

钒 - 硫团簇的形成和光解

王文静 刘 鹏 胡东波 高 振* 孔繁敖 朱起鹤

(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)

摘 要 报导了用激光直接溅射法产生钒硫团簇,并用串级飞行时间质谱仪研究了所产生的团簇离子的分布及紫外激光光解规律。钒硫二元团簇正负离子都是由周边硫原子包围团簇骨架而构成的,骨架是由数目大体相同的钒和硫原子组成,表示成 $(VS)_n$, 它们结合紧密,构成了稳定的钒硫团簇的核心。稳定的团簇正离子为 $V_nS_n^+$ 、 $V_nS_{n+1}^+$ 和 $V_nS_{n+2}^+$ ($n = 1, 2, \dots, 14$)。 $V_nS_n^+$ 团簇系列在 $n = 2, 4$ 时具有很高的丰度。周边硫原子数目随样品中硫的摩尔含量的增加而增多,它们结合较弱,易于剥离。在紫外光解时往往以失去 S_2 、 S_4 、 S_6 的方式解离。

关键词 团簇离子 激光 光解

1 引 言

过渡金属 - 硫二元团簇的研究在许多领域有着重要的意义。如 Fe - S 团簇作为血红蛋白、植物型铁氧蛋白、高电位铁蛋白等化合物的核心,已有很长的研究历史^[1]; Co - Mo - S 团簇在生物固氮^[2]过程中处于举足轻重的地位; Ni - S 团簇在催化脱氢等过程^[3]以及 Ag - Au - S 在感光化学过程^[4]中,都有直接的应用背景。通过对于不同的过渡金属与硫形成的团簇的稳定结构的研究,还有可能揭示出过渡金属的轨道结构与它和硫所形成团簇的稳定结构之间的关系,这是我们针对一系列过渡金属 - 硫团簇进行研究的主要原因^[5-8]。本文主要是研究钒 - 硫团簇的大小分布,团簇的稳定组份及其光解规律。

2 实 验

本实验的成簇方法为激光直接溅射蒸发固体样品。采用了几种不同的钒 - 硫配比的样品压成靶片。钒和硫粉末均为高纯品 (99%)。

实验仪器为自制的串级飞行时间质谱仪 (Tandem TOFMS), 有关仪器的详情已另文发表^[9]。所使用的激光器为 Nd: YAG 激光的二倍频 (532nm, 5 ~ 10mJ/pulses, 10pulse/s)。激光束经聚焦后照在样品靶上,靶室真空度约 10 - 4Pa。溅射产生的团簇正离子经 1.2 kV 的脉冲电压加速,然后在 3.5m 的无场飞行筒中自由飞行。探测器为微通道板。所检测到的质谱称为一级飞行时间质谱。

在一级飞行筒的末端有一选质门,可经它筛选出某一质量的团簇离子,该团簇离子再与一束由 KrF 准分子激光器发出的紫外激光 (248nm) 垂直交叉光解,得到的碎片和母体离子经高电压 (4.4kV) 加速后,再在与一级飞行时间质谱仪垂直的二级飞行时间质谱仪

*通讯联系人。

收稿日期: 1996 - 07 - 29; 修回日期: 1997 - 01 - 21。

(长 1.5m)上分析检测,接收器为微通道板,无论一级还是二级质谱信号都经前置放大器放大后由瞬态记录仪记录并送入微机处理。如果改变加速电压的极性,则可研究团簇负离子。

3 结 果

3.1 正离子的组分

为了分析团簇的分布规律,实验选用了三种不同的钒硫摩尔比的样品,它们分别为 $V:S=4:1$ 、 $1:1$ 、 $1:5$,实验中其它条件保持不变。我们将 $V:S=1:1$ 和 $1:5$ 样品的团簇正离子的一级飞行时间质谱示于图 1a、b。激光溅射中形成的 $V_nS_m^+$ 二元团簇正离子的初略规律如下:

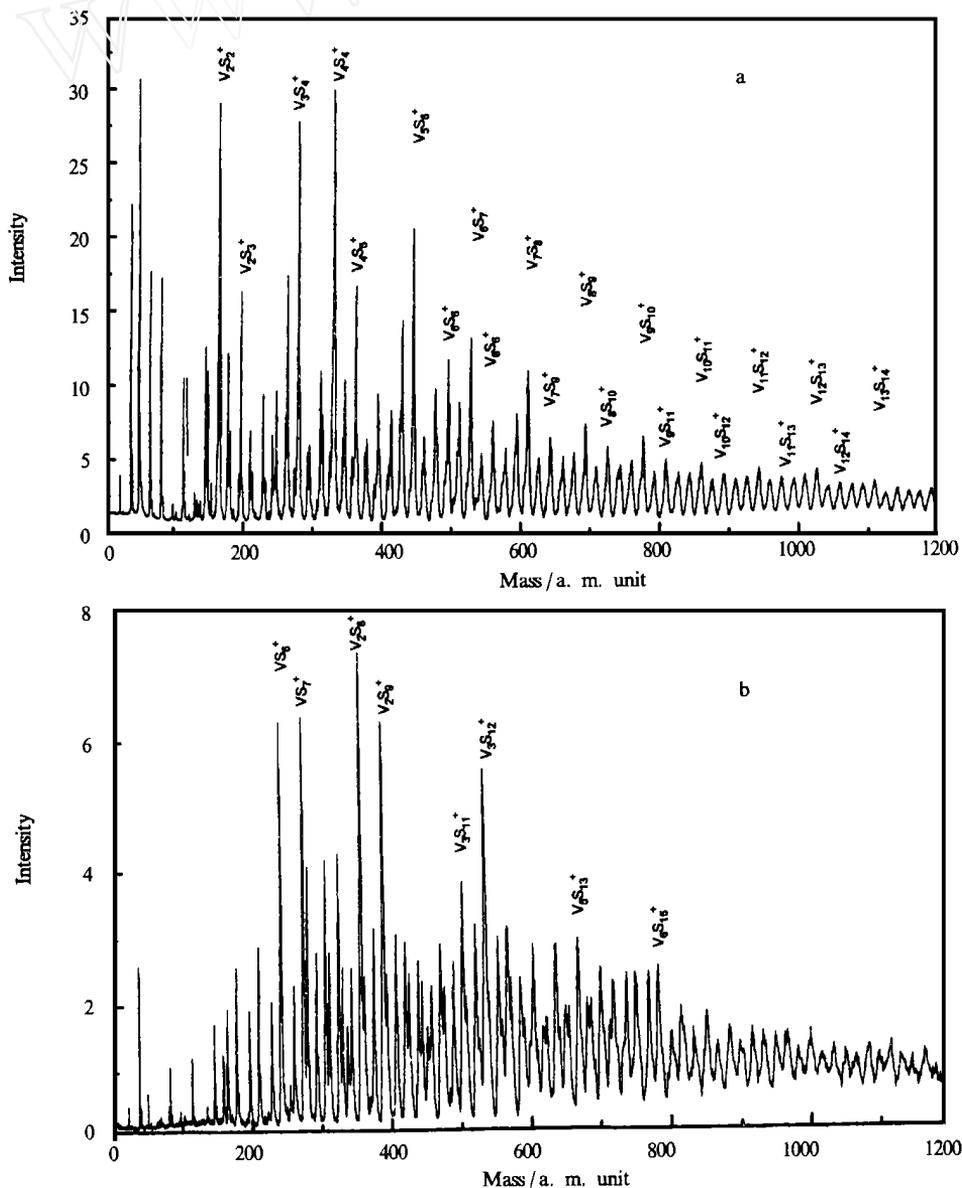


图 1a 钒硫团簇正离子飞行时间质谱 a. ($V:S=1:1$), b. ($V:S=1:5$)

Fig. 1a Time-of-flight mass spectrum of vanadium-sulfide positive cluster ions. a. ($V:S=1:1$), b. ($V:S=1:5$)

(1) 质谱中 $V_nS_m^+$ 的丰度同时受 n 和 m 的影响, 由 $V:S=1:1$ 的飞行质谱看, 丰度最大的团簇正离子属于 $m=n, n+1, n+2$ 系列, $n=1\sim 14$ 。而每一系列 $V_nS_m^+$ 的丰度随 n 的增加作振荡式地衰减, 振荡周期为 $(VS)_2$, 例如对于 $m=n$ 的 $V_nS_n^+$ 系列来说, n 为偶数时团簇离子有较高的丰度, $V_2S_2^+, V_4S_4^+, V_6S_6^+$ 等谱峰很强, 又如对 $m=n+1$ 的系列

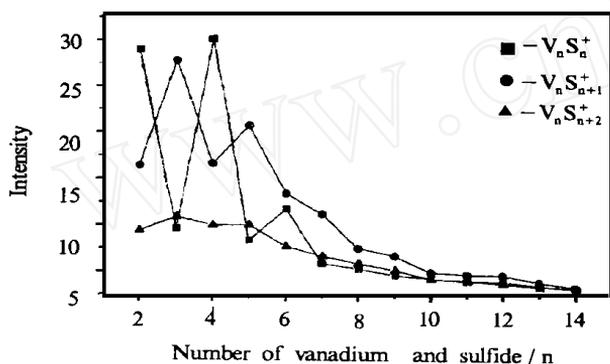


图 2 团簇离子的强度随团簇中钒和硫原子数目的变化关系

Fig. 2 The intensity of cluster ions vs the number of vanadium and sulfide

$V_nS_{n+1}^+$ 说来, n 为奇数时丰度较高, 即 $V_3S_4^+, V_5S_6^+, V_7S_8^+$ 等相对强度较高。图 2 给出了不同的团簇正离子系列的这种振荡特性。

(2) 团簇离子中硫原子数 m 等于或多于钒原子数 n , 即使样品中钒硫的摩尔比为 4:1 的情况下, 依然没有发现钒原子数多于硫原子数的团簇离子。

(3) 当样品中硫的摩尔含量增加时, 团簇离子 $V_nS_m^+$ 组分中的 S 原子数 m 也迅速增多, 如在样品

$V:S=1:5$ 中, 观察到 $VS_6^+, VS_7^+, V_2S_8^+, V_2S_9^+, V_3S_{11}^+, V_3S_{12}^+$ 和 $V_6S_{15}^+$ 等团簇。

3.2 正离子的光解

利用串级质谱仪中的选质门逐一挑选出各种 $V_nS_m^+$ 团簇离子进行光解。以研究团簇的光解产物和稳定组分。光解的激光波长为 248nm, 在光解不同的团簇离子时保持实验条件不变。我们将不同团簇离子光解的结果列于表 1。有如下规律:

表 1 钒-硫团簇正离子的光解通道和通道比

Table 1 Photodissociation channel and their branching ratio of V-S cluster ions

Parent ion	Photodissociation channel	Branching ratio	Parent ion	Photodissociation channel	Branching ratio
VS_4^+	$\rightarrow VS_2^+ + (S_2)$	18.22	$V_2S_3^+$	$\rightarrow VS_2^+ + (S)$	6.51
	$\rightarrow VS^+ + (S_3)$	2.93		$\rightarrow VS^+ + (S_2)$	2.34
	$\rightarrow V^+ + (S_4)$	3.27		$\rightarrow VS^+ + (VS_2)$	2.17
VS_6^+	$\rightarrow VS_4^+ + (S_2)$	23.00	$\rightarrow V^+ + (VS_2)$	2.80	
	$\rightarrow VS_2^+ + (S_4)$	17.20	$V_2S_4^+$	$\rightarrow VS_3^+ + (S)$	6.44
	$\rightarrow VS^+ + (S_5)$	5.76		$\rightarrow VS_2^+ + (S_2)$	20.88
	$\rightarrow V^+ + (S_6)$	3.88		$\rightarrow VS^+ + (S_3)$	7.05
VS_7^+	$\rightarrow VS_5^+ + (S_2)$	10.37	$\rightarrow VS^+ + (VS_2)$	1.64	
	$\rightarrow VS_4^+ + (S_3)$	6.85	$\rightarrow V^+ + (VS_2)$	1.30	
	$\rightarrow VS_3^+ + (S_4)$	28.43	$V_2S_7^+$	$\rightarrow VS_5^+ + (S_2)$	12.59
	$\rightarrow VS_2^+ + (S_5)$	7.61		$\rightarrow VS_3^+ + (S_4)$	18.36
	$\rightarrow VS^+ + (S_6)$	7.44		$\rightarrow VS_2^+ + (S_3)$	8.44
$V_2S_2^+$	$\rightarrow VS_2^+ + (S)$	10.79	$\rightarrow VS^+ + (VS_2)$	2.44	
	$\rightarrow VS^+ + (VS)$	10.44	$V_2S_8^+$	$\rightarrow VS_6^+ + (S_2)$	18.10
	$\rightarrow V^+ + (VS_2)$	17.60		$\rightarrow VS_4^+ + (S_4)$	20.61

(1) 对于含硫原子数较多的团簇离子说来,光解的主要结果是团簇离子失去了中性的 S_2 、 S_4 或 S_6 。例如图 3 中 $V_3S_8^+$ 光解后,剩下的主要碎片离子是 $V_3S_6^+$ 、 $V_3S_4^+$ 和少量的 $V_3S_2^+$,很可能这是一个多步失去 S_2 的过程,例如 $V_3S_8^+$ 先形成 $V_3S_6^+$,然后再变成 $V_3S_4^+$ 和 $V_3S_2^+$ 、

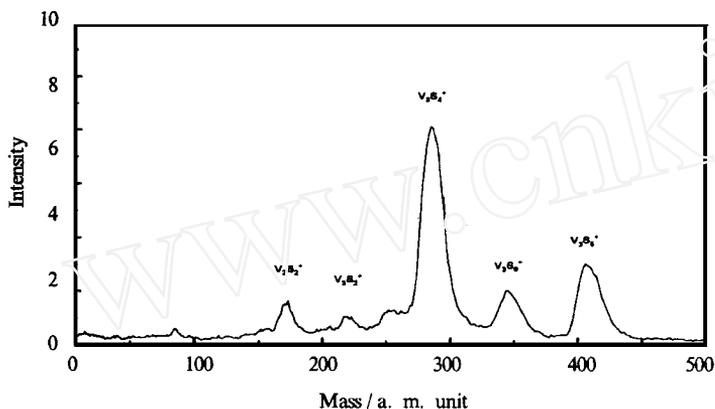


图 3 $V_3S_8^+$ 的激光裂解产物质谱

Fig. 3 Time - of - flight mass spectrum of fragments of $V_3S_8^+$

簇也能形成多种负离子。激光溅射摩尔比为 4:1 的样品所得到的团簇负离子飞行时间质谱见图 4, 其中最强的团簇负离子是 $V_nS_{n+2}^-$ 和 $V_nS_{n+3}^-$ 两个系列, $n=1\sim 12$, 当钒硫摩尔比为 1:5 时, 团簇负离子中 S 原子数远较 V 原子为多。

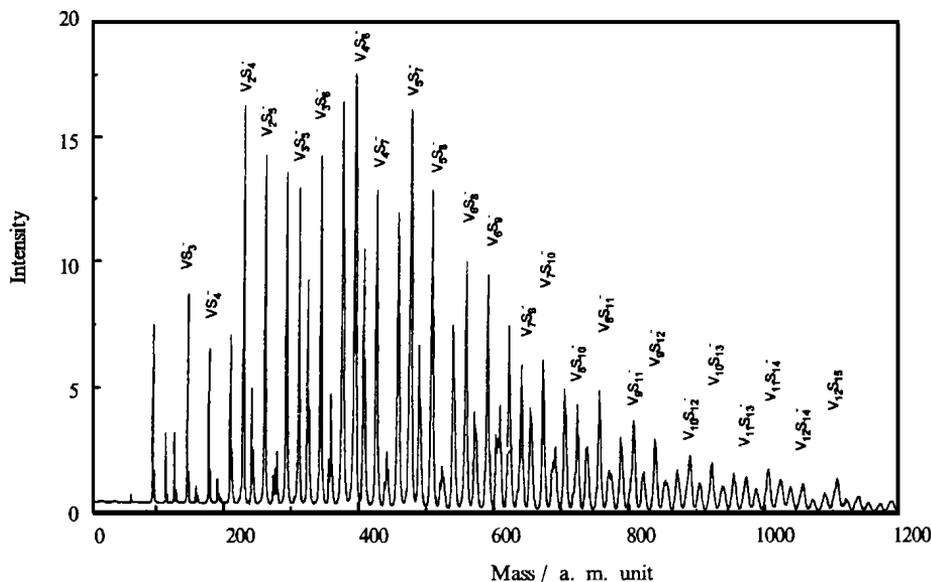


图 4 钒硫团簇负离子飞行时间质谱(V:S=4:1)

Fig. 4 Time - of - flight mass spectrum of vanadium - sulfide negative cluster ions(V:S=4:1)

4 讨论

4.1 团簇骨架的构成

钒硫二元团簇是由周边硫原子包围团簇骨架而构成的, 周边硫原子的数目可以不断地添

是一个多步失去 S_2 的过程,例如 $V_3S_8^+$ 先形成 $V_3S_6^+$,然后再变成 $V_3S_4^+$ 和 $V_3S_2^+$ 、

(2) 上述硫原子数多的团簇离子在光解时失去了若干个硫原子之后,止于 n m 的团簇离子,即 $V_nS_n^+$ 或 $V_nS_{n+1}^+$,例如在上例(图 3)中, $V_2S_2^+$ 是“最终”产物,而 $V_3S_4^+$ 则是主要的产物离子。

3.3 负离子的组分

和正离子相似,钒硫团

加, 但结合得比较弱。它们在解离时易于剥落, 紫外光解时团簇所吸收的光子能量迅速地转化为分子的热能, 造成周边硫原子以不断地丢失 S_2 的方式剥离, 直到剩下团簇离子骨架。与此相反, 没有发现钒原子多于硫原子的团簇离子, 即 $n > m$ 的情形, 由此看来钒原子之间较难结合。

团簇骨架是由数目大体相同的钒和硫原子构成。可以看成较小的钒原子镶嵌在较大的硫原子堆积间隙中, 因此, 稳定的钒硫团簇正离子的通式也可以表示成 $(VS)_n S_{m-n}^+$, 其中 $(VS)_n$ 为骨架部分, 其周边有 $m - n$ 个硫原子。

4.2 团簇离子的相对丰度大小取决于两种可能的因素

团簇离子的相对丰度大小取决于生长速率和解离速率^[10]。很难设想, 连续增加 V 和 S 原子的数目会引起生长速率系数周期性的变化, 因此所观察到的团簇离子丰度随原子数目作振荡的现象应归因于解离速率的周期性变化。在更深的层次上则反映了结构随原子数变化而引起团簇稳定性作周期性变化。同一团簇系列中较强的团簇离子峰的变化周期为 $(VS)_2$, 也就是每增加了两对 V 和 S 原子后较为稳定。有意思的是在光解时钒硫团簇也是每失去两个 S 原子后相对稳定。

4.3 $V_4S_4^+$ 、 $V_3S_4^+$ 和 $V_2S_2^+$ 具有较高的稳定性

它们往往是许多较大团簇光解的主要产物, 同时在一级质谱中又具有很大的丰度, 其中 $V_4S_4^+$ 只有在激光能量很大时才能出现少量的光解碎片。

4.4 由质谱信息分析一些较小团簇的结构

尽管单从团簇的质谱很难确定团簇的结构, 但质谱所给出的稳定组分及其强度分布和团簇光解的产物分布等信息, 可以帮助我们分析一些较小团簇的结构。

对于 $V_2S_2^+$, 两个 S 原子显然桥连于两个 V 原子之间。3 个钒的 $V_3S_4^+$ 的最可能的构型是由 V_3S_3 中的钒硫交错构成一个六元环, 第 4 个 S 原子对 3 个 V 原子成 μ_3 配位。该结构具有 C_{3v} 对称性。从光解来看, 这种推测也是合理的, 因为 $V_3S_4^+$ 的主要光解产物是 $V_3S_3^+$ 或 $V_2S_2^+$, 这对应于失去顶部的成 μ_3 桥的 S 原子和进一步失去 1 个硫和 1 个钒。很难设想它是一个链状团簇, 否则应该有多种可能的的光解碎片离子。4 个钒的 $V_4S_4^+$ 最可能是立方烷的构型。V 和 S 原子交替占具 8 个顶点, 各侧面上存在 V - V 金属键, 具有 T_d 对称性, $V_4S_4^+$ 光解产物很少。表明 $V_4S_4^+$ 是相当稳定的。甚至此种结构类型的钒硫簇合物早已合成出来^[11]。上述关于较小的钒硫团簇的结构与王春儒等从钒硫团簇离子的统计分布规律出发得到的结果一致^[12]。

参 考 文 献

- [1] Rohlifing E A. *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**:785
- [2] Uller A M, Newton W. Nitrogen Fixation - the Chemical - Biochemical - Genetic Interface, Plenum, New York, 1983
- [3] Markel E, Van Zee J W. *J. Mol. Catal.*, 1992, **73**:335
- [4] 久下谦一等. 日本写真会志, 1993, **56**: 411
- [5] Nan Zhang, Zhongde Yu, Xiaojun Wu, Zhen Gao, Qihe Zhu, Fanao Kong. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**:1779
- [6] Zhongde Yu, Nan Zhang, Xiaojun Wu, Zhen Gao, Qihe Zhu, Fanao Kong. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**:1765

- [7] 史扬, 张南, 高振, 朱起鹤, 孔繁敖, 化学通报, 1993, **8**: 27
- [8] Yang Shi, Nan Zhang, Zhen Gao, Fanao Kong, Qihe Zhu. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**: 9528
- [9] 高振, 孔繁敖, 武小军, 朱起鹤, 张志萍, 陆庆正, 化学物理学报, 1992, **5**: 343
- [10] 史扬, 高振, 朱起鹤, 孔繁敖, 物理化学学报, 1996, **12**: 196
- [11] Pohl S, Bierbach U Z. *Fur Naturforschung Section B: J. Chem. Sci.*, 1992, **47**: 1226
- [12] 王春儒, 刘朝阳, 黄丰, 黄荣彬, 林逢辰, 郑兰荪, 结构化学, 1994, **13** (6): 439

Formation and Photodissociation of Vanadium - sulfide Clusters

Wang Wenjing Liu Peng Hu Dongbo Gao Zhen Kong Fanao Zhu Qihe

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

Abstract Vanadium - sulfide binary cluster ions were produced by direct laser ablation and analyzed by time - of - flight mass spectrometer. The vanadium - sulfide binary cluster ions are consisted of a binary skeleton and peripheral sulfur atoms. The “ bear ” skeleton (VS)_n, which is the kernel of the clusters, is composed by same number vanadium and sulfur atoms. The relative stable series of the positive cluster ions V_nS_n⁺, V_nS_{n+2}⁺, V_nS_{n+1}⁺ (n = 1, 2, ..., 14) and the negative ions, V_nS_{n+2}⁻, V_nS_{n+3}⁻ (n = 1, 2, ..., 12) are observed. The number of the peripheral sulfur atoms around skeleton increases if the sulfur - rich sample is used. These peripheral sulfur atoms are easy to be stripped in photodissociation, losing S₂, S₄ and S₆.

Key words Cluster ions Laser Photodissociation