

铜硫团簇离子的形成与光解*

于忠德 张南 高振 孔繁敦 朱起鹤

(分子反应动力学国家重点实验室, 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词: 铜硫团簇, 激光溅射, 紫外光解, 串级飞行时间质谱仪

本文首次报导用激光溅射方法产生了铜硫团簇离子 $Cu_nS_m^+$, 并对其进行了紫外激光解离, 得出了团簇离子的组成及光解规律. 与以前关于过渡金属与非金属的二元团簇研究结果^[1-4]有所不同, 铜是具有满壳层 d 电子结构的过渡金属元素, 这使得无论是所产生的团簇的组份, 还是其光解规律, 都表现出了明显的特点. 本文在分析铜硫团簇离子的形成和光解规律的基础上, 初步讨论了团簇的结构特征以及过渡金属满壳层 d 电子结构对团簇的形成与结构的影响.

实验是在本实验室自制的串级飞行时间质谱仪上进行的, 有关仪器的详情参见文献^[5]. 所用样品为: (1) 铜粉 (含量 $\geq 99.0\%$, 100-200 目) 与沉降硫磺粉 (含量 $\geq 99.0\%$), 按不同摩尔比例混合均匀后压片制成; (2) 硫化亚铜 (含量 $> 95\%$), 直接压片制成; (3) 硫化铜 (含量 $> 99\%$), 直接压片制成.

图 1 为用激光溅射不同样品所得到的铜硫团簇离子 $Cu_nS_m^+$ ($n = 1 - 45, m = 0 - 22$) 的飞行时间质谱图 (一级质谱, 溅射激光波长 532 nm, 功率密度 $\sim 10^7 W/cm^2$, 累加 1000 \sim 4000 次激光脉冲得到的). 可以看出, 三种样品所产生的 $Cu_nS_m^+$ 团簇离子的质谱分布是非常接近的.

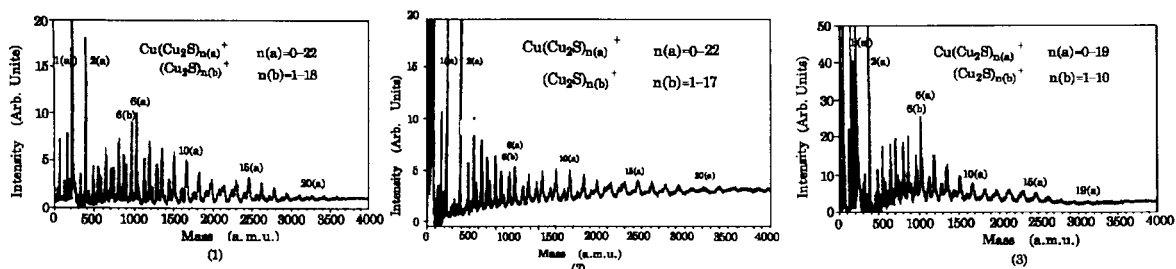


图 1 $Cu_nS_m^+$ 团簇离子的飞行时间质谱
Fig.1 The TOF mass spectra of $Cu_nS_m^+$ cluster ions

(1) Cu:S=1:1 sample; (2) Cu_2S sample; (3) CuS sample

关于各质谱峰组成的归属, 由于 Cu 与 2S 的质量很接近 (分别为 63.5 amu 和 64.1 amu), 所以在确定团簇的组成时, 不仅应凭质量数大小, 而且还应分析质谱峰分布的特点. 我们首先注意到, 在高质量区 ($m > 1000$ amu) 只存在强弱两个质谱系列, 且每个系列内部各峰间隔均约为 160amu, 据此推测两个系列是按照 Cu_2S 单元的增加而形成的, 分

1993-10-7 收到初稿, 1993-10-25 收到修改稿. 联系人: 高振. * 国家自然科学基金资助项目

别为 $[\text{Cu}(\text{Cu}_2\text{S})_n]^+$ 和 $[(\text{Cu}_2\text{S})_n]^+$, 起始峰分别为 Cu_3S^+ 和 Cu_2S^+ . 实验表明, Cu_3S^+ 和 Cu_2S^+ 二峰分别呈四重分裂和三重分裂, 且各分裂的强度比分别约为 1:1.1:0.5:0.1 和 1:0.7:0.3, 与根据同位素分布计算得到的分裂强度比 (Cu_3S^+ 应呈四重分裂: 1:1.3:0.6:0.1; Cu_2S^+ 应呈三重分裂: 1:0.9:0.2) 符合较好, 从而证实了两个系列的起点组成. 故两个主要系列为:

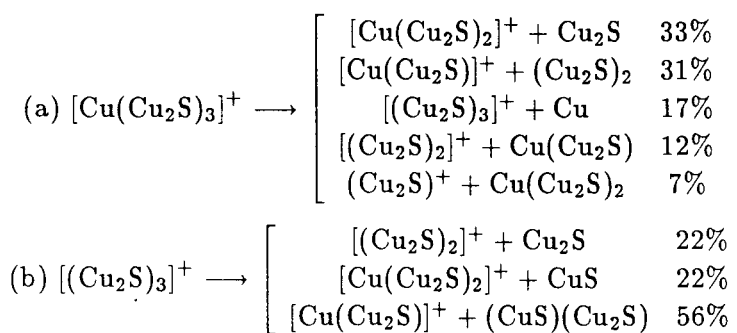
- (a) $[\text{Cu}(\text{Cu}_2\text{S})_n]^+$ ($n = 0 - 22$)
 (b) $[(\text{Cu}_2\text{S})_n]^+$ ($n = 1 - 18$)

关于系列 (a) 和 (b) 的强弱关系, 由图 1 可以发现, 一般而言, 系列 (a) 各峰强于系列 (b) 各峰 (指 n 相同的峰), 只有少数例外. 在系列 (a) 中, 最强的是 Cu_3S^+ (即 $n = 1$ 峰), 其次是 Cu_5S_2^+ (即 $n = 2$ 峰), 由此推测这两个团簇离子具有较稳定的结构. 另外 $n = 6$ 峰即 $\text{Cu}_{13}\text{S}_6^+$ 也很强, 为局部极大值. 除了两个主要系列 (a) 和 (b) 以外, 还发现其它一些谱峰, 其中相对较强的可以归属为如下系列:

- (c) $[(\text{CuS})(\text{Cu}_2\text{S})_n]^+$ ($n = 1 - 8$)

且以 $n = 3, 4, 5$ 各峰较强, 不过值得注意的是, 在本实验中未发现 CuS^+ 离子 (即未发现 $n = 0$ 峰). 另外还发现, 由 CuS 样品所得团簇的尺寸比由 Cu/S 混合粉末样品或由 Cu_2S 样品所得团簇的尺寸要小一些.

为了进一步研究铜硫团簇离子的稳定性与结构, 利用串级飞行时间质谱仪的质量选择功能, 对系列 (a) 和 (b) 中的前几个团簇离子 ($n = 1 - 4$) 进行了 248 nm 紫外激光解离, 典型的结果如下所示 (其中的数字为光解通道的分支比). 一般的规律是, 对于系列 (a) 而言, 当 $n = 1$ 时, 未发现碎片产物, 这也证实了 Cu_3S^+ 具有稳定的结构, 而当 $n = 2 - 4$ 时, 发现主要解离通道为失去中性 Cu_2S 单元和 Cu 原子, 主要产物组成仍属于系列 (a); 对于系列 (b), 当 $n = 1$ 时, 也未发现光解碎片, 而当 $n = 2 - 4$ 时, 同样发现存在失去 Cu_2S 单元和 Cu 原子的解离通道, 同时也发现新的解离通道: 即失去 CuS 以及 CuS 与 Cu_2S 的组合, 这样所得产物仍具有系列 (a) 的组成. 值得注意的是, 光解时未发现失去 S 原子的解离通道.



尽管仅从质谱很难确切得知团簇的结构, 但通过对质谱组成以及紫外光解结果的分析还是可以获得很多有关团簇结构的信息. 在本实验中发现的两个较强团簇系列 (a) 和 (b), 均显示出以 Cu_2S 单元增长的特征, 而从光解结果看, 各团簇主要失去 Cu_2S , Cu 或 CuS 等, 产物仍具有系列 (a) 或 (b) 之组成. 上述结果说明了 Cu_2S 单元在 Cu/S 团簇的形成和结构中起着很重要的作用. 如果每个铜原子只贡献出最外层的 $4s$ 电子参与成键而保持内部的 $3d^{10}$ 满壳层电子结构, 那么系列 (a) 是满足 Cu 与 S 二元素的化合价要求的, 即

Cu^+ 和 S^{2-} (对于系列 (b) 也是基本满足的). 本实验发现 Cu_3S^+ 和 Cu_5S_2^+ 具有很大的丰度 (从而具有很好的稳定性), 这与前人研究过的 Cu/O 体系^[6,7] 有类似之处, 而发现 Cu/S 团簇呈现出以 Cu_2S 单元增长的特征, 这与前人研究过的由 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 高温超导体所产生的团簇系列也有类似之处^[8] (他们发现团簇是按 BaO 和 Y_2O_3 中性单元累加而成的). 相比之下, 本实验所得结果与我们以前研究过的 Fe/S, Ta/S 体系^[3,4] 有很大不同, 因为 Fe/S 团簇和 Ta/S 团簇均未呈现出类似的按稳定化合物单元增长的特征. 我们注意到铜具有 d^{10} 满壳层电子结构, 而铁和钽等金属具有未满 d 电子壳层结构, 也许是 d 电子结构的不同导致了团簇在组成和结构上的不同. 关于 Cu/S 团簇离子的结构特征, 团簇的形成、结构与过渡金属 d 电子壳层结构之间的关系, 目前尚在进一步研究之中.

参 考 文 献

- 1 McElvany S W, Cassady C J. *J. Phys. Chem.*, **1990**,**94**:2057
- 2 Cassady C J, Weil D A, McElvany S W. *J. Chem. Phys.*, **1992**,**96**:691
- 3 Yu Z D, Zhang N, Wu X J, et al. *J. Chem. Phys.*, **1993**,**99**:1765
- 4 Zhang N, Yu Z D, Wu X J, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**,**89**:1779
- 5 高 振, 孔繁敖, 武小军等. 化学物理学报, **1992**, **5** : 343
- 6 Gord J R, Bemish R J, Freiser B S. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1990**,**102**:115
- 7 Irion M P, Selinger A. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**,**158**:145
- 8 Zimmerman J A, Otis C E, Creasy W R. *J. Phys. Chem.*, **1992**,**96**:1594

The Formation and Photodissociation of Copper-Sulfur Cluster Ions

Yu Zhongde Zhang Nan Gao Zhen Kong Fan'ao Zhu Qihe
(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Copper-sulfur cluster ions were produced by laser ablation on solid samples: (1) a mixture of copper and sulfur powder, (2) cuprous sulfide compound, (3) cupric sulfide compound, respectively. Two main series of cluster ions were found: (a) $[\text{Cu}(\text{Cu}_2\text{S})_n]^+$ ($n = 0 - 22$), (b) $[(\text{Cu}_2\text{S})_n]^+$ ($n = 1 - 18$). The main photodissociation channels of the cluster ions were neutral losses of Cu_2S , Cu or CuS. It is obvious that the Cu_2S unit plays an important role in the formation and structure of the Cu/S cluster ions, and furthermore, the filled d^{10} shell electronic configuration of copper element might be critical to the characteristic of the cluster ions.

Keywords: Copper-sulfur clusters, Laser ablation, UV-Photodissociation, Tandem time-of-flight mass spectrometer