

钽硫原子簇的形成及激光裂解*

张南 于忠德 武小军 高振** 朱起鹤 孔繁敖

(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 原子团簇离子, 激光裂解, 串级飞行时间质谱

钽硫原子簇

近年来, 由过渡金属与非金属元素组成的二元原子团簇的研究引起了人们极大的兴趣, 因为此类化合物如过渡金属碳化物具有高熔点、强硬度以及良好的金属导电性等特点^[1], 以及过渡金属硫化物具有超导体、半导体、润滑剂、催化剂^[2]、生物固氮(或其它电子传递过程)^[3]等多方面的特性。然而这些工作应用激光蒸发和质谱的方法来研究则不多, 目前见诸报道的有钽的碳化物^[1]和镍的硫化物^[4]。本工作应用激光蒸发和质谱分析的方法, 首次报道了 $Ta_nS_m^+$ 原子团簇的形成规律, 还叙述了它们受紫外激光照射后的裂解规律, 并讨论它们的结构和稳定性。

本工作的实验仪器为自行研制的串级飞行时间质谱仪(Tandem TOF MS), 有关仪器的详情另文发表^[5]。其主要特点为: 溅射激光为 Nd:YAG 激光的二倍频输出(532nm, ~ 20mJ/pulse), 重复频率为 10Hz, 激光束经一焦距为 50cm 的透镜聚焦到固体的样品靶上, 产生的团簇离子由 1.2kV 电场加速, 经过一级飞行筒(长约 3.5m), 可得一级飞行时间质谱。在一级自由飞行区末端有一选质门, 可任选出某一质量的团簇离子进行光解(本实验对团簇正离子进行了光解), 选质后的团簇正离子经减速后接受 KrF 准分子激光(248nm, ~ 10mJ/cm²) 的照射, 光解产物由垂直于一级飞行筒的二级飞行时间质谱(长约 1.5m) 检测。整个系统由 IBM-PC 计算机控制操作, 使程控脉冲发生器产生各路触发脉冲, 来实现时序控制。信号由双微通道板接收, 经前置放大器后由 10MHz 的瞬态记录仪记录, 然后输入到微机进行处理。系统工作时的真空度为 $\sim 10^{-6} \times 133.332\text{Pa}$, 所用样品为钽粉(99.9%)和硫粉(99.5%)按一定摩尔比混合均匀后压片制成。

图 1 为用钽硫摩尔比为 1:4 的样品所得到的一级飞行时间质谱图(聚焦后的激光强度约为 10^8W/cm^2 , 系累加 4000 次激光脉冲平均而成)。谱图的形状表明, 纯 Ta_n^+ 或纯 S_m^+ 团簇离子很少出现, 而各种 $Ta_nS_m^+$ 离子则大量成簇地出现。质量标定表明, 每一簇都包含有相同个数的金属钽原子。我们在文献[6]已报道, 在同样实验条件下, 纯硫样品只观察到含 2—10 个硫原子的较弱团簇信号; 纯钽样品也只能得到 Ta^+ 和极少量的 Ta_2^+ 离子。因此我们得到的第一个结论是: 钽与钽之间的结合、硫与硫之间的结合均较难形成, 而钽与硫之间的结合却很容

1992-06-26 收稿, 1992-11-08 收修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。

易,形成大量的 $Ta_nS_m^+$ 离子. 实验也发现,当 S/Ta 的比值 ≥ 4 时, m 值趋于饱和, S 原子数目不再增加,故实验中我们采用了 $S/Ta=4$ 的样品.

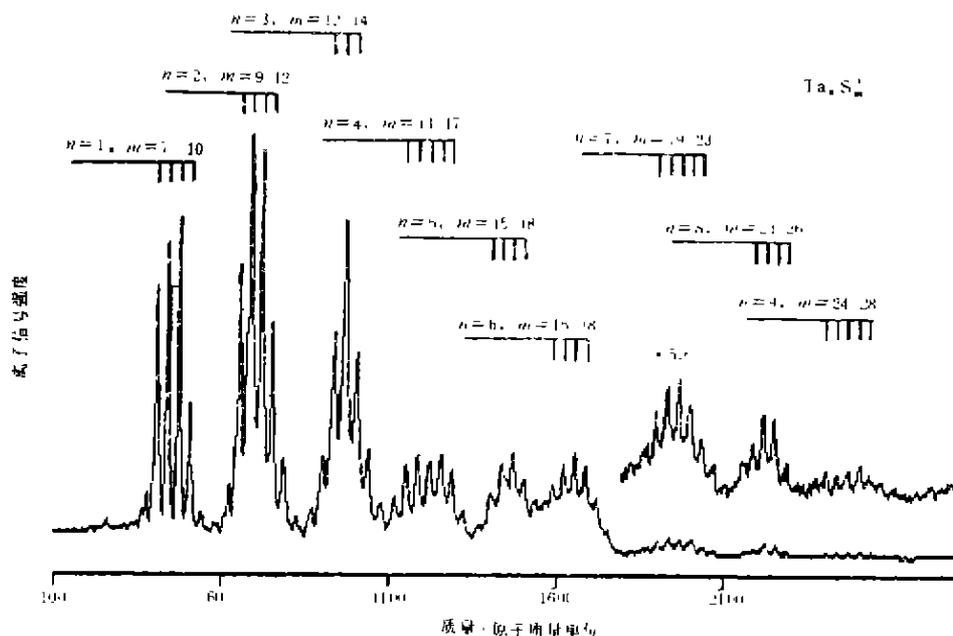


图1 钽硫团簇正离子($Ta_nS_m^+$)一级飞行时间质谱图

进一步观察图1中质谱峰的相对强度,还可发现每一簇中丰度最强的一些峰所对应的钽硫团簇的组成(n, m)存在着如下近似关系:

$$m \approx 2n + 7, \quad (1)$$

例如 TaS_m^+ 最强的是 $m=9$, $Ta_2S_m^+$ 最强的是 $m=11$, 而 $Ta_3S_m^+$ 最强的是 $m=13$, 等等. 这一关系表明, $Ta_nS_m^+$ 离子中最易形成的组分有一 TaS_2 的增量, 这一点与钽硫化物的结构常以二硫桥方式一维延伸是吻合的^[7]. 另外, 上述 m 值超过钽的通常配位数 6—8, 这说明了在钽硫团簇中, 应存在某些硫原子以 S_2 或 S_4 为配体与钽原子相结合. 这种配位方式在钽硫化物固体中是存在的^[7].

单纯用激光溅射-质谱方法很难确定各种团簇的结构, 然而由所获得的实验结果却可推断出团簇的若干结构特征. 另一方面, 本实验所观察的现象, 又反映了各种团簇逐渐生长的过程, 因此也可以从中获得某些团簇形成的动力学信息. 如前所述, 钽和硫很容易结合, 从晶体结构的特点以及我们实验中 $n \ll m$ 这一事实看来, 钽硫簇的基本结构是: 各个钽原子周围由许多硫原子配位; 某些硫原子之间再结合在一起形成较大的团簇.

我们将 $Ta_nS_m^+$ 离子逐个选出, 并进行紫外 (248nm) 激光裂解. 图2为一典型的 $Ta_nS_m^+$ 离子裂解后的产物质谱图(系累加 1000 次激光脉冲平均而成). 从图2中各峰的相对强度可计算各产物离子的分支比以及团簇离子的离解效率 $\eta = \sum_i I_{a_i} / (I_p + \sum_i I_{a_i})$, 其中 I_p 为母体离子强

S—S 键,以 S_2 的形式分离出来。此外还可发现另一个十分有趣并且重要的光解规律,即在所观察的各种光解产物中,当母体离子 $n \geq 3$ 时都有两个主要的光解产物 $Ta_4S_6^+$ 或 $Ta_3S_4^+$,说明二者具有稳定的结构,由此可推测, $Ta_nS_m^+$ 离子可能具有以 Ta_3S_4 和 Ta_4S_6 为核心的结构。

总之,用激光溅射的方法可得到了大量的 $Ta_nS_m^+$ 团簇离子,其最稳定者往往具有 Ta_nS_{2n+7} 的组成。 $Ta_nS_m^+$ 离子的激光裂解主要通道是连续的 S_2 消除过程,并且当 $n \geq 3$ 时还有 $Ta_3S_4^+$ 或 $Ta_4S_6^+$ 离子产物。

参 考 文 献

- [1] McElvany, S. W. *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94:2057.
- [2] Stiefel, E. I. *et al.*, *Polyhedron*, 1989, (8):1625.
- [3] 项斯芬,无机化学新兴领域导论,北京大学出版社,1988,321.
- [4] Musselman, I. H. *et al.*, *Anal. Chem.*, 1988, 60:110.
- [5] 高振、孔繁敬、武小军等,化学物理学报,1992,5(5):343.
- [6] 张南、高振、孔繁敬等,自然科学进展——国家重点实验室通讯,1993,3(2):445.
- [7] Kanatzidis, M. G. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111:3767.