

上的 π 电子配位；

(4) 磷与银之间形成共价键。

上述情形中，(2) 最为合理。因为图中出现的 AgP_n^+ 中的磷原子数普遍较大，最大可达 18 之多，即使在激光等离子体这样比较极端的条件下，也难以想像银原子能够激发到与磷形成那么多的共价键。磷原子簇的平面单环结构尽管得到了一些实验与理论研究结果的支持^[2]，也可以解释图中信号很突出的 AgP_8^+ 的电子结构，但是却无法解释信号强度也较突出的 AgP_{14}^+ 等的结构。尽管 14 恰好是 f 轨道的电子数。但是配位电子不可能撤开 s 与 p 轨道，全部进入 f 轨道。磷原子有 5 个价电子，如果都单独对 Ag^+ 配位，则剩余的价电子都将成为“悬挂键”而很不稳定。图中 $n < 4$ 的 AgP_n^+ 中仅出现信号较弱的 AgP_2^+ 也说明在激光等离子体中，磷原子是倾向于成簇后再配位的。

图 1 中信号最突出的是 AgP_4^+ 与 AgP_8^+ ，其中的 P 原子数刚好都是 4 的倍数，而 P_4 正好是白磷的基本结构单元。 Ag^+ 在大多数络合物中都是 4 配位的，这样可以形成 18e 的稳定构型，

所以在 AgP_8^+ 中，2 个 P_4 应当分别以其中的一个边 (2 个 P 原子) 对 Ag^+ 配位。然而在水溶液中， $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ 、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 等却往往是常见的络离子，尽管水分子可能也参与配位，但是不可否认，在 Ag^+ 形成的配位键中，有两个相对较强。所以 AgP_4^+ 的配位情形可能与 AgP_8^+ 相同，也许就是后者的解离产物。在图 1 中，磷原子数同样为 4 倍数的 AgP_{12}^+ 与 AgP_{16}^+ 的信号却不突出，说明 P_4 以 Ag^+ 的配位原子数倾向为 2 个。从 AgP_9^+ 的信号强于 AgP_{10}^+ 及 AgP_{14}^+ 的信号相对突出等事实，还可以进一步推测 P_5 、 P_6 、 P_{10} 等的相对稳定性与配位能力。

我们在实验中还用 Cu、Au 替代 Ag，以 As 替代 P，均得到相似的结果，说明上述的实验结果有一定的规律性，从一个独特的角度丰富了对配位化学的认识。

参 考 文 献

- [1] 郑兰荪、黄荣彬等，分析仪器，(3)，37 (1991)。
- [2] 郑兰荪、杨华惠等，厦大学报，27 (4)，437 (1988)。
- [3] 黄荣彬、张鹏等，物理化学学报，7 (6)，646 (1991)。

激光溅射产生的 Mn/S 团簇及其光解 *

史 扬 张 南 高 振 ** 朱起鹤 孔繁教

(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)

由于过渡金属与硫所形成团簇在生命过程、超导、分子催化、生物固氮等领域有着广泛的应用背景^[1]，对它们的研究一直是一个引人注目的领域，我们采用激光溅射产生团簇的方式已经对 Fe/S^[2]、Ta/S^[3] 等多种过渡金属 / 硫体系进行了研究。本文报道的是 Mn/S 体系研究的结果，这为深入理解过渡金属 / 硫这类团簇化合物的性质提供了新的信息。

实 验

实验在一台串级飞行时间质谱仪^[4] 上进

行。采用 532nm 激光直接溅射样品产生团簇，产生的团簇用飞行时间质谱分析，如进行光解实验，则对离子用质量门进行选质，然后用另一束紫外激光 (248nm) 进行光解，光解产物及母体用第二级飞行时间质谱分析。样品系采用金属锰粉与硫粉的混合物经充分研磨后压制而成。

结 果 与 讨 论

Mn/S 团簇离子的飞行时间质谱示于图 1a。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人，1993-05-29 收稿

对 $Mn_nS_m^+$ 系列团簇离子而言, 最显著的特点是 $m = n$ 的系列团簇离子有较大的强度。此外, 还有 $m = n + 1$ 、 $n - 1$ 两个系列的团簇出现, 但这两类团簇较 $(MnS)_m^+$ 族强度相差甚多。同时

这两族强度较弱的团簇仅在 $m < 14$ 时出现; 对 $m > 14$ 的团簇离子, 则只有符合 $m = n$ 这一规则的团簇 $(MnS)_m^+$ 被观察到。在这里, 构成团簇的两元素更严格地遵守了 1:1 这一规律, 而以

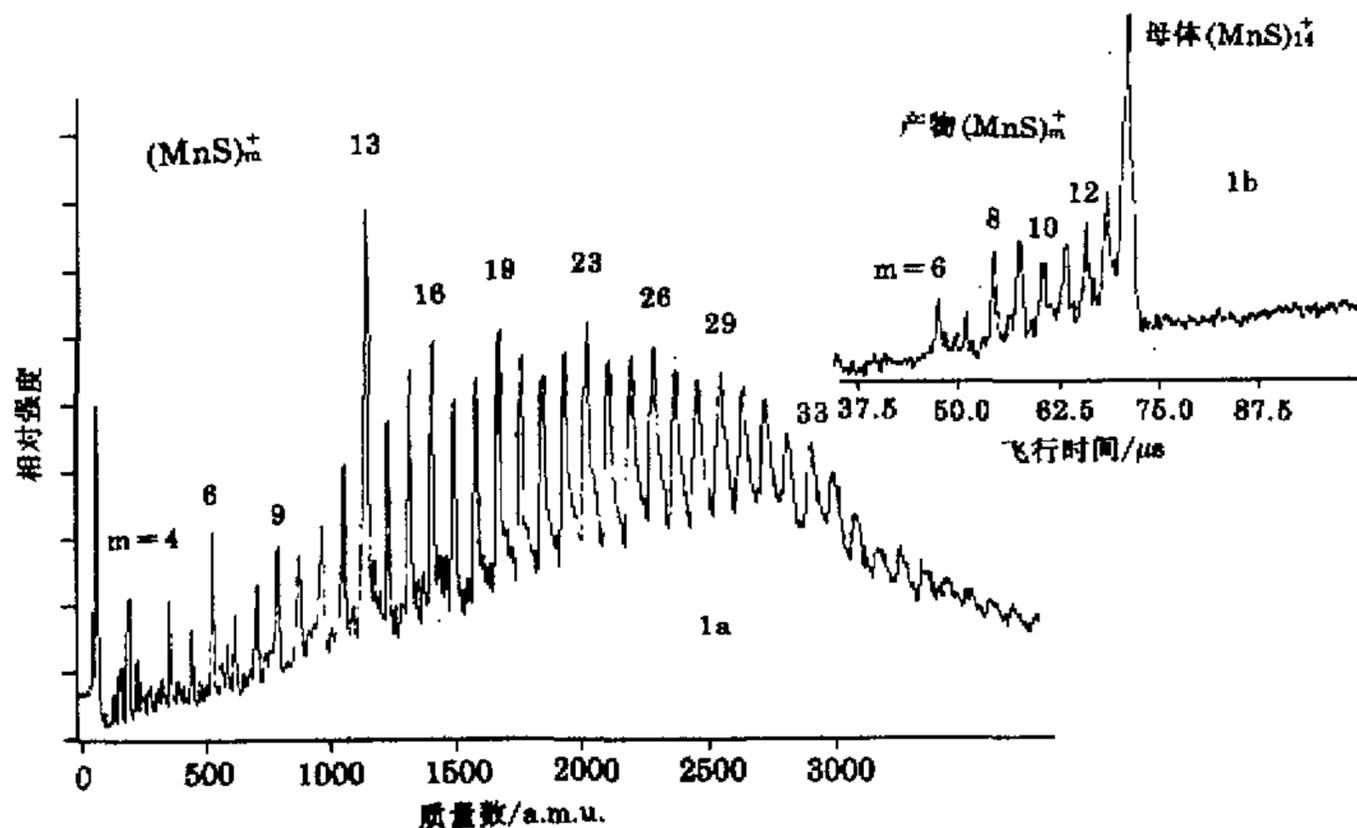


图 1a Mn/S 团簇离子的质谱图, 1b 团簇 $(MnS)_{14}^+$ 的激光裂解

这种比例构成的化合物是人们所熟知的^[5]。这样的结果在 Fe/S 、 Ta/S 以及其它一些已完成的过渡金属 / 硫团簇的实验中均未观察到。

在 $(MnS)_m^+$ 的团簇离子系列中, $m = 4, 6, 9, 13, 16, 19, 23, 26, 29, 33 \dots$ 的谱峰是局部强峰, 其中 $m = 13$ 的谱峰尤为突出。由团簇的形成条件来看, 可以认为这些团簇离子在热力学上具有特殊的稳定性。应该指出, 除了 $m = 4 \sim 6$ 的团簇之外, 整个 $(MnS)_m^+$ 系列强峰的位置间隔 δm 按 3、3、4 这一顺序出现。由于 $m > 33$ 之后的谱峰强度较弱, 这一规律是否依然成立尚不得而知。

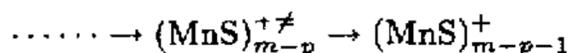
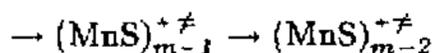
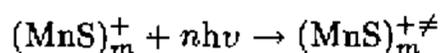
一个典型的光解结果见图 1b。由图可见 $(MnS)_{14}^+$ 的光解有多种产物, 这些产物仍遵守着 $m = n$ 的关系。从某种角度来讲, 光解过程似乎可以看作是团簇形成过程的逆过程, 在激光溅射过程中形成的 $m = n$ 系列团簇, 由于光解的作用, 多个 (MnS) 单元一次或多次被剥落下来, 表 1 示出了某些团簇离子光解的产物及强度分布。由光解结果来看, $m = 4, 6, 9, 13$ 这

些在一级谱中表现为强峰的团簇离子作为光解产物仍具有特殊的强度, 这再次证明了这些团簇的结构稳定性, 同时也暗示了光解过程是由热力学控制的过程。

由于光解有多个产物, 且产物的组成很有规律, 一个新的问题是, 这些产物, 特别是那些较小的产物, 是在一次裂解中形成还是经历了多次裂解过程。一般认为, 带电团簇的稳定性能反映其中性团簇的稳定性, 因此在这里认为 $m = 4, 6, 9, 13 \dots$ 的中性团簇也具有特殊稳定结构。从热力学角度来看, 如果光解过程是一步裂解过程, 这一过程的自由能变化应由三部分来决定, 即母体、带电产物和中性产物。如果光解产物中有具有特殊稳定性的中性或是带电荷团簇, 那么这一光解通道应有较大的几率。但由表 1 可见, 光解产物中只有稳定的带正电荷产物有较大的光解通道几率而稳定的中性团簇则不是这样。这说明 $(MnS)_m^+$ 团簇的光解过程可能是一个多步剥离的过程, 而不是一步裂解过程, 如下所示:

表 1 团簇 $(\text{MnS})_m^+$ ($m=6-19$) 的光解结果

	$(\text{MnS})_n^+$	$(\text{MnS})_{n-1}^+$	$(\text{MnS})_{n-2}^+$	$(\text{MnS})_{n-3}^+$	$(\text{MnS})_{n-4}^+$	$(\text{MnS})_{n-5}^+$	$(\text{MnS})_{n-6}^+$	$(\text{MnS})_{n-7}^+$	$(\text{MnS})_{n-8}^+$	$(\text{MnS})_{n-9}^+$	$(\text{MnS})_{n-10}^+$	$\text{S}(\text{MnS})_{n-1}^+$
6	36.1%	25.8%										38.1%
7	56.1%	43.9%										
8	41.8%	58.2%										
9	6.4%	9.6%	29.3%	18.1%	31.6%	5.0%						
10	17.0%	15.6%	3.6%	41.8%	6.3%	15.7%						
11	7.7%	26.0%	22.9%	13.8%	26.0%	3.6%						
12	26.4%	28.9%	19.8%	19.8%		5.1%						
13	24.3%	15.8%	15.0%	21.7%	17.2%	2.2%	3.8%					
14	17.7%	19.2%	14.4%	11.1%	20.7%	8.2%	2.8%	5.9%				
15	11.8%	34.4%	10.3%	13.3%	7.4%	6.9%	9.8%	2.4%	3.7%			
16	39.3%	13.7%	47.0%									
17	30.1%	33.8%	15.0%	21.1%								
18	22.2%	23.8%	15.9%	8.5%	21.2%	4.2%		4.2%				
19	14.4%	15.3%	9.3%	9.7%	11.3%	15.8%	9.3%	5.9%	5.1%	3.9%		



另外对光解谱中产物位置的仔细标定表明, 产物实际到达微通道板的时间均大于理论计算的时间, 且随产物离子的减小, 时间差增加。这说明在脉冲电场加速团簇离子后团簇离子依然发生解离, 即生成小的产物需要更多的时间。从动力学角度来看, 这是按多步过程进行裂解的一个证据。对多步解离过程更详细的表征则需要进一步的实验和分析。

以激光溅射产生的团簇应具有何种结构引起了广泛的兴趣。由于自然界中存在 MnS 这种物质, 而且本实验中用激光溅射所产生的 Mn/S 团簇又较严格地遵从了化合价的要求, 因而有一种看法认为 $(\text{MnS})_m^+$ 团簇与其晶体结构一致, 为 NaCl 型或纤锌矿型。如果按 NaCl 型结构来考虑^[6], 一级谱中强峰的 m 值应为 6、13、27、... 与实验结果不完全相同。按纤锌矿结构考虑亦存在类似的问题。总之, 将团簇结构与其晶体结构简单地联系起来的理由不够充分。团簇与通常的晶体结构有何区别, 是我们正在积极考虑的问题。

结 论

1. 以激光溅射的方法得到了三个系列的 Mn/S 团簇离子 $(\text{Mn}_n\text{S}_m)^+$ ($m = n, m = n + 1, m = n - 1$), 其中 $m = n$ 系列的团簇离子 $(\text{MnS})_m^+$ 具有较大强度。当 $m = 4, 6, 9, 13 \dots$ 时团簇离子具有特殊的稳定结构。
2. 在光解实验中, 一级谱中观察到的强峰得到了进一步的证实。
3. 由光解实验结果判定 Mn/S 团簇的光解过程是多步裂解过程, 其中热力学因素起主要控制作用。
4. 认为 Mn/S 团簇的构型与其晶体结构一致不能解释所有实验结果。有关结构问题, 更完备的解释正在考虑之中。

参 考 文 献

[1] B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 769-788 (1991).
 [2] Z. D. Yu, N. Zhang, Z. Gao, etc., *J. Chem. Phys.* (In Press).
 [3] N. Zhang, Z. D. Yu, Z. Gao, etc., *J. of Chem. Soc., Faraday Trans.* (In Press).
 [4] 高 振, 孔繁航, 武小军等, *化学物理学报* **5**, 343 (1992).
 [5] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry Fourth Edition", Clarendon Press, Oxford 606, 610 (1975).
 [6] T. P. Martin, *Phys. Reports*, **45**, 167 (1983).