

299-301

铝硫二元团簇的组分及其光解规律

0641.4

史扬 张南[✓] 高振* 朱起鹤 孔繁教

(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)

关键词: 原子团簇 光解 结构稳定性 激光喷射

簇状化合物

硫与金属元素所形成的二元团簇具有很多重要的特性^[1-3], 已受到人们的普遍重视。用激光-串级飞行时间质谱仪^[4], 我们曾研究了硫与过渡金属钼、铁等的二元团簇^[5, 6], 最近我们选取主族金属元素铝, 研究了铝硫团簇的形成及其光解, 实验结果表明, 与钼硫或铁硫团簇相比, 铝硫团簇无论在其组份构成还是在其光解方面, 都表现出鲜明的特有规律性。

实验的主要参数如下: 溅射用激光为Nd:YAG二倍频, 其输出强度控制在约 $10^7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 激光的重复频率 10 Hz 样品位于激光束的焦点附近, 由焦距 $f = 50 \text{ cm}$ 的透镜调整其聚焦状态, 样品由铝粉(含铝量不小于 99%)与沉降硫磺(含硫量大于 99%)按不同摩尔比例混合均匀后压片制成。图 1 是铝粉和硫粉按 1:5 摩尔比例制成的样品所产生的团簇离子质谱图, 由 1000 次激光脉冲累加平均得到, 谱图突出显示出一组较强的质谱峰, 表明有一组铝硫团簇形成, 质量标定表明, 这组团簇的组分彼此都相差 Al_2S_3 , 其中最小的团簇是 Al_3S_4^+ , 最大可标定出的团簇为 $\text{Al}_{93}\text{S}_{144}^+$ 。由于这组团簇在组分上有这种规律性, 故可用通式 $(\text{Al}_{2n+1}\text{S}_{3n+1})^+ (n = 1, 2, \dots)$ 来表示团簇的组成。图 1 中亦有其它的谱峰, 最强的是 Al^- 、 S_3^+ 和 AlS_3^+ 等。

在与上述实验相同的条件下改变铝硫摩尔比例时, 得到的铝硫团簇离子质谱分布同样具有在组分上 $(\text{Al}_{2n+1}\text{S}_{3n+1})^+$ 的特征规律, 组分的增量仍是 Al_2S_3 , 所不同的是当硫的含量减少, 例如铝硫摩尔比为 1:1 时, 谱峰的强度分布有所改变, 较大的团簇(大于 $\text{Al}_{19}\text{S}_{28}^+$) 探测不到, 由团簇的组份得知, 硫原子数大于铝原子数, 因而在样品中硫含量大于铝含量对团簇的形成是有利的。

从谱图的强度分布看, 团簇 Al_3S_4^+ 和 Al_5S_8^+ 的强度较小, 随团簇质量增大其强度逐渐增大, 约由团簇 $\text{Al}_{29}\text{S}_{43}^+$ 开始其强度又逐渐减小, 一般来说, 质谱的强度分布代表团簇结构的稳定性, 团簇 Al_3S_4^+ 和 Al_5S_8^+ 相比之下不如附近较大的团簇结构稳定, 尤其值得注意的是, 随着增量 Al_2S_3 的增加, 在一定范围内团簇的稳定性也在增加, 这一事实反映出铝硫团簇结构上的特点。

利用串级飞行时间质谱仪的选质功能, 我们选出一些团簇离子进行了紫外光解。采用波长为 248 nm 的激光进行光解, 未探测到任何光解产物, 当激光波长改用 193 nm 时, 产物离子出现, $\text{Al}_7\text{S}_{10}^+$ 到 $\text{Al}_{19}\text{S}_{28}^+$ 团簇光解产物如下:

1992-12-18 收到初稿, 1993-02-19 收到修改稿。 国家自然科学基金资助项目

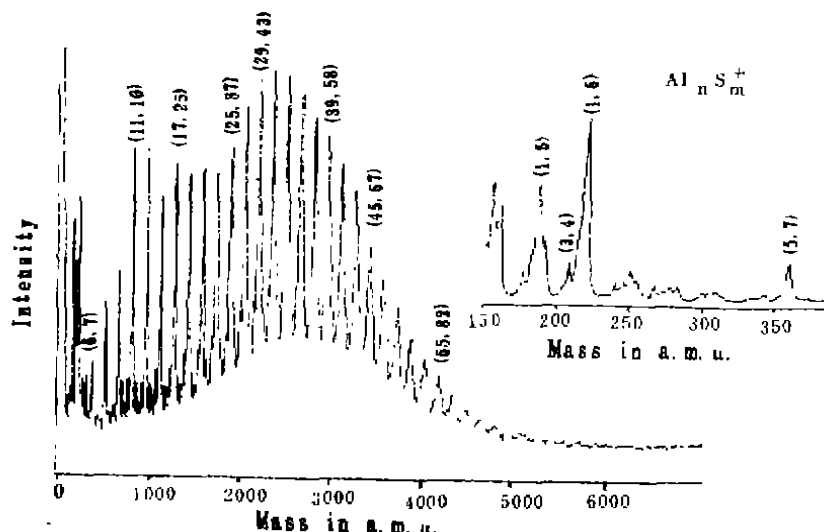


图1 $Al_n S_m^+$ 原子团簇离子的一级飞行时间质谱

Fig.1 The mass spectrum of $Al_n S_m^+$ cluster ions obtained in the first stage TOFMS

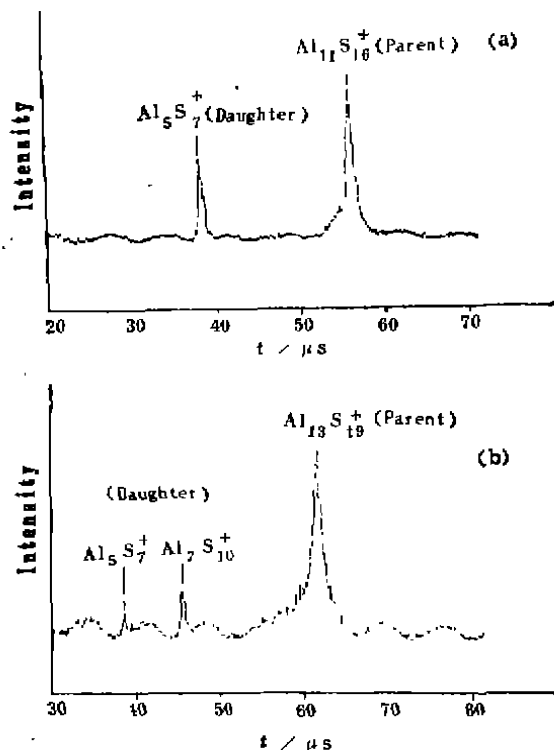


图2 (a) $Al_{11}S_{16}^+$ 的光解 (b) $Al_{13}S_{19}^+$ 的光解

Fig.2 Photodissociation of (a) $Al_{11}S_{16}^+$ and $Al_{13}S_{19}^+$

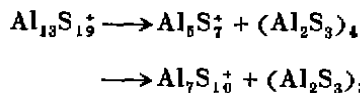


图2 给出两个团簇 $Al_{11}S_{16}^+$ 和 $Al_{13}S_{19}^+$ 的光解谱图。这些团簇光解的共同特点是，其碎片都是以 Al_2S_3 为单元剥落的，这正是团簇在形成过程中以 Al_2S_3 增加的 反过程。这一事实又一次说明 团簇 $(Al_{2n+1}S_{3n+1})^+$ 是个稳定结构。另外，由于只有用 193nm 波长的激光才能获得裂解产物，说明单元 Al_2S_3 的结合能在 5eV 以上。

对团簇结构的直接认定是很困难的，但从质谱及其光解的结果确实可以获得某些重要的信息。 Al_2S_3 的晶体结构虽早已为人们所认定^[7]，从以上的实验结果可以看出，用激光溅射方法获得的铝硫团簇，其结构可能与 Al_2S_3 晶体结构不同。以所得到的实验结果为依据，可以认为，用

激光溅射方法所产生的这种铝硫团簇离子是以 Al_2S_3 为单元结合在一起。另外在团簇

$Al_{2n+1}S_{3n-1}^+$ 的组成上,除了 Al_2S_3 的单元外,还剩下一个铝和一个硫原子,团簇离子的电荷可能在剩下的铝原子上,即成为 Al^+-S ,它在团簇中的位置尚无法确定。

目前对这种团簇结构的研究仍在进行中。

参 考 文 献

- 1 Stiefel E I, Halbert T R, Toyle C L, Daage M, *et al.*, *Polyhedron*, 1989, 8, 1625
- 2 Jones R O, Hohl D. *Journal of American Chemical Society*, 1990, 112, 2950
- 3 Ho T C. *Catal. Rev. - Sci. Engng.*, 1988, 30, 117
- 4 高振,孔繁敏,武小军等.化学物理学报,1992,5,343
- 5 于忠德,张南,武小军等.物理化学学报,待发表
- 6 张南,于忠德,武小军等.物理化学学报,待发表
- 7 张青莲主编.无机化学丛书,第二卷,北京:科学出版社,1990,459

A PRIMARY STUDY FOR THE FORMATION AND PHOTODISSOCIATION OF ALUMINUM SULFIDE CLUSTER IONS

Shi Yang Zhang Nan Gao Zhen* Zhu Qihe Kong Fan'ao
(*Institute of Chemistry, Chinese Academia Sinica, The State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Beijing 100080*)

ABSTRACT

Binary cluster ions consisted of aluminum and sulfur ($Al_nS_m^+$, n up to 63, m up to 94) are produced by laser ablation of a mixture of aluminum powder and sulfur powder. It was found that the formed cluster ions have a uniform increment of Al_2S_3 in the composition. The photodissociation of the mass-selected cluster ions also show a simple dissociation channel by loss of $(Al_2S_3)_x$ ($x=1$ or 3). The structural features of the cluster ions have been discussed.

Keywords: Atomic cluster, Photolysis, Structural stability, Laser ablation