

文章编号: 1007-4627(2002)02-0238-04

自由钨团簇与氮分子反应性的尺寸相关性*

金明星, 丁大军

(吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林 长春 130023)

Mats Andersson, Arne Rosén

(Department of Experimental Physics, Chalmers University of Technology
And Goteborg University, SE-412 96 Goteborg, Sweden)

摘要: 利用激光蒸发团簇源产生 W_n 团簇束, 团簇通过一个充有 N_2 气体分子的低压反应池, 利用飞行时间质谱探测反应产物, 在单次碰撞条件下研究了 $W_{10}^+ - W_{26}^+$ 和 N_2 分子的反应性, 在室温条件下测量了 N_2 分子与 W_n^+ 团簇反应的反应几率. $n=10-26$ 的团簇与 N_2 分子的反应几率与团簇尺寸有很强的相关性, $n=16, 22, 23$ 的团簇有较高的反应性. W_n^+ 与 N_2 分子的反应性与 W_n 与 N_2 分子的反应性显示出相似的规律性.

关键词: 钨团簇; 氮分子; 反应性

中图分类号: O561.5 **文献标识码:** A

1 引言

在 20 世纪 80 年代初期, 随着产生自由气相团簇实验技术的发展^[1], 团簇科学已经成为一个相当新的研究领域. 研究自由团簇的基本主题是研究从单个原子向固体材料过渡时, 凝聚材料的结构和性质如何随着团簇尺寸的变化而变化, 从而发现和开发具有独特性质的新材料或新器件. 这些性质来自于小粒子团簇系统中价电子在空间上的限制, 及在团簇中更大比例的原子变成表面原子, 在团簇集合材料中这些表面原子将与界面发生联系. 团簇材料与催化材料有密切的联系^[2], 工业使用的催化剂经常是由小的过渡金属粒子沉积在具有高比表面积的多孔衬底上组成的. 近年来, 在进行尺寸选择的团簇沉积和合成方面取得了很大的进展^[3, 4], 在气相中研究孤立的团簇的电子和几何结构及其相互作用是通向了解更复杂的团簇支撑系统的关键步骤. 本文研究了金属钨团簇离子与氮气气体分子的反应性, 并且与中性金属钨团簇与氮气的反应及氮气在钨表面上的反应进行了比较.

2 实验方法

实验研究团簇与小分子反应性最常用的技术是所谓的快速流动或流动管反应器技术. 在这类实验中, 反应器直接安装在团簇源中, 由于反应器中存在缓冲气体, 反应是在热交换条件下进行的, 反应后团簇和气体混合物进入到质谱仪中分析. 我们采用了包含反应气体的反应池与团簇源分离的实验方法, 在这一方法中反应是在形成团簇束之后发生, 并且在反应池中, 团簇-分子的碰撞次数是被限制的, 因而可以确定出绝对的团簇-分子反应速率, 这类实验设备已被应用于研究团簇反应性和团簇-分子碰撞截面. 实验装置包括两个真空室, 第一个室包括团簇源, 团簇由激光烧蚀固体金属样品产生; 第二个室包括反应室、离子光学系统和飞行时间质谱仪^[5, 6]. 波长为 355 nm 的激光聚焦到转动的钨金属盘上, 激光烧蚀产生的金属蒸汽在团簇源中与氮碰撞冷却(淬火), 并且聚集成团簇和团簇离子, 团簇尺寸从几个原子到几百个原子. 团簇束通过一个 1 mm 直径的圆锥形漏勺进入第二个真空室, 使

收稿日期: 2002-03-20; 修改日期: 2002-05-13

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19925416, 10174026); 高等学校骨干教师资助计划; 波谱和原子分子物理国家重点实验室基金资助项目

作者简介: 金明星(1963-), 男(朝族), 黑龙江木兰人, 教授, 从事原子分子和团簇激发态过程研究.

束准直并且撤去大部分氦气，然后团簇束通过两个分离的反应池(长约 100 mm，入口和出口直径 1 mm)，池中可分别注入反应气体，团簇与气体分子相互碰撞，吸附分子。从反应池中出来的反应和未反应的团簇进入飞行时间质谱仪中，中性团簇及团簇反应物被波长为 193 nm 准分子激光电离，进入反射式飞行时间质谱仪进行质量分析，团簇离子及团簇离子反应物则直接由脉冲电场推入飞行时间质谱仪中。在飞行时间质谱仪中，离子在竖直方向上被加速，即垂直于团簇束和光电离激光方向上加速，在两个平行板(栅网)上加正电压产生加速场。加速场上有一个水平偏转场，以补偿团簇束的初始速度，偏转场上方放置了 3 个圆筒 Einzel 筒镜，该离子透镜系统使离子束聚焦，增加探测效率。加速和偏转后的团簇离子，在无场区飞行约 1 m 距离，团簇离子由双微通道板探测器(R. M. Jordan/Galileo)探测，最大增益约 10^7 电子/团簇离子。从微通道板引出的信号利用快速放大器(SRS440)放大 25—700 倍，飞行时间质谱的质量分辨率在 300—600 之间，与工作条件有关。为减小背景噪声和统计振荡，记录的每个质谱都进行了 1 000 个脉冲平均，数据采集和处理都在计算机上进行。反应池中反应气体压力在 10^{-4} — 10^{-2} Pa 范围内，在此压力下团簇-分子平均碰撞数在 0—2 之间，从反应池结构可以算出团簇经历 2 次(多次)碰撞后因偏转而从反应池出射的几率很小，所以在低反应气体压力下可以保证单次碰撞条件。图 1 给出了部分钨团簇的飞行时间谱，从图中可以看出在反应池中有反应气体时有反应产物 W_nN_2 产生。

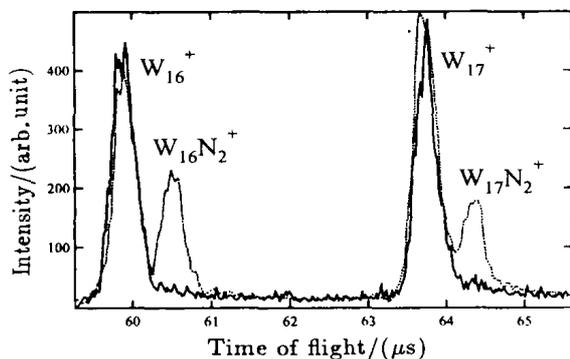


图 1 钨团簇的飞行时间质谱

— 为无反应气体时飞行时间质谱，--- 为有反应气体时飞行时间质谱。

3 结果和分析

单次碰撞条件下自由钨团簇与氮分子的反应性是通过确定团簇-分子碰撞形成的稳定反应物的几率来计算的。根据单分子反应理论可以解出未反应和反应的团簇离子的丰度与团簇-分子平均碰撞数及每次碰撞的反应几率的关系，即

$$N_0 = N_s e^{-s_1 X},$$

$$N_1 = N_s \frac{S_1}{S_1 - S_2} (e^{-s_2 X} - e^{-s_1 X}),$$

$$N_2 = N_s S_1 S_2 \left[\frac{e^{-s_2 X}}{(S_1 - S_2)(S_1 - S_3)} + \frac{e^{-s_2 X}}{(S_2 - S_1)(S_2 - S_3)} + \frac{e^{-s_3 X}}{(S_3 - S_1)(S_3 - S_2)} \right],$$

其中 N_i 是吸附 i 个分子的团簇的相对丰度，对第 i 步反应，每次碰撞的反应几率是 S_i ， X 是在反应池中团簇与分子的平均碰撞数，即

$$X = \frac{p}{k_B T} l \sigma_{HS},$$

其中 p 是反应池中的压力， T 是温度， l 是反应池的长度， σ_{HS} 是团簇与分子的碰撞截面。利用非线性最小二乘法拟合团簇丰度，反应几率作为拟合参量可以确定出来。

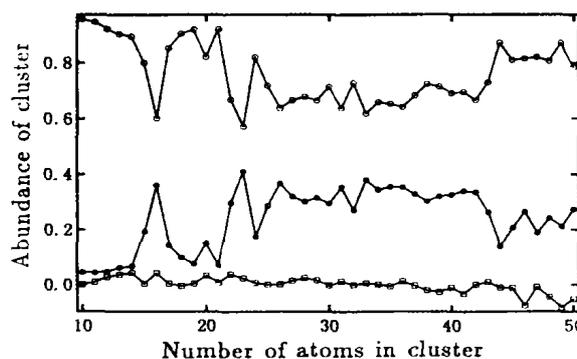


图 2 拟合出的未反应和反应的钨团簇的相对丰度
○为 W_n^+ 丰度，●为 $W_nN_2^+$ 丰度，□为 W_nN^+ 丰度。

图 2 给出了拟合出的未反应和反应的钨团簇的相对丰度。为了对实验数据进行精确处理，用具有不对称修正的高斯线形模拟团簇峰，在大多数情况下，为了得到更好的结果，在模拟过程计及了在团簇源中形成的团簇氧化物和碳化物对质谱的影响。利用 Mathematica 程序包在 Sun Ultra-1 工作站上，

计算了钨团簇与氮分子的反应几率, 这些对实验的精确处理方法已经成功地用于中性金属团簇与一些双原子分子的反应性研究工作^[6]. 图 3 给出了钨离子团簇与 N_2 分子反应的反应几率, $n=10-26$ 的团簇与 N_2 分子的反应几率与团簇尺寸有很强的相关性, W_{16}^+ , W_{22}^+ 和 W_{23}^+ 具有比较高的反应性, 反应几率 S 在 0.15—0.2 之间, 而对于低反应性的团簇的反应几率接近或低于探测极限 $S \approx 0.01$.

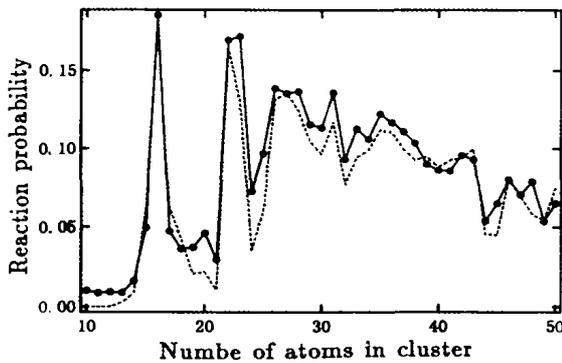


图 3 室温下 W_n^+ (—) 和 W_n (····) 与 N_2 分子的反应几率

W_n 团簇与 N_2 的反应性过去已经由 Mitchell 等^[7] 和 Holmgren 等^[5] 进行了测量, Mitchell 等人用流动管反应器技术研究了 W_n 团簇与 N_2 的反应性, 而 Holmgren 等人用的是与本文相同的实验技术. 虽然上述工作的实验条件不同, 但结果相符很好. Mitchell 等人认为, W_n 团簇与 N_2 的反应性强烈地依赖于团簇尺寸反映出了团簇的表面结构和适当位置对解离吸附 N_2 的有效性. 这是基于在金属钨块表面上的发现, 在相应于邻近的四重对称性位

置发现解离吸附 N_2 有很高的几率, 例如 $W(100)$ 面. N_2 在 W_n 团簇上至少存在一个弱的和一个强的束缚态, 对应于 N_2 分子的分子束缚态和 N_2 分子的解离束缚态. 弱的束缚态仅在 N_2 分子与液氮温度产生的团簇束的反应中观察到^[6], 并且显示出低的尺寸相关性, 而强的束缚态显示出很强的尺寸依赖关系. 这些结果与过去在金属钨块表面上发现的结果一致^[8]. N_2 在金属钨块表面上的吸附在低温下是分子吸附, 显示出低的表面选择性, 而在高温条件下, 是解离吸附, 具有大的表面依赖性和显示出负的温度依赖性.

钨团簇离子与氮分子的反应性和中性钨团簇与氮分子的反应性表现出相同的尺寸依赖关系, 而且在反应几率的绝对数值上也非常相近. 这一结果进一步证明了钨团簇的几何结构和吸附位置的局域性质决定了解离 N_2 分子束缚键的能力. 在我们的实验中没有观察到原子数小于 10 的团簇与氮分子的反应产物, 对于团簇束来说, 由于团簇是彼此自由、孤立的, 化学吸附能只能被包容在团簇产物中, 由于小团簇只有较少的振动自由度数, 而不能吸收消散化学吸附能, 这就可能使团簇产物发生解离以代替能量消散. 在金属团簇情况下, 解离是通过解离吸附物和蒸发金属原子或电子实现的, 因而在非热条件下测量小团簇的反应性时将会有比较大的单分子衰变速率, 使得团簇吸附态的寿命可能比从吸附到实验探测所用的时间短, 所以不易观察到小团簇与氮分子的反应产物.

参 考 文 献:

- [1] Powers D E, Hansen S G, Geusic M E, *et al.* Supersonic Copper Clusters[J]. J Chem Phys, 1983, **78**(6): 2 866.
- [2] Cates B C. Supported Metal Cluster: Synthesis, structure, and catalysis[J]. Chem Rev, 1995, **95**(3): 511.
- [3] Heiz U, Vanolli F, Trento L, *et al.* Chemical Reactivity of Size-selected Supported Clusters: An experimental setup[J]. Rev Sci Instrum, 1997, **68**(5): 1 986.
- [4] Alivisatos A P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots[J]. Science, 1996, **271**(feb.): 933.
- [5] Holmgren L, Andersson M, Rosén A. N_2 on Tungsten Clusters: Molecular and dissociative adsorption[J]. J Chem Phys, 1998, **109**(8): 3 232.
- [6] Andersson M, Persson J L, Rosén A. Reactivity of Fe_n , Co_n and Cu_n Clusters with O_2 and D_2 Studied at Single-collision Conditions[J]. J Phys Chem, 1996, **100**(30): 12 222.
- [7] Michell S A, Rayner D M, Bartlett T, *et al.* Reaction of Tungsten Clusters with Molecular Nitrogen[J]. J Chem Phys, 1996, **104**(11): 4 012.
- [8] Rao C N R, Rao G R. Nature of Nitrogen Adsorbed on Transition Metal Surfaces as Revealed by Electron Spectroscopy and Cognate Techniques[J]. Surf Sci Rep, 1991, **13**(7): 221.

N_2 Reactivity of Positive Tungsten Cluster Ions*

JIN Ming-xing, DING Da-jun

(*Institute of Atomic and Molecular Physics, Jilin University, Changchun 130023, China*)

Mats Andersson, Arne Rosén

(*Department of Experimental Physics, Chalmers University of Technology
and Goteborg University, SE-412 96 Goteborg, Sweden*)

Abstract: A beam of tungsten clusters, seeded in He gas, is produced in a pulsed laser vaporization source. We have studied the size-dependent reactivity of positive tungsten cluster ions with N_2 under single-collision conditions by using laser-vaporization source, low-pressure reaction cell and time-of-flight mass spectrometer. The reaction probability with N_2 molecule was measured as a function of cluster size, $W_{10}^+ - W_{50}^+$, for clusters produced at room temperature. There is a strong size-selectivity and the highest reaction probability $S = 0.15 - 0.2$ is measured for W_{16}^+ , W_{22}^+ and W_{23}^+ . There is a good agreement, both in the size-variations and the absolute values, between the reactivity of neutral and cationic clusters.

Key words: tungsten cluster; N_2 molecule; reactivity

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China(19925416, 10174026); Foundation for University Key Teacher by the Ministry of Education; National key Laboratory of Wave Spectrum and Atomic Molecular Physics