

Ag/Se 二元团簇的形成以及 Ag 与 Se 团簇反应的研究

邢小鹏 赵翔 张霞 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)

摘要 用飞行时间质谱仪研究了激光直接溅射 Ag/Se 混合样品产生的二元团簇以及团簇正离子的光解行为; 并用串级溅射反应装置研究了 Ag 和 Se 正负离子产物. 在直接溅射产生的 Ag/Se 二元团簇中, 正离子主要系列是: $[(Ag_2Se)_n Ag^+]$, $[(Ag_2Se)_n Ag_3^+]$; 负离子主要系列是: $[(Ag_2Se)_n AgSe^-]$, $[(Ag_2Se)_n AgSe_2^-]$, $[(Ag_2Se)_n Se^-]$. 团簇正离子的光解结果表明, 同样条件下 Ag/Se 二元团簇正离子光解比率比 Ag/S 大. 在 Ag 和 Se 样品串级溅射实验中, 主要得到 $AgSe_n^+$ ($n=4\sim 9$) 和 $AgSe_n^-$ ($n=4\sim 7$) 系列的产物, 在 $AgSe_n^+$ 系列中, $n=4, 6$ 时丰度较大. 这表明串级溅射反应和直接溅射二元混合样品两种过程中成簇机理是不同的.

关键词 激光溅射; 飞行时间质谱; 团簇反应; 银硒原子团簇

中图分类号 O657.6

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)03-0428-04

过渡金属与非金属形成的二元团簇在超导、分子催化和感光等方面有很强的应用背景; 并且成键规律与一般化合物不同, 因此这方面的研究具有重大的理论和实践意义. 近几年来已经广泛开展了过渡金属与氧^[1~4]或硫^[5~9]二元团簇的研究. 银具有比较特殊的电子层结构($3d^{10}4s^1$, d 层为全充满状态), 在凝聚相中, 它能与 S 和 Se 分别形成稳定的固相化合物(Ag_2S , Ag_2Se). 用不同的实验方法, 银能和硫形成丰富的 Ag/S ^[10~13]二元团簇. 硒和硫具有相似的价电子结构, 但它们的原子半径以及在气相中的分子状态不同, 这可能会对其成簇特征产生影响. 本文首次报道激光直接溅射 Ag/Se 二元混合样品的正负离子分布和 Ag 与 Se 串级溅射的反应. 这将有助于深入了解银与 VI A 族元素的成簇规律和团簇间的反应特性.

1 实验部分

成簇实验是在本实验室自建的串级飞行时间质谱仪^[14]上完成的. Nd:YAG 激光的二倍频输出(532 nm, 重复频率 10 Hz)经一焦距为 50 cm 的透镜聚焦至样品靶上(能量密度为 $1 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$ W/cm²). 实验所用样品为银粉(纯度不小于 99%)和硒粉(纯度不小于 99%)按照一定量的比混合均匀压制而成. 激光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, 在电场作用下进入 3.5 m 自由飞行区, 然后由双微通道板检测, 获得一级飞行时间质谱. 在一级飞行筒的

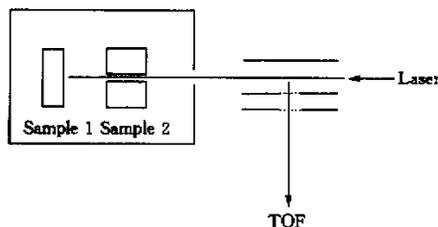


Fig. 1 Laser double ablation reactor

末端有一质量门可以筛选出某一质量的正离子, 减速后用 248 nm 紫外激光进行光解, 光解后的碎片用二级飞行时间质谱检测. 银与硒团簇的反应在本实验室自行设计的串级溅射反应装置(LDAR)(图 1)上进行. 装置的原理见前文^[15]. 在 TOF 质谱仪的样品室安装样品片 1 和 2, 在片 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片 2 的同时穿过小孔溅射片 1. 在实验中调整两片

之间的距离,使两个样品片能够先各自成簇,然后产物之间再发生反应(CFRS)^[15].产物由串级飞行时间质谱仪的一级谱进行检测.因为激光束边缘部分能量要比中心部分弱,因此在本实验中把易气化的硒片作为片2,银片作为片1.

2 结果与讨论

2.1 Ag/Se 二元团簇的产生和光解

图2是直接溅射Ag/Se混合样品所得到的正负离子谱图,其中生成了丰富的Ag/Se二元团簇.探测到的正离子主要有a, b, c, d四个系列;探测到的负离子主要有e, f, g, h, i五个系列.各系列均以 Ag_2Se 为单元增长,并且分布基本不随样品中银硒比例的变化而改变.团簇正离子各系列中,系列 $[(\text{Ag}_2\text{Se})_n\text{Ag}^+]$ 丰度最大,分布最广;团簇负离子各系列中,系列 $[(\text{Ag}_2\text{Se})_n\text{AgSe}^-]$ 丰度最大,分布最广.在这两个主要系列中,Ag的氧化态为+1,Se的氧化态为-2,这与它们在凝聚相化合物中的价态一致.说明在这样的团簇中仍是Ag的4s和Se的4p轨道参与成键,具有离子键的一些特征.在团簇正离子的b, c, d系列以及团簇负离子的f, g, h, i系列中,同样表现出以 (Ag_2Se) 为单元增长的规律.这些与Ag/S二元成簇的规律^[11]相似.在团簇正离子系列 $[(\text{Ag}_2\text{Se})_n\text{Ag}^+]$ 中, $(\text{Ag}_2\text{Se})_6\text{Ag}^+$ 局部最强峰,在团簇负离子系列 $[(\text{Ag}_2\text{Se})_n\text{AgSe}^-]$ 中, $(\text{Ag}_2\text{Se})_4\text{AgSe}^-$ 呈局部最强峰,这预示二者结构较稳定.而在Cu/S^[16], Ag/S^[11,16]和Cu/Se^[17]的二元团簇谱图中也有这2个局部最强峰,说明它们的稳定性主要是由其成簇原子最外层电子结构所决定的.

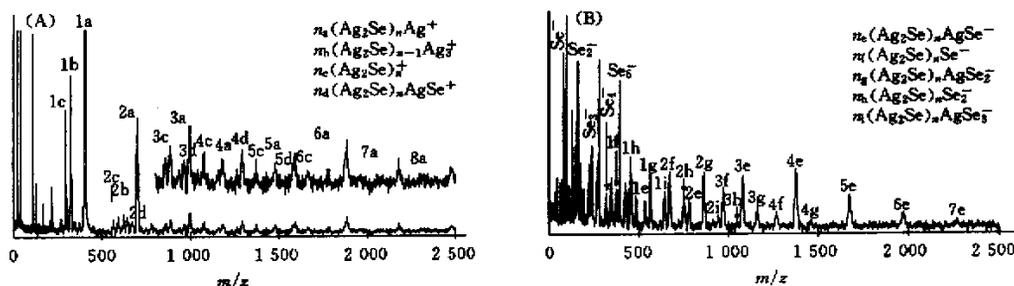


Fig. 2 TOF mass spectra of Ag_nSe_m^+ (A) and Ag_nSe_m^- (B) cluster ions

The molar ratio for Ag : Se in the samples is 1 : 1.

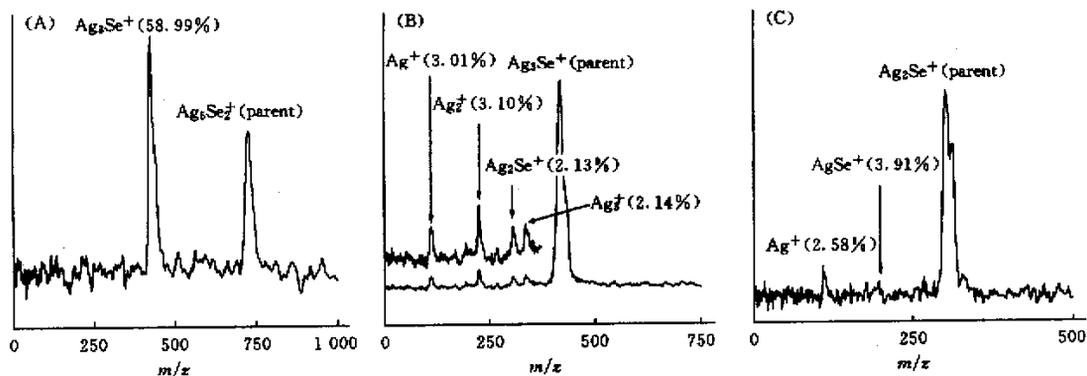


Fig. 3 The mass spectra of products from the photodissociation of Ag_5Se_2^+ (A), Ag_3Se^+ (B) and Ag_2Se^+ (C)

实验中选出部分离子进行光解,按二级质谱中各碎片离子峰强度,估算每个光解通道效率 $R_j = I_j / \sum I_i$ [I_i 为各碎片离子(包括母体)强度],结果列于图3中.同样实验条件下,Ag/S二元团簇光解实验中发现,较大团簇离子光解主要产物为剥落中性 (Ag_2S) 单元,例如: Ag_5S_2^+ 的光解离子碎片为 Ag_3S^+ (17.2%), Ag_3^+ (5.1%);而较小团簇离子如 Ag_3S^+ , Ag_2S^+ 不能被光解.在本实验中, Ag_5Se_2^+ 光解时离子碎片 Ag_3Se^+ 产率达到59.88%,且 Ag_3Se^+ , Ag_2Se^+ 都有一定的光解比率.由于Ag—S

(216.9 kJ/mol), Ag—Se(202.3 kJ/mol)键能均在 2.0~2.3 eV 左右,二者键能间差异远小于一个 248 nm 紫外光子能量(约为 5 eV). 推测两者光解比率的差异可能是因为, Ag/Se 团簇比 Ag/S 团簇有更大的光吸收截面, 以及团簇内部振动传能等因素的影响, 使得 Ag—Se 键更易于发生解离.

用 B3LYP 方法对 Ag_3Se^+ 各种可能的几何构型进行全优化, 选出团簇的最稳定构型为 C_{3v} 构型(如图 4). 由表 1 可以看到, Ag—Ag 间距离远大于 Ag 离子半径(0.115 0 nm)的 2 倍, 且 Ag—Ag 间 Mulliken 布局小于 0, 这表明在团簇中不含 Ag—Ag 键. 然而在光解过程中有碎片 Ag_2^+ , Ag_3^+ 生成, 这说明在光解时经历了一个断键后再成键的过程.



Fig. 4 The geometric structure of the Ag_3Se^+ cluster

Table 1 The bond length, overlap population, Mulliken charge of Ag_3Se^+ at B3LYP level

Method	Symmetry	Bond length/nm		Mulliken population		Mulliken charge	
		Ag—Se	Ag—Ag	Ag—Se	Ag—Ag	Ag	Se
B3LYP	C_{3v}	0.257 5	0.384 0	0.249 8	-0.024 1	0.347 1	-0.041 3

2.2 银与硒团簇的反应

在 TOF 上直接溅射银片时, 产物离子主要为 Ag^+ ; 直接溅射硒片产物离子主要为 Se_n^+ ($n=1\sim 8$) 和 Se_n^- ($n=1\sim 8$); 当然还有未能检测到的中性物种. 因此, 串级溅射检测到的主要是由单个的 Ag 原子或离子与 Se 团簇离子或中性分子反应的产物. 银与硒串级溅射反应的正离子产物是 AgSe_n^+ ($n=4\sim 9$) 系列[图 5(A)], 其中 AgSe_4^+ , AgSe_6^+ 有较高丰度. 因为 Ag 的第一电离能远小于 Se, 所以 AgSe_n^+ 系列最可能的生成途径是由 Ag^+ 和 Se 中性物种反应得到的. 图 5(B) 的 Se_n^+ 是由激光溅射前面硒片所产生的. Se_nO_3^+ 系列推测是由银粉中所含的氧溅射后与前面硒片溅射的产物反应所得到的.

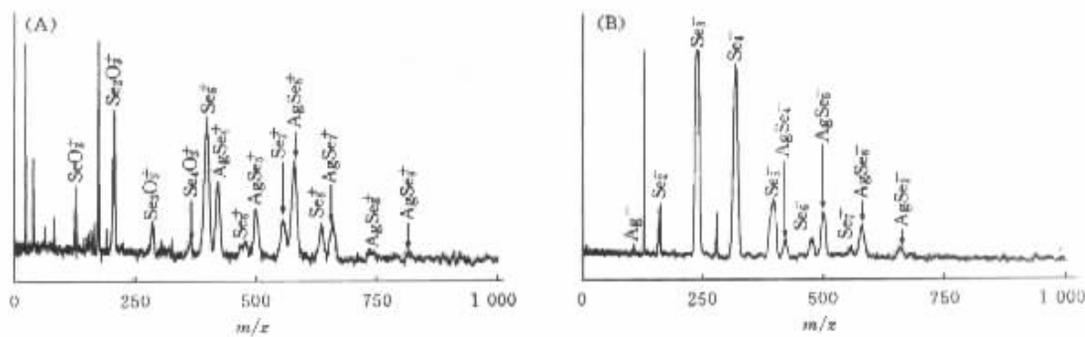


Fig. 5 TOF mass spectra of laser double ablation

(A) Ag/Se(+); (B) Ag/Se(-).

在 Ag 与 S 串级溅射实验中^[13]发现产物主要为 Ag^+ 和 S_8 反应所生成的 $[\text{AgS}_4]^+$ 和 $[\text{AgS}_8]^+$:



在高温气态下, 中性环状 S_8 分子有较大丰度; 而硒易形成环状的 Se_6 分子, 并且 Se_2 也是一种稳定的分子. 所以对照生成 AgS_4^+ , AgS_8^+ 的机理, 我们推测生成 AgSe_4^+ , AgSe_6^+ 的过程是 Ag^+ 和 Se_6 发生反应:



由图 5 看出, Ag 和 Se 串级溅射检测到的负离子团簇为 Se_n^- ($n=2\sim 7$) 和 AgSe_n^- ($n=4\sim 7$), 其中 Se_n^- 系列是由激光溅射前面硒片所产生的. 因为 Ag 的第一电子亲和能远大于 Se 的中性物种, 所以 AgSe_n^- 系列最可能的产生途径是 Ag 与 Se_n^- 结合. 即: $\text{Ag} + \text{Se}_n^- \longrightarrow [\text{AgSe}_n]^-$.

因此串级溅射和混合样品直接溅射二种过程具有不同的成簇机理: 串级溅射是团簇之间反应的过程, 而混合样品直接溅射是一种等离子体中各物种碰撞成簇过程. 对于串级溅射所得到的系列产物 AgSe_n^+ 和 AgSe_n^- , 我们还发现一个有趣的现象, 既 Se 原子的数目 n 均是从 4 开始, 这预示着此成簇条

件下, 形成 $\text{AgSe}_n^{\pm} (n < 4)$ 团簇离子的过程不易发生。

综上所述, Ag/Se 直接溅射所产生的团簇分布与 Ag/S 二元样品相似, 但是 Ag-Se 二元团簇正离子更易于光解。Ag 与 Se 串级溅射实验表明, Ag^+ 能与 Se 中性原子或分子反应生成 AgSe_n^+ ($n = 4 \sim 9$), 其中 AgSe_4^+ 和 AgSe_6^+ 有较大丰度; Ag 原子能与 Se 团簇负离子反应生成 AgSe_n^- ($n = 4 \sim 7$)。

参 考 文 献

- Ziemann P. J., Castleman A. W.. Phys. Rev. B[J], 1992, **46**: 13 480—13 486
- Freas R. B., Dunlap B. I., Warte B. A. *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 1987, **86**: 1 276—1 279
- Gold A. R., Bemish R. J., Freiser B. S.. Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Processes[J], 1990, **102**: 115—132
- Chen Z. Y., Walder G. J., Castleman A. W.. Phys. Rev. B[J], 1994, **49**: 2 739—2 752
- Guidoni A. G., Mele A., Pizzella G.. Applied Surface Science[J], 1993, **69**: 161—168
- Yu Z. D., Zhang N., Wu X. J. *et al.*. J. Chem. Phys. [J], 1993, **99**: 1 765—1 770
- WANG Su-Fan(王素凡), FENG Ji-Kang(封继康), CUI Meng(崔 勳) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(9): 1 447—1 451
- Zhang Nan, Yu Zhongde, Wu Xiaojun *et al.*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. [J], 1993, **89**: 1 779—1 782
- YU Zhong-De(于忠德), ZHANG Nan(张 南), GAO Zhen(高 振) *et al.*. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)[J], 1994, **10**: 97—99
- YU Zhong-De(于忠德), GAO Zhen(高 振), ZHANG Nan(张 南) *et al.*. Chemistry(化学通报)[J], 1994, (1): 31—33
- HUANG Wei-Jie(黄伟杰), LIU Zhao-Yang(刘朝阳), HUANG Rong-Bin(黄荣彬) *et al.*. Acta Chimica Sinica(化学学报)[J], 1998, **56**: 200—207
- Dance I. G., Fisher K. J., Willett G. D.. Inorg. Chem. [J], 1994, **35**: 4 177—4 184
- Liu Peng, Han Chunying, Gao Zhen *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 1999, **103**: 3 337—3 339
- GAO Zhen(高 振), KONG Fan-Ao(孔繁敖), WU Xiao-Jun(武晓军) *et al.*. Chinese J. Chemical Physics(化学物理学报)[J], 1992, **5**: 343—348
- Gao Zhen, Liu Peng. Review of Scientific Instruments[J], 1998, **69**: 1 837—1 839
- YU Zhong-De. Ph. D. Dissertation, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences[D], 1994: 26—28
- CHEN Yun-Qing. Ph. D. Dissertation, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences[D], 1999: 81—82

Mass Spectrometric Study of Ag/Se Cluster Ions and Reaction of Ag and Se Clusters

XING Xiao-Peng, ZHAO Xiang, ZHANG Xia, GAO Zhen*

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

Abstract The time-of-flight mass spectrometry was used to study Ag/Se cluster ions produced by laser ablation of solid samples, and a Laser Double Ablation Reactor was used to study the reaction of Ag and Se clusters. In Ag/Se binary cluster ions produced by laser ablation, $[(\text{Ag}_2\text{Se})_n\text{Ag}^+]$, $[(\text{Ag}_2\text{Se})_n\text{Ag}_3^+]$ are main compositions of positive cluster ions, while $[(\text{Ag}_2\text{Se})_n\text{AgSe}^-]$, $[(\text{Ag}_2\text{Se})_n\text{AgSe}_2^-]$, $[(\text{Ag}_2\text{Se})_n\text{Se}^-]$ are main compositions of negative cluster ions. The photolysis rates of positive cluster ions is higher than those of Ag/S clusters. During the laser double ablation experiment, the AgSe_n^+ ($n = 4 \sim 9$), AgSe_n^- ($n = 4 \sim 7$) were detected. In the series AgSe_n^+ , the ions AgSe_4^+ , AgSe_6^+ are comparatively abundant. It seems that the clustering mechanisms in the two processes are different.

Keywords Laser ablation; Time-of-flight mass spectrometer; Clusters reaction; Ag/Se atom clusters

(Ed.: F, X)