

Ag 与 O, S, Se 成簇能力比较

邢小鹏 张霞 赵翔 高振*

(中国科学院化学研究所分子科学中心分子反应动力学实验室, 北京 100080. * 联系人, Email: gaoz@mrldlab.icas.ac.cn)

摘要 用飞行时间质谱仪研究了激光直接溅射 Ag/O/S, Ag/O/Se, Ag/S/Se 三元样品产生的二元、三元团簇. 主要产物分布特征为: 在直接溅射 Ag/O/S 三元样品的实验中, 主要探测到 Ag/S 二元团簇; 在直接溅射 Ag/O/Se 三元样品的实验中, 主要探测到 Ag/Se 二元团簇; 在直接溅射 Ag/S/Se 三元样品的实验中, 主要探测到 Ag/Se 二元团簇和 Ag/S/Se 三元团簇. 利用激光串级溅射反应装置研究了 Ag/O(S,Se)二元团簇和 Se(S)一元团簇的反应. 实验表明, Se 团簇能拆开 Ag/S 团簇和 Ag/O 团簇, S 团簇能拆开 Ag/O 团簇. 以上实验事实表明元素间结合成簇的能力顺序是 Ag/Se > Ag/S > Ag/O. 理论计算的结果也与此相符. 造成这种现象的原因被认为是成簇元素极化能力的不同对团簇稳定性造成了影响.

关键词 激光溅射 飞行时间质谱 银/氧(硫,硒)原子团簇 成簇能力

在先前的研究中已经发现^[1~3], 团簇中原子间的结合以及成簇的反应过程与凝聚相物质中的成键以及化学反应过程是有差别的. 通过激光光解、光电子能谱等实验手段以及量子化学计算, 某些团簇的几何构形^[4~8]已被确定, 并且总结出了一些团簇中原子的成键规律^[9]. 但是由于缺乏有效的实验手段和系统的分析, 关于元素特性对于成簇过程的影响人们还知之甚少, 而这些影响却可以为我们提供许多热力学或动力学方面的信息.

金属 Ag 位于 I B 族, 最外层电子结构为 $4d^{10}5s^1$. Ag 团簇、Ag/S 团簇的形成是胶片感光中的重要过程, 在凝聚相中 Ag 能与 O, S, Se 分别形成稳定的化合物(Ag₂O, Ag₂S, Ag₂Se), 并且 Ag/O^[10], Ag/S^[11~14], Ag/Se^[1]二元样品在激光溅射条件下均可形成丰富的二元团簇.

参照先前的研究^[10,15,16], 本文采用三元混合样品直接溅射, 分析比较了 Ag 与 O, S, Se 的成簇特性, 并研究了 Ag/O(S,Se)团簇与 S(Se)团簇之间的反应.

1 实验

激光溅射成簇实验是在本实验室自建的串级飞行时间质谱仪^[17]上完成的. 溅射激光为Nd:YAG激光的二倍频输出(532 nm, 能量约10 mJ, 脉宽10 ns, 重复频率10 Hz). 激光束经一焦距为50 cm的透镜垂直入射到样品靶上(能量密度为 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$). 样品靶用银粉、硒粉、硫粉、 Ag_2O 粉末、 Ag_2S 粉末以及 SeO_2 粉末(以上样品纯度均不小于99%)按一定摩尔比混合压制而成. 溅射样品靶后产生的离子凭自身的动能进入TOF质谱仪的脉冲加速电场区, 延迟激光150 μs 后, 垂直于激光方向加一100 V脉冲电场, 拉出的离子经1.1 kV脉冲电场加速进入3.4 m的自由飞行区, 然后由双微通道板检测, 获得飞行时间质谱, 质量分辨约为300.

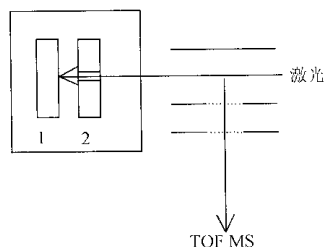


图1 激光串级溅射反应装置

团簇间反应的研究是在本实验室设计的串级溅射反应

装置(LDAR)上进行的. 装置的原理文献^[18]有详细介绍, 这里仅做简单描述. 如图1所示, 在TOF质谱仪的样品室安装两个样品片, 在样品2中心有一小孔, 激光束的直径大于小孔直径, 这样光束能够在溅射样品2的同时穿过小孔溅射样品1. 实验中调整两片的距离(4~6 mm), 达到两个片先各自成簇, 团簇之间再发生反应, 反应产物由质谱仪进行检测. 因为激光束边缘部分能量要比中心部分弱, 因此在实验中我们把易气化的单质S片或Se片作为样品2, 把Ag/O, Ag/S或Ag/Se二元样品片作为样品1.

2 实验结果

2.1 三元样品直接溅射研究

图2和3是直接溅射Ag/S/Se三元样品所得到的正负离子质谱图. 虽然样品中S的比例

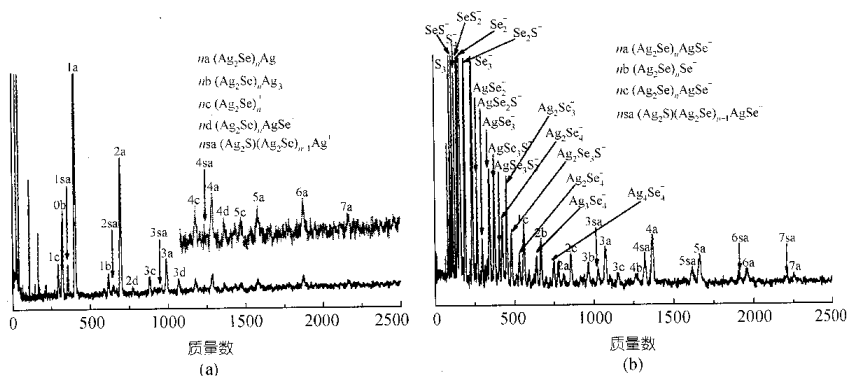


图2 Ag/S/Se三元样品直接溅射成簇质谱图

样品中Ag/S/Se摩尔比为2:1:1. (a) 正离子; (b) 负离子

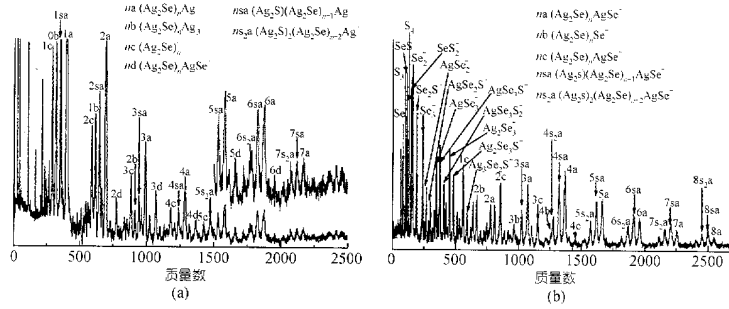


图 3 Ag/S/Se 三元样品直接溅射成簇质谱图
样品中 Ag₂S/Se 摩尔比为 2 : 5 : 1. (a) 正离子; (b) 负离子

等于或远大于 Se, 谱图中最强团簇离子分布仍为 Ag/Se 二元团簇和 Ag/S/Se 三元团簇. 无论是二元或三元团簇系列, 均以 Ag₂Se(S)为单元增长. 这和直接溅射 Ag/S^[1,14]或 Ag/Se¹二元样品所得到的结果是相似的. 在激光直接溅射 Ag₂O/S 和 Ag₂O/Se 三元样品的实验中, 得到的主要团簇分别为 Ag/S 和 Ag/Se 二元团簇. 表 1 列出了直接溅射不同三元样品所得到的主要团簇分布.

表 1 三元样品激光直接溅射产物离子

混合样品	团簇产物	正离子	负离子
Ag/S/Se (2 : 1 : 1, 摩尔比, 下同)	Ag/S	Ag ₃ S ⁺ (少量) (Ag ₂ Se) _n Ag ⁺ (n = 1~7)	- (Ag ₂ Se) _n AgSe ⁻ (n = 2~7)
	Ag/Se	(Ag ₂ Se) _n Ag ₃ ⁺ (n = 0~1) (Ag ₂ Se) _n ⁺ (n = 1~5) (Ag ₂ Se) _n AgSe ⁺ (n = 2~4)	(Ag ₂ Se) _n Se ⁻ (n = 2~4) (Ag ₂ Se) _n AgSe ₂ ⁻ (n = 1~3)
	Ag/S/Se	(Ag ₂ S)(Ag ₂ Se) _{n-1} Ag ⁺ (n = 1~4)	(Ag ₂ S)(Ag ₂ Se) _{n-1} AgSe ⁻ (n = 3~7)
	Ag/S	Ag ₃ S ⁺ (少量) (Ag ₂ Se) _n Ag ⁺ (n = 1~7)	- (Ag ₂ Se) _n AgSe ⁻ (n = 2~8)
Ag/S/Se (2 : 5 : 1)	Ag/Se	(Ag ₂ Se) _n Ag ₃ ⁺ (n = 0~2) (Ag ₂ Se) _n ⁺ (n = 1~3) (Ag ₂ Se) _n AgSe ⁺ (n = 2~6)	(Ag ₂ Se) _n Se ⁻ (n = 2~4) (Ag ₂ Se) _n AgSe ₂ ⁻ (n = 1~4)
	Ag/S/Se	(Ag ₂ S)(Ag ₂ Se) _{n-1} Ag ⁺ (n = 1~7) (Ag ₂ S) ₂ (Ag ₂ Se) _{n-2} Ag ⁺ (n = 5~7)	(Ag ₂ S)(Ag ₂ Se) _{n-1} AgSe ⁻ (n = 3~8) (Ag ₂ S) ₂ (Ag ₂ Se) _{n-2} AgSe ⁻ (n = 4~8)
	Ag/O	-	- (Ag ₂ S) _n AgS ⁻ (n = 1~6) (Ag ₂ S) _n S ⁻ (n = 2~3)
	Ag ₂ O/S (1 : 1)	Ag/S	(Ag ₂ S) _n Ag ⁺ (n = 1~4) (Ag ₂ S) _n Ag ₃ ⁺ (n = 0~3)
Ag ₂ O/Se (1 : 1)	Ag/O/S	-	AgS ₄ ⁻ , O _y ⁻ , Ag ₂ S ₄ ⁻ , O _y ⁻
	Ag/O	-	-
	Ag/Se	(Ag ₂ Se) _n Ag ⁺ (n = 1~6) (Ag ₂ Se) _n Ag ₃ ⁺ (n = 0,1) (Ag ₂ Se) _n ⁺ (n = 1~5) (Ag ₂ Se) _n AgSe ⁺ (n = 2~4)	(Ag ₂ Se) _n AgSe ⁻ (n = 1~7) (Ag ₂ Se) _n Se ⁻ (n = 2~4) (Ag ₂ Se) _n AgSe ₂ ⁻ (n = 1~4) (Ag ₂ Se) _n Se ₂ ⁻ (n = 2,3) (Ag ₂ Se) _n AgSe ₃ ⁻ (n = 1,2)
	Ag/O/Se	-	-

1) 见 2259 页脚注

换用不同的样品发现, 样品 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Se}(2:1)$ 和 $\text{Ag}/\text{S}/\text{Se}(2:1:1)$, 以及样品 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Se}(1:1)$ 和 $\text{Ag}/\text{SeO}_2(1:1)$ 所得到的成簇结果是相似的.

2.2 串级溅射成簇实验

图4为激光串级溅射 $\text{Ag}/\text{S}-\text{Se}$ 所得到的谱图, 图5为激光串级溅射 $\text{Ag}/\text{Se}-\text{S}$ 所得到的谱图. 在 $\text{Ag}/\text{S}-\text{Se}$ 样品的实验中, 探测到大量的 Ag/Se 团簇和极少量 Ag/S 团簇; 在 $\text{Ag}/\text{Se}-\text{S}$ 样品的实验中, 除了大量的 Ag/Se 团簇外, 没有探测到 Ag/S 团簇正离子, 只有少量的 Ag/S 团簇负离子. 在激光串级溅射 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{S}$ 和 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Se}$ 的实验中, 主要产物分别是 Ag/S 和 Ag/Se 二元团簇. 所有结果如表2所示.

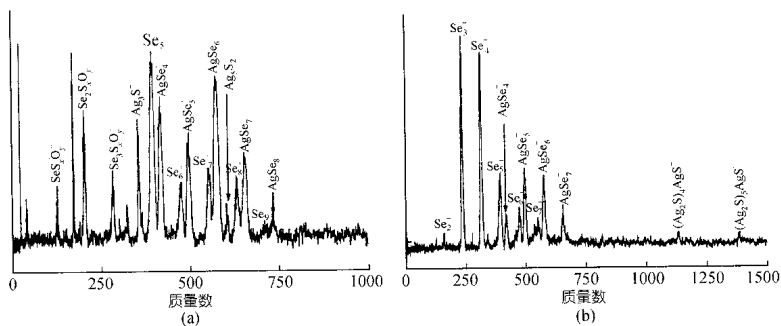


图4 激光串级溅射 $\text{Ag}/\text{S}-\text{Se}$ 样品产物质谱图
 $\text{Ag}/\text{S}(1:5)$ 做样品1, Se 做样品2. (a) 正离子; (b) 负离子

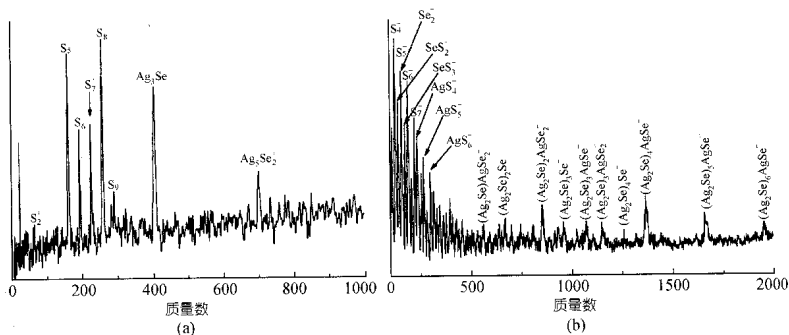


图5 激光串级溅射 $\text{Ag}/\text{Se}-\text{S}$ 样品产物质谱图
 $\text{Ag}/\text{Se}(1:5)$ 做样品1, S 做样品2. (a) 正离子; (b) 负离子

表 2 激光串级溅射不同样品产物离子

样品	团簇产物	正离子	负离子
样品 1 Ag/S(1 : 5)	Ag/S	Ag ₃ S ⁺ , Ag ₅ S ⁺ (少量)	(Ag ₂ S) ₄ AgS ⁻ , (Ag ₂ S) ₃ AgS ⁻ (极少量)
样品 2 Se	Ag/Se	AgSe _n ⁻ (n = 4~8)	AgSe _n ⁻ (n = 4~7)
	Ag/S	-	AgSe _n ⁻ (n = 4~6) (少量)
样品 1 Ag/Se(1 : 5)			(Ag ₂ Se) _n AgSe ⁻ (n = 3~6)
样品 2 S	Ag/Se	Ag ₃ Se ⁺ , Ag ₅ Se ₂ ⁺	(Ag ₂ Se) _n Se ⁻ (n = 2~4)
			(Ag ₂ Se) _n AgSe ₂ ⁻ (n = 1~3)
样品 1 Ag ₂ O	Ag/O	Ag ₃ O ⁺ (少量)	-
样品 2 S	Ag/S	AgS _n ⁺ (n = 2~8)	AgS _n ⁻ (n = 2~6)
			Ag ₂ S _n ⁻ (n = 2~6)
			Ag ₃ S _n ⁻ (n = 2~5)
样品 1 Ag ₂ O	Ag/O	-	-
样品 2 Se	Ag/Se	AgSe _n ⁺ (n = 4~9)	AgSe _n ⁻ (n = 3~7)

3 结果讨论

3.1 成簇过程

激光直接溅射成簇是气相生长机理^[19,20], 即在数千度的高温下, 样品中各元素气化为等离子体, 原子或离子在向真空喷射过程中碰撞成簇并迅速冷却, 这个过程发生在固体表面约几毫米范围内, 时间仅仅几个微秒. 因此成簇过程不受样品靶中元素初始状态(单质或化合物)的影响, 例如 2.1 节中, Ag₂O/Se 样品靶与 Ag/SeO₂ 样品靶所得到的质谱分布基本相同, Ag/S/Se 样品靶与 Ag₂S/Se 样品靶所得到的质谱分布也基本相同. 在激光直接溅射 Ag/O^[10], Ag/S^[11,14], Ag/Se^[1] 二元样品的实验中发现, Ag/O 只能形成较小的二元团簇, 而 Ag/S, Ag/Se 能分别形成质量数分布很广的较大尺寸的二元团簇. 造成这种现象的原因可能是在激光溅射过程中 S, Se 容易气化, 生成的小分子与团簇碰撞带走多余的能量, 起到类似载气一样稳定大尺寸团簇的作用^[21]. 激光溅射三元样品时, 例如 Ag₂O/S, 产生的 Ag/O, Ag/S 等团簇在等离子体中与其他粒子相互碰撞的机会均等, 受冷却的效果应该是相同的, 这时探测到的各种产物多少就反映了元素之间成簇能力的差别. 因此, 从表 1 的结果中能够看出与 Ag 结合成簇能力的顺序是 Se > S > O.

串级溅射实验的成簇过程是: 激光溅射样品 1 的同时溅射到样品 2, 因为两片的距离调整在 6 mm, 保证了两样品先各自成簇, 然后产物之间再发生反应^[18]. 2.2 节中, 样品 1 都由两种元素组成, 样品 2 由一种元素组成, 所以样品 1 产生的二元团簇(离子)、一元团簇(离子)、中性原子等与样品 2 产生的一元团簇(离子)、中性分子、原子等作用, 生成新的产物. 表 2 的结果表明, S, Se 团簇能拆开 Ag/O 二元团簇生成 Ag/S, Ag/Se 团簇, Se 团簇能拆开 Ag/S 团簇生成 Ag/Se 团簇, 而 S 较难与 Ag/Se 团簇发生作用. 以上结果也表明 Se 最易和 Ag 成簇, 而 S, O 次之.

3.2 部分团簇的结构和稳定性

在激光直接溅射条件下所得的 Ag/S/Se 三元团簇中, 在结构上虽然部分 S 代替了 Ag/Se

1) 见 2259 页脚注

二元团簇中的 Se, 但并没有改变团簇的系列分布, 即各系列仍以 $\text{Ag}_2\text{Se}(\text{S})$ 为单元增长. 这说明了 Ag/S , Ag/Se 二元团簇之间的相似性, 从中也可以看出, 成簇原子的价电子构型对团簇的分布特征以及稳定结构的重要影响.

根据元素周期律, O, S, Se 的非金属性依次减弱, 它们与金属结合的能力应该是 $\text{O} > \text{S} > \text{Se}$, 但是观察到的实验现象却与之相反. 为了提供更多的证据, 我们选取了部分团簇离子, 用量子化学计算方法比较了它们的稳定性.

计算方法采用普遍使用的适用于团簇能量和结构计算的密度泛函方法, 在计算中选用基组为 $\text{Ag}: \text{lanl2dz}$; O, S, Se: $6\text{-}311\text{G}^*$. 因为 $\text{Ag}_3\text{X}^+(\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se})$ 在各自二元成簇谱图中^{[10,11,14],1)} 均存在, 并且丰度较大, 所以对其进行了计算比较. 首先对各种可能的结构进行优化, 3 种离子得到的最稳定构型均是 C_{3v} , 如图 6 所示. 各计算结果列于表 3 中. 因为在激光溅射形成的气相中, 主要的物种是各元素的中性原子、一价离子以及各中性团簇和团簇的一价离子, 激光溅射条件下极少探测到二价或高价离子存在, 因此在比较团簇的稳定化能时采用 $\Delta E(2\text{Ag} + \text{Ag}^+ + \text{X} \rightarrow \text{Ag}_3\text{X}^+)$ 式中各物种的单点能数值之差, 而没有考虑由二价离子 X^{2-} 等参与的过程(如 $3\text{Ag}^+ + \text{X}^{2-} \rightarrow \text{Ag}_3\text{X}^+$).

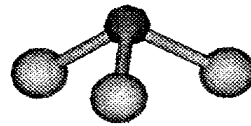


图 6 团簇 $\text{Ag}_3\text{X}^+(\text{C}_{3v})$ 空间几何构型

表 3 团簇 $\text{Ag}_3\text{X}^+(\text{C}_{3v})$ 量化计算结果

方法/基组	团簇离子	键长/nm		Mulliken 电荷		Mulliken 电荷分布		$\Delta E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($2\text{Ag} + \text{Ag}^+ + \text{X} \rightarrow \text{Ag}_3\text{X}^+$)
		Ag—X	Ag—Ag	Ag	X	Ag—X	Ag—Ag	
B3LYP	Ag_3O^+	0.209	0.360	0.588	-0.764	0.136	-0.056	636.6
$\text{Ag}: \text{lanl2dz}$	Ag_3S^+	0.243	0.374	0.430	-0.291	0.245	-0.025	671.8
$\text{X}: 6\text{-}311\text{G}^*$	Ag_3Se^+	0.253	0.373	0.398	-0.195	0.266	-0.009	670.0

由表中看到, 3 种团簇中 Ag—Ag 之间的键长都远大于 Ag 离子半径(0.115 0 nm)的 2 倍^[22], 且 Ag—Ag 之间的 Mulliken 电荷重叠布局均小于 0, 这表明在 3 种团簇中都不含有 Ag—Ag 键, 所以团簇的稳定性主要由所形成的 Ag—X 键的强度来决定. 在 $\text{Ag}_3\text{X}^+(\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se})$ 中, Ag—X 之间的 Mulliken 电荷重叠布局按 O, S, Se 顺序依次增大, 并且团簇稳定化能的数值(ΔE)也依次增大, 所以团簇中 Ag—Se 键最强, 其次是 Ag—S 键和 Ag—O 键.

以上计算结果也说明, 对应相同组成和结构的 Ag/O 团簇、 Ag/S 团簇、 Ag/Se 团簇中, Ag/Se 团簇最稳定, Ag/O 团簇最不稳定.

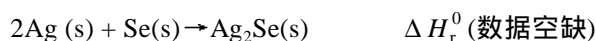
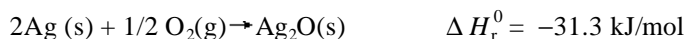
3.3 极化作用

对于其他金属, 例如在 Mn, O, Se 的混合样品直接溅射实验中^[15], Mn 更易于和 O 结合成簇, Cu 与 O, S, Se 的成簇现象也未表现出上述特殊顺序. 因此可以考虑 Ag 的特殊性: Ag 位于 I B 族, 具有 $4\text{d}^{10}5\text{s}^1$ 电子层结构(d 层为全充满状态), 首先 Ag 原子或离子半径均较大, 本身容易被极化; 又因为 d 电子具有较小的屏蔽作用, 所以具有 4d^{10} 结构的 Ag 原子或离子都有很强的极化其他原子或离子的能力. Se, S, O 原子或离子的极化能力是依次减弱的. 极化作用能够影响原子的波函数和体系的能量, 进而影响到形成的化学键^[23], 因此我们猜想, 在成簇过程中极化作用影响了团簇的稳定性, 表现出在激光溅射条件下自由态 Ag 原子或离子与 O, S, Se 原子或离子碰撞结合成簇能力的差异.

对于凝聚态固体, $\text{Ag}_2\text{X}(\text{X} = \text{Se}, \text{S}, \text{O})$ 的热力学数据^[22]以及动力学性质^[24]都不具有明显的

1) 见 2259 页脚注

规律性. 例如固态的 Ag 与 O, S, Se 的单质发生反应, 标准状态下它们放出的热量为



对于固相产物 Ag_2X 来说, 三者的晶格能分别是: Ag_2O (3 002 kJ/mol), Ag_2S (2 677 kJ/mol), Ag_2Se (2 686 kJ/mol); 而在标准状态下, Ag—X 的键能 [$D^0(\text{Ag—X}) = \Delta H_f^0(\text{Ag}) + \Delta H_f^0(\text{X}) - \Delta H_f^0(\text{Ag—X})$] 顺序是 Ag—O (220.9 kJ/mol) > Ag—S (218.0 kJ/mol) > Ag—Se (203.3 kJ/mol). 固态 Ag 与 O_2 需在加热加压下才能反应, 与 S, Se 加热情况下可以反应. 在这些反应中, 由于物质凝聚态的复杂性以及反应放热对后续反应的强烈影响, 所以难易程度多是根据反应物的燃点(对氧化反应来说)或起始反应温度来判断, 此温度是根据反应的 $\Delta G(T) = 0$ 解出. 这些热力学数据以及动力学性质反映的都是各种单质和具体的凝聚态物质的性质, 例如块状 Ag 和 O_2 , S, Se 不很容易反应, 而 Ag 的超细粉末却很容易发生反应; 又如 O_3 比 O_2 更容易和 Ag 发生反应, 并且可以放出更多的热量.

对于成簇过程来说, 起始状态是激光溅射产生的等离子体, 其中各种原子、离子的温度大致是相等的, 生成的团簇也处于自由态, 过程的初态和终态不受元素自身之间成键不同或分子间凝聚态不同的影响, 所以在成簇过程中表现出的性质是元素自身的性质.

极化作用对溶液中的物质或固态晶体等的性质都是有影响的. 例如由于极化作用的影响, 水溶液中 Ag^+ 最容易和 I 结合, 其次是 Cl^- , F^- ; 溶液中微溶的 Ag_2O 能够被 S^{2-} 沉淀出 Ag_2S 等, 这些被归纳为软硬酸碱理论. 由于极化作用的影响, 晶体 AgX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 和 Ag_2X ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) 的颜色依次加深. 本实验中的现象发生在气相等离子体中, 可认为是极化作用的一种表现.

4 结论

$\text{Ag}/\text{O}/\text{S}$, $\text{Ag}/\text{O}/\text{Se}$, $\text{Ag}/\text{S}/\text{Se}$ 三元样品的激光溅射实验以及 Ag_2O 与 S, Ag_2O 与 Se, Ag/S 与 Se 和 Ag/Se 与 S 的串级溅射实验表明, Ag 最易和 Se 形成团簇, 其次是 S, O. 进一步的分析 and 理论计算表明, 这是由于极化作用造成了团簇中原子之间结合稳定性的不同, 这反映了元素在等离子态的性质.

致谢 本工作作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 29773054).

参 考 文 献

- 1 Wu H B, Desai S R, Wang L S. Evolution of the electronic structure of small Vanadium clusters from molecular to bulklike. *Physical Review Letters*, 1996, 77(12): 2436~2439
- 2 Carlo M, Alfredo P, Roberto C. Structural and electronic properties of small copper clusters: a first principles study. *Chemical Physical Letters*, 1995, 238(4): 215~221
- 3 Andrey L, Alexandrov, Vitaly A S. A kinetic model of carbon cluster growth including polycyclic rings and fullerene formation. *Chem Phys Lett*, 1996, 263(4): 551~558
- 4 Yu Z D, Zhang N, Wu X J, et al. The production and photodissociation of iron-sulfur cluster ions. *J Chem Phys*, 1993, 99(3): 1765~1770

- 5 Reuse F A, Khanna S N. Geometry, electronic structure and magnetism of small Ni_n ($n = 2\sim 6, 8, 13$) clusters. *Chemical Physical Letters*, 1995, 234(1): 77~81
- 6 Wu H B, Desai S R, Wang L S. Observation and photoelectron spectroscopic study of novel mono- and diiron oxide molecules: FeO_y^- ($y = 1\sim 4$) and $Fe_2O_y^-$ ($y = 1\sim 5$). *J Am Chem Soc*, 1996, 118(22): 5296~5301
- 7 Nayak S K, Jena P. Equilibrium geometry, stability and magnetic properties of small MnO clusters. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(3): 644~652
- 8 Christine J, Ana M, Miguel C, et al. Structure and properties of cobalt clusters up to the tetramer: A density-functional study. *Physical Review B*, 1997, 55(16): 905~921
- 9 Shi Y, Zhang N, Gao Z, et al. The formation, photodissociation, and bond structure of cobalt-sulfur cluster ions. *J Chem Phys*, 1994, 101(11): 9528~9533
- 10 Steven W B, James R G, Ben S F. Gas phase studies of Zn_2^+ , Ag_3^+ , and Ag_5^+ . *J Chem Phys*, 1988, 88(6): 3678~3681
- 11 Huang W J, Liu Z Y, Huang R B, et al. Laser generation and mass distribution of $Ag_nS_m^+$ and $Au_nS_m^+$. *Acta Chimica Sinica*, 1998, 56(2): 200~207
- 12 Dance I G, Fisher K J, Willett G D. Reaction of 29 transition metal cations, in the same oxidation state and under the same gas-phase conditions, with sulfur. *Inorg Chem*, 1996, 35(14): 4177~4184
- 13 Liu P, Han C Y, Gao Z, et al. Study of reactions of silver and sulfur clusters. *J Phys Chem B*, 1999, 103(17): 3337~3339
- 14 彭必先, 崔卫东, 于忠德, 等. 银硫二元团簇形成与光过程的硫敏化. *中国科学, B 辑*, 1997, 27(3): 221~227
- 15 陈云清, 邢小鹏, 刘 鹏, 等. Mn/Se, MnO_2/Se 和 Mn/SeO_2 体系形成的团簇离子的质谱研究. *高等学校化学学报*, 2000, 21(5): 743~746
- 16 Jeffrey A Z, Charles E O, William R C. Morphology and reaction of ions and cluster ions produced by the laser ablation of $Yb_{a_2}Cu_3O_{7-d}$ superconductor. *J Phys Chem*, 1992, 96(4): 1594~1597
- 17 高 振, 孔繁敖, 武小军, 等. 分子团簇串级飞行时间质谱仪. *化学物理学报*, 1992, 5(5): 343~348
- 18 Gao Z, Liu P. A new design for study on reactivity of clusters. *Review of Scientific Instruments*, 1998, 69(4): 1837~1839
- 19 Wang C R, Huang R B, Liu Z D, et al. Lognormal size distributions of elemental clusters. *Chemical Physics Letters*, 1994, 227(1): 103~108
- 20 曹玉群, 黄荣彬, 郑兰荪, 等. 激光溅射下原子团簇生长的非平衡动力学(I). *物理化学学报*, 1999, 15(4): 345~350
- 21 张晓光, 王秀岩, 何国钟, 等. 原子团簇的形成机理和动力学研究. *自然科学进展*, 1997, 7(5): 513~522
- 22 Michael B, Barry L K, Leo B, et al. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 73rd ed. Cleveland: the Chemical Rubber Publishing Company, 1992~1993
- 23 Shriver D F, Atkins P W, Langford C H. *无机化学*. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 1997. 36~37
- 24 姚守拙, 朱元宝, 何双娥, 等. *元素化学反应手册*. 长沙: 湖南教育出版社, 1998

(2000-04-24 收稿, 2000-07-25 收修改稿)