

## 银硫团簇离子的形成与光解\*

于忠德 高振\*\* 张南 朱起鹤 孔繁放

(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)

本文首次报道用激光溅射方法产生了银硫团簇离子  $Ag_nS_m^+$ , 并研究了部分团簇离子的紫外激光解离规律。由于银与铜都是具有满壳层  $d$  电子结构的过渡金属元素, 这使得所产生的银硫团簇离子的组成以及光解规律, 表现出许多与铜硫团簇离子相类似的特点<sup>[1]</sup>, 同时也存在一些不同的规律, 但是上述特征与以前关于过渡金属与硫的二元团簇的研究结果<sup>[2-4]</sup>有很大不同。本文在分析银硫团簇离子的形成和光解规律的基础上, 初步讨论了该团簇的特征以及过渡金属满壳层  $d$  电子结构对铜族元素硫化物团簇的影响。

实验是在本实验室自制的串级飞行时间质谱仪上进行的, 有关仪器的详情参见文献[5]。实验所用样品为: (1) 银粉(含量 $\geq 99.7\%$ )与沉降硫磺粉(含量 $\geq 99.0\%$ ), 按不同摩尔比例混合均匀后压片制成; (2) 硫化银  $Ag_2S$  样品(含量 $\geq 96.0\%$ ), 直接压片制成。

图 1 为用激光溅射不同样品所得到的银硫团簇离子  $Ag_nS_m^+(n=1-31, m=0-15)$  的飞行时间质谱图(一级质谱, 溅射激光波长 532 nm, 功率密度  $\sim 10^7 W/cm^2$ , 累加 1000-4000 次激光脉冲得到的)。可以看出, 两种样品所产生的  $Ag_nS_m^+$  团簇离子的质谱分布是比较接近的, 只是由  $Ag_2S$  化合物样品所得团簇的尺寸比由  $Ag/S$  混合粉末样品所得团簇的尺寸要小许多。

与前文研究过的  $Cu/S$  体系相似<sup>[1]</sup>, 我们发现图 1 中各质谱峰可以归属为若干个系列, 且各个系列均是按照  $Ag_2S$  单元的增加而形成的。几个主要的团簇系列为(强度依次递减):

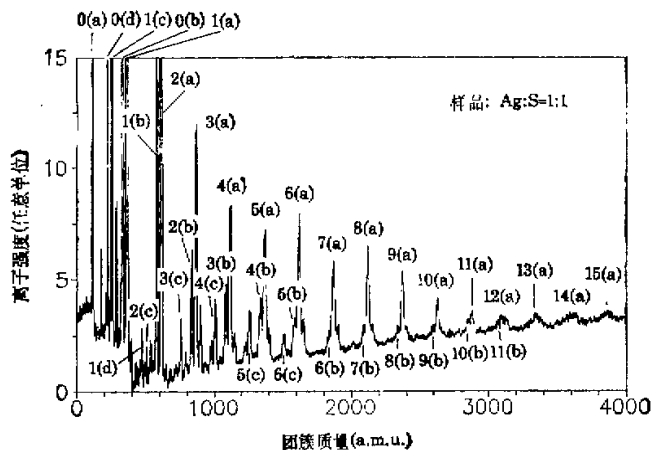
(a)  $[Ag(Ag_2S)_n]^+(n=0-15)$  (b)  $[Ag_3(Ag_2S)_n]^+(n=0-11)$  (c)  $[(Ag_2S)_n]^+(n=1-6)$  (d)  $[Ag_2(Ag_2S)_n]^+(n=0-4)$  (e)  $[(AgS)(Ag_2S)_n]^+(n=1-8)$  (f)  $[(Ag_2S)_nS_2]^+(n=1-4)$

上述各系列中只有(a)和(b)较强。在最强的系列(a)中, 一般均以  $Ag_3S^+$  (即  $n=1$  峰)最强, 其次是  $Ag_2S_2^+$  (即  $n=2$  峰), 这与前文的  $Cu/S$  体系<sup>[1]</sup>以及前人研究过的  $Cu/O$  体系<sup>[6,7]</sup>是类似的, 不过  $Ag_{11}S_6^+$  (即  $n=6$  峰)未表现出明显的局部极大值特征。对于次强系列(b), 发现以  $Ag_3^+$  (即  $n=0$  峰)最强。在系列(c)和(d)中分别只有  $Ag_2S^+$  和  $Ag_2^+$  较强, 其余各峰的强度较弱。在系列(e)中未发现  $AgS^+$  离子(即  $n=0$  峰), 这与  $Cu/S$  体系是类似的(也未得到  $CuS^+$  离子)<sup>[1]</sup>。另外, 用不同  $Ag/S$  比例的样品进行实验, 发现只有当  $Ag:S \leq 1:1$  时才能得到较大的团簇。

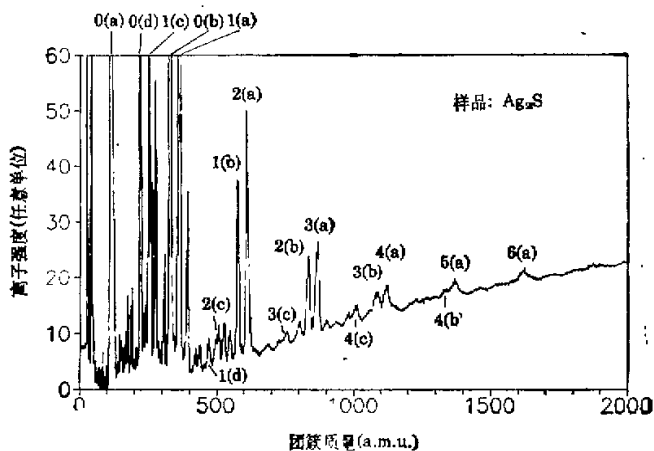
为了进一步研究银硫团簇离子的稳定性与结构, 我们对系列(a)和(b)的前几个团簇离子[对系列(a)为  $n=1-4$ , 对系列(b)为  $n=0-2$ ]进行了 248nm 紫外激光解离, 典型的结果列于下边(其中的数字为光解通道的分支比)。一般的规律是, 对于系列(a)而言, 当  $n=1$  时, 未发现碎片产物, 说明  $Ag_3S^+$  具有稳定的结构, 而当  $n=2-4$  时, 发现主要解离通道为失去中性  $Ag_2S$  单元, 主要产物组成仍属于系列(a); 对于系列(b), 当  $n=0$  时, 也未发现光解碎片, 而当  $n=1-2$  时, 发现主要解离通道为失去中性  $Ag_2$ , 产物也具有系列(a)之组

\* 国家自然科学基金资助项目。1993-10-14 收稿。

\*\* 通讯联系人。



(1)



(2)

图1  $Ag_2S_n^+$  团簇离子的一级飞行时间质谱

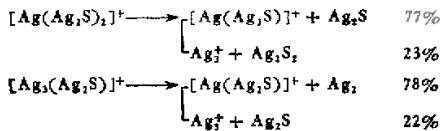
(1)  $Ag_2S = 1:1$  样品:

(a)  $[Ag(Ag_2S)_n]^+(n = 0-15)$  (b)  $[Ag_2(Ag_2S)_n]^+(n = 0-11)$  (c)  $[(Ag_2S)_n]^+(n = 1-6)$

(2)  $Ag_2S$  样品:

(a)  $[Ag(Ag_2S)_n]^+(n = 0-6)$  (b)  $[Ag_2(Ag_2S)_n]^+(n = 0-4)$  (c)  $[(Ag_2S)_n]^+(n = 1-4)$

成。另外光解时未发现失去 S 原子的解离通道。



本实验中发现的各个团簇系列, 均显示出

以  $Ag_2S$  单元增长的特征, 而从光解结果来看, 各团簇主要失去  $Ag_2S$  或  $Ag_2$ , 其主要产物仍具有系列(a)之组成, 这些都说明  $Ag_2S$  单元在团簇组成和结构中的重要性。可以设想每个银原子贡献出最外层的 5s 电子参与成键而保持内部的  $4d^{10}$  满壳层电子结构。上述规律与 Cu/S

团簇<sup>[4]</sup>是类似的。此外, Ag/S 体系也有一些与 Cu/S 体系所不同的特点,例如系列(b)、(d)和(f)的存在,其中只有系列(b)较强,并且似乎具有  $Ag_3^+$  核心,该系列的起始峰为  $Ag_3^+$ 。我们注意到铜族元素的纯金属团簇<sup>[5]</sup>具有幻数特征,如  $Cu_2^+$  和  $Ag_3^+$ , 它们都具有很稳定的结构,其电子结构可以用单电子壳层模型(jellium model)<sup>[6]</sup> 来解释。然而从系列(b)的光解结果来看(主要失去  $Ag_2$ , 其次失去  $Ag_2S$ ), 并不能肯定在系列(b)中是否存在  $Ag_3^+$  核心。关于稳定化合物单元在团簇中的存在与作用,前人在研究由  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  高温超导体产生的团簇离子时就有所报道<sup>[7]</sup>, 他们发现团簇在组成上是按 BaO 和  $Y_2O_3$  中性单元累加而成的。总之,本实验所得结果与前文报道的关于Cu/S体系<sup>[4]</sup>的研究结果即有相似之处又有所不同,但都显示出稳定化合物单元  $M_3S(M = Ag, Cu)$  在团

簇的组成和结构中的作用,并且又一次表明,过渡金属元素的  $d^{10}$  满壳层电子结构对过渡金属与硫的二元团簇的形成与结构有着与未满壳层  $d$  电子结构所不同的影响。

## 参 考 文 献

- [1] 于忠德,张南,高振等,物理化学学报,10,97(1994)。
- [2] S. W. McElvany, C. J. Cassidy, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2057(1990)。
- [3] Z. D. Yu, N. Zhang, X. J. Wu et al., *J. Chem. Phys.*, **99**, 1765 (1993)。
- [4] N. Zhang, Z. D. Yu, X. J. Wu et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1779(1993)。
- [5] 高坂,孔繁放,武小军等,化学物理学报,5,343(1992)。
- [6] J. R. Gord, R. J. Bemish, B. S. Freiser, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **102**, 115(1990)。
- [7] M. P. Irion, A. Selinger, *Chem. Phys. Lett.*, **158**, 145(1989)。
- [8] I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita et al., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **67**, 229(1985)。
- [9] J. A. Zimmerman, C. E. Otis, W. R. Creasy, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1594(1992)。