

银和硫团簇的反应*

刘 鹏 曾 嵘 高 振 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: 团簇, 反应, 激光溅射

学科代码: B030402

研究气相中原子或团簇的化学反应可以使我们从分子水平上研究化学反应的机理. 激光溅射固体样品产生团簇,进而研究所形成团簇的化学反应是研究团簇反应的一种方法. 用高强度激光使固体样品气化,气化物彼此碰撞反应并在真空中膨胀冷却形成团簇和团簇离子,这一类反应是成簇的反应^[1]. 另一类反应是团簇与团簇或团簇与原子或分子的反应,即研究团簇的化学反应活性. 对团簇化学反应的研究已有很多报导,其中主要是利用付立叶变换离子回旋共振质谱仪(FITICR)^[2]和流动管反应器(FTR)^[3]等研究团簇离子在气相中同小分子的反应.

本文报导了用本实验室设计的激光串级溅射反应装置^[4]研究银和硫团簇的气相反应,获得了与 Gary D. Willett 等^[5]相似的结果,但反应产物更丰富. 文中进一步分析了反应产物的形成机理.

1 实 验

激光串级溅射反应装置的工作原理已有详细报导^[4],这里仅作一简要的说明. 装置由两个有一定间距的样品组成,实验时同串级飞行时间质谱仪^[6]联用. 在用银硫样品进行实验时,硫样品钻有小孔. 用 Nd:YAG 激光器的二倍频(532nm)输出经透镜($f=54.5\text{cm}$)聚焦后通过硫样品上的小孔照射样品银. 这样,选择合适的实验条件可以使激光既照射到银样品又照射到硫样品小孔的边缘部分. 两样品同时气化成簇,进而可以在飞行过程中相遇发生反应.

样品分别由纯度大于 99.9% (质量分数,下同)的银粉末和纯度大于 99.0% 的硫粉末压制而成. 反应物和产物用串级飞行时间质谱仪^[6]进行检测,还可通过质量门选择某一反应产物进行光解研究. 本实验中,光解所用激光的波长为 193nm.

2 结果与讨论

实验所得的反应产物的质谱图如图 1 所示. 图中的质谱峰主要为 $[\text{AgS}_n]^+$ ($n=0\sim 16$) 团簇离子系列,其中最突出的是 $[\text{AgS}_4]^+$ 、 $[\text{AgS}_8]^+$ 、 $[\text{AgS}_{12}]^+$ 和 $[\text{AgS}_{16}]^+$ 的质谱峰,这表明了它们结构上的特殊稳定性. 以上结果与银硫混和作为一个样品所得到的团簇的组份不同,图 2 示出了银硫混和样品受激光溅射后产生的质谱图,团簇正离子是以 (Ag_2S) 为单元增长的,形成了 $[\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{S})_n]^+$ 和 $[\text{Ag}_3(\text{Ag}_2\text{S})_n]^+$ 两个主要的团簇系列,其中 $[\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{S})_n]^+$ 为最强系列. 这两

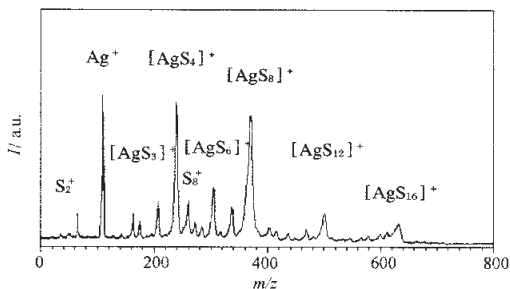


图 1 银、硫样品间距 6mm 所得团簇反应的正离子质谱

Fig. 1 Mass spectrum of positive ions produced from sample silver and sample sulfur separated by 6 mm

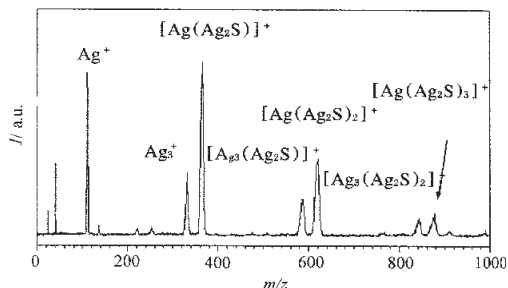


图 2 银硫混和样品 (Ag:S = 1:1) 所得团簇的正离子质谱

Fig. 2 Mass spectrum of positive ions produced from a mixed sample of silver/sulfur (Ag:S = 1:1)

种实验结果反映了它们所形成的反应机理的不同,前者是银和硫各自成簇后碰撞反应的产物,而后者则是被激光气化的银硫原子碰撞成簇的结果。

为了进一步研究反应产物的稳定性和结构,用 193nm 波长激光分别对反应产物 $[\text{AgS}_4]^+$ 、 $[\text{AgS}_8]^+$ 、 $[\text{AgS}_{12}]^+$ 和 $[\text{AgS}_{16}]^+$ 进行了光解研究。实验结果归纳于表 1, $[\text{AgS}_4]^+$ 极少部分发生光解; $[\text{AgS}_8]^+$ 光解的碎片为 Ag^+ 、 $[\text{AgS}_2]^+$ 和 $[\text{AgS}_4]^+$, 其丰度都很小。 $[\text{AgS}_{12}]^+$ 和 $[\text{AgS}_{16}]^+$ 光解的主要碎片分别为 $[\text{AgS}_4]^+$ 和 $[\text{AgS}_8]^+$, 其丰度较大, 即光解效率较高。光解实验的这些结果表明 $[\text{AgS}_4]^+$ 和 $[\text{AgS}_8]^+$ 具有比 $[\text{AgS}_{12}]^+$ 和 $[\text{AgS}_{16}]^+$ 更高的稳定性。 $[\text{AgS}_{12}]^+$ 和 $[\text{AgS}_{16}]^+$ 的光解主要都是解离下 S_8 碎片, 因此可推测 $[\text{AgS}_{12}]^+$ 和 $[\text{AgS}_{16}]^+$ 团簇离子可能是分别由 $[\text{AgS}_4]^+$ 和 $[\text{AgS}_8]^+$ 结合 S_8 生成。

表 1 反应产物 $[\text{AgS}_n]^+$ ($n = 4, 8, 12, 16$) 的光解率*

Table 1 Photodissociation percentage * of reaction products $[\text{AgS}_n]^+$ ($n = 4, 8, 12, 16$)

Products	Ag^+	$[\text{AgS}_2]^+$	$[\text{AgS}_3]^+$	$[\text{AgS}_4]^+$	$[\text{AgS}_8]^+$
$[\text{AgS}_4]^+$	0.56	-	-	-	-
$[\text{AgS}_8]^+$	0.82	1.05	0.50	0.68	-
$[\text{AgS}_{12}]^+$	-	-	-	16.0	-
$[\text{AgS}_{16}]^+$	-	-	-	-	10.5

* Photodissociation percentage = (intensity of fragments / sum of intensity of fragments and product) $\times 100$

Gary D. Willett 等用 FTICR 作了 Ag^+ 与 S_8 的气相反应实验^[5], 得到了反应产物 $[\text{AgS}_4]^+$ 、 $[\text{AgS}_8]^+$ 和 $[\text{AgS}_{16}]^+$, 而没有 $[\text{AgS}_{12}]^+$ 。在我们的激光串级溅射反应装置所得到的产物中(图 1), 产物 $[\text{AgS}_{12}]^+$ 的丰度也较小, 说明 $[\text{AgS}_{12}]^+$ 与 $[\text{AgS}_4]^+$ 和 $[\text{AgS}_8]^+$ 相比是较不稳定的。

图 3 是我们用 532nm 波长激光溅射银样品得到的正离子质谱分布。激光的能量与得到谱图 1 的能量相同。质谱分布表明, 在此实验条件下有 Ag^+ 、 Ag_2^+ 和 Ag_3^+ 产生, 并且 Ag^+ 的强度大大超过 Ag_2^+ 的强度。因此可以推测, 用激光串级溅射反应装置得到的反应产物应主要是银离子和硫团簇的反应产物。

另一种可能的反应是硫团簇离子和中性的银原子或银分子的反应, 但由于硫的电离能要大于银的电离能 ($\text{IP}(\text{S}) = 10.36\text{eV}$, $\text{IP}(\text{S}_2) = 9.356\text{eV}$, $\text{IP}(\text{Ag}) = 7.57\text{eV}$)^[7], 因此硫或硫团簇离子要比银离子难于生成。所以, 后一反应通道的反应几率应小于前一反应通道的反应几率。

对固相硫的研究表明^[8], 硫原子之间易于键合, 结合成原子数目不定的分子。硫的蒸气中

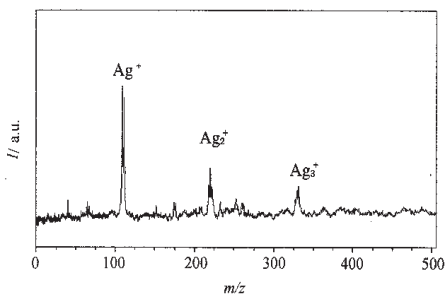


图3 银样品受激光溅射所得团簇正离子质谱

Fig. 3 Mass spectrum of positive ions produced from sample of silver

用激光串级溅射反应装置得到的银硫反应产物形成主要过程作如下描述 激光分别溅射银硫两个样品,使其各自气化成簇,由银样品产生的银离子和由硫样品产生的中性硫团簇反应生成 $[AgS_4]^+$ 和 $[AgS_8]^+$, 而 $[AgS_4]^+$ 和 $[AgS_8]^+$ 再和 S_8 团簇反应生成 $[AgS_{12}]^+$ 和 $[AgS_{16}]^+$.

参 考 文 献

- 1 Yu Zhongde, Gao Zhen, Zhang Nan, *et al. Chemistry*, **1994**, **6**: 31
[于忠德, 高 振, 张 南等. 化学通报 (*Huaxue Tongbao*), **1994**, **6**: 31]
- 2 Shigeo Maruyama, Lila Anderson, Richard Smalley. *Rev. Sci. Instrum.*, **1990**, **61**(12): 3686
- 3 Lian L, Mitchell S A, Rayner D M. *J. Phys. Chem.* **1994**, **98**: 11637
- 4 Zhen Gao, Peng Liu. *Rev. Sci. Instrum.*, **1998**, **69**(4): 1837
- 5 Keith Fisher, Ian Dance, Gary D. Willett. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, **1996**, **10**: 106
- 6 Gao Zhen, Kong Fan'ao, Wu Xiaojun, *et al. Chinese Journal of Chemical Physics*, **1992**, **53**: 43
[高 振, 孔繁敖, 吴小军等. 化学物理学报 (*Huaxue Wuli Xuebao*) **1992**, **53**: 43]
- 7 CRC Handbook, 1992-1993
- 8 Guo Dewei. Inorganic Chemistry Series, Vol. 5, Beijing: Sciences Press, 1990, 158p
[郭德威. 无机化学丛书, Vol. 5, 北京 科学出版社, 1990, 158p]

Reaction of Silver and Sulfur Clusters*

Liu Peng Zheng Rong Gao Zhen Zhu Qihe

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

Abstract The reaction of silver and sulfur clusters was studied with Laser Double Ablation Reactor-Tandem TOF MS, and $[AgS_4]^+$, $[AgS_8]^+$, $[AgS_{12}]^+$ and $[AgS_{16}]^+$ were detected as the main products. The 193nm laser photodissociation of $[AgS_{12}]^+$ and $[AgS_{16}]^+$ gave mainly $[AgS_4]^+$ and $[AgS_8]^+$ respectively. Photodissociation products of $[AgS_8]^+$ were Ag^+ , $[AgS_2]^+$ and $[AgS_4]^+$, and that of $[AgS_4]^+$ was not detected. We also discussed the possible mechanism of the reactions forming products $[AgS_{12}]^+$ and $[AgS_{16}]^+$.

Keywords: Cluster, Reaction, Laser ablation