

# 激光溅射-分子束法研究镁、铝离子 与乙腈分子的气相化学反应\*

王进, 王娟, 高辉, 张允武\*\*, 盛六四

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室 合肥 230026)

**摘要:** 利用激光溅射-分子束技术研究了  $Mg^+$ 、 $Al^+$  与乙腈分子的气相团簇反应. 根据反射式飞行时间质谱检测的结果发现,  $Mg^+$ 、 $Al^+$  与乙腈分子反应形成不同尺寸的团簇离子产物, 其中  $Al^+$  与  $(CHCN)_n$  的结合数  $n = 110$ , 而  $Mg^+$  与  $(CHCN)_n$  的结合数  $n = 15$ .  $Al^+(CHCN)_n$ 、 $Mg^+(CHCN)_n$  团簇离子产物的强度分布都存在明显的强度间隙现象.  $Al^+$  与  $(CHCN)_n$  进行缔合时, 出现了两个强度间隙, 而  $Mg^+$  与  $(CHCN)_n$  进行缔合时, 则只存在一个强度间隙.  $Al^+$  的第一强度间隙在  $n = 45$ , 第二强度间隙在  $n = 67$ , 而  $Mg^+$  的强度间隙在  $n = 23$ .

**关键词:** 激光溅射-分子束; 反射飞行时间质谱; 缔合反应; 脱氢反应

中图分类号: O643.12 文献标识码: A

## 1 引言

气相中金属离子-分子反应及金属原子-分子反应一直是金属有机化学领域中研究的重点之一<sup>[1-7]</sup>. 相对而言, 有关金属离子或金属原子与有机团簇分子反应的研究则少见报道.

金属铝作为固体燃料火箭推进剂的固有成分, 对它的气相反应的研究一直引起人们的兴趣. Kaya 等利用激光溅射-分子束方法研究了  $Al^+$  与  $NH_3$ <sup>[8]</sup>、 $C_6H_6$ <sup>[9]</sup> 的反应; Willey 等用超声分子束与脉冲激光蒸发的方法制备了  $Al^+$  与丙酮的离子-分子反应产物<sup>[10]</sup>, 并用反射飞行时间质谱对产物进行质量选择, 然后用 266385 nm 的紫外光光解质量选择后的反应产物, 发现铝-丙酮的络合物可解离成单独的金属离子和中性的有机分子; Palma 通过激光溅射铝<sup>[11]</sup>研究了  $Al-(NH_3)_n$  团簇的光电离阈值和结构, 发现随着团簇尺寸的增加,  $Al-(NH_3)_n$  的电离势逐渐减小; Bauschlicher 等从实验和理论上详细研究了  $Al(CH_3COCH_3)_2^+$  的结构<sup>[12]</sup>; Fuke 利用快速流动反应器研究  $Al_n$  ( $n = 724$ ) 团簇与  $O_2$ 、 $NH_3$  反应, 发现  $O_2$ 、 $Al_n$  强烈作用形成化学吸附形式的产物<sup>[13]</sup>, 而  $NH_3$  与  $Al_n$  团簇只形成物理吸附形式的产物.

$Mg^+$  与有机分子的气相反应也是研究的常见体系之一. Castleman 等从实验和理论上研究了团簇离子  $Mg^+(H_2O)_n$  的脱氢反应机理<sup>[14]</sup>; Duncan 等报道  $Mg^+ - H_2O$ 、 $Mg^+ - C_6H_6$ 、 $Mg^+ - (CO_2)_x$  光解原理<sup>[15-17]</sup>; Lu 在研究  $Mg^+$  与  $CH_3OH$  之间进行团簇反应时, 发现了十分有趣的结果<sup>[18]</sup>, 当  $n = 5$  时, 团簇离子从  $Mg^+(CH_3OH)_n$  转变为  $MgOCH_3^+(CH_3OH)_{n-1}$ , 当  $n = 15$  时, 又从  $MgOCH_3^+(CH_3OH)_{n-1}$  重新转变为  $Mg^+(CH_3OH)_n$ , 并指出用氘替代氢时会影响第一和第二转变的团簇尺寸; Cheng 则分析了  $Mg_2CH_4^+$  的光解光谱<sup>[19]</sup>.

本文采用激光溅射-分子束技术研究了  $Al^+$ 、 $Mg^+$  与乙腈分子团簇反应, 并对反应机理作了分析.

## 2 实验

### 2.1 实验装置

实验装置主要由分子束源室, 光电离室, 反射飞行时间质谱计及信号采集处理系统组成. 分子束源室和光电离室分别由两台机械真空泵和两台涡轮分子泵抽真空. 光电离室在没有进气时的背景真空为  $3 \times 10^{-5}$  Pa, 进气时背景真空控制在  $3 \times 10^{-4}$  Pa 以下. 实验时反应物蒸气由 Ar 或 He 气载带, 经脉冲阀

\* 国家自然科学基金资助项目(29803008). \*\* 通讯联系人, Email: ywzhang@ustc.edu.cn

收稿日期: 2001-12-10; 修回日期: 2002-03-26.

喷入束源室,再经 skimmer 准直后进入光电离室,与二倍频输出的 Nd:YAG 激光(中国科学院安徽光学精密机械研究所制造,二倍频单脉冲能量  $\geq 50$  mJ,脉冲半宽度  $\leq 10$  ns)溅射金属靶产生的金属离子在水平面内垂直交叉.碰撞反应形成的团簇离子产物由反射式飞行时间质谱检测(自行设计研制的,离子飞行长度 1.80 m,质量分辨本领大于 1000),离子信号用数据采集系统进行数据处理.

由于脉冲喷嘴触发后喷出的脉冲分子束需经过一段时间才能到达相互作用区,Nd:YAG 激光触发后到出光有一固有延时,且激光溅射金属靶产生的离子产物也需飞行一段时间才能到达相互作用区,因此,实验时需通过脉冲时序控制器设定它们之间的时间关系,使它们在同一时间到达相互作用区,并在此刻稍延迟一些时间后,施加反射飞行时间的引出场脉冲,并同时触发数据采集系统,采集数据.

## 2.2 质谱图中反应产物离子峰的标识

2.2.1  $\text{Al}^+$  与乙腈的反应产物 当脉冲阀关闭,将激光聚焦在 Al 靶时,仅  $m/z = 27$  的  $\text{Al}^+$  存在,三电荷的  $\text{Al}^{3+}$  及铝的团簇离子  $\text{Al}_n^+$  ( $n \geq 2$ ) 不存在.当脉冲阀和激光均开启后,可观测到  $\text{Al}^+$  与乙腈之间形成一系列的团簇离子峰(图 1):  $m/z = 66$ 、105、144、

183、222、261、300、339、378、417 的峰为  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$  ( $n = 110$ ),  $m/z = 67$  的峰为  $\text{Al}^+(\text{CH}_2\text{CN})$ ,  $m/z = 107$  的峰为  $\text{Al}^+(\text{CH}_2\text{CN})_2$ ,  $m/z = 103$  的峰为  $\text{Al}^+(\text{CCN})_2$ .

2.2.2  $\text{Mg}^+$  与乙腈的反应产物 当脉冲阀关闭,将激光聚焦在 Mg 靶上,观察  $m/z = 24$ 、25、26 有三个峰,其中  $m/z = 24$  的峰最强.由于 Mg 有三个同位素的峰,其丰度比与谱图中三个峰强度比一致,说明  $m/z = 24$ 、25、26 为  $\text{Mg}^+$  各同位素的峰.当脉冲阀和激光均开启后,可观测到  $\text{Mg}^+$  与乙腈之间形成一系列的团簇离子峰: $m/z = 48$ 、49、50 处有  $\text{Mg}^+$  二聚体的峰存在, $m/z = 64$  的峰为  $\text{Mg}^+(\text{CH}_2\text{CN})$ ,  $m/z = 100$ 、104 的峰为  $\text{Mg}^+(\text{CCN})_2$ 、 $\text{Mg}^+(\text{CH}_2\text{CN})_2$ ,  $m/z = 63$ 、102、141、180、219 的峰为  $\text{Mg}^+(\text{CHCN})_n$  ( $n = 15$ ),  $m/z = 204$  的峰为  $\text{Mg}^+$  的二聚体与  $(\text{CHCN})_4$  分子之间反应形成的产物(图 2).

## 2.3 实验条件对金属离子与乙腈反应的影响

2.3.1 载气的影响 实验中用 Ar 作载气,  $\text{Al}^+$  可与 CHCN 形成  $n = 110$  的团簇离子产物;而用 He 作载气,  $\text{Al}^+$  与 CHCN 只形成  $n = 12$  的离子产物,这说明 Ar 作载气更有利于 CHCN 团簇分子与  $\text{Al}^+$  的结合.这可从所谓的  $\gamma$  效应和热容系数的角度来

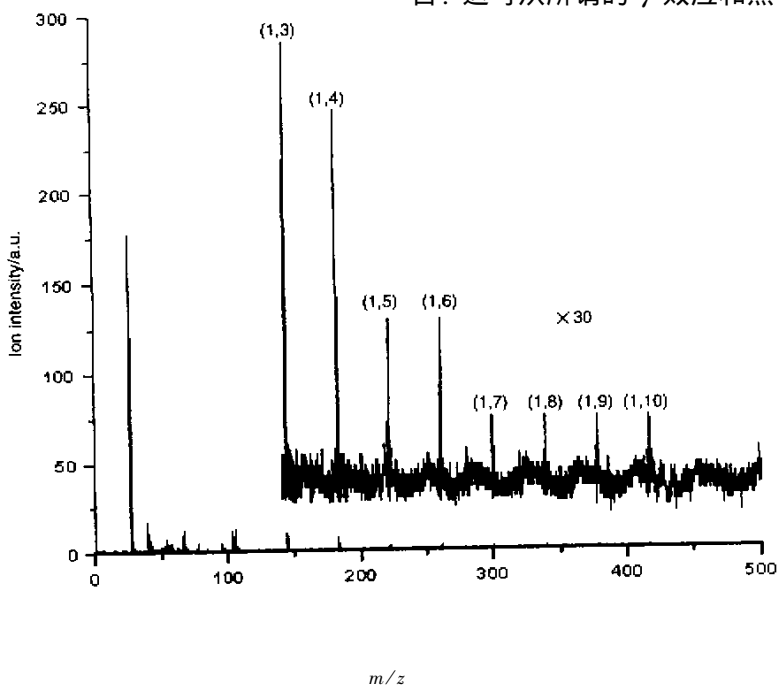
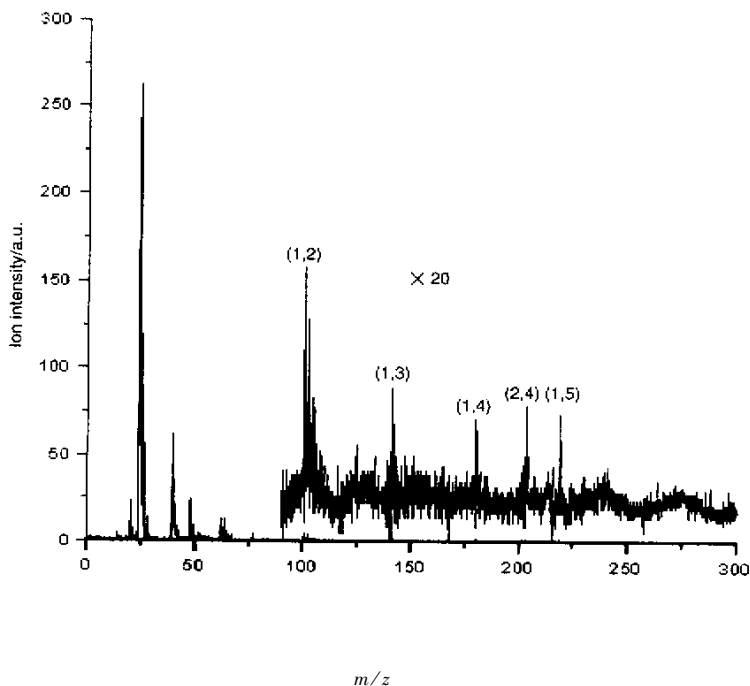


图 1  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$  的飞行时间质谱图

Fig. 1 Time-of-flight mass spectra of the clustered complex ion  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$

图 2  $Mg^+(CHCN)_n$  的飞行时间质谱图Fig. 2 Time-of-flight mass spectra of the clustered complex ion  $Mg^+(CHCN)_n$ .

解释. 由于 Ar 比 He 有更大的  $\gamma$  效应, 更大的热容系数, 更有利于团簇的形成. Hiroshi 用 LAMB 法研究  $Mg^+$ 、 $Al^+$  与  $C_6H_6$  结合时<sup>[9]</sup>, 同样发现当苯用 Ar 作载气时易形成  $n = 14$  的  $M(C_6H_6)_n^+$ , 而用 He 作载气时只形成 11 的  $M(C_6H_6)_n^+$ .

2.3.2 载气气压的影响 实验中改变载气的气压, 也会影响团簇离子的产生. 如果载气的气压很低, 观察到的团簇离子的数目较小. 不难理解, 一方面, 升高载气的气压, 形成的分子束越冷, 乙腈聚合形成的团簇分子的尺寸越大, 与金属离子反应形成的团簇离子产物的尺寸越大; 另一方面, 当载气的气压低, 所载带的分子相对减少, 与激光溅射金属靶产生的金属离子碰撞机率会减少, 形成的团簇离子的含量会减少. 由于通常大尺寸的团簇离子之间结合弱, 易造成含量过低, 而难以检测, 因此增大载气的气压, 有利于增加团簇离子的尺寸.

2.3.3 激光能量的影响 实验中观察到激光能量也影响团簇离子的尺寸. 激光单脉冲能量选择在 12 mJ 观察到上述所有的团簇离子. 当激光能量继续升高时, 团簇离子的尺寸逐渐减小. Hiroshi 用 LAMB 法研究苯与金属离子的反应时<sup>[20]</sup>, 曾指出在 LAMB 实验中, 金属离子具有相当宽的动能分布, 然而仅低能部分金属离子对团簇反应是有效的.

### 3 结果分析与讨论

#### 3.1 团簇离子产物的稳定方式

在实验中, 我们只观察到  $Al^+(CHCN)_n$ 、 $Mg^+(CHCN)_n$  的团簇离子产物, 而并没有发现  $Al^+(CH_3CN)_n$ 、 $Mg^+(CH_3CN)_n$ , 这说明乙腈分子缔合形成稳定性弱的范德华团簇分子  $(CH_3CN)_n$ , 在与  $Al^+$ 、 $Mg^+$  碰撞中, 很容易脱氢形成  $(CHCN)_n$  团簇分子, 并与金属离子形成  $Al^+(CHCN)_n$ 、 $Mg^+(CHCN)_n$ . 根据计算的结果, 这种脱氢的过程会释放能量 443.5 kJ/mol, 说明  $(CHCN)_n$  要比  $(CH_3CN)_n$  稳定. 为了证实  $(CHCN)_n$  存在稳定的结构, 我们运用密度泛函理论中的 B3LYP 杂化方法加 6-31+G\* 基组对  $(CHCN)_n$  ( $2 \leq n \leq 6$ ) 的构象进行计算. 计算结果表明:  $(CHCN)_n$  ( $2 \leq n \leq 6$ ) 都存在稳定的构象.  $(CHCN)_2$  团簇分子有两种稳定的构象, 即  $C_{2h}$  和  $C_{2v}$ , 其中  $C_{2h}$  点群对称性的结构要比  $C_{2v}$  点群对称性的结构稳定, 因为前者的总能量要比后者低 5.5 kJ/mol; 对于  $(CHCN)_3$  团簇分子,  $C_s$  点群对称性的构象是稳定的;  $(CHCN)_4$  团簇分子具有  $C_{2h}$  点群对称性的构象是稳定的;  $(CHCN)_5$  团簇分子具有  $C_s$  点群对称性的五员环状构型是稳定的;  $(CHCN)_6$  团簇分子具有  $C_{2h}$  点群对称性的六员环构型是稳定的. 金属离子与团簇分子发生离子-分子反应时, 其过剩的

能量可通过蒸发 CHCN 分子来释放. 这种反应的模式可描述为:  $\text{Al}^+ + (\text{CHCN})_n \rightarrow \text{Al}^+(\text{CHCN})_{n-1} + \text{CHCN} (n > 2)$ ;  $\text{Mg}^+ + (\text{CHCN})_n \rightarrow \text{Mg}^+(\text{CHCN})_{n-1} + \text{CHCN} (n > 2)$ .

### 3.2 脱氢反应

我们认为, 实验中发现的  $\text{M}^+(\text{CH}_2\text{CN})_n (n = 1, 2)$  ( $\text{M}^+ = \text{Al}^+, \text{Mg}^+$ ) 与  $\text{M}^+(\text{CHCN})_n (n > 2)$  ( $\text{M}^+ = \text{Al}^+, \text{Mg}^+$ ) 的形成机理可能不同. 前者是金属离子与乙腈分子直接发生碰撞, 形成富能的金属离子-有机分子的络合物, 这种过剩的能量不足以通过内能的转换消除, 还需通过脱去中性的氢原子或氢分子来消除, 以稳定这种络合离子, 即  $\text{M}^+ + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{M}^+(\text{CH}_3\text{CN})^\ddagger \rightarrow \text{M}^+(\text{CH}_2\text{CN}) + \text{H}$ ;  $\text{M}^+(\text{CH}_2\text{CN}) + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{M}^+(\text{CH}_2\text{CN})(\text{CH}_3\text{CN})^\ddagger \rightarrow \text{M}^+(\text{CH}_2\text{CN})_2 + \text{H}$ . 若后者形成的机理与前者相同, 则需要经多次碰撞才能生成, 这在我们的实验条件下几乎不可能;  $\text{M}^+(\text{CHCN})_n (n > 2)$  的生成应是金属离子与  $(\text{CHCN})_n$  直接缔合形成. 关于金属离子与有机分子反应时脱氢的现象已被大量实验所证实. Hiroshi 研究组通过 LAMB 法研究  $\text{Y}^+, \text{Nb}^+, \text{Ta}^+$  与苯发生脱氢反应来稳定  $\text{M}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  络合产物<sup>[20]</sup>. Kaya 等也用同样方法研究了多种金属与  $\text{NH}_3$ , 通过脱氢反应形成了稳定的络合产物离子峰<sup>[8]</sup>. Guo 等用激光蒸发源和选择离子漂移管法研究  $\text{Ti}^+, \text{V}^+$  与  $\text{C}_2\text{H}_4$  反应时发现脱氢作为主要反应之一<sup>[21]</sup>, 并且分子缔合的数目可影响金属离子与脱氢反应的活性. Castleman 等还对热能情况下  $\text{Ti}^+$  与  $\text{CH}_3\text{OH}, \text{NH}_3, \text{C}_2\text{H}_4$  等脱氢反应的机理作了详细阐述<sup>[22]</sup>.

### 3.3 团簇离子的强度间隙

根据  $\text{Mg}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  反应的质谱图分析, 不难发现  $\text{Mg}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  结合的强度间隙在  $n = 23$ . 对于  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$  则出现了两个强度间隙, 第一个强度间隙出现在  $n = 45$ , 而第二个强度间隙则出现在  $n = 67$ . 据此可推测,  $\text{Al}^+$  与  $(\text{CHCN})_n (n \leq 4)$  络合时, 其结合能明显强于  $\text{Al}^+$  与  $(\text{CHCN})_n (n = 5, 6)$  的结合能. 对于  $\text{Mg}^+$  与  $(\text{CHCN})_n (n = 1, 2)$  之间的结合能明显强于  $\text{Mg}^+$  与  $(\text{CHCN})_n (n = 35)$  之间的结合能.  $\text{Al}^+$  与  $(\text{CHCN})_n (n \leq 4)$  分子进行缔合反应容易进行, 这从质谱中团簇离子的峰强度即可知. 4 个配体结合  $\text{Al}^+$  的络合物可以为四面体结构. 当  $(\text{CHCN})_5, (\text{CHCN})_6$  分子接近  $\text{Al}^+$  时, 需破坏团簇离子的四面体对称性, 以形成六面体构型的五配体的络合物, 八面体构型的六配体的络合物, 结果它们的反应相对

困难. (当然, 也可能是四配体络合物导致了位阻现象, 造成了配体进一步结合变得困难.) 从谱图上, 五、六配体的团簇离子峰明显降低, 产生了第一强度间隙现象. 分析  $\text{Al}^+, \text{Mg}^+$  与 CHCN 分子结合情况, 随 CHCN 缔合的数目增大, 空间位阻逐渐增大, 团簇离子中缔合的 CHCN 分子会形成很强的排斥势, 造成团簇离子的含量逐渐减少, 谱峰的强度逐渐减弱. Castleman 等用高压质谱技术测定了金属离子与乙腈形成团簇离子的热化学特性<sup>[23]</sup>, 并将实验值与 Thomson 方程拟合的理论值进行比较, 发现团簇离子熵值、焓值的改变与其尺寸密切相关, 并指出随团簇离子尺寸的增大, 团簇离子的稳定性逐渐变差. 这与我们实验结果中, 团簇离子质谱峰强度分布是相吻合的. 对于这一现象, 并不奇怪, 因为金属与配体靠静电力相互键合, 配体的偶极矩作用造成了在小团簇离子中的配体-配体相互作用是排斥的. 随着团簇离子的配体增加, 排斥力越强, 团簇离子越不稳定.

在我们的实验中所发现的  $\text{Al}^+, \text{Mg}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  形成的团簇离子时发生的强度间隙现象, 也与他人的研究结果相一致. Kaya 等通过 LAMB 法研究了  $\text{M}^+$  (包括  $\text{V}^+, \text{Cr}^+, \text{Co}^+, \text{Ni}^+, \text{Mg}^+, \text{In}^+, \text{Ti}^+$ ) 与  $\text{CH}_3\text{OH}$  反应时<sup>[24]</sup>, 在  $n = 23$  存在明显的强度间隙现象. 对于  $\text{M}^+(\text{NH}_3)_n$  团簇离子, 其中对于  $\text{Cr}^+, \text{Mn}^+, \text{Fe}^+, \text{Co}^+, \text{Ni}^+, \text{Cu}^+, \text{Ag}^+$ , 强度间隙在  $n = 23$ ; 而对于  $\text{Mg}^+, \text{Al}^+$ , 则出现在  $n = 34$ ,  $\text{V}^+$  的强度间隙在  $n = 45$ . 另外, 当  $n$  在 89,  $\text{V}^+$  还存在第二强度间隙. Marinelli 等发现  $\text{Mn}^+, \text{Ni}^+, \text{Ag}^+$  在结合第二氨配体后, 结合能迅速下降<sup>[25]</sup>, 说明强度间隙的产生是与金属离子-有机配体之间的结合能密切相关的. 在我们的实验中,  $\text{Al}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  反应的质谱峰中出现的第一个强度间隙在  $n = 45$ , 说明后者比前者的结合能有明显的下降;  $\text{Mg}^+$  与乙腈反应的质谱峰中出现的强度间隙在  $n = 23$ , 也说明后者比前者的结合能有明显的下降. 虽然我们不能直接测定  $\text{Al}^+, \text{Mg}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  分子的结合能, 但这种推测存在一定的合理性.

### 3.4 重排反应

如上所述,  $\text{Al}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  之间形成的团簇离子数目可达 10. 由于  $\text{Al}^+$  与  $(\text{CHCN})_5, (\text{CHCN})_6$  分子直接缔合时, 已形成强大的空间位阻效应, 此时 CHCN 配体与前四个 CHCN 配体相比, 更松散地结合在中心  $\text{Al}^+$  上, 那么  $(\text{CHCN})_n (n = 7-10)$  分子如何与  $\text{Al}^+$  结合呢? 根据质谱中存在的第二强度间隙现

象,说明  $\text{Al}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  ( $n = 7-10$ )、 $(\text{CHCN})_n$  ( $n = 1-6$ ) 分子的结合机理也许是不同的。

我们运用 Cossee 提出的金属-烷基  $\Sigma$  键理论<sup>[26,27]</sup>来解释第二强度间隙现象。在  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_6$  团簇离子产物中含偶数个 H 原子,不可能产生单个金属-烷基  $\Sigma$  键,因其要求奇数个 H 原子,为满足 Cossee 理论,据此提出铝环丙烷构型(其中含两个 Al-烷基键),这种推测已在金属有机化学的研究成果中证实。实验报道<sup>[28,29]</sup>,在凝聚相中许多金属络合物可催化两个烯烃或炔烃分子以形成金属-环链烷。可以想象,当  $\text{Al}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  ( $7 \leq n \leq 10$ ) 形成  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$  ( $7 \leq n \leq 10$ ) 团簇离子产物,为了消除配体之间强大的排斥作用以使团簇离子  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$  ( $7 \leq n \leq 10$ ) 稳定, $\text{Al}^+$  与其中的两个 CHCN 分子形成铝环丙烷离子络合物,进行此步反应后,一个原来结合在  $\text{Al}^+$  上的 CHCN 分子,从  $\text{Al}^+$  上经重排反应转移到烷基组,形成环链烷结构,这种反应模式可缔合更大数目的配体。

## 4 结 论

1. 在实验中,运用激光溅射-分子束法(LAMB)研究了乙腈与  $\text{Al}^+$ 、 $\text{Mg}^+$  的气相反应,发现  $\text{Al}^+$ 、 $\text{Mg}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  缔合,形成一系列的团簇离子,且团簇离子的尺寸不同。 $\text{Al}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  的结合数  $n = 1-10$  而  $\text{Mg}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  的结合数  $n = 15$ ,这也说明  $\text{Al}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  的反应活性大于  $\text{Mg}^+$ 。

2. 在  $\text{Al}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  进行团簇反应时,出现了两个强度间隙;而  $\text{Mg}^+$  与  $(\text{CHCN})_n$  进行团簇反应时,则只存在一个强度间隙。 $\text{Al}^+$  的第一强度间隙在  $n = 45$ ,第二强度间隙在  $n = 67$ ;而  $\text{Mg}^+$  的强度间隙在  $n = 23$ 。

3. 为了解释  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$  ( $7 \leq n \leq 10$ ) 团簇离子的产生,我们根据 Cossee 的理论,提出了简单模型。由于金属与有机分子之间可形成金属-双烷基  $\Sigma$  键,因此  $\text{Al}^+$  与两个 CHCN 分子形成铝环丙烷,原先缔合在  $\text{Al}^+$  上的 CHCN 分子经重排向烷基组上转移,形成含  $\text{Al}^+$  的环链烷结构,以稳定含更多配体的团簇离子。

## 参 考 文 献

[1] Noll R J, Weisshaar J C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116** :

10288

- [2] Jones R W, Staley R H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102** : 3794
- [3] Carroll J J, Weisshaar J C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115** : 800
- [4] Liang Binyong(梁彬勇). *Chin. J. Chem. Phys.*(化学物理学报), 1998, **11** : 109
- [5] Liang Binyong(梁彬勇). *Chem. J. Chin. Univ.*(高等学校化学学报), 1997, **18** : 1523
- [6] Zhang Dongju(张冬菊). *Acta. Chimica. Sinica.*(化学学报), 2001, **59** : 1406
- [7] Bu Yuxiang(步宇翔). *Chem. J. Chin. Univ.*(高等学校化学学报), 2001, **9** : 1521
- [8] Kaya T. *Chem. Phys. Letters.*, 1991, **186** : 431
- [9] Hiroshi H. *Chem. Phys. Letters.*, 1990, **171** : 297
- [10] Willey K F. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94** : 4769
- [11] Palma D T. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **284** : 184
- [12] Bauschlicher C W Jr. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1991, **109** : 15
- [13] Fuke K. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **147** : 479
- [14] Harms A C, Castleman A W Jr. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100** : 3540
- [15] Willey K F, Duncan M A. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96** : 9106
- [16] Yeh C S, Duncan M A. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **196** : 233
- [17] Yeh C S, Duncan M A. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1994, **131** : 307
- [18] Lu W Y, Yang S H. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102** : 825
- [19] Cheng Y C. *J. Chem. Phys.*, 1997, **107** : 3758
- [20] Hiroshi H. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **163** : 485
- [21] Guo B C, Castleman A W Jr. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1992, **113** : R1 - R5
- [22] Guo B C, Kerns K P, Castleman A W Jr. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96** : 4879
- [23] Holland P M, Castleman A W Jr. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86** : 4181
- [24] Kaya T, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **200** : 435
- [25] Marinelli P J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111** : 4101
- [26] Cossee P J. *J. Catal.*, 1964, **3** : 80
- [27] Arlman E J, Cossee P J. *J. Catal.*, 1964, **3** : 99
- [28] Sen A. *Acc. Chem. Res.*, 1988, **21** : 421
- [29] Sen A, Lai T W. *J. Organomet. Chem.*, 1988, **358** : 567

# Reactions of $\text{Al}^+$ and $\text{Mg}^+$ with Acetonitrile in Gas

## Phase Using Laser Ablation-Molecular Beam Method\*

Wang Jin, Wang Juan, Gao Hui, Zhang Yunwu\*\*, Sheng Liusi

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** The gas phase reactions of  $\text{Al}^+$  and  $\text{Mg}^+$  with acetonitrile are studied by laser ablation-molecular beam method. According to the results of reflectron flight time mass spectrometer (RTOF-MS),  $\text{Al}^+$  and  $\text{Mg}^+$  react with acetonitrile to form different sized cluster ion products. A series of cluster complex ions  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$  ( $n = 110$ ) can be found and cluster complex ions  $\text{Mg}^+(\text{CHCN})_n$  ( $n = 15$ ) are produced. The appearances of the complex ions  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$  and  $\text{Mg}^+(\text{CHCN})_n$  is obviously sensitive to the kind and pressure of rare gas used for the seeded acetonitrile beams. The phenomenon can be explained by the  $\gamma$  effect and the thermal accommodation coefficient. In laser ablation-molecular beam experiments, Ar has a larger  $\gamma$  effect and a larger accommodation coefficient than He, so the former is favorable for acetonitrile cluster growth. The energy of laser beams is an important factor which influences the size of clustered complex ions. According to the result of experiments, the energy of laser beams which can be controlled around or less than 2 mJ/pulse was favorable for forming clustered complex ions. Generally, decreasing laser energy can generate low energy metal ions. Although metal ions have rather wide kinetic energy (KE) distribution in LAMB experiments, only the low-energy portions of metal ions are effective in the reactions in their experimental configuration with the  $\text{M}^+$  flow and the molecular beam perpendicular to each other.

The signal intensities of clustered complex ions  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$  and  $\text{Mg}^+(\text{CHCN})_n$  show irregular distribution. For  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$ , the first intensity gap appears between  $n = 45$ , and the second intensity gap is found between  $n = 67$ . But for  $\text{Mg}^+(\text{CHCN})_n$ , the intensity gap appear between  $n = 23$ . The intensity gaps of  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$  and  $\text{Mg}^+(\text{CHCN})_n$  are relative to the binding energy of metal cation-organic ligands. It is believed that the binding energy between  $\text{Al}^+$  and the fourth CHCN ligand is obviously higher than that between  $\text{Al}^+$  and the fifth CHCN ligand. Therefore, the intensity gap found in the present study indicates that the first coordination sphere for  $\text{Al}^+$  is completed at  $n = 4$ . The fifth CHCN ligand and the sixth CHCN ligand must be loosely coordinated with the central  $\text{Al}^+$ .

Association reactions and dehydrogenation reactions are the two principal reaction pathways when metal ions react with organic ligands in LAMB experiments. When  $\text{Al}^+$  and  $\text{Mg}^+$  interact with  $(\text{CHCN})_n$  ( $n \geq 3$ ), only the clustered complex ions  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$  and  $\text{Mg}^+(\text{CHCN})_n$  can be formed through association pathways. However, when  $\text{Al}^+$  and  $\text{Mg}^+$  coordinate with one acetonitrile or two acetonitriles, not only  $\text{Al}^+(\text{CHCN})_n$  ( $n \leq 2$ ) and  $\text{Mg}^+(\text{CHCN})_n$  ( $n \leq 2$ ) can be produced through association reactions, but also  $\text{Al}^+(\text{CH}_2\text{CN})_n$  ( $n \leq 2$ ) and  $\text{Mg}^+(\text{CH}_2\text{CN})_n$  ( $n \leq 2$ ) can be formed through dehydrogenation reactions.

**Key words** Laser ablation-molecular beam, Reflectron time-of-flight mass spectrometer, Association reaction, Dehydrogenation reaction

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29803008).

\*\* To whom correspondence should be addressed, E-mail: ywzhang@ustc.edu.cn