

银金硫三元团簇的形成与光过程的硫金敏化

崔卫东 赵翔 彭必先*

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

史扬 高振 朱起鹤 孔繁敖

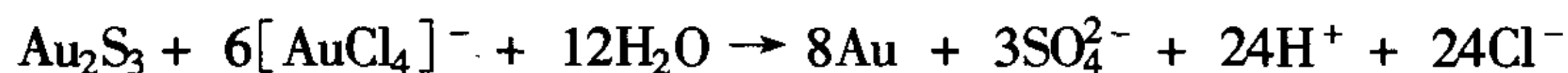
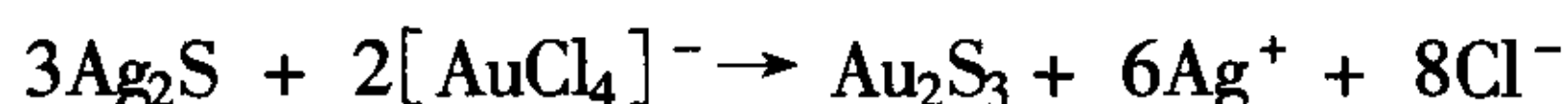
(中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室 北京 100080)

摘要 采用激光烧蚀银金硫混合物样品产生团簇离子,用飞行时间质谱仪检测的方法研究了银金硫三元团簇离子的形成.研究表明,银硫二元团簇、金硫二元团簇和银金硫三元团簇同时生成,主要系列有 $(Ag_{2n+1}S_{n-1})^+$ 、 $(Ag_{2n-1}S_n)^-$ 、 $(Ag_{2n}AuS_n)^+$ 和 $(Ag_{2n}AuS_{n+1})^-$.将其与感光乳剂中的金硫敏化中心相关联,指出正离子团簇和负离子团簇分别在曝光过程中起着光电子陷阱和正空穴陷阱的作用.

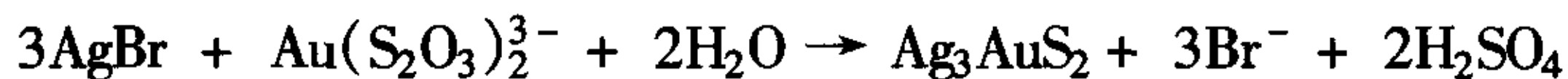
关键词 银/金/硫团簇,激光烧蚀,硫加金敏化,感光过程

硫加金敏化(以下简称硫金敏化)是感光卤化银微晶体制备的最有效的敏化手段.借助这种协同敏化方法,感光乳剂微晶颗粒所能达到的感光度远远超出硫和金分别作为单一的敏化剂时所能达到的感光度水平.不少科学工作者对硫金敏化形成的产物、形成机理、组成及其功能等方面都做了大量研究工作,但至今仍有很多问题没有取得一致的看法.

首先是关于硫金敏化的生成产物.一种看法^[1]认为 Ag_2S 中的 Ag^+ 被金取代形成硫化金,而硫化金在剩余的 Au^{3+} 作用下还原成金^[2]:



另一种看法^[3]认为反应产物是 Ag_3AuS_2 ,即:



Ag_3AuS_2 是取代反应的一个中间产物,它导致最终产物 $AgAuS$ 的生成.

然而类似 Ag_3AuS_2 这一类产物到底有多少,团簇系列 n 的大小范围,团簇是否带电等等都没有涉及.

至于说到硫金敏化在潜影形成中的功能,则仍存在着不同的实验结果和不同的解释.目前还远没有一个比较一致的看法.有关敏化中心的本质、电荷及功能的研究的进展,有 Moisar 和我们的综述报道^[3,4].迄今所用的化学敏化及潜影形成有关的研究工作,大部分都是使用一些宏观的研究手段去推测敏化中心的组成和结构^[3].今天,由于受到研究手段的限制,人们暂时还不能对卤化银表面的单个的银金敏化中心(支持团簇)的组成进行直接的观测和分析,正像对大多数实用的催化剂活性中心还不能直接进行单个分析一样.然而利用气相中团簇的形成

* 男,63岁,研究员,博士生导师

收稿日期:1998-10-06,修改日期:1999-02-22,定稿日期:1999-04-26,国家自然科学基金(29873056)资助项目

和大小选择的功能,将在气相中产生的单个分子沉积在基底(对感光过程是卤化银)上,形成单个的支持团簇,逐一研究它们的催化活性,并总结出与大小有关的活性规律,将不失为一种过渡性模拟方式.它将在模型体系与实际的复杂体系之间架起一座桥梁,由宏观到微观,由分立到综合,逐步引导在分子水平上研究工作的深入.

在运用激光烧蚀和串联飞行时间质谱仪研究了银硫二元团簇的形成和性质的基础上^[6,7],本文报道用同样的方法研究银金硫三元团簇的结果.有的实验的投料比是在比较接近感光乳剂敏化时所采用的投料比的情况下进行的.银金硫三元团簇的形成和性质的研究结果,对光过程中大量的硫金敏化的研究,尤其是对一些彼此矛盾着的结果和观点的识别和判断,具有重要的参考价值和指导意义.

1 实验

关于本工作中所使用的串联飞行时间质谱仪的构造及基本原理,已在前文^[8]作过介绍.本文运用这套设备研究了银金硫三元团簇的形成及团簇的其它性质.

2 结果及讨论

银金硫三元正离子团簇的一级飞行时间质谱图分别表示于图 1 和图 2.负离子的相应质谱图表示于图 3 和图 4.在所有用料比条件下的正离子和负离子团簇的结果汇总于表 1.

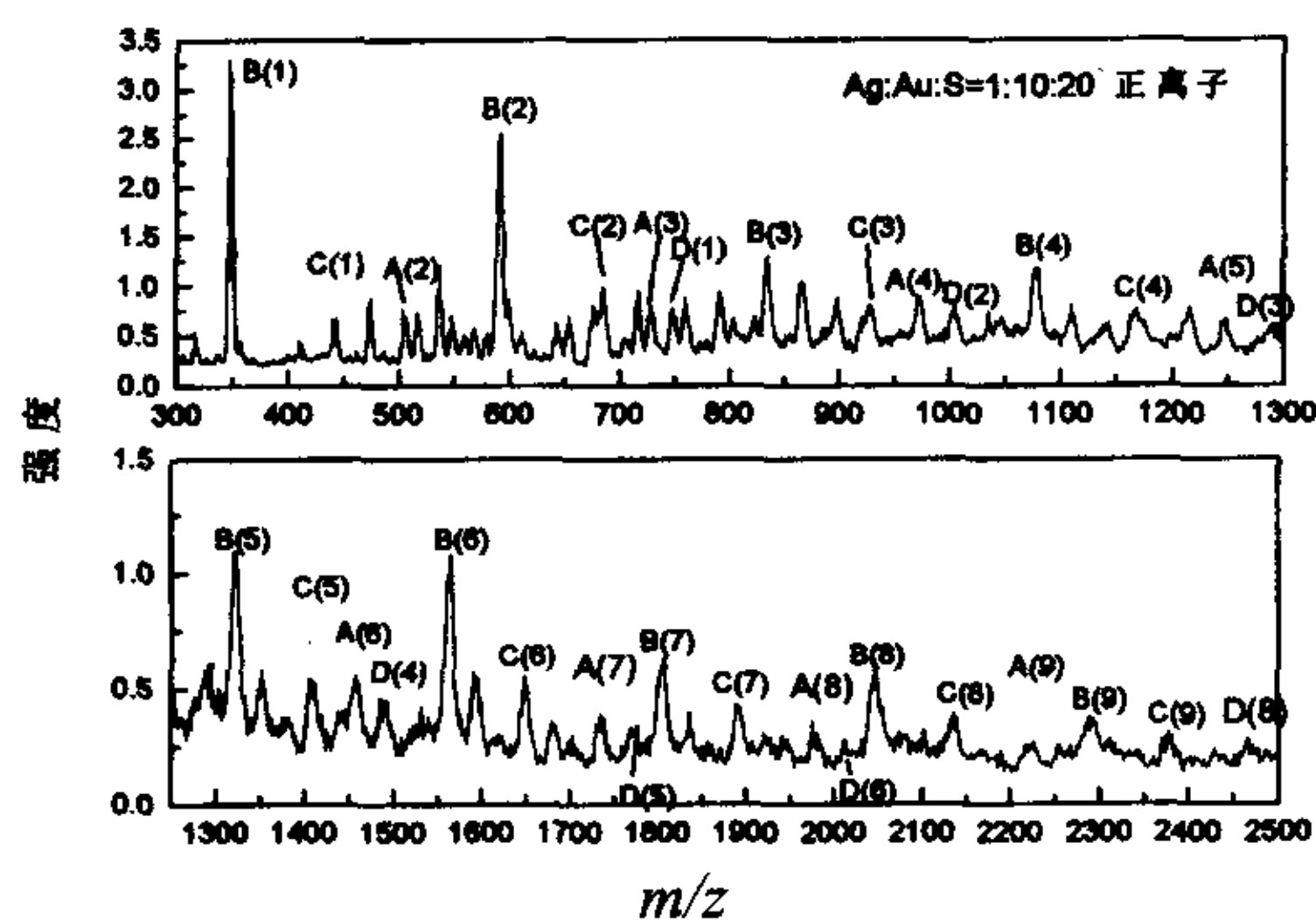


图 1 由 Ag:Au:S=1:10:20 样品所得正离子团簇的一级飞行时间质谱图

A: $(Ag_2S)_n^+$; B: $Ag(Ag_2S)_n^+$;
C: $Au(Ag_2S)_n^+$; D: $Au_2AgS(Ag_2S)_n^+$.
括号内的数字分别代表 A, B, C, D 团簇系列中相应的 n 值

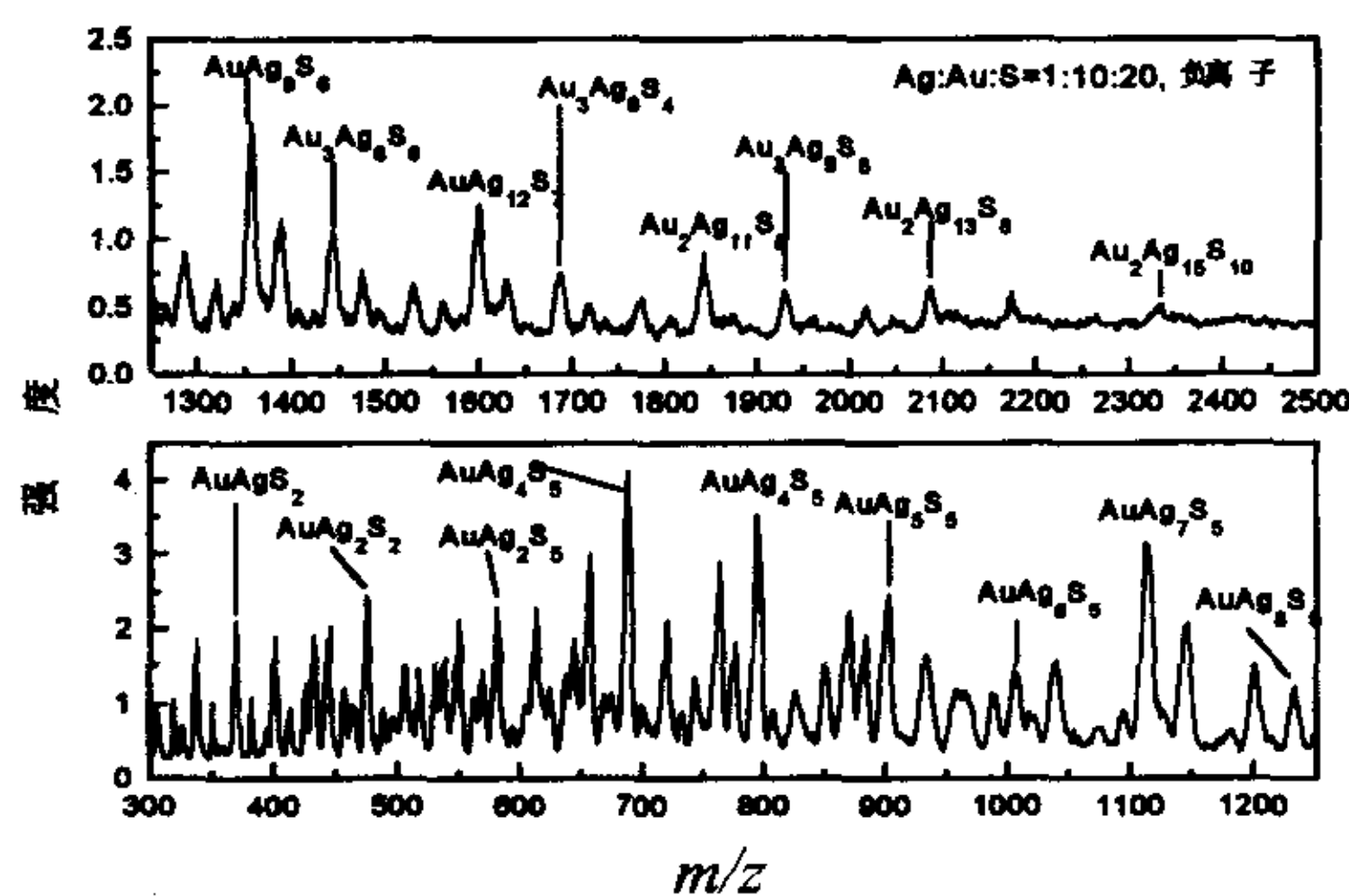


图 2 由 Ag:Au:S=1:10:20 样品所得负离子团簇的一级飞行时间质谱图

2.1 关于金硫敏化中心的形成

2.1.1 $[Ag(Ag_2S)]^+$ 团簇在金硫敏化中的作用

在银金硫三元团簇的情况下,我们用了四种不同配比(即银金硫的比例)的样品,其质谱图表明,都有二元团簇 $[Ag(Ag_2S)]^+$ 、 $[Ag(Ag_2S)_2]^+$ 等生成.这不但证实了 Hautot 关于在单独硫敏化中生成 $[Ag(Ag_2S)]^+$ 的预言^[9],而且还表明有 $[Ag(Ag_2S)_n]^+$ 系列团簇存在.这说明在硫金混合敏化的情况下,正象在单一硫敏化情况下一样,仍然会有相当量的二元团簇 $[Ag(Ag_2S)]^+$ 产生.可以设想,它们也仍然会在金硫敏化对潜

影形成的影响中发挥作用(下面有关对功能的讨论中还会涉及)。

表 1 团簇组分分布图

样品组分比	二元组分				三元组分	
	Ag-S		Au-S		Ag-Au-S	
	正	负	正	负	正	负
Ag ₂ S: Au (3:1)	Ag _{2n+1} S _{n-1} (最强)	Ag _{2n+1} S _n (最强)	—	AuS ₁₋₄	—	AgAuS ₁₋₃ Ag ₂ AuS ₃ Ag ₄₋₆ AuS ₄ AgAu ₂ S ₁₋₃ Ag _{4,5} Au ₂ S ₄
	Ag _{2n+1} S _{n-1} (次强)	Ag _{2n+1} S _{n-1} (次强)	—	AuS ₁₋₄	—	
	Ag _{2n+1} S _{n+1}	Ag _{2n+1} S _{n+1} (弱)	—	Au ₂ S ₁₋₃	—	
Ag ₂ S: Au: S (3:2:4)	Ag _{2n+1} S _{n-1} (最强)	Ag _{2n+1} S _n (最强)	—	AuS ₁₋₅	—	Ag _{2n} AuS _{n+1, n+2} (n = 4 ~ 8) Ag ₂ AuS _{3,4} Ag _{2,3} AuS ₄
	Ag _{2n+1} S _{n-1} (次强)	Ag _{2n+1} S _{n-1} (次强)	—	AuS ₁₋₅	—	
	Ag _{2n+1} S _{n+1} (弱)	Ag _{2n+1} S _{n+1} (弱)	—		—	
Ag: Au: S (3:2:8)	Ag _{2n+1} S _{n-1} (最强)	Ag _{2n+1} S _n (最强)	—	—	—	Ag _{2n} AuS _{n-1} (n = 1 ~ 6) AgAuS ₂₋₅ Ag ₃ AuS _{3,4} Ag ₅ AuS ₄
	Ag _{2n+1} S _{n-1} (次强)	Ag _{2n+1} S _{n-1} (次强)	—	—	—	
	Ag _{2n+1} S _{n+1} (弱)	Ag _{2n+1} S _{n+1} (弱)	—	—	—	
Ag: Au: S (1:10:20)	Ag _{2n+1} S _{n-1} (最强)	Ag _{2n+1} S _n (最强)	—	—	Ag _{2n} AuS _n (n = 1 ~ 10)	Ag _{2n-1} Au ₂ S _{n-1, n-2} Ag _{2n+1} Au ₂ S _{n+1, n+2} (n = 2 ~ 6) Ag ₄ Au ₂ S ₆ Ag ₆ Au ₂ S _{5,6} Ag ₅ Au ₃ S ₅ Ag ₆ Au ₃ S ₆
	Ag _{2n+1} S _{n-1} (次强)	Ag _{2n+1} S _{n-1} (次强)	—	—	Ag _{2n-1} Au ₂ S _n (n = 1 ~ 7)	
	Ag _{2n+1} S _{n+1} (弱)	Ag _{2n+1} S _{n+1} (弱)	—	—		

表 2 Ag/Au/S 三元负离子团簇系列的最大银原子数

团簇系列	最大银原子数
Ag _{2n-1} AuS _{n+2}	11
Ag _{2n-1} AuS _{n+1}	11
Ag _{2n+1} AuS _{n+2}	13
Ag _{2n+1} AuS _{n+3}	13
Ag _{2n} AuS _{n+1}	16
Ag _{2n} AuS _{n+2}	16

2.1.2 关于团簇 [Ag_{2n}AuS_n]⁺ (n = 1 ~ 10) 和 [Ag_{2n-1}Au₂S_n]⁺ (n = 1 ~ 7) Tavenier 和 Faelens^[2,10] 提出在硫金敏化中有银金的混合硫化物产生. 为了证实这一观点, Hirsch^[11] 专门用 X 荧光法分析证实了晶体中的 Au⁺ 有取代 Ag₂S 中的 Ag⁺ 的作用, 生成 Ag₃AuS₂ 和 AgAuS. 从我们得到的银金硫三元团簇的质谱图中, 有 [Ag_{2n}AuS_n]⁺ 和 [Ag_{2n-1}Au₂S_n]⁺ 三元团簇产生, 这就首次从原子分子层次上证实了 Tavenier 和 Faelens 的有银金混合硫化物产生的观点.

实验表明, 银、金和硫三元正离子团簇的生成是有严格的实验条件的, 比如, 只有当样品中

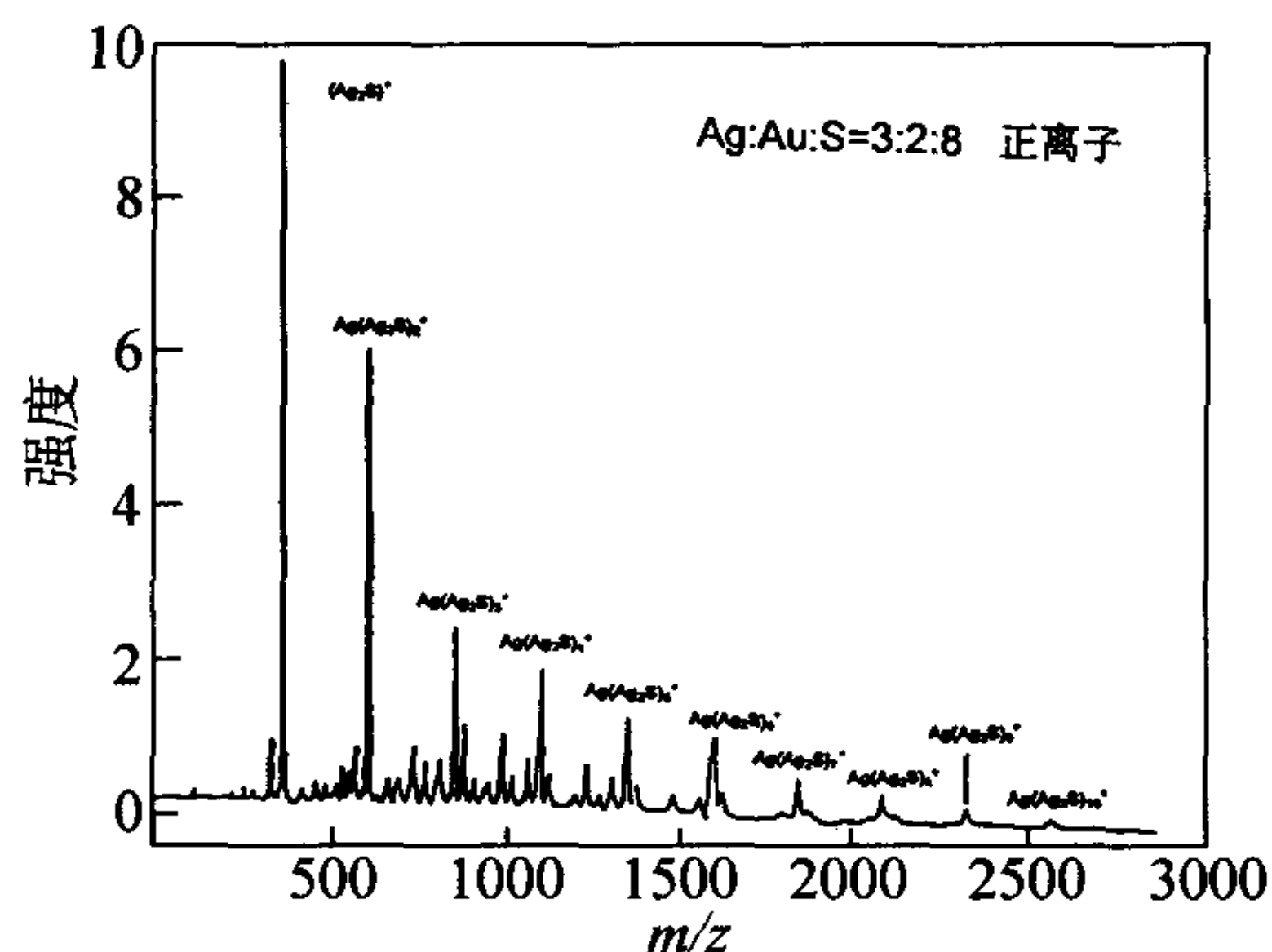


图 3 由 Ag: Au: S = 3:2:8 样品所得正离子团簇的一级飞行时间质谱图

银、金和硫的比例满足 $\text{Ag}:\text{Au}:\text{S} = 1:10:20$ 时, $\text{Ag}-\text{Au}-\text{S}$ 三元团簇才能形成. 值得注意的是, $\text{Ag}:\text{Au}:\text{S} = 1:10:20$ 这一比例中 Au 与 S 的相对比例数是比较接近卤化银乳剂硫金敏化时一般实用量的相对比例数的. 因此, 可以认为在一般的卤化银乳剂微晶体上进行的金硫敏化产物中, 不能排除 $[\text{Ag}_{2n}\text{AuS}_n]^+$ 和 $[\text{Ag}_{2n-1}\text{Au}_2\text{S}_n]^+$ 的生成. 当然, 这些团簇系列的组合中 n 有多大要取决于敏化的具体条件 (pBr , pH , 湿度等).

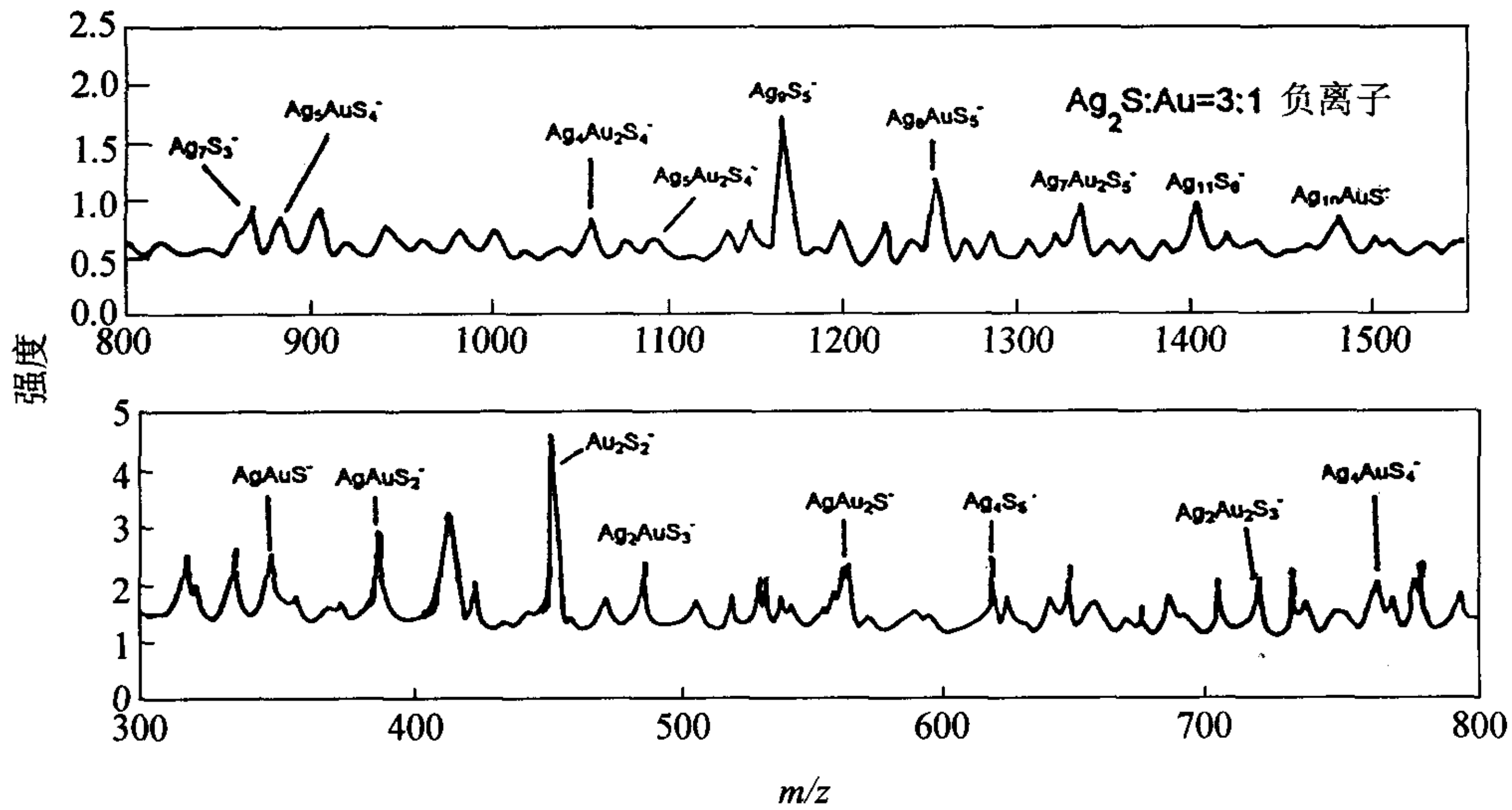


图 4 由 $\text{Ag}_2\text{S}:\text{Au} = 3:1$ 样品所得负离子团簇的一级飞行时间质谱图

2.1.3 关于银金硫三元负离子团簇的生成 由银金硫三元负离子团簇的质谱图可见, 与正离子团簇相比, 负离子团簇是比较丰富的. 被标定出的几个负离子团簇的系列由表 2 列出.

系列 $[\text{AgAuS}_n]^-$ ($n = 1 \sim 3$) 是在样品配比 $\text{Ag}:\text{Au}:\text{S} = 6:1:3$ 的情况下产生的. 对于 $n = 1$, 团簇的组成为 $[\text{AgAuS}]^-$. 我们曾提及 Hirsch 用荧光分析法证实有 AgAuS 生成, 这与我们所获得的上述负离子团簇的结果是基本一致的, 所不同的是我们指的 $[\text{AgAuS}]^-$ 带负电荷, 而 Hirsch 是无法判断其是否带有电荷的. 表 2 中其它几个系列的三元负离子团簇都是在样品配比 $\text{Ag}:\text{Au}:\text{S} = 1:10:20$ 的情况下获得的. 各系列中金原子的个数都为 1 或 2 个, 不随团簇而变化, 银和硫原子数则不然, 最大的银原子数可达 16. 实验表明, 在样品其它配比的情况下, 所获得的最大团簇中银原子的数目最多不超过 5. 值得注意的是银原子数在团簇中的变化很重要, 因为这可能与敏化中心的演变过程有关. 敏化中心的适度增长会有利于敏化度的提高, 但是, 过度增长就有可能使敏化中心演变为灰雾中心 (有关这方面的研究有必要进一步延伸和拓宽). Belous 和 Chibisov^[12] 认为: 在硫敏化时所形成的 $\text{Ag}_n(\text{Ag}_2\text{S})_m$ 簇中的一部分 Ag_n 具有可显 (影) 性, 当 n 超过一定的临界值, 就成为灰雾的来源. 另一方面, Chibisov 等反复强调一个观点, 即在硫敏化情况下, Ag_{2n}S 杂质中心在晶体中产生了银的很高的过饱和度. 表 1 中不同系列中银原子数 (13 ~ 16) 可以认为是银过饱和度的一个直接的证明.

2.2 关于硫金敏化中心的功能问题

2.2.1 关于自由电子陷阱 硫金敏化中心的功能有许多种: 增加感光度, 改善低照度互易律失效, 减轻高照度互易律失效, 抑制负感现象, 捕获曝光时生成的光自由电子, 对潜影中心的生成部位有定域的导向作用等等. 在这些功能当中, 人们最为关心, 也是争论最多的一个问题就

是硫金敏化中心是否真正是载流子(光自由电子和正空穴)的陷阱?在光自由电子陷阱的问题上, Kellogg^[13]已经用微波光导法作了实验的证实. Hamilton^[14]坚持是深电子陷阱,而 Mitchell^[15]却认为只能是浅电子陷阱. 本文所进行的关于银金硫三元团簇的气相形成研究的结果表明,有 $[\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{S})]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{AgAuS})]^+$ 和 $[\text{Ag}_{2n-1}\text{Au}_{2n}\text{S}_n]^+$ 的存在. 这些正离子团簇的客观存在,结合 Kellogg 的光导测量结果,我们认为:深电子陷阱的观点看来是更为可取的.

2.2.2 关于负离子团簇的功能 至今还未有对 $[\text{Ag}_{2n}\text{AuS}_{n+1}]^-$ 这一类的负离子团簇中心的讨论,而我们在银金硫三元团簇形成的实验中发现,在使用的四种 Ag: Au: S 投料比例的情况下,都有负离子团簇的形成,在 Ag: Au: S = 1: 10: 20 的情况下,竟然生成了诸如 $[\text{Ag}_{16}\text{AuS}_9]^-$ 和 $[\text{Ag}_{13}\text{Au}_2\text{S}_8]^-$ 这样的较大的负离子团簇. 这种团簇的多样性(表 1)和它们的强度之大,都是正离子团簇所不能比拟的. 这就是说,对银金硫三元团簇来说,负离子团簇比正离子团簇更容易形成,也更稳定. 这可能是因为金原子的电离能较高,不大容易形成正离子;相反地,金的电子亲和势较银更负,更容易形成负离子. 我们推测,在卤化银乳剂微晶体上进行硫金敏化时,可能生成这种负离子团簇. 采用某些间接或直接方法来证实这种团簇在卤化银微晶体上的存在,将是一件很重要的事情,它能提供有关团簇电荷的重要信息,并有助于深入了解库仑引力在潜影形成过程中的作用机理(范畴、顺序和几率等)的认识. 强度和稳定性都较高的多种组分的负离子团簇很有可能成为正空穴(溴原子)的俘获中心,即:



俘获一个溴原子,使带负电的 $[\text{Ag}_2\text{AuS}_3]^-$ 变成中性团簇 $[\text{AgAuS}_3]$. 有关二元团簇 $[\text{AgS} \cdot (\text{Ag}_2\text{S})_n]^-$ 负离子与正空穴(h^+)反应的直接实验证明已经发表^[16]. 我们推断 $[\text{Ag}_2\text{AuS}_3]^-$ 及其同系物也会具有与正空穴反应的能力. 这种 h^+ 俘获作用会促使光化反应生成的两个主要载流子(光自由电子 e 和正空穴 h^+)的电荷分离,减少复合反应的发生,促使潜影形成效率的提高.

2.2.3 银硫团簇的感光效果及其启示 Granzer^[17]等人曾将不同尺寸的银团簇沉积在表面上有卤化银单颗粒层的衬底上,再通过常规显影过程处理,确定了 Ag_4 是最小的能导致卤化银颗粒显影的潜影团簇. 与他们的实验方法相似,我们将 $[\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{S})_2]^+$ 团簇沉积在表面上有卤化银单颗粒层的衬底上,再经常规曝光、显影处理,发现 $[\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{S})_2]^+$ 团簇能极大地提高被显影颗粒的百分数(图 5),说明银硫团簇能够大大提高感光度,这为我们在前文中提出的观点^[6,7]提供了坚实的证明,而且对于团簇科学也具有深远的意义,目前这方面的进一步实验仍在进行之中. 由此可以推想,对于银金硫三元团簇而言,一定有类似的作用,相关的结果将在以后专门成文讨论.

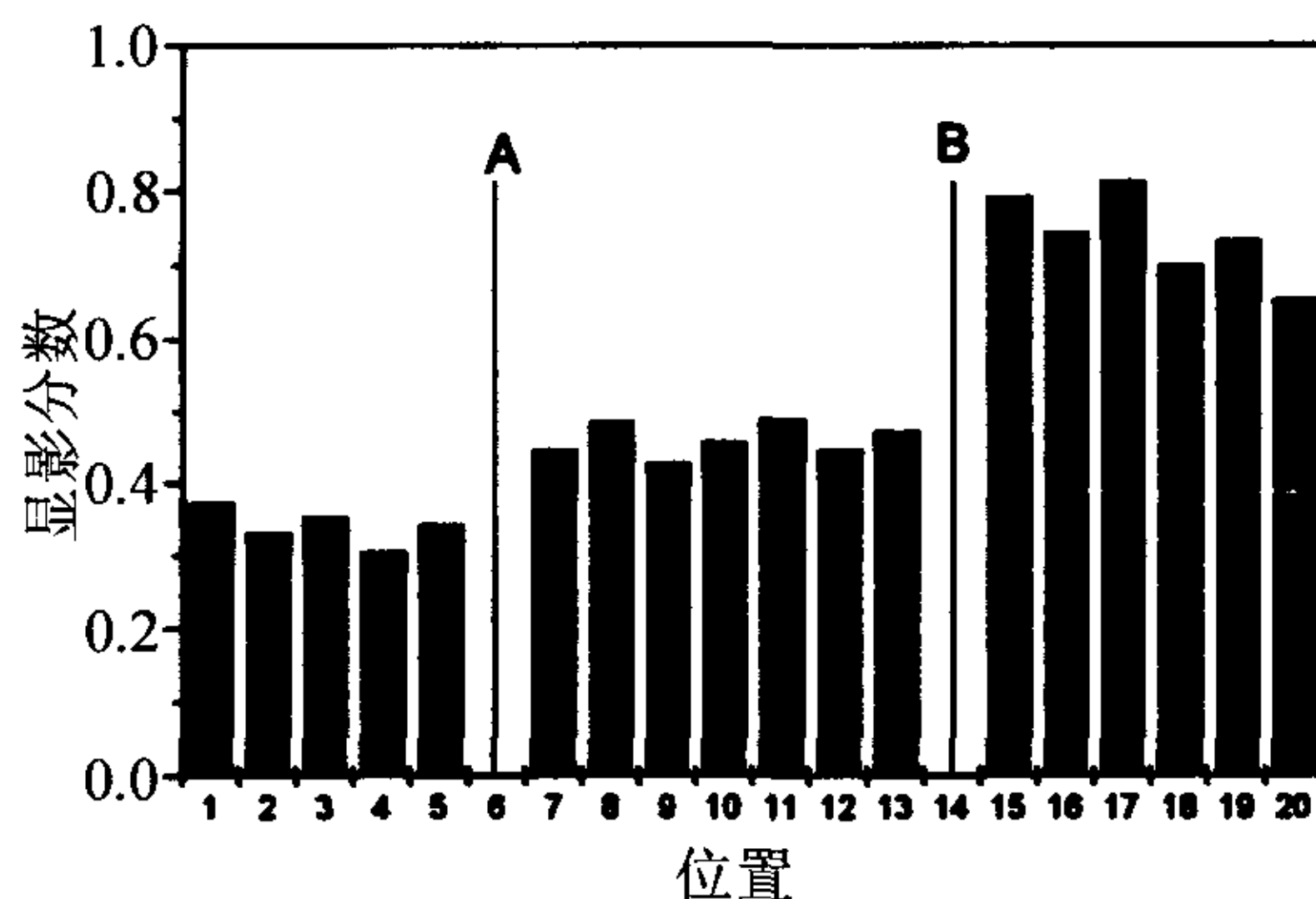


图 5 沉积 $[\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{S})_2]^+$ 后样品不同位置上被显影的溴化银颗粒的比例

线 A 左边是未沉积也未曝光的区域,线 A 右边线 B 左边是未沉积但曝光的区域,线 B 右边是既沉积又曝光区域.

每个方柱的统计颗粒总数约为 1000. (曝光时间 10^{-2} s, 显影液 D-19b, 显影时间 30 s, 温度 20 °C)

References

- 1 F. W. H. Mueller, *J. Opt. Soc. Am.*, **1949**, 39, 494.
- 2 B. H. Tavemier, P. A. Faelens, *Photogr. Korresp*, **1964**, 100(5), 77.
- 3 E. Moisar, *Photogr. Sci. Eng.*, **1981**, 25, 45.
- 4 PENG Bi - Xian, CUI Wei - Dong, *J. Graduate School, Chinese Academy of Sciences*, **1997**, 14(2), 131(in Chinese).
- 5 P. A. Faelens, *Photogr. Korresp*, **1968**, 104(7), 137.
- 6 PENG Bi - Xian, CUI Wei - Dong, YU Zhong - De, GAO Zheng, ZHU Qi - He, KONG Fan - Ao, *Science in China (B)*, **1997**, 40(3), 309(in Chinese).
- 7 CUI Wei - Dong, PENG Bi - Xian, LIU Pen, GAO Zhen, ZHU Qi - He, KONG Fan - Ao, *Science in China(B)*, **1998**, 41(2), 182(in Chinese).
- 8 GAO Zhen, KONG Fan - Ao, WU Xiao - Jun, ZHANG Nan, ZHU Qi - He, ZHANG Zhi - Ping, LU Qing - Zheng, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 11(5), 343(in Chinese).
- 9 A. Hautot, H. Sauvenier, *Sci. Ind. Photogr.*, **1953**, 24, 257.
- 10 P. A. Faelens, *J. Photogr. Sci.*, **1978**, 26(4), 144.
- 11 H. Hirsch, *J. Photogr. Sci.*, **1972**, 20, 187.
- 12 V. M. Belous, V. I. Tolstobrov, K. V. Chibisov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1979**, 246(3), 632.
- 13 L. M. Kellogg, N. B. Libert, T. H. James, *Photogr. Sci. Eng.*, **1972**, 16(2), 115.
- 14 J. M. Harbison, J. F. Hamilton, *Photogr. Sci. Eng.*, **1975**, 19, 322.
- 15 J. W. Mitchell, *Photogr. Sci. Eng.*, **1979**, 23(1), 1.
- 16 CUI Wei - Dong, ZHAO Xiang, PENG Bi - Xiang, LIU Peng, HAN Chun - Ying, GAO Zhen, KONG Fan - Ao, ZHU Qi - He, *J. Imaging Sci. Tech.*, **1998**, 42(6), 505.
- 17 P. Fayet, F. Granzer, G. Hegenbart, E. Moisar, B. Pishel, L. Woste, *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, 55(23), 3002.

Formation of Ternary Ag/Au/S Clusters and Sulfur-Plus-Gold Sensitization in Photographic Process

CUI Wei-Dong ZHAO Xiang PENG Bi-Xian*

(Institute of Photographic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100101)

SHI Yang GAO Zhen ZHU Qi - He KONG Fan-Ao

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

Abstract Ag/Au/S ternary clusters were generated by laser ablation on Ag/Au/S mixtures and detected with a time-of-flight(TOF) mass spectrometer. The results show that Ag/S binary clusters, Au/S binary clusters, and Ag/Au/S ternary clusters were produced simultaneously and that the main cluster series include $(Ag_{2n+1}S_{n-1})^+$, $(Ag_{2n-1}S_n)^-$, $(Ag_{2n}AuS_n)^+$ and $(Ag_{2n}AuS_{n+1})^-$. By correlating them with sulfur-plus-gold sensitization centers in photographic emulsions, the authors point out that the cluster cations and anions can act as photoelectron trap and positive hole trap, respectively.

Keywords Ag/Au/S cluster, laser ablation, S and Au sensitization, photo-process.