

在超声分子束条件下 $Mn_2(CO)_{10}$ 的多光子电离解离*

王悟敏 侯惠奇 秦启宗
(复旦大学激光化学研究所, 上海 200433)

钱谊乐 方黎 郑海洋
(中国科学院安徽光学与精密机械研究所激光光谱学开放实验室, 安徽合肥 230031)

关键词: $Mn_2(CO)_{10}$, 多光子解离电离, 反应动力学

近年来, 人们对具有金属-金属键的 $Mn_2(CO)_{10}$ 分子的光解离电离动力学的研究十分关注. 这一方面是由于其独特的分子结构可以获得丰富的光化学及其化学性质方面的信息; 另一方面从其结构和光活性之间的关系, 有助于了解双核金属有机化合物在催化反应中所起的作用.

Leutwyler 和 Even^[1] 曾在超声分子束条件下, 用脉冲染料激光实现了 $Mn_2(CO)_{10}$ 的多光子电离解离 (MPID) 过程, 获得 Mn_i^+ ($i=1,2,3$) 金属碎片离子. Lichtin 等人^[2] 曾用 511nm 和 483nm 激光引起 $Mn_2(CO)_{10}$ 的气相多光子解离和电离, 测得产物中除了 Mn^+ , Mn_2^+ 和 $MnCO^+$ 离子之外, 还观察到由离子-分子反应生成的 $Mn_3(CO)_{10}^+$ 以及其他碎片离子. 此后, Rothberg 等人^[3] 曾在 365-585nm 激光波长范围进行了研究, 认为先发生 $Mn_2(CO)_{10}$ 的多光子解离; 然后才是碎片的电离.

本文将在超声分子束条件下, 采用飞行时间质谱技术, 着重测定不同激光波长对 MPID 产物分布的影响. 同时还对 $Mn_2(CO)_{10}$ 多光子电离解离可能经历的通道和反应机理进行了讨论.

1 实验

$Mn_2(CO)_{10}$ MPID 超声分子束实验装置见前文^[4]. 作为光解光源的 XeCl 准分子激光器输出波长为 308nm, 单个脉冲可达 100mJ, 经透镜聚焦后在电离区焦点处光斑面积约 $1mm^2$, 即能量密度可达 $\sim 10J \cdot cm^{-2}$, 脉宽 $\sim 10ns$. 以香豆素-120 为染料的激光器输出波长调谐范围为 427 ~ 457nm, 在电离区焦点处能量密度可达 $6J \cdot cm^{-2}$. 激光器与脉冲阀之间的时间延迟由同步脉冲控制器控制, 可调范围为 0.5 ~ 4ms, 脉冲电磁阀自行设计, 可以控温加热至 150 °C, 脉冲频率为 1 ~ 3Hz, 喷口直径为 0.1mm, 分子束脉宽约 250 μs . $Mn_2(CO)_{10}$ 系美国 Johnson Matthey 公司产品. 在实验时, 将 $Mn_2(CO)_{10}$ 置于样品池内,

1994-01-10 收到初稿, 1994-04-27 收到修改稿. 联系人: 秦启宗. * 国家自然科学基金资助项目

抽真空后缓慢升温, 由温控仪恒定在某温度加热 10min 左右, 由载气 (He, $2 \sim 3 \times 10^5 \text{ Pa}$) 载带样品后, 通过脉冲电磁阀喷出, 使 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 由超声分子束进入主反应室, 并与激光束垂直交叉, 经多光子电离解离产生碎片离子和团簇离子. 这些离子在排斥和加速电场作用下获得动能, 进入无场自由飞行管 (长 1.2m), 到达电子倍增器, 经放大后的信号再输给瞬态记录仪 (F903 型, 采样率 100MHz) 采集, 最后由计算机 (IBM-PC/XT480) 储存处理, 得到飞行时间质谱.

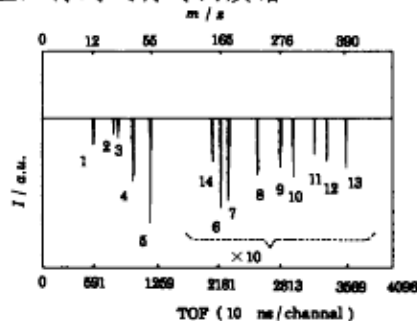


图 1 308nm 激光多光子电离解离 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 质谱

Fig.1 Mass spectra obtained from MPID of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ at 308nm

- 1) C^+ , 2) C_2^+ , 3) CO^+ , 4) C_2O^+ ,
- 5) Mn^+ , 6) Mn_3^+ , 7) $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$,
- 8) Mn_4^+ , $\text{Mn}_3(\text{CO})_2^+$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_4^+$,
- 9) $\text{Mn}_4(\text{CO})_2^+$, 10) $\text{Mn}_3(\text{CO})_4^+$,
- 11) $\text{Mn}_2(\text{CO})_9^+$, 12) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}^+$,
- 13) $\text{Mn}_3(\text{CO})_{10}^+$, 14) $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$

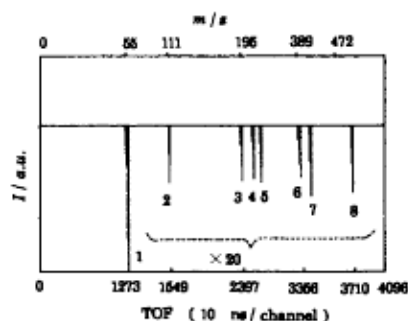


图 2 437nm 激光多光子电离解离 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 质谱

Fig.2 Mass spectra obtained from MPID of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ at 437nm

- 1) Mn^+ , 2) MnCO^+ , 3) $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$,
- 4) $\text{Mn}_2(\text{CO})_4^+$, 5) $\text{Mn}_2(\text{CO})_5^+$,
- 6) $\text{Mn}_3(\text{CO})_8^+$, 7) $\text{Mn}_3(\text{CO})_9^+$,
- 8) $\text{Mn}_4(\text{CO})_9^+$

2 结果和讨论

2.1 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 多光子电离解离产物的飞行时间质谱

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 经紫外激光 ($3.1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 308nm) 作用而产生 MPID 产物离子的飞行时间质谱, 见图 1. 可以看出产物中除了 C^+ 和 CO^+ 小碎片之外, 还有 $\text{Mn}(\text{CO})_x^+$ ($x=3,4,5$), $\text{Mn}_2(\text{CO})_y^+$ ($y=4,9,10$) 离子, Mn 的多聚体离子 Mn_i^+ ($i=1,3,4$) 和含羰基金属团簇离子 $\text{Mn}_4(\text{CO})_2^+$, $\text{Mn}_3(\text{CO})_{4,10}^+$ 等. 图 2 为改变激光波长和能量密度 ($6 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 437nm) 后 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 经 MPID 的质谱. 可以看出在可见激光作用下, 产物离子的质谱与上述紫外激光所得的结果相近. 但是不再生成比 Mn^+ ($m/e=55$) 更低的小碎片离子; 而且除裸金属 Mn^+ 离子信号强度仍然很大之外, 其它含羰基的金属离子种类减少, 信号强度变弱.

2.2 Mn^+ 的形成机理

在 308nm 和 430 ~ 448.5nm 激光波长范围内研究了 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 经 MPID 产生 Mn^+ 的过程, 并观察到 Mn^+ 信号明显的共振增强多光子电离 (REMPI) 现象, 见图 3. 可以看出一系列特定激光波长激发所得 Mn^+ 信号很强, 即母体分子先经多步解离成中性 Mn 原子, 然后再经历多光子 ($m+n$) 共振跃迁形成 Mn^+ 离子. 这时 Mn^+ 信号强度要比非共振

激发波长时测得的信号强. 现以 308nm 激光激发为例, 已知由 $Mn_2(CO)_{10}$ 产生 Mn^+ 的表现势能为 22.13eV. 用 308nm(4.03eV) 激光光解时, 母体分子大约需要吸收 6 个光子. 金属 Mn 的电离势为 7.43eV, 两个 308nm 光子能量与 Mn 原子从电子基态能级 $a^6S_{5/2}$ 至高激发态 $v^4H_{13/2}^o$ 之间的能量相匹配, 因此, 可以推论 $Mn_2(CO)_{10}$ 将吸收 4 个光子碎裂生成 Mn 原子, Mn^o 再吸收 2 个光子共振跃迁至 $v^4H_{13/2}^o$ 态, 并迅速电离为 Mn^+ , 即

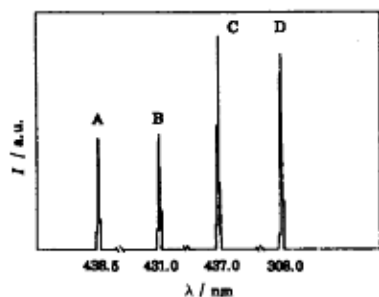
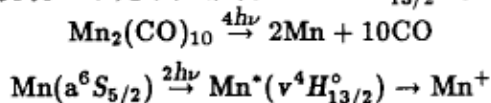


图 3 在不同激光波长下 Mn^+ 的信号强度
Fig.3 The Mn^+ signal intensity at different laser wavelengths

Peak A、B: Nonresonant transition;

C: $a^6S_{5/2} \xrightarrow{2h\nu} z^4D_{1/2}^o$,

$a^6S_{5/2} \xrightarrow{3h\nu} l^* 1^4p^6P^o$;

D: $a^6S_{5/2} \xrightarrow{2h\nu} v^4H_{13/2}^o$

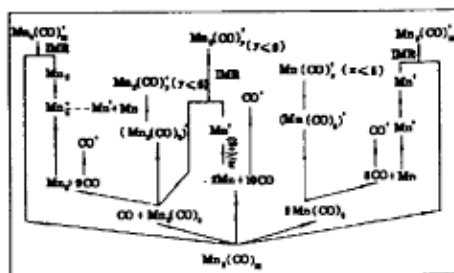


图 4 气相 $Mn_2(CO)_{10}$ 分子的“多光子电离解离树”

Fig.4 The “MPID tree” of $Mn_2(CO)_{10}$

2.3 含羰基金属离子的形成

$Mn_2(CO)_{10}$ 由两个 C_{4v} 对称的 d^7 电子结构的 $Mn(CO)_5$ 结合而成, 靠 d_{z^2} 轨道的重叠生成 σ 键, $d\pi$ 电子基本定域在各自的金属原子上. 由于本文所用的激光的光子能量均大于 Mn-Mn(0.95eV) 和 Mn-CO 键 ($\sim 0.7eV$) 的键能 [5]. 因此, 在每一个激光脉冲持续时间内 ($\sim 10ns$), 母体分子只要吸收单光子的能量就足以引起 Mn-Mn 键或 Mn-CO 键的断裂, 发生解离反应. 前人 [6] 在用 ArF 激光 (193nm) 进行 $Mn_2(CO)_{10}$ 激发和光解研究中, 认为光解离的初级过程失去羰基 CO 而形成不饱和的金属羰基化合物. 图 1 所示的结果表明, 由 308nm 紫外光解 $Mn_2(CO)_{10}$ 所得的产物离子中, $Mn(CO)_5^+$ 和 $Mn_2(CO)_9^+$ 离子均为光解产物离子. 即由初级过程解离出的中性碎片有 $Mn(CO)_5$, $Mn_2(CO)_9$ 和 CO, 它们在激光脉冲持续的瞬间继续吸收光子, 进一步发生电离和解离, 成为更小的碎片离子, 如 $Mn(CO)_x^+(x \leq 5)$, $Mn_2(CO)_y^+(y \leq 9)$ 和金属 Mn^+ 离子等. 上述过程可由母体分子 \rightarrow 中性碎片 \rightarrow 产物离子的中性碎片化机理 [7] 来解释.

在短脉冲高功率紫外激光作用下, $Mn_2(CO)_{10}$ 也可能来不及解离而直接发生多光子电离, 生成 $Mn_2(CO)_{10}^+$ 离子. 若母体分子吸收光子速率比电离速率大得多, 它有可能因迅速吸收多光子而成为超激发母体分子 (superexcited parent molecule), 然后经“爆炸”而释放出各种碎片离子.

2.4 金属团簇离子和含羰基团簇离子的形成机理

在超声分子束条件下, 由惰性气体载带 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, 经喷嘴绝热膨胀致冷, 将生成分子团簇而进入激光电离解离区, 这些团簇分子在激光作用下由中性状态电离生成团簇离子. 同时, 由上述过程中产生的 Mn^+ 或其他碎片离子与中性分子团簇发生离子-分子反应 (IMP) 也可能形成多种团簇离子.

至于金属团簇离子如 Mn_2^+ , Mn_3^+ 和 Mn_4^+ 的形成, 可能是由于母体分子经 MPID 生成的 Mn 原子与 Mn^+ 在未进入飞行管之前, 通过有惰性载气分子参加的三体碰撞而形成的, 也可能是在先形成中性团簇分子后再经 MPID 而形成的.

上述由 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 经激光 MPID 而生成不同产物离子的各种可能的通道, 可以归纳成如图 4 所示的“多光子电离解离树”.

参 考 文 献

- 1 Leutwyler S, Even U. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 84:1
- 2 Lichtin D A, Bernstein R B, Vaida V. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104:1839
- 3 Rothberg L J, Gerrity D P, Vaida V. *J. Chem. Phys.*, 1981, 74:2218
- 4 钱宜乐, 方 黎, 李书涛等. *化学物理学报*, 1992, 5:339
- 5 Optz J, Bruch D. *Int. J. Mass Spectrom Ion Processes*, 1993, 124:157
- 6 Karny Z, Zare R N. *Chem. Phys. Lett.*, 1978, 59:33
- 7 Letokhov V S. *Laser Photoionization Spectroscopy*, New York: Academic Press, 1986. Chap. 5

Multiphoton Ionization and Dissociation of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in a

Supersonic Molecular Beam

Wang Wumin Hou Huiqi Qin Qizong

(Laser Chemistry Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Qian Yile Fang Li Zheng Haiyang

(Laser Spectra Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei 230031)

Abstract The multiphoton ionization and dissociation of $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in a supersonic molecular beam is investigated with a XeCl excimer laser (308nm) and a tunable dye laser (430 ~ 448nm). The main fragment ions detected by a time-of-flight mass spectrometer include Mn^+ , $\text{Mn}(\text{CO})_x^+$ ($x \leq 5$), $\text{Mn}_2(\text{CO})_y^+$ ($y \leq 9$) and the parent molecular ion $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}^+$. Additionally, metal cluster ions Mn_i^+ ($i=2,3,4$) and metal carbonyl cluster ions $\text{Mn}_3(\text{CO})_{9,10}^+$ and $\text{Mn}_4(\text{CO})_{10}^+$ are also detected. The Mn^+ ion might be produced via a sequential photodissociation to form Mn atoms first and followed by a nonresonant or resonant enhanced multiphoton ionization of Mn atoms. The mechanism of the laser-induced multiphoton ionization and dissociation is discussed.

Keywords: $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Multiphoton ionization/dissociation, Chemical kinetics