

1003-7713/2001/01-0019-08

锰/磷、钛/磷二元团簇的激光溅射产生与光解*

韩春英, 张霞, 赵翔, 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: 利用激光溅射法直接产生了锰/磷、钛/磷二元团簇正、负离子 $M_nP_x^{\pm}$ ($M = Mn, Ti$), 并用串联飞行时间质谱仪研究了团簇离子的组成与激光光解规律。实验表明钛与磷间成簇的能力强于锰与磷间成簇的能力, 且 MP_x^{\pm} ($M = Ti, Mn$) 团簇离子系列表现出峰强度随所含磷原子数目的奇偶性变化, 这可能与 P_n 结构的特殊稳定性有关。激光光解实验表明, 失去中性 P_2 、 P_1 的通道为主要光解通道。随着团簇离子的生长, 锰/磷团簇正离子逐渐由富磷簇向富金属簇过渡, 钛/磷则趋向于形成钛原子数目与磷原子数目接近相等的团簇正离子, 而二者与磷形成的团簇负离子 $M_nP_x^-$ ($M = Mn, Ti$) 逐渐趋向于 $x \approx y$, 随样品中磷含量增加, 锰/磷易形成富磷簇, 钛/磷的组成趋向不改变。

关键词: 锰/磷团簇; 钛/磷团簇; 激光溅射; 激光光解

中图分类号: O657.6 文献标识码: A

1 引言

近年来, 过渡金属与非金属组成的二元团簇的研究越来越多地受到人们的重视, 其原因是这类团簇在众多领域有很强的应用背景; 另一方面, 这类团簇的组成表现出多样性, 很难用已有的理论解释, 所以有很强的理论研究价值。关于锰与非金属形成的二元团簇的研究, 过去主要集中在锰与 VIA 非金属氧^[1,2]、硫^[3]、硒^[4]组成的二元团簇上, 发现 Mn/X ($X = O, S, Se$) 二元团簇离子具有按 MnX 单元生长的特点, 另外也有 Mn/Cl 二元团簇离子的研究^[5] 及 $Mn_xP_y^-$ ($x = 1 \sim 3$) 团簇离子结构的从头算研究^[6] 的报导。对于钛与非金属组成的二元团簇, 文献报导了 Ti/O ^[7]、 Ti/C ^[8,9]、 Ti/Se ^[4] 二元团簇离子形成的研究。

本文报导的是锰、钛与磷组成的二元团簇的研究。利用激光直接气化法与飞行时间质谱技术相结合, 对 Mn/P 二元团簇的形成特点与光解行为进行了研究, 并首次报导了 Ti/P 二元团簇的形成与光解。

2 实验

实验所用样品是将金属锰和钛的粉末(分析纯)分别与经过提纯的红磷粉末按一定摩尔比混合均匀, 在约 14 MPa 下压制成片状, 然后放入串联飞行时间质谱仪^[10] 的样品室中, 实验时串联飞行时间质谱仪的真空度为 0.1 mPa。脉冲激光(532 nm, 约 10 mJ/pulse, 频率 10 Hz) 经透镜聚焦后, 垂直射至样品表面, 喷射出的团簇离子被 0.1 和 1.1 kV 的脉冲电场引出和加速后, 在 3.5 m 长的飞行筒中自由飞行, 然后被双层微通道板检测。第一级飞行时间质谱的质量分辨约为 300。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

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: gaoz@mrdlab.icas.ac.cn

收稿日期: 2000-03-31。

子,然后利用 248 nm 的 K:F 准分子激光(Lambda Physik 公司 LPX300 型, 300 ~ 400mJ/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。系统检测的离子信号都先经前置放大器放大,再经瞬态记录仪(10 MHz)转换到 PC 机上处理和储存。

3 结果与讨论

3.1 锰/磷二元团簇正离子的组成与激光光解

分别对 Mn/P = 8:1、2:1、1:8 和 1:16 等几种不同摩尔比的样品进行了实验,Mn/P 团簇正离子的质谱图示于图 1。

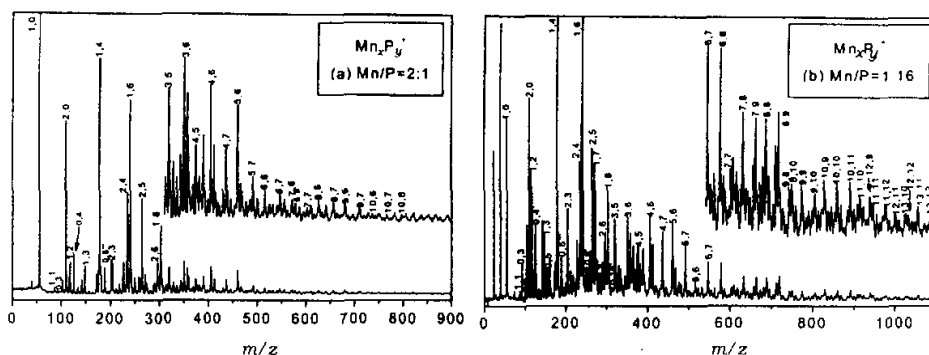


图1 激光溅射产生的锰/磷团簇正离子的飞行时间质谱

Fig.1 TOF-MS of $Mn_xP_y^+$ produced by laser ablation on Mn/P samples

通过质谱分析可发现:(1) Mn/P 混合样品经激光溅射后产生的团簇正离子除了少数几个强度较弱的磷团簇离子 P_y^+ ($y=3 \sim 10$) 和 Mn^+ 、 Mn_2^+ 外,主要是 Mn/P 二元团簇离子。在相同的实验条件下,利用激光溅射红磷粉末样品可产生 y 为 20 以上的 P_y^+ ,说明 Mn 与 P 相互间成簇的能力强于磷自身成簇的能力。(2) 对于含有单个 Mn 原子的团簇离子 MnP_y^+ ,含偶数个磷原子的二元团簇强度高于相邻含奇数个磷原子的二元团簇强度,表现出明显的奇偶振荡现象。尤其是 MnP_4^+ 、 MnP_6^+ 为所有二元团簇离子中的最强峰,这与 P_4 结构的特殊稳定性有关^[11]。 P_4 是白磷的基本结构单元,也是磷蒸气的主要成分,具有稳定的四面体构型。在较高温度下,磷蒸气中有 $P_4(g) \leftrightarrow 2P_2(g)$ 平衡存在。因此,激光溅射后形成的等离子体中的磷主要以稳定的 P_4 、 P_2 形式存在,从而 MnP_y^+ (y 为偶数) 离子具有较大的丰度。(3) 由不同比例样品得到的团簇离子质谱图可总结出团簇离子的组成随样品中含磷量的变化情况,结果示于表 1。从表 1 可看出,当样品中磷含量较低(如 Mn/P = 8:1、2:1)时,团簇离子的组成基本上不发生变化,而当样品中磷含量增大至 Mn/P = 1:8、1:16 时,较小的($x \leq 6$)的团簇离子组成依然不变,对于含有相同锰原子数目的较大的($x > 6$)团簇离子中的磷原子数目多于低磷含量样品形成的团簇离子中的磷原子数目。并且,在同一样品比例下所形成的二元团簇离子逐渐由富磷簇向富金属簇转化。

为了进一步研究锰/磷团簇正离子的组成和结构,我们对具有较高强度的几种团簇正离子经选质后进行了 248 nm 的紫外激光光解,结果见图 2。从图 2 可见, MnP_2^+ 、 MnP_3^+ 、 MnP_4^+ 的光解效率都很低,而其主要光解通道都是 P_2 的剥离,说明这几种团簇离子都比较稳定,磷在

其中的主要存在形式是 P_2 ；而 MnP_6^+ 、 MnP_7^+ 的主要光解通道都是失去 P_4 ，且光解效率很大，

表 1 不同样品比例下具有较大丰度的团簇离子 $Mn_xP_y^+$ 的组成
Table 1 The Composition of $Mn_xP_y^+$ at different sample ratios

Mn/P	8 : 1	2 : 1	1 : 8	1 : 16
x	y			
2	4,5	4,5	4,5	4,5
3	5,6	5,6	4,5,6	5,6
4	5,6,7	5,6,7	5,6,7	5,6,7
5	6,7	6,7	6,7	6,7
6	6,7,8	6,7,8	6,7,8	6,7,8
7	6,7	6,7	7,8,9	7,8,9
8	6,7	6,7	7,8,9	8,9,10
9	6	6,7	8,9,10	8,9,10
10		6,7,8	9,10,11	9,10,11
11				10,11,12
12				9,10,11,12
13				10,11,12

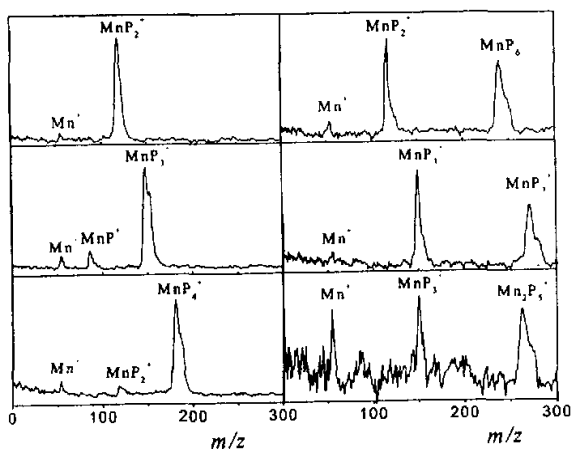


图 2 部分 $Mn_xP_y^+$ 的 248 nm 激光光解质谱图
Fig. 2 TOF - MS of $Mn_xP_y^+$ photodissociation

说明这两种团簇离子中存在着准 P_4 结构，光解时易剥落。 $Mn_2P_5^+$ 光解时，伴随有 Mn 的失去，其主要光解通道是 MnP_2 、 MnP_5 的剥落。

郑兰荪等曾对 $Mn_xP_y^+$ ($x=1\sim3$) 团簇离子的结构进行过 ab initio 从头算研究^[6]，给出上述几种团簇离子的全优化构型见图 3。从图 3 可看出， MnP_2^+ 、 MnP_4^+ 、 MnP_7^+ 的构型与我们

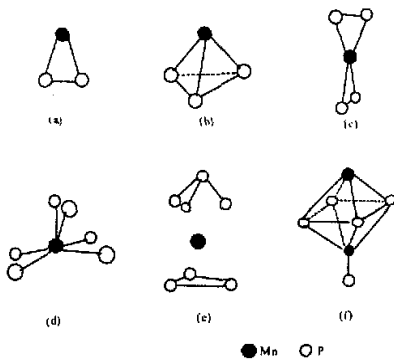


图3 $Mn_nP_y^+$ 的结构示意图

Fig.3 Structures of $Mn_nP_y^+$ clusters

的光解实验结果吻合,而 MnP_3^+ 、 MnP_6^+ 与 $Mn_2P_5^+$ 的构型与光解实验结果不一致,推测在实验中形成了不同于图中构型的团簇离子。

3.2 钛/磷二元团簇正离子的组成与激光光解

选取 Ti/P=8:1、3:1、1:1、1:3 和 1:8 五种不同摩尔比的样品进行实验,钛/磷团簇正离子的质谱图示于图4。可看出,Ti/P 混合样品经激光溅射后除了 Ti^+ 、 Ti_2^+ 和样品中磷含量多时才产生的 P_3^+ 、 P_4^+ 外,产生了丰富的 Ti/P 二元团簇离子。且样品中增大磷含量有助于生成较大尺寸的团簇正离子,当 Ti/P=1:8 时可形成大至 $Ti_{17}P_{18}^+$ 的团簇离子。还可看出 Ti/P 间相互成簇的能力比 Mn/P 更强。对于 TiP_n^+ 团簇离子系

列,和 MnP_n^+ 相似,同样呈现出峰强度随所含磷原子数目的偶强奇弱变化,这一现象在磷含量较低的样品的谱图中更为明显。而且,激光溅射 Ti/P=8:1 和 3:1 的粉末混合样品得到的

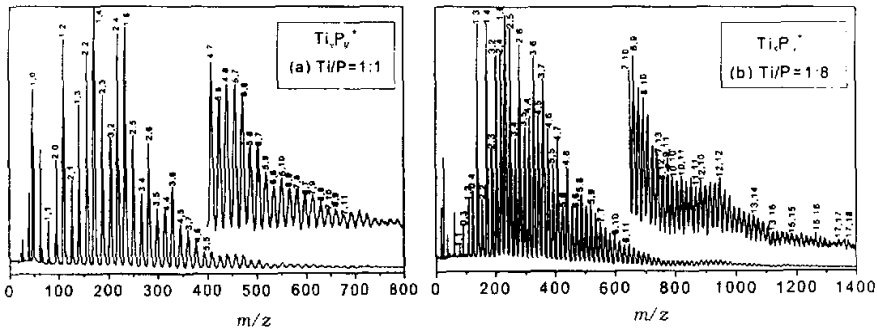


图4 激光溅射产生的钛/磷团簇正离子的飞行时间质谱

Fig.4 TOF-MS of $Ti_nP_y^+$ produced by laser ablation on Ti/P samples

$Ti_2P_n^+$ 团簇离子系列也表现出强度的偶强奇弱变化。与 Mn/P 类似, TiP_n^+ 、 $Ti_2P_n^+$ 强度的奇偶性变化是由 P_4 结构的稳定性决定的。另外,由谱图可看出, $Ti_xP_y^+$ 团簇的组成逐步由较小的富磷簇正离子向较大的钛原子数目和磷原子数目接近相等的簇离子过渡。部分 Ti/P 二元团簇正离子的 248 nm 紫外激光光解结果列于表2。从表2可见,所有的 $Ti_xP_y^+$ ($x < y$) 团簇离子的主要光解通道均为失去中性 P_2 、 P_4 ,说明在富磷的 Ti/P 二元团簇中,部分磷可能以准 P_4 、 P_2 形式存在。从中还可发现, $Ti_xP_y^+$ ($x < y$) 团簇离子光解时,经过 P_2 、 P_4 的剥离后,均可检测到丰度较大的 $Ti_xP_x^+$ 或 $Ti_xP_{x+1}^+$ 碎片离子,检测到的更小的碎片离子强度都很弱,由此推测 Ti/P 二元团簇离子中组成为 $Ti_xP_x^+$ 或 $Ti_xP_{x+1}^+$ 的部分结构上相对比较稳定。当 248 nm 的激光用于光解 $Ti_xP_y^+$ ($x < y$) 团簇离子时, P_2 、 P_4 由于与团簇的其他部分结合较弱,很容易失去,而团簇的较稳定部分中 Ti 与 P 结合得相对较为紧密,不易再继续解离。

表 2 部分 $Ti_nP_m^+$ 的光解通道和光解效率

Table 2 Photodissociation Channels and efficiency of $Ti_nP_m^+$

Parent ion	Channel	$R_i, \%$	Parent ion	Channel	$R_i, \%$
TiP_2^+	$TiP^+ + (P)$	1.22	$Ti_3P_6^+$	$Ti_3P_4^+ + (P_2)$	38.75
	$Ti^+ + (P_2)$	14.53		$Ti_3P_3^+ + (P_3)$	1.06
TiP_3^+	$TiP_2^+ + (P)$	3.77	$Ti_3P_2^+ + (P_4)$	24.59	
	$TiP^+ + (P_2)$	6.99	$Ti_3P^+ + (P_5)$	1.01	
	$Ti^+ + (P_3)$	8.69	$Ti_2P_2^+ + (TiP_4)$	5.18	
TiP_4^+	$TiP_2^+ + (P_2)$	19.47	$Ti_2P^+ + (TiP_5)$	0.86	
	$TiP^+ + (P_3)$	1.54	$Ti_3P_7^+$	$Ti_3P_5^+ + (P_2)$	36.43
	$Ti^+ + (P_4)$	5.66		$Ti_3P_4^+ + (P_3)$	2.29
TiP_6^+	$TiP_4^+ + (P_2)$	21.25	$Ti_3P_3^+ + (P_4)$	19.70	
	$TiP_3^+ + (P_3)$	3.76	$Ti_3P_2^+ + (P_5)$	2.57	
	$TiP_2^+ + (P_4)$	24.94	$Ti_3P^+ + (P_6)$	1.26	
	$Ti^+ + (P_6)$	0.99	$Ti_2P_3^+ + (TiP_4)$	6.27	
$Ti_2P_4^+$	$Ti_2P_3^+ + (P)$	1.25	$Ti_4P_6^+$	$Ti_4P_4^+ + (P_2)$	30.13
	$Ti_2P_2^+ + (P_2)$	39.74		$Ti_4P_3^+ + (P_3)$	5.79
	$Ti_2P^+ + (P_3)$	7.32	$Ti_4P_2^+ + (P_4)$	26.26	
	$Ti_2^+ + (P_4)$	6.45	$Ti_3P_2^+ + (TiP_4)$	15.22	
	$TiP_2^+ + (TiP_2)$	4.15	$Ti_4P_7^+$	$Ti_4P_3^+ + (P_2)$	35.17
$Ti^+ + (TiP_4)$	3.93	$Ti_4P_4^+ + (P_3)$		1.38	
$Ti_2P_5^+$	$Ti_2P_3^+ + (P_2)$	26.46		$Ti_4P_3^+ + (P_4)$	25.38
	$Ti_2P_2^+ + (P_3)$	4.31	$Ti_4P_2^+ + (P_5)$	0.37	
	$Ti_2P^+ + (P_4)$	12.31	$Ti_3P_3^+ + (TiP_4)$	9.66	
	$Ti_2^+ + (P_5)$	0.62	$Ti_3P_2^+ + (TiP_5)$	2.76	
	$Ti^+ + (TiP_5)$	1.23	$Ti_4P_8^+$	$Ti_4P_6^+ + (P_2)$	23.27
$Ti_2P_6^+$	$Ti_2P_4^+ + (P_2)$	31.62		$Ti_4P_4^+ + (P_4)$	33.07
	$Ti_2P_3^+ + (P_3)$	2.35		$Ti_4P_3^+ + (P_5)$	3.06
	$Ti_2P_2^+ + (P_2)$	18.38		$Ti_4P_2^+ + (P_6)$	4.16
	$Ti_2P^+ + (P_5)$	0.43	$Ti_3P_3^+ + (TiP_5)$	1.84	
	$Ti_2^+ + (P_6)$	0.43	$Ti_3P_2^+ + (TiP_6)$	6.74	
	$TiP_2^+ + (TiP_4)$	1.50	$Ti_2P_2^+ + (Ti_3P_6)$	2.76	
$Ti^+ + (TiP_6)$	0.43				

Note: The photodissociation efficiency was calculated by $R_i = I_i / \sum_j I_j$, where I_i is the intensity of the specific daughter ion and $\sum_j I_j$ is the total intensity of daughter ions and the remaining parent ion.

3.3 锰/磷、钛/磷二元团簇负离子的组成

锰/磷、钛/磷二元团簇负离子的质谱图分别示于图 5、图 6。由图 5 可见, 当样品中磷含量很低时, 如 $Mn/P = 8:1$, 就可形成含约 18 个 Mn 原子的团簇负离子, 而只有当 $Mn/P = 1:16$ 时,

才能形成含 13 个 Mn 原子的团簇正离子。从这一点看, Mn/P 二元团簇负离子的形成比正离子更容易些。从负离子组成上看, 与正离子组成差别不大, 这说明 Mn/P 团簇电荷极性的变化对其组成影响不大。而且, 随着簇离子的不断长大, Mn/P 趋向于形成锰原子数目与磷原子数目接近相等的负离子团簇。当样品中磷含量增大至 Mn/P=1:8 时, 团簇负离子所含磷原子数目进一步增多, 形成富磷的 Mn/P 负离子团簇。

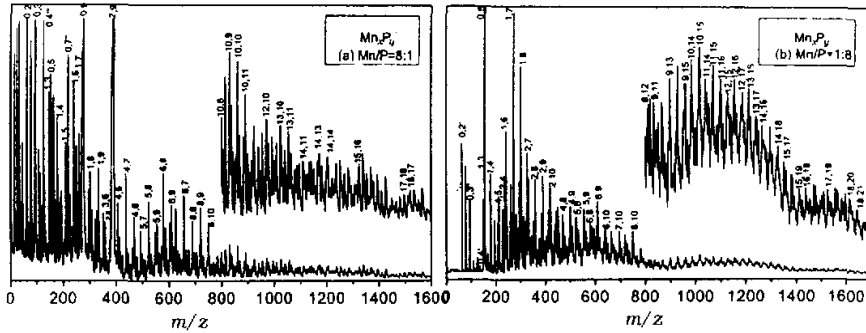


图 5 激光溅射产生的锰/磷团簇负离子的飞行时间质谱

Fig. 5 TOF-MS of $Mn_nP_y^-$ produced by laser ablation on Mn/P samples

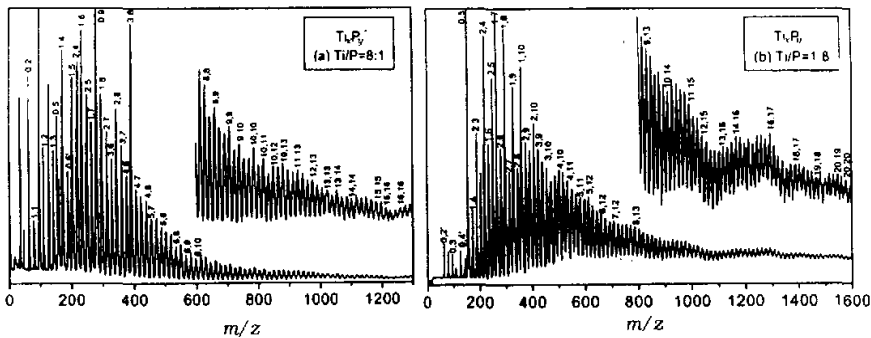


图 6 激光溅射产生的钛/磷团簇负离子的飞行时间质谱

Fig. 6 TOF-MS of $Ti_nP_y^-$ produced by laser ablation on Ti/P samples

对 Ti/P 二元团簇负离子的质谱研究可发现, 样品中磷含量的增加同样有助于形成较大尺寸的团簇负离子, 而且团簇离子会进一步结合磷原子。但是, 不论样品比例如何变化, 形成的 Ti/P 二元团簇负离子在组成上都趋向于形成原子数目接近 $x \approx y$ 的团簇负离子。

4 结 论

1. 从质谱图分析可看出 Ti/P 间相互成簇能力强于 Mn/P 间相互成簇能力, 且它们均强于 P 自身成簇的能力。
2. MnP_y^+ 与 TiP_y^+ 系列均出现了峰强度随所含磷原子数目的奇偶性变化, 尤其是 MP_4^+ 、 MP_6^+ ($M = Mn, Ti$) 峰非常强, 这与 P_4 结构的特殊稳定性有关。

3. 随着团簇离子的生长, Mn/P 簇正离子逐渐由富磷簇向富金属簇过渡, 而 Ti/P 则趋向于形成钛原子数目和磷原子数目接近相等的团簇正离子。

4. MnP_y^+ 与 $Ti_xP_y^+$ ($y > x$) 的光解表明, 在这些团簇离子中部分磷可能以准 P_4 、 P_2 形式存在, 光解时易剥离。

5. Mn/P 与 Ti/P 均趋向于形成金属原子数目与磷原子数目接近相等的团簇负离子, 随样品中磷含量增多, Mn/P 易形成富磷簇, 但 Ti/P 的组成趋向不改变。

参 考 文 献

- [1] Armentrout P B, Loh S K, Ervin K M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**: 116
- [2] Ma Chensheng(马晨生). Ph. D Thesis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences (中科院大连化学物理所博士学位论文), 1995
- [3] Shi Yang(史扬). Ph. D Thesis, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences(中科院化学所博士学位论文), 1995
- [4] Chen Yunqing(陈云清), Ph. D Thesis, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences(中科院化学所博士学位论文), 1999
- [5] Li Haiyang(李海洋), Ma Chensheng(马晨生), Bai Jiling(白吉玲), *et al.*. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1997, **10**: 310
- [6] Lu Yunpeng(陆云鹏), Lin Menghai(林梦海), Wang Yingui(王银桂), Zheng Lansun(郑兰荪). *Chin. J. Struct. Chem.* (结构化学), 1998, **17**: 187
- [7] Yu W, Freas R B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**: 7126
- [8] Cartier S F, May B D, Toleno B J, *et al.*. *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **220**: 23
- [9] Guo B C, Kerns K P, Castleman A W. *Science*, 1992, **255**: 1411
- [10] Gao Zhen(高振), Kong Fanao(孔繁敖), Wu Xiaojun(武小军), *et al.*. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1992, **5**: 343
- [11] Xiang Sifen(项斯芬), Yan Xuanshen(严宣申), Cao Tingli(曹庭礼), Guo Bingnan(郭炳南). *Inorganic Chemistry* (无机化学丛书), Science Press(科学出版社), Beijing(北京), 1995, **4**: 191

Formation and Photodissociation of Mn/P、Ti/P Binary Clusters*

Han Chunying, Zhang Xia, Zhao Xiang, Gao Zhen**, Zhu Qihe
(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Center of Molecular
Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Mn/P、Ti/P binary cluster ions, produced by laser ablation, were studied with a Tandem TOF mass spectrometer. The experiments show that the clustering ability of Ti/P is stronger than that of Mn/P. And there is an odd - even oscillation in the peak strength of MP_y^+ ($M = \text{Mn}, \text{Ti}$) series, the mass peaks of even m are higher than those of odd m . This relates to the specific stability of P_4 structure. Through laser photodissociation, P_4 or P_2 is easy to be stripped, it can be inferred that some phosphorus atoms combine into P_4 or P_2 and the interaction between it and the other part of the cluster is weaker. In the growth of the clusters, $Mn_xP_y^+$ cluster cations rich in P transferred to those rich in Mn, while in cluster anions $Mn_xP_y^-$, it tends to $x \approx y$. For Ti/P cluster cations and anions, the number of atoms of Ti/P are all close to $x \approx y$.

Key words Mn/P binary clusters, Ti/P binary clusters, Laser ablation, Laser photodissociation

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed.