

# 激光诱导 $\text{Fe}^+$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 离子分子 反应机制的实验和理论研究

李书涛 刘厚祥 李昭临 吴存恺

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学实验室)

## 提 要

利用超声分子束和飞行时间质谱检测系统, 实验研究了  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  在 308 nm, 355 nm 和 355 nm + 532 nm 波长的多光子解离和电离机制。根据实验测量和对于质谱峰结构和峰型的分析分离出由不同机制产生的各离子信号。对于  $\text{Fe}^+$  和  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  离子分子反应机制及其关于激光波长的依赖关系。从实验和理论两方面做了较深入的研究。

关键词: 五羰基铁; 多光子解离/多光子电离; 飞行时间质谱; 离子分子反应

## 一、引 言

近年来应用紫外和可见激光多光子解离(MPD)和多光子电离(MPI)方法, 研究过渡金属化合物已引起人们极大的兴趣, 这主要由于以下原因:

(1) 过渡金属有机化合物的 MPD/MPI, 可在室温条件下, 产生均匀的气相金属原子, 或金属原子多聚物分子<sup>[1]</sup>, 从而给这些体系的激光光谱等研究, 提供了极大的便利;

(2) 金属有机化合物的光催化活性研究, 需要有关光解离机制的知识<sup>[2]</sup>。

大量的研究<sup>[1, 3-7]</sup>表明, 过渡金属有机化合物的 MPD 过程, 主要产生过渡金属原子  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  是较重要的一种过渡金属有机化合物。一些实验<sup>[3, 7]</sup>观察到在  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  的 MPD/MPI 过程中, 主要产生  $a^5D$  和  $a^5F$  态  $\text{Fe}$  原子,  $\text{Fe}^+$  离子和其它一些小的分子碎片离子。在强激光场作用下产生大量的  $\text{Fe}^+$  离子, 伴随高效率的  $\text{Fe}^+$  与  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  离子分子反应, 进一步产生一些分子离子  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4^+$  和  $\text{Fe}(\text{CO})_n^+$  ( $n=5, 4, \dots, 1$ )<sup>[7]</sup>。

本文在前期工作基础上, 进一步采用 MPD/MPI 方法, 和飞行时间质谱(TOF)检测技术深入研究  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  光解离动力学, 特别是对  $\text{Fe}^+$  和  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  离子分子反应机制, 及其关于激光波长的关系, 做了较深入的研究。本文还利用最大熵统计理论方法, 计算了离子分子反应产物离子裂解的图象, 以便加深对上述过程的认识。

## 二、实 验

本实验是在图 1 所示的(超声分子束——XeCl 准分子/YAG 激光器——飞行时间质谱检测系统组合)实验装置上进行的。

收稿日期: 1988年9月14日; 收到修改稿日期: 1989年1月16日

## 1. 实验方法

在真空室中心,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  超声分子束与聚焦激光束垂直相交, 激光作用产生的光离子, 经离子透镜会聚, 进入相交点正上方的 TOF 质谱仪, 经通道离子倍增器 (RTC-56P), 和前置放大器 (Tectronix Am. 502) 接收并放大, 然后由瞬态记录仪 (Gould Biomation Model 8100) 和多道分析仪 (Norland/ino-tech model 5400) 积分, 并恢复波形, 最后由 X-Y 记录仪绘出 MPI 质谱。

## 2. 实验条件

激光单脉冲能量分别为 50 mJ (532 nm), 10 mJ (355 nm) 和 100 mJ (308 nm), 焦点处激光功率密度可达  $10^{26} \sim 10^{27}$  Photons/cm<sup>2</sup>/s, 激光脉冲宽度约 10 ns, 重复频率 5 Hz, 真空室背景真空度可达  $8 \times 10^{-8}$  Torr, 工作真空度  $\leq 8 \times 10^{-7}$  Torr。

分析纯  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  样品, 由中科院上海有机化学研究所提供。每次使用前经过液氮脱气处理。

分别在 355 nm, 355 nm + 532 nm 和 308 nm 波长激光作用下, 进行  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  MPD/MPI TOF 质谱 (见图 2(a), (b) 和 (c)) 测量。观察到的各离子信号分别被标定为  $\text{CO}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_n^+$  ( $n=1, 2, \dots, 5$ ) 和  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4^+$ 。TOF 质谱呈现离子峰加宽和非对称峰型特征。根据 TOF 质谱检测原理分析, 离子峰加宽和非对称峰型, 主要由二阶以上的反应过程<sup>[8]</sup>, 或亚稳离子解离<sup>[9]</sup>过程所造成。这与我们的早期实验结果<sup>[7a]</sup>相一致, 即离子信号  $\text{Fe}(\text{CO})_n^+$  ( $n=0, 1, 2, \dots, 5$ ) 和  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4^+$ , 主要由离子分子反应机制, 和中性分子电离机制所产生。主要离子分子反应过程是:

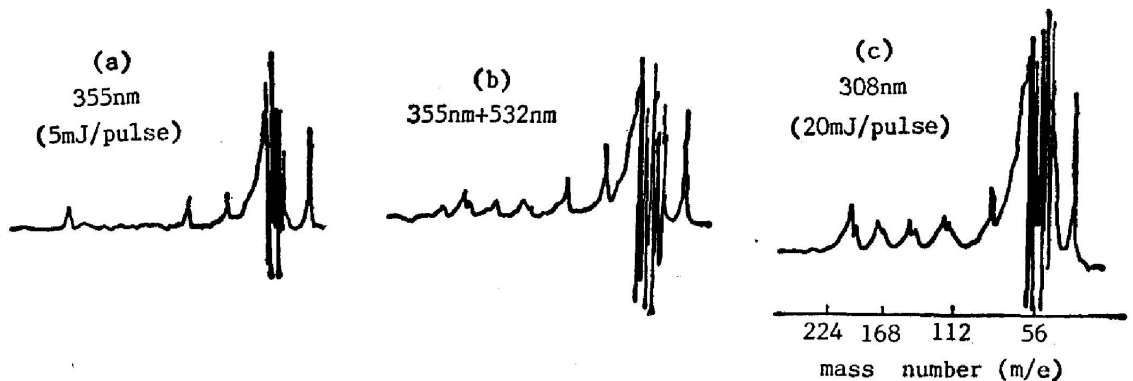
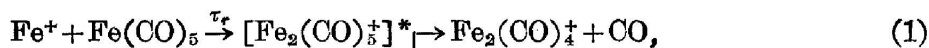
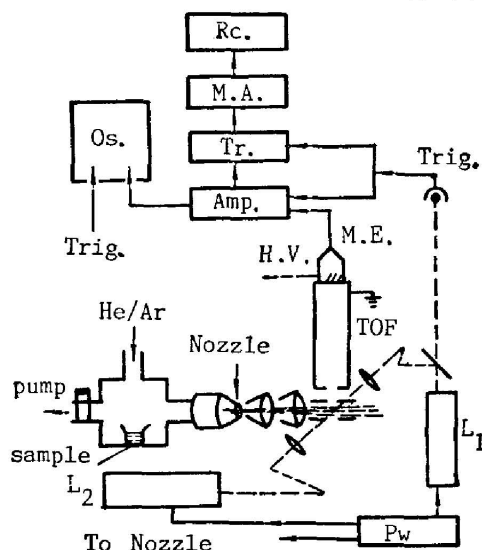


Fig. 2 Laser induced MPD/MPI TOF mass spectra of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$



$P_w$ —pulse generator,  $L_1$ —YAG laser,  $L_2$ —XeCl excimer laser, M. E.—Electron multiplier, Tr.—Transient recorder, Os.—Oscillograph, M. A.—Multichannel analyzer, Rc.—X-Y recorder

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for MPD/MPI mass spectra

反应产物继续裂解形成  $\text{Fe}(\text{CO})_n^+(n=5, 4, \dots, 0)$ 。另外在较强激光作用下,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ MPD 过程中产生的中性碎片  $\text{Fe}(\text{CO})_n(n=5, 4, \dots, 0)$ , 可继续吸收光子, 电离形成  $\text{Fe}(\text{CO})_n^+(n=5, 4, \dots, 0)$ 。根据  $\text{Fe}(\text{CO})_n(n=5, 4, \dots, 1)$  等分子的快解离特性<sup>[3, 5]</sup>, 可估计经中性分子电离机制产生各类  $\text{Fe}(\text{CO})_n^+(n=5, 4, \dots, 0)$  离子的时间差, 均远小于 1 ns, 这和离子分子反应寿命  $\tau_r$  ( $\mu\text{s}$  数量级<sup>[8]</sup>) 相比, 可忽略不计。因此分别经由离子分子反应机制, 和中性分子电离机制产生的  $\text{Fe}(\text{CO})_n^+(n=5, 4, \dots, 0)$ , 其时间差大致为  $\tau_r$ 。根据 TOF 质谱检测原理分析, 经不同机制产生的同质量离子, 将在不同时刻达到离子探测器。显然由离子分子反应机制产生的离子, 将滞后达到探测器, 因此这一质量的离子信号, 实际上是两个靠近的子峰(见图 2)。另外, 产物离子产率将按  $\exp[-(T_r - T_p)/\tau_r]$  乘因子变化,  $T_r \geq T_p$  ( $T_r$  和  $T_p$  分别是反应物离子和产物离子从产生至达到离子探测器的时间), 因此在 TOF 质谱中表现为非对称离子峰型。根据上述分析可以认为各离子峰, 在高质量端的子峰是由离子分子反应机制产生的, 而低质量端的子峰, 则由中性分子电离机制产生的。

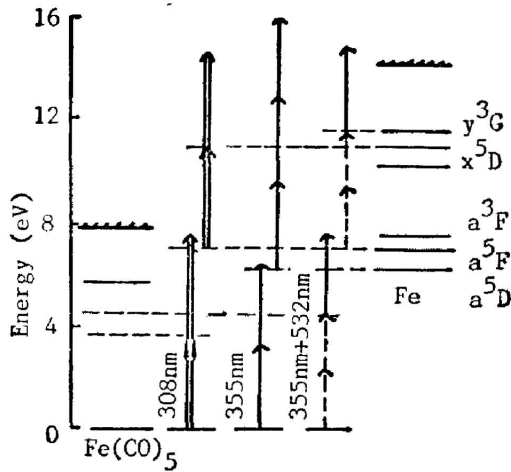


Fig. 3 Diagram of energetics for  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  MPD/MPI

图 3 给出各有关波长激光作用下,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  MPD/MPI 过程的能量学<sup>[7]</sup>。在 355 nm + 532 nm 双色激光作用下, 观察到双色激光协同共振增强作用<sup>[7b]</sup>。首先  $2 \times 532 \text{ nm} + 355 \text{ nm}$  MPD 过程产生  $a^5F$  态 Fe 原子, 然后经中间共振吸收跃迁  $Y^3G_3 \leftarrow a^5F_4$  (266.04 nm)<sup>[10]</sup> 的  $2 \times 532 \text{ nm} + 355 \text{ nm}$  MPI 过程, 生成大量的  $\text{Fe}^+$  离子。

由图 2 可见, 按顺序在 355 nm, 355 nm + 532 nm 和 308 nm 三种波长激光作用情况下, 开始  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4^+$  高于  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  离子的产额, 然后依次减少, 甚至低于  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  离子的产额; 相反,  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  离子的产额却依次增加。根据图 3 显示的能量学, 在上述顺序的三种波长情况

下,  $\text{Fe}^+$  离子具有的过剩能量(整个 MPD/MPI 过程中吸收的总光子能量, 高于  $\text{Fe}^+$  离子表现势能的部分)依次降低的事实, 可合理地推论, 含能络合物  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_4]^+$  中 Fe—Fe 键的解离能, 可能低于 Fe—CO 键的解离能, 即离子分子反应过程(1)为高能通道, 而反应过程(2)为低能通道。

图 2 反映的另一现象是, 在  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  信号较强情况下, 其它小质量离子信号也显著增强, 否则这些离子的信号便大大减弱。因此进一步推测经离子分子反应机制产生的小质量离子, 主要由  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  离子进一步裂解产生, 即反应过程(2)是生成这些小质量离子的优势通道。

### 三、理论计算

基于实验结果分析的需要, 设想离子分子反应过程(2)是优势通道。利用最大熵统计理论<sup>[11]</sup>, 计算了  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  离子裂解图像。

在单分子 MPD/MPI 过程中, 各种产物离子的分布(即质谱)与激光波长和光强密切相关。最大熵理论, 引入平均能量  $\langle E \rangle$ , 以便确定体系的总能量。在统计极限条件下, 离子产物的分布主要由  $\langle E \rangle$  确定。

若  $P_j (j=1, 2, \dots, 6)$  代表  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  离子裂解产物分布  $\text{Fe}(\text{CO})_n^+ (n=5, 4, \dots, 0)$ ,  $\langle E \rangle$  为母体离子  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  的平均能量。在能量守恒, 物质守恒和电荷守恒等条件限制下, 分布  $P_j$  可表示如下:

$$P_j = N \cdot \exp[-\beta \cdot \Delta E_j] \cdot \exp[-\sum_l \gamma_l a_{lj}] \quad (3)$$

$$\langle E \rangle = \sum_j P_j \cdot \Delta E_j \quad (4)$$

其中  $\Delta E_j$  为  $j$  类碎片的平均能量,  $N$  为总离子数,  $a_{lj}$  表示  $j$  碎片含  $l$  元素的数目,  $\gamma_l$  和  $\beta$  分别为反映各守恒条件的 Lagrange 参数。  $\exp[-\beta \Delta E_j]$  称作配分函数, 通常可用热力学参量表示。

$$\exp[-\beta \cdot \Delta E_j] = \exp[-\Delta H_{jj}^0/RT] \cdot Q_j \quad (5)$$

$\Delta H_{jj}^0$  表示  $j$  类碎片的形成热,  $Q_j$  是通常意义的配分函数, 可用平均振动频率估计。

采用 Lagrange 待定参数法, 计算出统计极限条件下的  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  离子的断裂曲线(见图 4), 以及在低、中、高三个  $\langle E \rangle$  值下各产物离子的质谱分布(见图 5)。图 5 还同时给出在 308nm 和 355nm 两个波长下,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  MPD/MPI 过程中, 经由离子分子反应机制产生的质谱分布(通过测量离子信号的子峰面积分支比获得)。

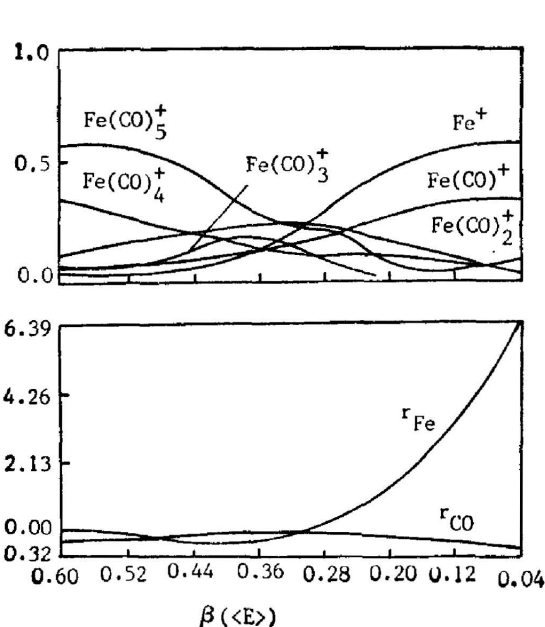


Fig. 4 Breakdown curve and lagrange parameters versus  $\beta(\langle E \rangle)$  computed in the statistical limit for  $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$  ion dissociation

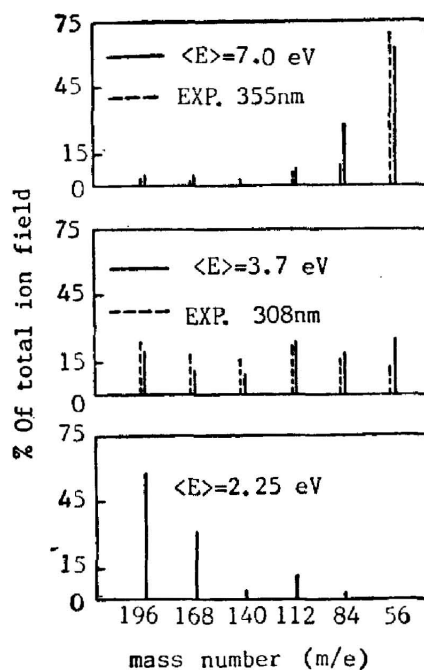


Fig. 5 Computed and experimentally measured mass spectra are given at low, medium and high  $\langle E \rangle$ , respectively

## 四、讨 论

当  $\langle E \rangle$  值较小时,  $\text{Fe}(\text{CO})_5^\ddagger$  没有足够的能量来断裂较多的  $\text{Fe}-\text{CO}$  键, 因此, 形成热 ( $\Delta H_{ij}^\circ$ ) 小的大质量碎片占优势。随  $\langle E \rangle$  值增大, 有较多的  $\text{Fe}-\text{CO}$  键断裂产生了较深度的裂解。对应于裂片中元素 Fe 的 Lagrange 参数  $\gamma_{\text{Fe}}$ , 在低  $\langle E \rangle$  值时为负数, 有利于大质量碎片的生成。随平均能量的增加,  $\gamma_{\text{Fe}}$  的影响迅速减小。这时体系的裂解程度主要由  $\gamma_{\text{CO}}$  控制,  $\gamma_{\text{CO}}$  代表碎片脱去 CO 的倾向。因此, 对于小质量碎片的形成有利, 特别是  $\text{Fe}^+$  离子逐渐在质谱分布中占支配地位。

$\langle E \rangle = 3.7 \text{ eV}$  时, 计算结果与 20 mJ 脉冲能量的 308 nm 激光作用产生的 TOF 质谱 (离子分子反应机制部分) 相近 (图 2(c))。但在  $\langle E \rangle$  值增大或减小时, 理论计算结果与激光强度增大或减小时, 测量的质谱分布有较大偏离。例如, 随光强度增加,  $\text{Fe}(\text{CO})_5^\ddagger$  信号也增强。然而在高  $\langle E \rangle$  值下, 计算的  $\text{Fe}(\text{CO})_5^\ddagger$  信号反而减弱。但是在考察 TOF 质谱随激光波长的变化时发现 355 nm 波长激光作用产生的 TOF 质谱分布, 与高  $\langle E \rangle$  值时的计算结果接近 (见图 2(a))。

事实上, 在  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  MPD/MPI 过程中,  $\text{Fe}(\text{CO})_5^\ddagger$  的过剩能量, 即  $\langle E \rangle$ , 主要由激光波长控制, 由 MPD/MPI 机制控制。根据实验测量的  $\text{Fe}^+$  离子信号与激光强度的双对数坐标曲线,  $\text{Fe}^+$  信号的光强指数分别为 4 (308 nm)<sup>[7(a)]</sup> 和 5 (355 nm)<sup>[7(b)]</sup>。这表明,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  分子至少需吸收四个 308 nm 光子, 才能经由离子分子反应过程产生  $\text{Fe}(\text{CO})_5^\ddagger$  离子, 这时, 总的光子能量减去  $\text{Fe}(\text{CO})_5^\ddagger$  表观势后, 剩余能量约为 6~8 eV; 类似地,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  分子至少需吸收五个 355 nm 光子, 才能由离子分子反应过程生成  $\text{Fe}(\text{CO})_5^\ddagger$  离子, 所含剩余能量  $\leq 9.5 \text{ eV}$ , 多于 308 nm 波长情况下  $\text{Fe}(\text{CO})_5^\ddagger$  的剩余能量。这一结果预示了在激光 MPD/MPI 质谱中平均能量  $\langle E \rangle$ , 可能主要受激光波长影响。

## 五、总 结

根据测量的 MPD/MPI 质谱峰结构, 和峰型及其分析, 各离子信号主要由离子分子反应机制, 和中性分子电离机制产生。离子分子反应络合物  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_5]^\ddagger$  的  $\text{Fe}-\text{Fe}$  键断裂反应, 是优势的反应通道。在离子分子反应机制中, 小质量碎片可能主要由  $\text{Fe}(\text{CO})_5^\ddagger$  离子, 进一步裂解产生。最大熵分布质谱与测量质谱的较好符合, 支持了这一推测。理论计算与实验结果, 均表明  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  MPD/MPI 质谱分布, 主要受激光波长影响。

作者感谢陈俊德、钱宜乐、柯文新和郑海洋同志对实验工作的大力帮助。

## 参 考 文 献

- [1] D. G. Leopold and V. Vaida; *Laser Chem.*, 1983, **3**, No. 1 (Jan), 49~56.
- [2] R. L. Whetten *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, No. 15 (Aug), 4270~4272.
- [3] R. L. Whetten *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, No. 10 (May), 4899~4911.

- [4] Z. Karny *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **59**, No. 1 (Jan), 33~37.  
[5] J. T. Yardley *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, No. 1 (Jan), 370~378.  
[6] M. A. Dunkan *et al.*; *Chem. Phys.*, 1979, **44**, No. 2 (Feb), 415~419.  
[7] 李书涛等;《化学物理学报》,1988, **4**, No. 6 (Mar), 699~703.  
[8] D. A. Lichtin *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, No. 7 (Apr), 1830~1834.  
[9] J. T. Durant *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, No. 5 (Mar), 1817~1819.  
[10] W. W. Harrison *et al.*; *Int. J. Mass Spectro. Ion Proc.*, 1985, **65**, No. 1 (Jan), 59~61.  
[11] J. Silberstein *et al.*; *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, No. 12 (Dec), 5735~5741.

## Experimental and theoretical studies of laser induced ion-molecule reaction between $\text{Fe}^+$ and $\text{Fe}(\text{CO})_5$

LI SHUTAO, LIU HOXIANG, LI ZHAOLIN AND WU CUNKAI

(Laboratory of Laser Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,  
Academia Sinica, Hefei)

(Received 14 September 1988; revised 16 January 1989)

### Abstract

With a supersonic molecular beam and time-of-flight mass spectrometrically detecting system the multiphoton dissociation and ionization mechanisms were separated by experimental measurement and analysis on ion peak structures and shape of the time-of-flight mass spectra. More extensive investigations on the mechanism of the ion-molecule reaction between  $\text{Fe}^+$  and  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  and its dependence on laser wavelength were done experimentally and theoretically.

**Key words:**  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; MPD/MPI; TOF; Ion-molecule reaction.