

铬/磷二元团簇的形成和光解

韩春英 邢小鹏 高 振 朱起鹤

(中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要 用 532 nm 的 Nd: YAG 激光直接溅射铬/磷粉末混合物样品产生铬/磷团簇, 并用串级飞行时间质谱仪研究了二元团簇的组份分布及紫外激光光解规律. 实验表明, 铬/磷极易形成富磷的二元团簇离子, CrP_m^+ 团簇离子系列表现出明显的奇偶振荡效应, 且 CrP_4^+ , Cr_nP_8^+ ($n=1\sim 4$), Cr_4P_9^+ , $\text{Cr}_5\text{P}_{11}^+$, $\text{Cr}_6\text{P}_{12}^+$ 和 $\text{Cr}_8\text{P}_{14}^+$ 等为质谱中丰度较大的离子, 不随样品组成的变化而变化, 光解时主要以失去中性 P_2 和 P_4 的方式进行解离, 尝试对其电子结构进行推测. 并与铬/硫二元团簇的形成和光解结果作简单对比.

关键词 铬/磷团簇; 激光溅射; 激光光解

中图分类号 O657.6

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)04-0622-04

近年来, 过渡金属和非金属(如 C、O、S)组成的二元团簇, 由于其特殊的电子结构和性能及其在无机化学和材料科学等领域中的广泛应用, 引起了人们极大的关注^[1-4]. 本实验室曾系统地研究了过渡金属与硫形成的二元团簇^[5-10], 并提出了相应的电子结构模型^[8]. 过渡金属磷化物由于其丰富而又独特的结构特性在无机化学和结构化学中自成一系^[11]. 许多过渡金属可形成多种磷化物, 磷与过渡金属之间可形成离子键、共价键或类金属键, 而且磷能够以单独的或聚合的形式形成链状、环状、笼状或层状等多种结构与金属进行配位^[12]. 本文报道了铬/磷二元团簇的形成及光解, 并与铬/硫二元团簇的结果作简单对比.

1 实验部分

实验所用样品是将金属铬粉(分析纯, 上海化学试剂分装厂)和经过提纯的红磷粉末按一定的物质的量的比混合均匀, 在 $\sim 14\text{ MPa}$ 的压力下压制成片.

实验在自制的串级飞行时间质谱仪^[13]上进行. 样品靶片置于源室中, 经激光(532 nm, $\sim 10\text{ mJ/pulse}$, 频率 10 Hz)照射后, 喷射出的团簇离子被 0.1 和 1.1 kV 的脉冲电压引出和加速后, 在 3.5 m 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, 然后用 248 nm 的 KrF 准分子激光(Lambda Physik 公司 LPX300 型, 频率 10 Hz, $300\sim 400\text{ mJ/pulse}$)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. 系统检测的两级质谱信号都要先经前置放大器放大, 再经瞬态记录仪(10 MHz)转换到 PC 机内处理和储存. 实验在 10^{-4} Pa 下进行. 第一级飞行时间质谱的质量分辨率约为 300.

2 结果和讨论

2.1 铬/磷二元团簇正离子的形成和分布

为了分析团簇正离子的分布规律, 分别选取 $n(\text{Cr})/n(\text{P})=8:1, 3:1, 1:1$ 和 $1:6$ 等几种不同比例的样品靶进行实验, 经比较不同样品靶的飞行时间质谱图[Cr_nP_m^+ 和 Cr_mP_n^+ 的飞行时间质谱图分别示于图 1(A)和(B)], 得到如下结果:

(1) 铬/磷混合样品靶经激光溅射所生成的原子簇主要为富磷的即 $m > n$ 的二元原子簇 Cr_nP_m^+ , 仅

收稿日期: 1999-12-02.

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(1938 年出生), 男, 研究员, 博士生导师, 从事无机团簇研究. E-mail: gaoz@mrldlab.icas.ac.cn

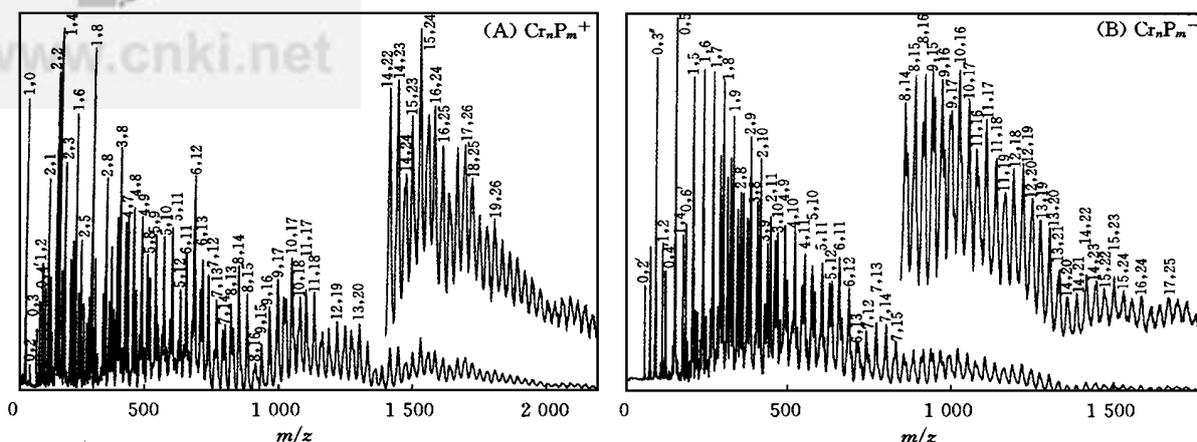


Fig. 1 TOF mass spectra of Cr_nP_m^+ (A) and Cr_nP_m^- (B)

The molar ratio of Cr/P in the sample is 1: 6.

当 $n \leq 3$ 时有 $m < n$ 的簇离子出现, 但强度都较弱. 随着 n 的增加, $m \gg n$, 即使样品靶中 $n(\text{Cr})/n(\text{P}) = 8: 1$ 时, 情况依然如此, 这意味着簇离子中有磷-磷成键的可能. 另外, 谱图中只有少数几个磷原子簇 (如 P_2H^+ , P_3^+ , P_4H^+ 和 P_5^+ , 氢来源于样品中痕量杂质, 偶数簇加氢使价电子配对^[14], 从而使簇离子更稳定) 出现, 且强度都非常小. 而单独的磷元素在相同的实验条件下可由 P_2H^+ 自身成簇直至 P_{23}^+ (见图 2), 说明 Cr 与 P 易成簇, 且成簇能力大于 P 自身成簇的能力.

(2) 样品靶中 $n(\text{Cr})/n(\text{P})$ 比例分别为 8: 1, 3: 1, 1: 1, 1: 6 对应团簇中含 Cr 最多原子数为 ~ 4 , ~ 14 , ~ 16 , ~ 23 . 不同 $n(\text{Cr})/n(\text{P})$ 比例的样品靶所形成的 Cr/P 二元团簇正离子组成基本一致, 说明簇离子的组份分布不受样品靶组成中 $n(\text{Cr})/n(\text{P})$ 比的影响, 主要差别在于样品中含磷量越大, 越易形成较大的二元团簇离子.

(3) 由质谱图中可观察到单 Cr 簇离子 CrP_m^+ 丰度最大, 且簇离子强度分布有明显的奇偶振荡效应, 即 m 为偶数的团簇离子如 Cr^+ , CrP_2^+ , CrP_4^+ , CrP_6^+ , CrP_8^+ 强度较大, 尤其是 Cr^+ , CrP_4^+ , CrP_8^+ 强度非常大, 而 CrP^+ , CrP_3^+ 和 CrP_5^+ 离子峰则很小, 甚至观察不到, 这可能与 P_4 结构的特殊稳定性有关. P_4 是组成白磷的基本结构单元, 而磷蒸气的主要成分也是 P_4 四面体分子^[11]. 当温度 $> 1\ 073\ \text{K}$ 时, 有少量 P_4 解离为 P_2 , 且存在 $\text{P}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{P}_2(\text{g})$ 的平衡, 在更高温度下 ($> 2\ 473\ \text{K}$), P_2 解离为 P . 当激光溅射到样品表面时, 大量的磷气化为磷原子, 在向真空膨胀冷却过程中, 在磷蒸气中存在 $2\text{P}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{P}_2(\text{g})$ 和 $2\text{P}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{P}_4(\text{g})$ 两个平衡. 由 P_2 和 P_4 在较低温度下的稳定性可推测出 CrP_{2n}^+ ($n = 0 \sim 4$) 的稳定性, 因此, 单 Cr 簇离子 CrP_m^+ 表现出明显的奇偶振荡效应. 由此也可推论出 CrP_m^+ 簇离子的形成可能是 P 先自身结合成簇再与 Cr^+ 结合而成. 这一现象可从后面的激光光解实验中得到证实.

(4) 在不同比例样品靶得到的质谱图[图 1(A)]中, 可以发现 Cr_3P_8^+ , Cr_4P_9^+ , $\text{Cr}_5\text{P}_{11}^+$, $\text{Cr}_6\text{P}_{12}^+$ 和 $\text{Cr}_8\text{P}_{14}^+$ 等二元团簇离子始终为局部强峰, 不随样品靶组成的变化而变化. 我们尝试用本实验室在研究过渡金属-硫二元团簇时所提出非金属价电子填充过渡金属 d 轨道模型^[8]来解释其稳定性(见表 1), 假定成键时 Cr 的一个 $4s$ 电子跃迁到 $3d$ 轨道, 每个 P 原子提供 3 个 p 电子. 从表 1 可见, 上述团簇中若扣除一个中性的 P_4 , 则 Cr 原子的 d 轨道数目的 2 倍与团簇离子的价电子总数基本吻合, 因此可猜测在这些团簇离子中有两类磷原子: 一类作为外围配体存在, 即在表 1 中被扣除的磷原子; 一类参与形成团簇离子骨架, 即提供价电子参与成键的磷原子, 这一设想也在光解实验中得到了验证.

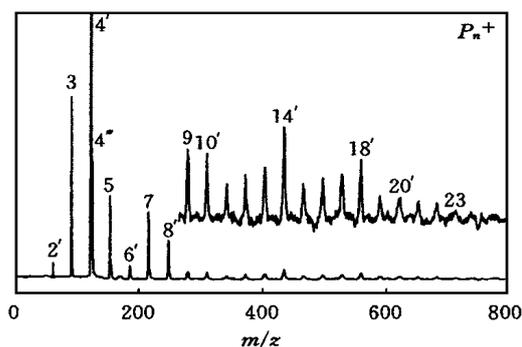


Fig. 2 TOF mass spectrum of P cluster cations

2' refers to P_2H^+ ; 4'' refers to P_4H_3^+ , etc.

Table 1 Number of the valence orbitals and number of valence electrons of Cr_nP_m^+

Cr_nP_m^+	Cr_3P_8^+	Cr_4P_9^+	$\text{Cr}_5\text{P}_{11}^+$	$\text{Cr}_6\text{P}_{12}^+$	$\text{Cr}_8\text{P}_{14}^+$	$\text{Cr}_{10}\text{P}_{17}^+$	$\text{Cr}_{13}\text{P}_{20}^+$	$\text{Cr}_{14}\text{P}_{23}^+$	$\text{Cr}_{15}\text{P}_{24}^+$
Number of <i>d</i> orbitals of Cr	15	20	25	30	40	50	65	70	75
Number of valence electrons(- P_4)	29	38	50	59	77	98	125	140	149

(5) 由上述结果看出, 激光烧蚀所产生的铬/磷团簇完全不同于 Cr_r/P 化合物晶体, 因为已知晶体的化学成分分别为 Cr_3P 和 $\text{CrP}^{[11]}$, 而激光烧蚀所产生的 Cr_nP_m^+ 团簇离子中 $m > n$, 二者间存在明显的差异, 这说明 Cr_nP_m^+ 团簇离子具有与 Cr_r/P 晶体不同的结构和成键方式, 即在实验所处的条件下形成的 Cr_nP_m^+ 团簇离子, 其生长的终点不是 Cr_r/P 化合物晶体。

2.2 铬/磷团簇正离子的紫外激光光解

对部分铬/磷团簇正离子用质量门分别进行选质, 用 248 nm 的紫外激光进行光解, 产物离子用第二级飞行时间质谱进行探测. 实验得到的光解产物及通道分支比列于表 2.

Table 2 Photodissociation channels and photodissociation efficiency of Cr/P binary cluster cations

Parent ion	Channel	$R_i(\%) \cdot \sum R_i(\%)$	Parent ion	Channel	$R_i(\%) \cdot \sum R_i(\%)$	Parent ion	Channel	$R_i(\%) \cdot \sum R_i(\%)$	
CrP_4^+	$\text{CrP}_2^+ + (\text{P}_2)$	4.76	Cr_2P_5^+	$\text{Cr}_2\text{P}_3^+ + (\text{P}_2)$	4.46	$\text{Cr}_5\text{P}_{11}^+$	$\text{Cr}_5\text{P}_9^+ + (\text{P}_2)$	11.91	
	$\text{Cr}^+ + (\text{P}_4)$	4.80		$\text{Cr}_2\text{P}^+ + (\text{P}_4)$	2.11		$\text{C}_5\text{P}_7^+ + (\text{P}_4)$	22.20	
CrP_6^+	$\text{CrP}_4^+ + (\text{P}_2)$	2.13	Cr_2P_8^+	$\text{Cr}_2\text{P}_4^+ + (\text{P}_4)$	6.68	$\text{Cr}_5\text{P}_{12}^+$	$\text{Cr}_5\text{P}_8^+ + (\text{P}_6)$	13.06	
	$\text{CrP}_2^+ + (\text{P}_4)$	12.19		$\text{Cr}_2\text{P}_2^+ + (\text{P}_6)$	17.52		$\text{Cr}_6\text{P}_{10}^+ + (\text{P}_2)$	16.89	
CrP_8^+	$\text{CrP}_4^+ + (\text{P}_4)$	8.03	Cr_3P_8^+	$\text{Cr}_3\text{P}_6^+ + (\text{P}_2)$	3.00	$\text{Cr}_5\text{P}_{10}^+$	$\text{Cr}_5\text{P}_{10}^+ + (\text{CrP}_2)$	14.80	
	$\text{Cr}_2\text{P}_2^+ + (\text{P}_4)$	0.77		$\text{Cr}_3\text{P}_4^+ + (\text{P}_4)$	26.89		$\text{Cr}_5\text{P}_8^+ + (\text{CrP}_4)$	14.47	
Cr_2P_2^+	$\text{Cr}_2^+ + (\text{P}_2)$	3.24	Cr_3P_6^+	$\text{Cr}_3\text{P}_2^+ + (\text{P}_6)$	16.74	Cr_5P_6^+	$\text{Cr}_5\text{P}_6^+ + (\text{CrP}_6)$	5.28	
	$\text{Cr}^+ + (\text{CrP}_2)$	5.75		$\text{Cr}_2\text{P}_2^+ + (\text{CrP}_6)$	1.87		Cr_4P_6^+	4.45	
Cr_2P_3^+	$\text{Cr}_2\text{P}_2^+ + (\text{P})$	1.50	Cr_4P_8^+	$\text{Cr}_4\text{P}_6^+ + (\text{P}_2)$	15.12	$(\text{Cr}_4\text{P}_6)^+$	+	4.32	
	$\text{Cr}_2\text{P}^+ + (\text{P}_2)$	7.33		$\text{Cr}_4\text{P}_4^+ + (\text{P}_4)$	19.53		(Cr_2P_8)		
	$\text{Cr}_2^+ + (\text{P}_3)$	0.61		$\text{Cr}_4\text{P}_2^+ + (\text{P}_6)$	6.86				
	$\text{Cr}^+ + (\text{CrP}_3)$	0.99		$\text{Cr}_3\text{P}_2^+ + (\text{CrP}_6)$	1.58				

* $R_i = I_i / \sum_j I_j$, I_i is referred to as the peak intensity of the studied ion i ; $I_i / \sum_j I_j$ is referred to as the total intensity of all daughter ions and parent ion.

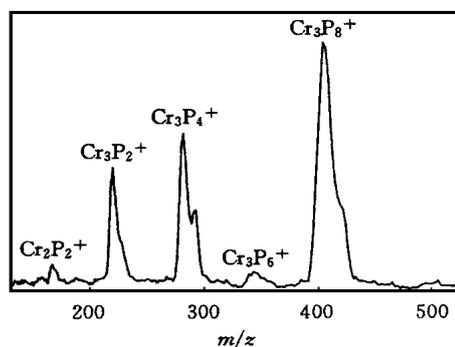
从表 2 可看出铬/磷二元团簇正离子光解的主要特点是:

(1) 对于 CrP_m^+ 团簇离子, 以失去中性 P_2 和 P_4 的方式进行光解, 没有剥落奇数个磷原子的解离通道. 如 CrP_6^+ 光解后, 其碎片离子为 CrP_4^+ 和 CrP_2^+ , 主要为 CrP_2^+ ; CrP_8^+ 只有一种光解产物 CrP_4^+ , 这说明在 CrP_m^+ 离子中磷是以 P_2 或 P_4 的方式与 Cr 进行配位的. 同时, 也进一步解释了 P_2 和 P_4 的稳定性及 CrP_m^+ 团簇离子峰强度的奇偶振荡效应.

(2) 对于多 Cr 且含磷原子数较多的母体离子来说, 光解方式主要是中性 P_4 、 P_2 的剥离, 通常情况下失去 P_4 的通道为主要光解通道. 如 Cr_3P_8^+ 光解后, Cr_3P_4^+ 为主要光解产物(见图 3); $\text{Cr}_5\text{P}_{11}^+$ 光解时, Cr_5P_7^+ 为主要光解产物, 这说明 P_4 可能作为外围配体结合在团簇骨架外, 光解时易剥离; 但也有例外, 如 $\text{Cr}_6\text{P}_{12}^+$ 的主要光解通道是失去 P_2 , 这可能是由其特殊的几何结构决定的. 上述团簇离子在失去了偶数个 P 原子至 Cr_nP_m^+ 团簇离子中两种原子数目接近时, 开始有 Cr 的剥落及 P 原子的继续剥离, 说明此时团簇骨架已被破坏. 由此可见, 在这些团簇中存在有两类磷原子, 一类参与团簇骨架的形成; 另一类不参与团簇骨架的形成, 作为外围配体存在, 光解时易被剥落. 这一结果对已提出的电子结构模型也是一个强有力的支持.

2.3 铬/磷二元团簇负离子的组成

图 1(B) 为铬/磷二元团簇负离子的质谱分布图, 由图 1(B) 可看出正负团簇离子的组分分布相差

Fig. 3 TOF mass spectrum of photodissociation products of Cr_3P_8^+

大. 与正离子相同之处在于形成的二元团簇 Cr_mP_n^+ 中 $m \gg n$, 与正离子不同的是对于任何 n , 均没有 $m < n$ 的团簇产生; 形成的纯磷团簇由 P_2H^+ 可至 P_9^+ ; CrP_m^+ 离子系列无奇偶振荡效应; 质谱图中也没有很明显的局部强峰.

2.4 与铬/硫二元团簇离子作简单对比

本实验室曾对铬/硫二元团簇离子进行过研究^[15], 由不同比例的样品靶也得到基本一致的质谱图, 形成的团簇离子主要有两种相对稳定的组份: Cr_mS_n^+ 和 $\text{Cr}_m\text{S}_{n+1}^+$, 其中 Cr_4S_4^+ 为最强峰, 紫外激光光解时未观察到任何产物, 这是由其结构上的特殊稳定性决定的; 其它的铬/硫团簇离子光解后, 主要产物仍是第一级质谱中有较强分布的团簇离子.

与铬/磷二元团簇的形成和光解相比, 铬/硫二元团簇无论从形成还是光解都有较明显的规律性, 铬/磷二元团簇的分布则显得杂乱. 究其原因, 这应从非金属元素磷与硫不同的电子结构和配位方式, 不同的成簇特性以及生成团簇离子的不同几何结构等因素来研究, 这是我们要进一步解决的问题.

参 考 文 献

- 1 McElvany S. W., Cassady C. J. J. Phys. Chem. [J], 1990, **94**: 2 057—2 062
- 2 Chevrel R., Hirrien M., Sergent M. Polyhedron [J], 1986, **5**: 87—94
- 3 Mitchell P. C. H. Wear [J], 1984, **100**: 281—284
- 4 Chianelli R. R. Catal. Rev. Sci. Eng. [J], 1984, **26**: 361—393
- 5 Zhang N., Yu Z. D., Gao Z. et al. J. Chem. Soc. Faraday Transaction [J], 1993, **89**: 1 779—1 782
- 6 Yu Z. D., Zhang N., Gao Z. et al. J. Chem. Phys. [J], 1993, **99**: 1 765—1 770
- 7 Zhang N., Shi Y., Gao Z. et al. J. Chem. Phys. [J], 1994, **101**: 1 219—1 224
- 8 Shi Y., Zhang N., Gao Z. et al. J. Chem. Phys. [J], 1994, **101**: 9 528—9 533
- 9 SHI Yang (史 扬), ZHANG Nan (张 南), GAO Zhen (高 振) et al. Chemistry (化学通报) [J], 1993, **8**: 27—29
- 10 WANG Su-Fan (王素凡), FENG Ji-Kang (封继康), CUI Meng (崔 勳) et al. Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(9): 1 447—1 451
- 11 XIANG Si-Fen (项斯芬), YAN Xuan-Shen (严宣申), CAO Ting-Li (曹庭礼) et al. Inorganic Chemistry (无机化学丛书) [M], Beijing: Science Press, 1995, **4**: 198—212
- 12 Wells A. F. Structural Inorganic Chemistry [M], London: Oxford University Press, 1975: 673—678
- 13 GAO Zhen (高 振), KONG Fan-Ao (孔繁敖), ZHU Qi-He (朱起鹤) et al. Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报) [J], 1992, **5**: 343—348
- 14 Liu Z. Y., Huang R. B., Zheng L. S. Z. Phys. D. [J], 1996, **38**: 171—177
- 15 SHI Yang. Ph. D. Dissertation [D], Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 1995

Formation and Photodissociation of Chromium/Phosphorus Binary Clusters

HAN Chun-Ying, XING Xiao-Peng, GAO Zhen*, ZHU Qi-He
(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Chromium/Phosphorus binary clusters were produced by direct laser ablation and analyzed by tandem time-of-flight mass spectrometer. The main clusters formed were rich in phosphorus. There is an oscillation in CrP_m^+ series (the peaks with even m are stronger than those with odd m , especially the peaks of CrP_4^+ and CrP_8^+ are the strongest) and this may be ascribed to the specific stability of P_4 structure. There are some strong peaks such as Cr_3P_8^+ , Cr_4P_9^+ , $\text{Cr}_5\text{P}_{11}^+$, $\text{Cr}_6\text{P}_{12}^+$, $\text{Cr}_8\text{P}_{14}^+$, etc., which don't change with the change of the ratios of Cr to P in the samples, and their stability could be explained with an electron model of valence electrons filling the d orbitals of Cr. The results of photodissociation just accord with the model.

Keywords Chromium/Phosphorus clusters; Laser ablation; Laser photodissociation

(Ed.: F, X)