \text{Co}_5\text{P}$ 时,较大尺寸的团簇离子丰度有所提高,而且含有更多个钴原子的团簇离子产生出来.从质谱图上还可看出,与 Fe_2P 二元团簇离子不同,钴-磷团簇生长的趋势是形成富磷的二元团簇离子.钴-磷可形成 Co_2P 、 Co_3P 和 Co_4P 三种晶体化合物^[4],但从钴-磷团簇离子中 Co_2P 的原子数目比来看, Co_2P 二元团簇生长的趋势似乎不是上述三种晶体.

[2] 同样对 $\text{Ni}_2\text{P} - \text{Ni}_3\text{P}$ 、 Ni_4P 、 Ni_5P 和 Ni_6P 样品产生的团簇离子进行了研究.由 $\text{Ni}_2\text{P} - \text{Ni}_3\text{P}$ 样品得到的 Ni_2P 团簇离子的质谱图示于图 1.1.2.与 Fe_2P 、 Co_2P 二元团簇离子相同的是,样品中磷含量的增加有助于大尺寸团簇离子的生成,且 Ni_2P 、 Ni_3P 、 Ni_4P 强度均表现出明显的奇偶振荡效应,即 m 为偶数 $1, 2, 3, \dots$ 的离子峰强于 m 为奇数 $1, 2, 3, \dots$ 的离子峰;与二者不同的是较大的 Ni_2P 二元团簇中所含磷原子数远小于镍原子数,这一现象在 Co 与 Fe 的二元团簇中也存在^[5],其原因是由于 Ni 具有较多的 d 电子和较少的空轨道.

[3] 从 Co_2P 、 Ni_2P 二元团簇正离子的质谱图上还可看出,有少数几个离子峰具有较大的丰度,不随样品组成的变化而变化.可用非金属价电子填充过渡金属 d 轨道的电子结构模型来解释这些离子的稳定性.见表 1.1,假定每个 Ni 原子在成键时提供 n 个 d 电子.

从表 1.1 可看出,表中团簇若扣除一中性 Ni ,则其价轨道数的二倍与价电子数基本相等.因此可推测 Ni 作为外围配体结合在团簇骨架外,这类 Ni 原子与团簇骨架中的 Ni 原子有所不同.

2.2 铁、钴、镍-磷二元团簇正离子的光解

为了进一步研究铁、钴、镍-磷二元团簇的组成和结构,选择部分铁、钴、镍-磷二元团簇正离子进行激光光解,结果列于表 1.2.

从表 1.2 可看出:

[1] 对于 Fe_2P 团簇离子,光解时以失去中性 Fe 、 P 为主要光解通道. Fe_2P 等用 $\text{Fe}_2\text{P} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{P}$ 法研究了 Fe_2P 、 Fe_3P 与 Fe 蒸气的反应,得到了丰度较大的 Fe_2P 、 Fe_3P 产物^[6],而且对产物

表 1 原子的轨道数与团簇离子的价电子总数

Table 1 Number of orbitals of atoms and number of valence electrons of clusters

Atom	Number of orbitals of atoms	Number of valence electrons of clusters
Fe, Fe ₂	36	1-36 36
Co, Co ₂	36	1-36 36
Ni, Ni ₂	36	1-36 36
Ni, Ni ₂	36	1-36 36
Ni, Ni ₂	36	1-36 36
Ni, Ni ₂	36	1-36 36
Ni, Ni ₂	36	1-36 36
Ni, Ni ₂	36	1-36 36
Ni, Ni ₂	36	1-36 36

表 2 铁、钴、镍-磷二元团簇正离子的光解通道和光解效率

Table 2 Photoionization channels and photoionization efficiency of Fe, Co, Ni-PP binary cluster cations

Parent Ion	Channel	Fe			Co			Ni		
		Intensity	Channel	Efficiency	Intensity	Channel	Efficiency	Intensity	Channel	Efficiency
Fe ₂ P ₂ ⁺	Fe ₂ P ₂ ⁺ → [Fe] ⁺	0.00	Fe ₂ P ₂ ⁺ → [Fe] ⁺	0.00	Fe ₂ P ₂ ⁺	Fe ₂ P ₂ ⁺ → [Fe] ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
	Fe ₂ P ₂ ⁺ → [Co] ⁺	0.00	Fe ₂ P ₂ ⁺ → [Co] ⁺	0.00		Fe ₂ P ₂ ⁺ → [Co] ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
	Fe ₂ P ₂ ⁺ → [Ni] ⁺	0.00	Fe ₂ P ₂ ⁺ → [Ni] ⁺	0.00		Fe ₂ P ₂ ⁺ → [Ni] ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
Co ₂ P ₂ ⁺	Co ₂ P ₂ ⁺ → [Fe] ⁺	0.00	Co ₂ P ₂ ⁺ → [Fe] ⁺	0.00	Co ₂ P ₂ ⁺	Co ₂ P ₂ ⁺ → [Fe] ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
	Co ₂ P ₂ ⁺ → [Co] ⁺	0.00	Co ₂ P ₂ ⁺ → [Co] ⁺	0.00		Co ₂ P ₂ ⁺ → [Co] ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
	Co ₂ P ₂ ⁺ → [Ni] ⁺	0.00	Co ₂ P ₂ ⁺ → [Ni] ⁺	0.00		Co ₂ P ₂ ⁺ → [Ni] ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
Ni ₂ P ₂ ⁺	Ni ₂ P ₂ ⁺ → [Fe] ⁺	0.00	Ni ₂ P ₂ ⁺ → [Fe] ⁺	0.00	Ni ₂ P ₂ ⁺	Ni ₂ P ₂ ⁺ → [Fe] ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni ₂ P ₂ ⁺ → [Co] ⁺	0.00	Ni ₂ P ₂ ⁺ → [Co] ⁺	0.00		Ni ₂ P ₂ ⁺ → [Co] ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00
	Ni ₂ P ₂ ⁺ → [Ni] ⁺	0.00	Ni ₂ P ₂ ⁺ → [Ni] ⁺	0.00		Ni ₂ P ₂ ⁺ → [Ni] ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00

Note: the photoionization efficiency was calculated by $I_{channel} / I_{total}$, where $I_{channel}$ was the intensity of the studied fragment ion and I_{total} was the total intensity of fragment ions and the remaining parent ions; “-” indicates that the corresponding channel has not been selected for photoionization experiments.

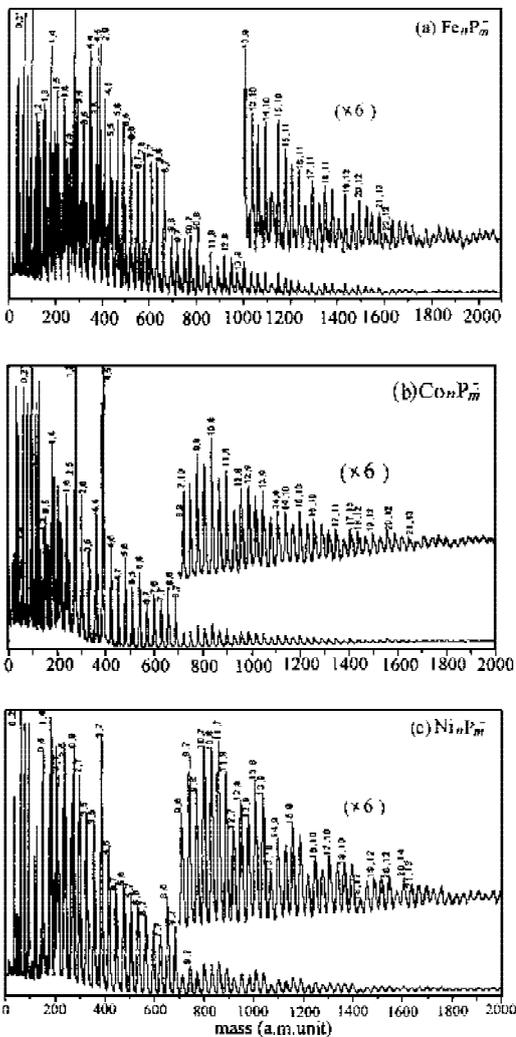


图 1 激光溅射产生的铁、钴、镍磷二元团簇负离子的飞行时间质谱图

Fig. 1 TOF mass spectra of $Fe_nP_m^-$, $Co_nP_m^-$, $Ni_nP_m^-$ cluster anions

磷原子数目剧增。对于含有相同金属原子数目的负离子团簇 $Fe_nP_m^-$ ，当 $n=1$ 时，向富磷团簇转化，所含磷原子数目通常增加 2 个以上。

2 结 论

2.1 对铁、钴、镍磷二元团簇正离子

2.1.1 样品中磷含量的增加有助于大尺寸团簇离子的生成。

2.1.2 团簇离子中含金属原子数目少时，磷原子数目可在较大范围内变化；随金属原子数目的增加，磷原子数目的变化范围变小， $Fe_nP_m^+$ 趋向于形成数目比接近 1:1 的团簇离子， $Co_nP_m^+$ 形

离子与 $Fe_nP_m^+$ 和 $Co_nP_m^+$ 等小分子的反应进行了研究。如 $Fe_nP_m^+$ 离子与 $Fe_nP_m^+$ 可发生完全取代反应生成 $Fe_{2n}P_{2m}^+$ ，说明 $Fe_nP_m^+$ 是由两个相同的 $Fe_nP_m^+$ 组成的，每个 $Fe_nP_m^+$ 可被一个 $Fe_nP_m^+$ 取代。因此，从对 $Fe_nP_m^+$ 的光解结果可认为，在这些团簇离子中， $Fe_nP_m^+$ 结合成 $Fe_{2n}P_{2m}^+$ 或 $Fe_nP_m^+$ 与金属进行配位，光解时易剥离。

2.2 对于含有两个以上金属原子的较大尺寸团簇离子的光解， $Fe_nP_m^+$ 、 $Co_nP_m^+$ 、 $Ni_nP_m^+$ 三种团簇离子表现出不同的光解行为。 $Fe_nP_m^+$ 二元团簇正离子以失去中性 $Fe_nP_m^+$ 、 $Fe_nP_m^+$ 为主要光解通道，而 $Co_nP_m^+$ 、 $Ni_nP_m^+$ 团簇离子的主要光解通道为含有金属原子和偶数个磷原子的中性碎片的剥落。

2.3 铁、钴、镍磷二元团簇负离子的组成

铁、钴、镍磷二元团簇负离子的质谱图示于图 1。

由质谱图上可以看出，铁、钴、镍与磷更容易生成负离子团簇。即使在样品中磷含量很低 ($Fe_nP_m^-$ 、 $Co_nP_m^-$) 的情况下，形成的二元负离子团簇比正离子团簇也丰富得多。正、负离子团簇在组成上也存在着很大的差别。当样品中磷含量较低 ($Fe_nP_m^-$ 、 $Co_nP_m^-$) 时，对三种金属，都形成富金属的二元团簇负离子。而且，这三种金属与磷形成的负离子团簇的组成基本一致。但与我们所研究的其它过渡金属磷二元团簇相差较大。在周期表中， Fe 、 Co 、 Ni 同属于 VIII 族，团簇负离子组成的这一特性应从 Fe 、 Co 、 Ni 这三个元素所具有的共同特性来研究。当样品中磷含量增大时 ($Fe_nP_m^-$ 、 $Co_nP_m^-$)，形成的负离子团簇中的

成富磷的团簇,而 Fe_2P_2 则形成富金属的二元团簇离子。

$\text{Fe}_2\text{P}_2^{2-}$ 、 $\text{Fe}_2\text{P}_2^{3-}$ 、 $\text{Fe}_2\text{P}_2^{4-}$ 、 $\text{Fe}_2\text{P}_2^{5-}$ 、 $\text{Fe}_2\text{P}_2^{6-}$ 离子均具有较大的丰度,这与 Fe 、 P 的稳定性有关。在这些团簇离子中, P 结合成 P_2 或 P_4 与金属进行配位。光解实验证实了这一点。

Fe_2P_2 、 Fe_2P_2 、 Fe_2P_2 二元团簇离子质谱图中某些较强的团簇离子稳定性可用非金属价电子填充过渡金属 d 轨道的电子结构模型来解释。

Fe_2P_2 对铁、钴、镍 d 磷二元团簇负离子

Fe_2P_2 当样品中磷含量较少时,对三种元素都可形成富金属的二元团簇负离子。

Fe_2P_2 随样品中磷含量增加,团簇离子逐渐由富金属向富磷转化。

参 考 文 献

1. Warkentin, G. W., University of N. S. W. *Chem. Mass.*, 1980, 20: 1999
2. Nishida, H., Nishida, H. H., Nagai, H. H., et al. *Colloidchem.*, 1980, 3: 1222
3. Kurokawa, H. H., Nishida, H. H., Nishida, H. H. *Chem. Mass. Spect.*, 1980, 11: 122
4. Wu, J. H., Chen, H. H., Zhang, H. H., Chen, H. H., Chen, H. H., Chen, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
5. 刘剑波, 韩春英, 郑卫军, 高 振, 孔繁放. 物理化学学报 | *Acta Physico-Chim. Sin.*, 1980, 11: 1111
6. Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
7. Lu, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
8. Chen, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
9. Ma, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
10. Ma, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
11. Shi, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
12. Shi, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
13. Chen, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
14. Chen, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
15. Chen, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
16. Chen, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
17. Chen, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
18. Chen, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
19. Chen, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111
20. Chen, H. H., Wang, H. H., et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1980, 11: 1111

Formation and Photoionization of Ge, Sn, and Pb Heavy Cluster Ions*

Shu Shuangyong, Song Shuangyong, Wang Wu, Sun Qian, Shi Jie

[State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, State of Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029]

Abstract The heavy cluster ions composed of Ge_n, Sn_n and Pb_n were generated by laser ablation. The composition of these heavy cluster ions and the photoionization of the cluster cations were studied by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR). The experimental results show that sample width was significant in formation of large clusters. The clusters containing a few metal atoms (the number of M atoms was very close to the magic numbers, M_n^+ , $M_2M_2^+$ and $M_3M_3^+$ [M = Ge, Sn, Pb, n = 1, 2, 3]) are more abundant. In the clusters containing more metal atoms, the number of photoionized atoms does not change greatly, and the atomic ratio of Ge and Sn tends to 1:1, the composition of Ge_n cluster cations tend to be rich in photoionized, and eventually, Sn_n cluster cations contain more Sn atoms than Ge atoms. For cluster cations, the composition changes from metal rich to photoionized rich with the increase of photoionized in the sample. The photoionization indicates that for Ge_n cluster cations, n = 2, was stopped early, while for Sn_n and Pb_n cluster cations, the main channel is n = 2, and n = stopped, as neutral fragment M_2M_2 [M is Ge, Sn, Pb] ion.

Keywords: Ge, Sn, Pb heavy cluster ions, laser ablation, laser photoionization, FT-ICR mass spectrometry

*Received 2008-01-22, revised 2008-02-12. Manuscript received: Sun Qian.

*This project supported by NSFC