

铜/硒二元团簇离子的形成和紫外光解

陈云清, 邢小鹏, 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 用串级飞行时间质谱仪结合激光直接溅射的方法产生了铜/硒二元团簇正负离子, 正离子主要系列为 $(\text{Cu}_2\text{Se})_n\text{Cu}^+$ 和 $(\text{Cu}_2\text{Se})_n^+$, 负离子主要系列为 $(\text{Cu}_2\text{Se})_n\text{CuSe}^-$ 和 $(\text{Cu}_2\text{Se})_n\text{Se}^-$; 研究了团簇正离子的紫外光解. 结果表明, 光解产物主要是一级谱中丰度较大的一些离子. 用密度泛函方法(DFT)对 Cu_3Se^+ , Cu_3Se_2^+ 的稳定构型及光解通道进行了理论计算, 解释了实验中观察到的现象.

关键词 Cu/Se 团簇; 激光烧蚀; 串级飞行时间质谱仪; 紫外光解; 密度泛函

中图分类号 O657.6 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2002)11-2147-04

Freiser 等^[1]用激光直接脱附-电离以及傅里叶变换离子回旋共振质谱的方法研究了从氧化铜样品得到的团簇正负离子 $\text{Cu}_n\text{O}_m^\pm$, 发现 Cu 原子数为 n , 质谱峰强度存在奇偶性变化, 奇数峰比偶数峰强. Irion^[2]在碰撞诱导解离池中用二次离子质谱法(SIMS)研究了铜团簇离子与 O_2 的反应, 发现产物主要为 Cu_3O^+ , Cu_5O_2^+ 等, 其中只含奇数个铜原子. 马晨生等^[3]通过激光直接溅射氧化铜、碳酸铜和硝酸铜的方法产生了铜/氧团簇正负离子, 发现固体样品分解产生的 CO_2 和 NO_2 等小分子具有稳定高质量团簇离子的作用. Nakat 等^[4]用激光直接溅射固体样品的方法产生 Cu/S, Cu/Se, Cu/Te 团簇负离子, 揭示出团簇的生长符合气相增长机理以及 Cu_2E (E = S, Se, Te) 构造单元在团簇形成中的重要作用. 于忠德等^[5,6]用激光直接溅射固体样品的方法产生 Cu/S 团簇离子, 并研究了团簇正离子的紫外光解, 发现团簇系列以 Cu_2S 为单元增长, 在光解中也主要以 Cu_2S 为单元剥落. 本文用激光直接溅射方法产生 Cu/Se 团簇正负离子, 并对其进行了光解, 用密度泛函方法(DFT)对部分实验结果进行解释.

1 实验部分

实验所用仪器为自建的串级飞行时间质谱仪^[7], 溅射激光为 Nd: YGA 激光的二倍频输出(532 nm, 能量为 10 mJ, 脉宽约 10 ns, 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(能量密度为 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$). 将铜粉(纯度不少于 99%)及硒粉(纯度不少于 99%)按一定的摩尔比混合均匀后压片制成样品靶. 激光溅射固体靶产生的团簇离子飞进 TOF 质谱仪的加速区后, 在脉冲电场作用下进入约 3.40 m 的自由飞行区, 然后由双微通道板检测, 得到一级飞行时间质谱, 其质量分辨率约为 300. 在一级飞行筒的末端有质量门, 用于筛选出某一质量的正离子进行紫外光解, 光解产生的碎片离子用二级飞行时间质谱检测. 一级和二级飞行时间质谱的检测信号都经前置放大器放大, 由瞬态时间记录仪和计算机进行累加处理. 整个系统的真空度维持在 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$.

1.1 铜/硒团簇正负离子

图 1 所示为激光溅射 Cu/Se 混合样品所得到的二元团簇正离子谱图, 混合样品比例分别为 1: 1 和 1: 8. 可以看出, 两种比例所得到的团簇分布相似, 但 $n(\text{Cu}): n(\text{Se}) = 1: 8$ 样品所产生的团簇尺寸略大, 这说明提高样品中 Se 的比例有利于大尺寸团簇离子的生成. 从图 1 可以看出, 存在两个明显的团簇系列 $(\text{Cu}_2\text{Se})_n\text{Cu}^+$ (a) 和 $(\text{Cu}_2\text{Se})_n^+$ (b), 这与 Cu/S 对应实验结果相似. 系列(a)中, $6a: \text{Cu}_{13}\text{Se}_6^+$ 为系列中一局部最强幻数峰. 在谱图中还观察到一较弱的系列(c): $(\text{Cu}_2\text{Se})_n\text{CuSe}^+$ ($n = 1 \sim 10$). 在

收稿日期: 2000-08-05.

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, 博士生导师, 从事无机团簇研究. E-mail: gaoz@m.rdlab.icas.as.cn

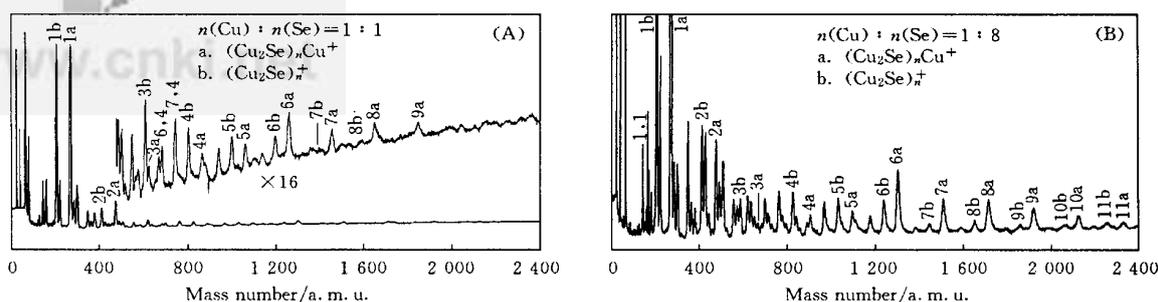


Fig. 1 TOF mass spectra of $n(\text{Cu})/n(\text{Se})$ cluster cations

Cu/Se 体系出现了 CuSe^+ , 而在 Cu/S 团簇^[5,6]和 Cu/O 团簇^[1,2]中未见 CuS^+ 和 CuO^+ .

图 2 是激光溅射 Cu/Se 二元样品产生的团簇负离子飞行时间质谱图. 其主要系列分布为 $(\text{Cu}_2\text{Se})_n\text{CuSe}^-$ (a); $(\text{Cu}_2\text{Se})_n\text{Se}^-$ (b). 4a: Cu_9Se_5 团簇和 3b: Cu_6Se_4 团簇分别是系列(a)和系列(b)中的局部最强峰, 是具有较稳定结构的幻数团簇.

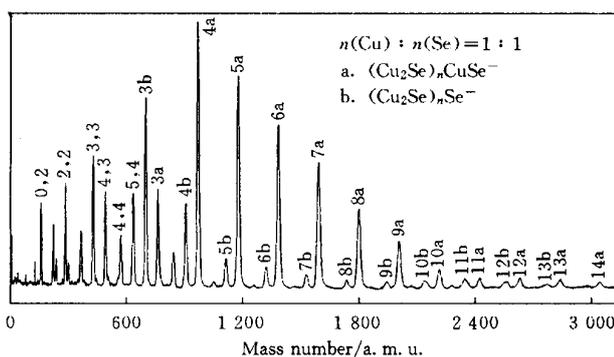


Fig. 2 TOF mass spectrum of Cu/Se cluster anions

1.2 铜/硒团簇正离子的光解

为了进一步研究 Cu/Se 团簇的稳定性和结构, 用质量门分别选出一些丰度较大的 Cu_nSe_m^+ 团簇正离子, 用 248 nm 的激光进行光解, 图 3 给出了一些团簇正离子光解的质谱图. 估算了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], 表 1 列出所有光解产物和通道效率.

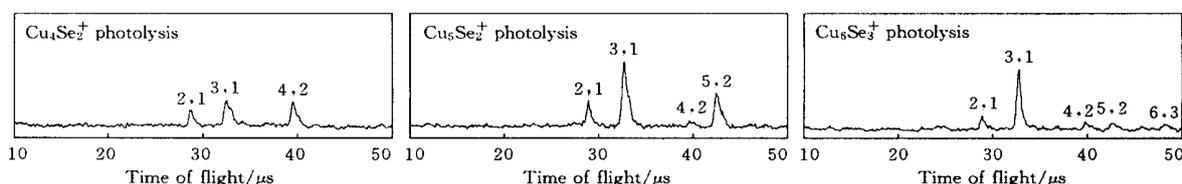


Fig. 3 TOF mass spectra of products from the photodissociation of some cluster cations Cu_nSe_m^+

Table 1 The photolysis channels and rates of Cu_nSe_m

| Patent cation | Photolysis channels | R_j | $\sum R_j$ | Patent cation | Photolysis channels | R_j | $\sum R_j$ |
|----------------------------|---|-------|------------|----------------------------|---|-------|------------|
| Cu_2Se^+ | $\text{CuSe}^+ + (\text{Cu})$ | 0.054 | 0.054 | Cu_5Se_2^+ | $\text{Cu}_4\text{Se}_2^+ + (\text{Cu})$ | 0.047 | 0.722 |
| Cu_3Se^+ | $\text{Cu}_2\text{Se}^+ + (\text{Cu})$ | 0.552 | 0.706 | | $\text{Cu}_3\text{Se}^+ + (\text{Cu}_2\text{Se})$ | 0.535 | |
| | $\text{CuSe}^+ + (\text{Cu}_2)$ | 0.045 | | | $\text{Cu}_2\text{Se}^+ + (\text{Cu}_3\text{Se})$ | 0.140 | |
| Cu_4Se_2^+ | $\text{Cu}_3^+ + (\text{CuSe})$ | 0.091 | 0.639 | Cu_6Se_3^+ | $\text{Cu}_5\text{Se}_2^+ + (\text{CuSe})$ | 0.112 | 0.883 |
| | $\text{Cu}^+ + (\text{Cu}_2\text{Se})$ | 0.018 | | | $\text{Cu}_4\text{Se}_2^+ + (\text{Cu}_2\text{Se})$ | 0.088 | |
| | $\text{Cu}_3\text{Se}^+ + (\text{CuSe})$ | 0.431 | | | $\text{Cu}_3\text{Se}^+ + (\text{Cu}_3\text{Se}_2)$ | 0.570 | |
| | $\text{Cu}_2\text{Se}^+ + (\text{Cu}_2\text{Se})$ | 0.208 | | | $\text{Cu}_2\text{Se}^+ + (\text{Cu}_4\text{Se}_2)$ | 0.114 | |

实验结果表明, 主要光解通道为失去中性的 Cu_2Se 单元或 Cu , 主要产物仍具有系列(a)或系列(b)的组成, 即对应一级谱中强度较大的离子. 光解时未发现单纯失去 Se 原子的通道. 这与 Cu/S 团簇的光解一致^[5,6]. 所不同的是, 光解 Cu_2S^+ [系列(b)中 1b]和 Cu_3S^+ [系列(a)中 1a]时, 未发现任何光解产物. 而光解 Cu_3Se^+ 时, 有较高的光解效率(70.6%), 其中 Cu_2Se^+ 占绝对优势, 并且光解 Cu_2Se^+ 时, 发现一个非常弱的碎片 CuSe^+ . 说明 Cu/Se 团簇离子比 Cu/S 团簇离子更易吸收紫外光子发生解离. 在 Cu/Se 团簇离子产生和光解中都显示出以 Cu_2Se 为单元增长或剥落的特征, 可以认为 Cu_2Se 单元对于团簇的形成和结构具有重要的作用.

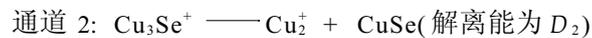
2 Cu/Se 团簇结构的计算

参照二元过渡金属团簇的量化计算^[8,9], 选择 LANL2DZ 基组, 用含电子相关效应的密度泛函 (B3LYP) 方法, 对 Cu_3Se^+ 以及 Cu_5Se_2^+ 的结构和光解通道进行了计算分析. 对 Cu_3Se^+ 各种可能的构型进行分子设计, 全优化得到对称性分别为 D_{3h} 和 C_{3v} 的构型. 在 D_{3h} 中, 三个铜原子构成一个正三角形, 硒原子位于三角形的中心. 在 C_{3v} 构型中, 四个



Fig. 4 The geometrical structure of the Cu_3Se^+ cluster

原子构成一个类似 NH_3 分子的三角形(图 4). 从表 2 可知, Cu_3Se^+ 稳定构型为具有 C_{3v} 对称性的四面体. 从电荷重叠布局可知, 两种构型中 Cu 与 Se 原子之间有较强的相互作用, 而两个 Cu 原子之间相互作用很小. 从 Se 和 Cu 原子上的电荷分布判断, C_{3v} 构型中键的极性比 D_{3h} 中的小. 光解实验表明, Cu_3Se^+ 有三种主要的光解通道:



为计算每个光解通道的解离能, 必须先优化 Cu_2Se^+ 的构型并计算 Cu^2 , CuSe^+ , Cu_2 , CuSe 和 Cu 的能量. 其中 Cu_2Se^+ 的优化结果为 C_{2v} 构型. 优化得到的结构参数、电荷分布以及能量见表 2, 表 3 列出了各个碎片的能量值, 根据这些能量数值可以计算各光解通道的能量变化:

$$D_1 = E_{\text{HF}}(\text{Cu}_2\text{Se}^+) + E_{\text{HF}}(\text{Cu}) - E_{\text{HF}}(\text{Cu}_3\text{Se}^+) = 0.111 \text{ Hartree}$$

$$D_2 = E_{\text{HF}}(\text{Cu}_2^+) + E_{\text{HF}}(\text{CuSe}) - E_{\text{HF}}(\text{Cu}_3\text{Se}^+) = 0.143 \text{ Hartree}$$

$$D_3 = E_{\text{HF}}(\text{CuSe}^+) + E_{\text{HF}}(\text{Cu}_2) - E_{\text{HF}}(\text{Cu}_3\text{Se}^+) = 0.209 \text{ Hartree}$$

显然, $D_1 < D_2 < D_3$, 与光解实验结果相吻合.

Table 2 The geometrical structures of Cu_3Se^+

| Symmetry | Geometry Parameter | | Mulliken charge | | Overlap population | | Total energy/ Hartree |
|----------|--------------------|---|-----------------|-----------|--------------------|-----------|--------------------------|
| | Cu-Se/nm | $\angle \text{Cu}_2\text{Se}1\text{Cu}_3$ | Cu | Se | Cu-Se | Cu-Cu | |
| D_{3h} | 0.232 8 | — | 0.446 1 | - 0.338 4 | 0.305 2 | - 0.022 9 | - 597.521 |
| C_{3v} | 0.234 6 | 90.50° | 0.336 0 | - 0.008 1 | 0.278 5 | - 0.033 4 | - 597.536 |

Table 3 The Hartree-Fock energy of the Cu/Se fragments

| Fragment | Cu_2Se^+ | Cu | Cu_2^+ | CuSe | CuSe^+ | Cu_2 |
|-----------|--------------------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|---------------|
| E/Hartree | - 401.308 | - 196.117 | - 392.016 | - 205.376 | - 205.019 | - 392.308 |

设计出团簇 Cu_5Se_2^+ 的各种可能构型, 在 B3LYP/LANL2DZ 水平上对其结构进行了优化, 如图 5 所示. 各种可能构型的结构参数、电荷分布以及能量列于表 4 和表 5 中.

在所得到的四种构型中, 由能量判断稳定性顺序为 $C_{2v} > C_{2v} > D_{3h} > D_{2h}$. 因此团簇最稳定结构是

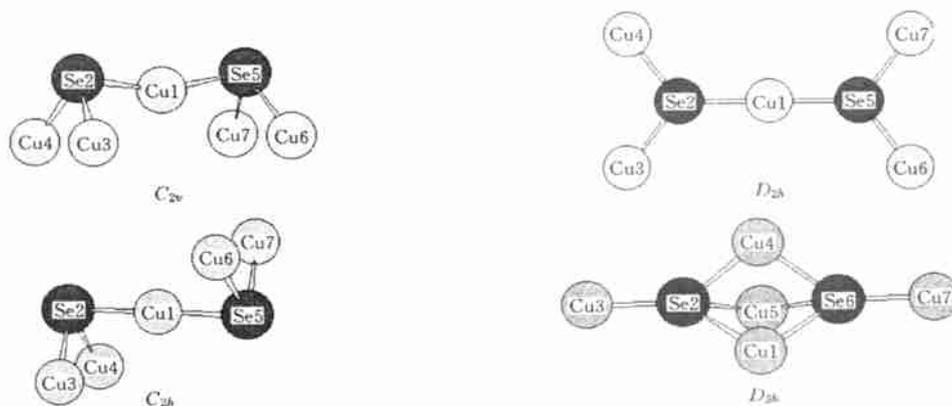


Fig. 5 The geometrical structure of the Cu_5Se_2^+ cluster

C_{2h} 构型. 由 Cu, Se 原子上所带的电荷判断(例如对应 Se 原子所带负电荷依次为 C_{2h} -0.003 3, C_{2v} -0.015 9, D_{3h} -0.282 7, D_{2h} -0.329), 电荷分布越趋向均匀, 团簇越稳定. 在 C_{2h} 构型中, 中心 Cu 所带的正电荷(0.109 4)比端上 Cu 所带的正电荷(0.224 3)少一些, 反映了二者在团簇中所处成键环境的差别. 从重叠布居来看, Se 与端上 Cu 的重叠较大(0.269 6), 而与中心 Cu 的重叠较小(0.255 7), 表明 Se 与中心 Cu 所形成的键相对较弱, 因而在光解中很容易断裂, 主要生成 Cu_3Se^+ 和 Cu_2Se .

Table 4 The bond length, overlap population, Mulliken charge, total energy of $[Cu_3Se_2]^+$ cluster at B3LYP level

| Symmetry | Bond length/nm | | Overlap population | | Mulliken charge | | | Total energy/ |
|----------|----------------|---------|--------------------|---------|-----------------|---------|----------|---------------|
| | Cu1-Se2 | Se2-Cu3 | Cu1-Se2 | Se2-Cu3 | Cu1 | Cu3 | Se | Hartree |
| C_{2v} | 0.232 7 | 0.238 7 | 0.285 3 | 0.274 8 | 0.052 2 | 0.244 9 | -0.015 9 | -999.197 |
| C_{2h} | 0.238 8 | 0.233 7 | 0.255 7 | 0.269 6 | 0.109 4 | 0.224 3 | -0.003 3 | -999.204 |
| D_{2h} | 0.237 3 | 0.230 9 | 0.248 7 | 0.325 6 | 0.267 7 | 0.347 7 | -0.329 3 | -999.169 |
| D_{3h} | 0.248 6 | 0.233 2 | 0.197 4 | 0.319 0 | 0.248 4 | 0.410 0 | -0.282 7 | -999.192 |

Table 5 The bond angle parameter($^\circ$) of the $[Cu_3Se_2]^+$ cluster at B3LYP level

| Symmetry | C_{2v} | C_{2h} | D_{2h} | D_{3h} |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|
| $\angle Cu1Se2Cu3$ | 94.36 | 85.35 | 125.84 | 138.64 |
| $\angle Cu3Se2Cu4$ | 85.45 | 80.53 | | |
| $\angle Se2Cu1Se5$ | 161.90 | | | |

参 考 文 献

- [1] Gord J. R., Bem ish R. J., Freisher B. S.. Int. J. Mass Spectrum & Ion Processes[J], 1990, **102**(5): 115-132
- [2] Irion M. P., Selinger A.. Chem. Phys. Lett. [J], 1989, **158**(1/2): 145-151
- [3] MA Chen-Sheng. Ph. D. Dissertation[D], Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 1995
- [4] Nakat J. H., Dance I. G., Fisher K. J. et al.. Inorg. Chem. [J], 1991, **30**(15): 2 958-2 960
- [5] YU Zhong-De(于忠德), ZHANG Nan(张 南), GAO Zhen(高 振) et al.. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)[J], 1994, **10**(2): 97-99
- [6] YU Zhong-De. Ph. D. Dissertation[D], Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 1994
- [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**(5): 343-348
- [8] WANG Su-Fan(王素凡), FENG Ji-Kang(封继康), CUI Meng(崔 劲) et al.. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(9): 1 447-1 451
- [9] CUI Meng(崔 劲), FENG Ji-Kang(封继康), GE Mao-Fa(葛茂发) et al.. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(3): 436-439

Formation and Photodissociation of Copper-selenium Clusters

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

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

Abstract The formation and photodissociation of Cu/Se binary clusters were studied on the laser ablation tandem time-of-flight mass spectrometer. It was found that the cations $[Cu(Cu_2Se)_n]^+$ and $[(Cu_2Se)_n]^+$, the anions $[CuSe(Cu_2Se)]^-$, $[(Cu_2Se)_nSe]^-$ were the main products. In the photodissociation experiment of $Cu_nSe_m^+$, $[Cu(Cu_2Se)_n]^+$ and $[(Cu_2Se)_n]^+$ were the main products. The structures and photodissociation channels of Cu_3Se^+ , $Cu_5Se_2^+$ were studied by using a kind of "DFT" method, in which the LANL2-DZ basis was used.

Keywords Cu/Se cluster; Laser ablation; Tandem time-flight mass spectrum; UV photodissociation; Density function theory (Ed.: F, X)