

激光溅射 Ni 等离子体与气相 CH₃OH 团簇的反应*

牛冬梅, 张树东, 张先燚, 李海洋**

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031)

摘要: 用激光溅射-分子束技术研究了气相中 Ni 的等离子体与甲醇分子团簇的反应. 观察到 Ni⁺(CH₃OH)_n、NiO⁺(CH₃OH)_n、H⁺(CH₃OH)_n、H₃O⁺(CH₃OH)_n 四个种类的团簇正离子和 CH₃O⁻(CH₃OH)_n (n ≤ 25) 一种团簇负离子. 详细考察了激光烧蚀等离子体作用于脉冲分子束的不同位置时, 对团簇产物种类和团簇尺寸大小的影响. 发现 NiO⁺(CH₃OH)_n 是由 Ni⁺(CH₃OH)_n 团簇内的脱甲烷反应生成的, 而 H⁺(CH₃OH)_n、H₃O⁺(CH₃OH)_n 主要是激光等离子体中的电子与甲醇团簇碰撞电离产生的.

关键词: 激光溅射; Ni 等离子体; 甲醇团簇; 飞行时间质谱

中图分类号: O643.12 文献标识码: A

Reaction of Laser-ablated Ni Plasma with Methanol Clusters*

Niu Dongmei, Zhang Shudong, Zhang Xianyi, Li Haiyang**

(Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract The gas phase reaction of Ni plasma and methanol clusters is studied by the laser ablation-molecular beam (LAMB) method. Five species of clustered complex ions Ni⁺(CH₃OH)_n, NiO⁺(CH₃OH)_n, H⁺(CH₃OH)_n, H₃O⁺(CH₃OH)_n, CH₃O⁻(CH₃OH)_n (n ≤ 25) are observed. Interestingly, the species and sizes of the product clusters vary observably when the plasma acts on the different parts of the pulsed methanol molecular beam. When the laser ablated Ni plasma acts on the head and tail of the beam, the metal methanol complex clusters Ni⁺(CH₃OH)_n and the oxidation clusters NiO⁺(CH₃OH)_n (n = 1 ~ 15) together with protonated methanol clusters H⁺(CH₃OH)_n are domain. While the plasma acts on the middle of the beam, however, Ni⁺(CH₃OH)₁₋₂ and H⁺(CH₃OH)_n along with the mixed methanol-water clusters H₃O⁺(CH₃OH)_n (n = 15 ~ 25) turn to be the main resulting clusters. By comparing the intensities and the cluster sizes of NiO⁺(CH₃OH)_n with Ni⁺(CH₃OH)_n, the formation of NiO⁺(CH₃OH)_n is contributed to the intracluster demethanation reaction of Ni⁺(CH₃OH)_n and evaporation of several methanol molecules. As the H₃O⁺(CH₃OH)_n is observed only when the plasma acts on the high density part of the beam, and their intensities are only 0.5% of the protonated methanol molecule, it is concluded that the species are partially due to the recombination of H⁺(CH₃OH)_n and water, which come from the plasma-molecule reaction.

Keywords Ni plasma, Methanol clusters, Time-of-flight mass spectrum, Laser ablation

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20073042).

** Corresponding author, E-mail: hli@aiofm.ac.cn Received 17 March 2003; in final form 1 May 2003.

1 引言

过渡金属 Ni 是一种常用的重要的催化材料,它的物理性状、聚集形式和聚集体的尺寸能够影响其反应性能和选择反应性。甲醇是一种重要的化工基础原料,是许多碳氢化合物的合成、分解、氧化反应过程的中间体和前驱体,因此,有关 Ni 金属、团簇、甲醇及其反应的理论与实验研究多见报道^[1-7]。但是,有关 Ni 离子或原子与有机分子和团簇的反应研究还不多见,而研究这些过程有助于理解其催化作用及选择反应的化学本质。激光溅射是一种简便的产生高熔点过渡金属原子或离子束的方法,溅射产生的等离子体,含有大量的离子、电子和高激发态的原子,具有很高的化学反应性。Kaya 等首先用在离子探测室进行反应的激光溅射-分子束技术(LAMB)^[8,9]对 Ni⁺等金属与(CH₃OH)_n的反应进行了研究,对金属甲醇缔合物团簇 Ni⁺(CH₃OH)_n的形成机理进行了解释,实验中未见金属与甲醇团簇反应的其他种类的生成物。张福义等进行了激光溅射 Ni⁺与丙醇等分子反应研究^[10],发现并解释了 Ni⁺与丙醇分子的缔合物 Ni⁺C₃H₇OH 脱去中性的 H₂O、H₂、CH₃OH 分别生成 NiC₃H₆⁺、C₃H₆ONi⁺和 NiC₂H₄⁺的现象。

我们通过在束源室增加一个长 30 mm、内径 2 mm 的反应管的方法,增大等离子体与甲醇团簇碰撞反应的几率,希望看到一些新的反应产物,以增加对等离子体与分子、团簇的进一步反应的了解。

2 实验装置

实验是在自制的飞行时间质谱仪上进行的。图 1 为实验装置示意图。调 Q YAG 脉冲激光器(SL803, Spectron Laser Systems)输出的 532 nm 激光,能量 20 ~ 50 mJ/pulse(可调),脉宽 25 ns,经过真空腔外的透镜,进入束源室,穿过离子-分子反应管,聚焦在金属 Ni 靶上。激光与金属靶面垂直。金属靶由步进电机驱动旋转,以免靶上形成烧蚀坑。无水甲醇样品用鼓泡法由压力为 0.2 MPa 的高纯 He 载带,经由脉冲阀(General9,直径 0.8 mm)超声喷射形成脉冲分子束进入反应管。反应管的长度为 30 mm,孔径为 2 mm,出口为 45°的喇叭口。反应产物从喇叭口喷出后经过 60 mm 的飞行,穿过直径为 2 mm 的 Skimmer,进入离子探测室。离子由直线式飞行时间质谱测量。加在引出极板上的脉冲高压为

1050 V,脉冲宽度为 50 μs。实验中,脉冲分子束、激光、引出极电场方向互相垂直。脉冲阀的开启、激光的触发、飞行时间质谱上的脉冲高压及离子信号的采集(存储示波器 TDS224, Tektronix)由一五通道脉冲延迟发生器(GH022,中国科学技术大学)控制。实验中束源室由抽速 1500 L/s 的高真空油扩散泵(K-200,沈阳蓝菱真空设备制造公司)进行抽空,离子探测室由抽速 1200 L/s 的涡轮分子泵(HTFB-1200,北京华特应用技术研究所)进行抽空。在脉冲阀进样频率为 10 Hz 条件下,束源室压力高于 1.0 mPa,离子探测室真空为 0.4 mPa。实验中 Ni 的纯度大于 99.5%,无水甲醇为分析纯。

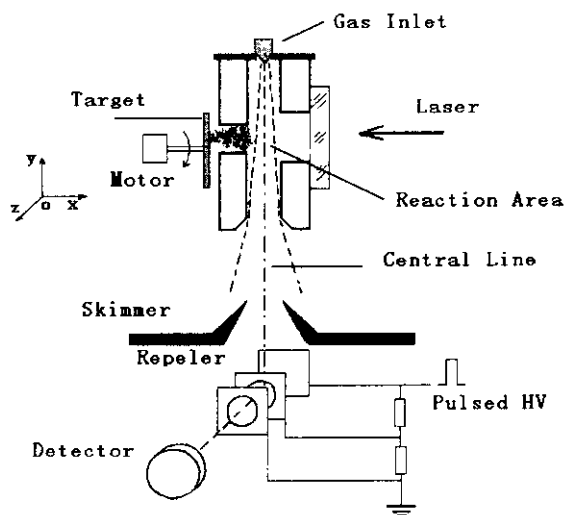


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

3 实验结果

通过调节激光与脉冲阀开启之间的延时(以下简称激光延时),使激光溅射产生的等离子体与甲醇分子及团簇的反应在脉冲分子束的不同位置进行。图 2 是烧蚀等离子体与脉冲分子束前端(对应于激光延时在 0.33 ~ 0.46 ms)和后段(对应于 1 ~ 1.6 ms)9 个不同位置反应时得到的结果。质量数小于 100 的离子主要是 CHO⁺、CH₃O⁺、CH₃OH₂⁺、Ni⁺等,质量数大于 100 的离子主要是 Ni⁺(CH₃OH)_n、NiO⁺(CH₃OH)_n、H⁺(CH₃OH)_n和 H₃O⁺(CH₃OH)_n。可以看出,随着反应发生的位置不同,产物的信号强度不同,峰值位置不同,团簇离子种类、尺度也有差异。比如激光延时在 0.33 ms 时,团簇离子产物主要是 H⁺(CH₃OH)₁₋₄和

$\text{Ni}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{1-4}$, 峰值信号为 $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})$; 激光延时增大到 0.37 ms 时, 出现 $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{3-6}$ 、 $\text{Ni}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{3-8}$ 、 $\text{NiO}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{2-3}$ 三种团簇离子, 峰值信号是 $\text{Ni}^+(\text{CH}_3\text{OH})_4$; 在激光延时为 0.46 ms 时, 观察到 $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{9-15}$, 并开始观察到带水的质子化团簇 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{9-14}$, 峰值信号 Ni^+ ; 激光延时为 1.12 ms 时, 主要团簇离子是 $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{7-12}$ 和 $\text{Ni}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{1-2}$; 当激光延时增大到 1.52 ms 时, 团簇尺寸减小, 主要观察到 $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{4-7}$ 和 $\text{Ni}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{1-2}$. 团簇离子尺寸整体上有逐渐增大到减小的趋势.

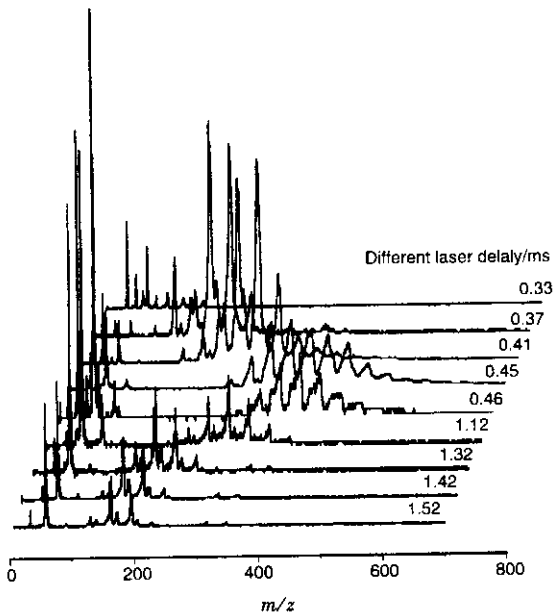


图 2 不同激光延时下的飞行时间质谱图

Fig. 2 Time-of-flight mass spectra under different laser delays

为了更清晰的看到不同位置反应对产物团簇影响, 我们给出了两个激光延时条件下得到的飞行时间质谱图. 图 3 是激光延时 0.44 ms (对应于反应发生在脉冲束的前端) 时得到的质谱图. $m/z < 200$ 的产物主要是 CH_3^+ 、 CHO^+ 、 CH_3O^+ 、 CH_3OH_2^+ 、 Ni^+ 、 $\text{Ni}^+(\text{CH}_3\text{OH})$; $m/z > 200$ 的是 $\text{Ni}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{9-15}$ 、 $\text{NiO}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{6-8}$ 、 $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{7-12}$ 等团簇离子. $\text{Ni}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ 的峰值信号位于 $n = 10$, $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ 的峰值在 $n = 11$, 而 $\text{NiO}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ 的峰值位于 $n = 8$, 团簇尺寸小于前二者, 且信号的强度只是 $\text{Ni}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ 的 10%. 图 4 是激光延时为 0.82 ms (对应于反应发生在脉冲束

的中部) 时记录得到的质谱图, 对应于溅射等离子体与脉冲束的中段反应. 产物主要是 $m/z < 100$ 的离子: CH_3^+ 、 CHO^+ 、 CH_3O^+ 、 CH_3OH_2^+ 、 Ni^+ 、 $\text{Ni}^+(\text{CH}_3\text{OH})$, 质量数在 400 ~ 800 有比较弱的信号是 $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{15-25}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+(\text{CH}_3\text{OH})_{15-25}$ 团簇离子. 这些团簇离子的强度比单分子离子的信号强度小两个数量级.

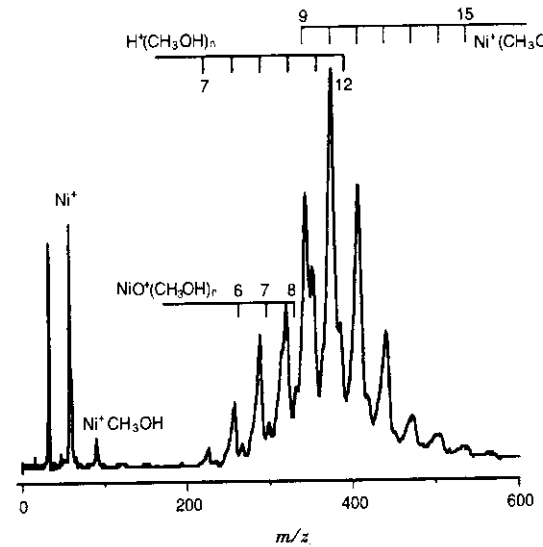


图 3 激光延时 0.44 ms 的飞行时间质谱

Fig. 3 Time-of-flight mass spectrum under the laser delay of 0.44 ms

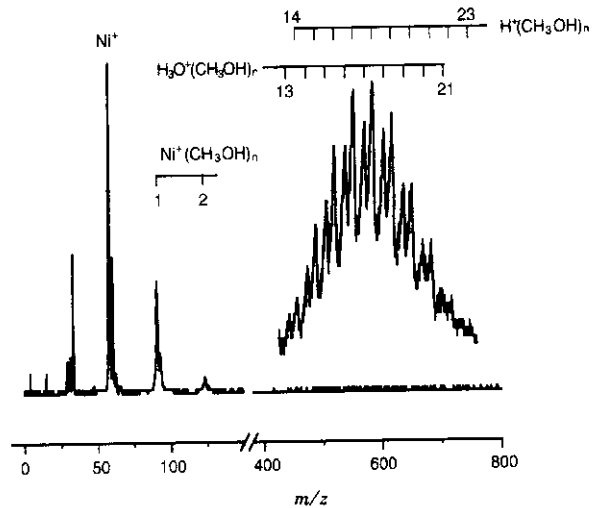


图 4 激光延时 0.82 ms 的飞行时间质谱图

Fig. 4 Time-of-flight mass spectrum under the laser delay of 0.82 ms

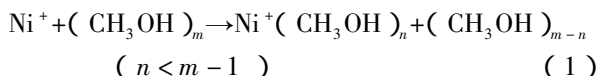
通过改变脉冲高压电场的极性和调整探测器的电路, 我们得到了激光烧蚀等离子体与分子束反应的负离子产物, 主要有 CH_3O^- 、 $\text{CH}_3\text{O}^-(\text{CH}_3\text{OH})_n$ ($n = 3 \sim 7$).

4 分析与讨论

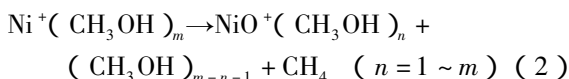
4.1 Ni 等离子体与甲醇分子束反应机理的讨论

Ni 等离子体与甲醇分子束的反应产物中既有含金属的 Ni⁺(CH₃OH)_n、NiO⁺(CH₃OH)_n 团簇,又有质子化和含水质子化的团簇 H⁺(CH₃OH)_n、H₃O⁺(CH₃OH)_n. 在我们的实验中,激光是采用焦距 500 mm 的透镜弱聚焦于金属靶上,且焦点在金属靶后面,而金属靶距分子束通道中心还有 18 mm,在这种条件下,532 nm 的激光不能直接电离中性的甲醇分子及团簇产生上述离子,它们是由等离子体中离子和电子分别与甲醇反应得来的.

缔合物团簇 Ni⁺(CH₃OH)_n 是等离子体中具有一定能量的 Ni⁺ 与甲醇团簇碰撞,然后再脱去一个或多个甲醇分子生成的^[11].

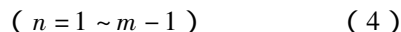
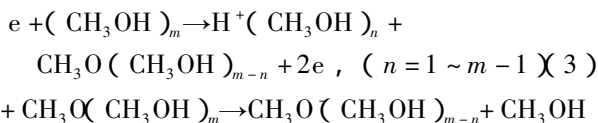


其次是 NiO⁺(CH₃OH)_n 团簇离子. 由于在实验中始终都没有探测到 NiO⁺,而且在激光延时 0.33 ~ 0.44 ms 时, NiO⁺(CH₃OH)_n 总是与 Ni⁺(CH₃OH)_n 相伴出现,而团簇的尺寸总是小于缔合物团簇,强度只是其 5% ~ 10%. 我们认为 NiO⁺(CH₃OH)_n 团簇主要是由 Ni⁺(CH₃OH)_n 进行团簇内部反应,脱去中性 CH₄ 分子及部分甲醇分子而生成的:



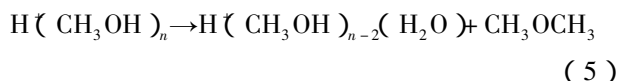
可能的反应途径是 Ni⁺ 插入团簇中 CH₃-OH 键,形成过渡态 CH₃-Ni⁺-OH 键,其邻近的羟基上的氢转移到金属上,进而与甲基形成中性的 CH₄ 分子,并脱离团簇,同时发生团簇内部的分子重排的过程. 与我们的结果相类似, Koo 等在研究过渡金属 Ti⁺ 与甲醇分子的反应中,也观测到了 Ti⁺(CH₃OH) 的脱甲烷产物 TiO⁺^[12]; Masahiko 等研究了甲醇分子在 Ni 的团簇离子 Ni_n⁺ (n = 3 ~ 11) 上的吸附与反应,也观察到其脱甲烷的产物 Ni_nO⁺^[13].

我们在实验中还观察到了 H⁺(CH₃OH)_n、H₃O⁺(CH₃OH)_n、CH₃O⁻(CH₃OH)_n 团簇离子,它们可能是等离子体中的电子与团簇碰撞,通过下面反应产生的.



其他一些类似的实验中看到的质子化有机物团簇,也被归因于电子碰撞. Kaya 等通过直接在电离区对甲醇团簇进行电子轰击电离的手段^[8],看到了甲醇的质子化团簇 H⁺(CH₃OH)_n. Higashide 在与金属等离子体的路径垂直方向加一磁场的方法,使电子偏转出反应区,从而证实了 C₆H₆ 的质子化团簇是电子碰撞的结果^[14].

H₃O⁺(CH₃OH)_n 只有当反应发生在脉冲分子束的中段才能观测到,此段分子束内密度最大,等离子体中的电子、热原子或离子,与甲醇分子碰撞解离产生的水,经多体碰撞生成 H₃O⁺(CH₃OH)_n. 另外一种产生的途径是通过质子化团簇的内部反应脱去一个甲醚^[15]:



在 Kaya 的实验中未见有带水的质子化团簇^[8],原因可能是实验条件的不同,他们所用的激光能量较低,约为 0.5 mJ/pulse,产生的等离子体的密度较小,其离子分子反应在离子探测室进行,压力较低约为 0.1 mPa,多次碰撞产生 H₃O⁺(CH₃OH)_n 的可能性很低,因此探测不到. 我们实验中的激光能量为 20 mJ/pulse,产生的等离子体密度较大,反应在束源室进行,且限制在一个长 30 mm 内径 2 mm 的反应区,区内压力更高. 即使这样,也只在分子束的中段、密度最大的部位反应,才能产生 H₃O⁺(CH₃OH)_n.

4.2 Ni 等离子体与脉冲分子束发生反应的位置对产物的影响

在我们的实验中,激光溅射等离子体与甲醇的反应在脉冲束的不同位置进行,探测到的产物团簇离子尺寸不同. 一般而言,由脉冲阀喷嘴超声射流形成的脉冲分子束,在束的前端、中段、后段,生成的团簇尺寸由小逐渐增大,再减小. 因此,反应发生在脉冲束前、中、后三部分时,产物团簇离子尺寸相应地也经历了由小到大再减小的过程.

反应发生于脉冲分子束不同位置对生成物团簇种类的影响,主要是脉冲束内的气压不同引起的. 在束的前端和后段,分子束的气压较小,等离子体中的金属离子可以到达分子束的中心与甲醇团簇反应,生成 Ni⁺(CH₃OH)_n、NiO⁺(CH₃OH)_n. 而在中段,气压比较大,金属离子在离开靶面比较近的距离时已经与分子或团簇发生了碰撞,但不能穿过 Skimmer 到达离子探测区. 而等离子体内的电子的碰撞截面

相对较小,因此,仍然有一部分能够到达中心线与团簇反应,生成质子化的团簇离子 $H^+(CH_3OH)_n$,但是,强度比前后两段要小一个数量级.

5 结 论

气相中激光烧蚀 Ni 等离子体与甲醇团簇的反应实验说明,在脉冲束的不同部位进行的反应得到的产物离子不同,强度也不同.在脉冲束的前端和后段,团簇离子的产物主要是 $Ni^+(CH_3OH)_n$ 、 $NiO^+(CH_3OH)_n$ 、 $H^+(CH_3OH)_n$ 等,中段主要为 $H^+(CH_3OH)_n$ 、 $H_3O^+(CH_3OH)_n$.通过分析信号的强度和团簇的尺度变化,认为金属甲醇缔合物团簇脱去中性甲烷分子的蒸发反应是 $NiO^+(CH_3OH)_n$ 团簇形成的主要原因,而 $H_3O^+(CH_3OH)_n$ 需要较高密度的等离子体与较高气压的分子束碰撞反应才得以生成.

参 考 文 献

- [1] Antonis N Andriotis , Madhu Menon , George Froudakis. *Phys. Rev. Lett.* , 2000 , **85** : 3193
- [2] Lee J Richter , Ho W. *J. Chem. Phys.* , 1985 , **83** : 2569
- [3] Xia Wensheng (夏文生) , Wang Haiyou (汪海有) , Wan Huilin (万惠霖) , Zhang Qianer (张乾二). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报) , 1998 , **19** : 438
- [4] Sanders H E , Gardner P , King D A. *Surf. Sci.* , 1995 , **331 - 333** : 1496
- [5] Lu Wenyun , Yang Shihe , *J. Phys. Chem. A* , 1998 , **102** : 825
- [6] Li Lianbin (李连斌) , Wan Xiuyan (王秀岩). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2000 , **13** : 521
- [7] Zhou Jiping (周吉萍) , Li Chunyi (李春义) , Shen Shikong (沈师孔). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2000 , **13** : 736
- [8] Kaya T , Horiki Y , Kobayashi M , Shinohara H , Sato H. *Chem. Phys. Lett.* , 1992 , **200** : 435
- [9] Sato H. *Res. Chem. Intermed.* , 1993 , **19** : 67
- [10] Zhang Fuyi (张福义) , Liu Hong (刘虹). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析) , 2000 , **20** : 237
- [11] Enrique M. Cabaleiro L , Jesu R O. *J. Phys. Chem. A* , 2002 , **106** : 7195
- [12] Koo Young-Mi , Kim Joung-Hoon , Choi Young-Ku , Lee Hong , Jung Kwang-Woo. *J. Phys. Chem. A* , 2002 , **106** : 2465
- [13] Masahiko I , Tetsu H , Ramkuber T Y , Tamotsu K. *J. Phys. Chem. A* , 2000 , **104** : 11885
- [14] Higashid H , Oka T , Kasatani K , Shinohara H , Sato H. *Chem. Phys. Lett.* , 1989 , **163** : 485
- [15] Morgan S , Keesee R G , Castleman A W Jr. *J. Am. Chem. Soc.* , 1989 , **111** : 3841