

钪-硫团簇的形成和光解

王文静* 胡东波 刘鹏
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 报道了用激光直接溅射法产生钪硫团簇,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.钪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,骨架是由包含着不同数目的 Sc_2S_3 这样的组份单元组成,它们结合紧密,构成了稳定的钪硫团簇的核心.稳定的团簇正离子为 $\text{ScS}(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$ 和 $\text{Sc}_2\text{S}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$.稳定的团簇负离子为 $\text{ScS}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$, $\text{S}_3(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$, $(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$.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.通过分析认为具有组份单元的 Sc 对于 S 团簇的结构可能是一种笼状结构.

关键词 团簇,激光光解,质谱

采用激光蒸发和质谱的方法研究金属与硫的二元团簇的形成和光解,已经获得了许多新奇的结果^[1~6].例如,Al 对于 S 团簇具有 $\text{AlS}(\text{Al}_2\text{S}_3)_n^+$ 的形式^[6],其组份单元为 Al_2S_3 ,这种团簇的结构是一种笼状结构.研究表明,在许多体系中都存在笼状结构的团簇.最典型的笼状结构的团簇就是 C_{60} ^[7,8],在一些金属碳化物中也发现了笼状结构的团簇(如 M_8C_{12} , Mn, V, Zr, Hf, 或 Ti)^[9].

本文报道用激光直接溅射产生的钪-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尺寸及紫外激光光解规律.实验发现团簇具有组份单元 Sc_2S_3 .

1 实验

我们采用了两种不同钪硫摩尔比(1:1 和 1:2)的样品进行实验.钪粉末采用 Johnson Matthey 公司的高纯样品,其纯度为 99.99%.钪和硫的粉未经充分研磨混合后用压片机压成直径为 10mm 的园片.

实验仪器为自制的串级飞行时间质谱仪(Tandem TOF MS),有关仪器的详情已另文发表^[10].成簇方法为激光溅射直接蒸发固体样品.所使用的激光器为 Nd:YAG 激光的二倍频(532nm, 10pulse/sec.).激光束经聚焦后照在样品靶上,靶室真空度为 10^{-4} Pa.溅射产生的团簇正离子经 1.2kV 的脉冲电压加速,然后在 3.5m 长的无场飞行筒中自由飞行.探测器为微通道板.这些构成一级飞行时间谱.

* 男,37岁,博士,副研究员

收稿日期:1997-03-18

在一级飞行筒的末端有一质量门,可经它筛选出某一质量的团簇离子,该离子再与一束由KrF准分子激光器发出的紫外激光(248nm)垂直交叉光解,得到的母体离子和碎片离子经高压电场(4.4kV)加速后,再在与一级飞行筒垂直的二级飞行质谱仪(长1.5m)上检测,信号由微通道板接收,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.如果改变电压的极性,则可研究团簇负离子.

2 结果和讨论

2.1 钪对于硫团簇的形成

为了分析团簇形成的规律,我们选用了两种不同的钪硫摩尔比的样品进行实验,它们分别为Sc:S=1:1,1:2. 所得到的团簇的质谱示于图1A,1B. 从图中可以看到,样品摩尔比的变化对团簇的分布有一定影响. 对于1:1的样品,团簇的组份比较明显,质谱峰可归纳如下:

Sc为奇数: $\text{ScS}(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$ ($n=0, 1, \dots, 14$), $\text{ScS}_3(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$ ($n=0, 1, \dots, 14$).

Sc为偶数: $\text{S}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$ ($n=1, \dots, 14$), $\text{Sc}_2\text{S}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$ ($n=1, \dots, 13$).

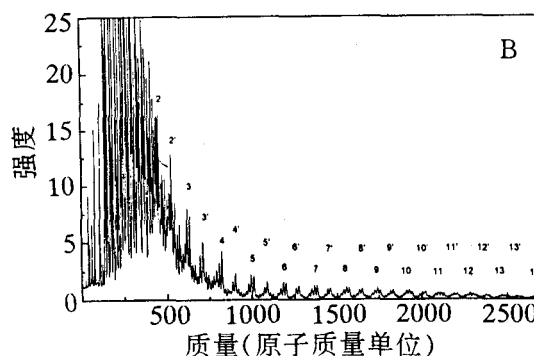
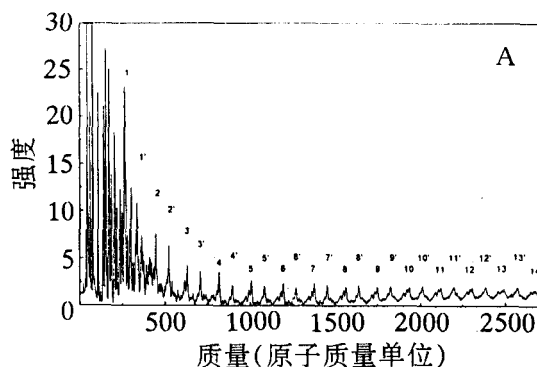


图1A 钪硫二元团簇正离子质谱分布(Sc:S=1:1) $n: \text{ScS}(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+, n': \text{Sc}_2\text{S}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$ 图1B 钪硫二元团簇正离子质谱分布(Sc:S=1:2) $n: \text{ScS}(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+, n': \text{Sc}_2\text{S}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$

其中最强的团簇族为 $\text{ScS}(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$ 和 $\text{Sc}_2\text{S}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$, 而其它的团簇系列的强度都较小. 从这些团簇的组份来看, 有一个统一的规律, 就是有同样的组份单元: Sc_2S_3 . 另一个特点是, 团簇强度的变化与团簇中钪原子数的奇偶有关. 开始, 钪原子数为奇数的谱峰强于钪原子数为偶数的峰, 随着团簇尺寸的增大, 钪原子数为偶数的谱峰变得强于钪原子数为奇数的谱峰. 对于Sc:S=1:2的样品, 有类似的结果.

分析钪硫团簇负离子也得到了类似的特征. 图2A, 2B是Sc:S=1:1, 1:2样品的团簇负离子的质谱. 可以看出团簇负离子同样有奇偶性, 并且也有组份单元. 可将其团簇负离子归属如下:

Sc为奇数: $\text{ScS}(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$ ($n=5 \dots 15$); $\text{ScS}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$ ($n=1, \dots, 15$).

Sc为偶数: $(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$ ($n=5, \dots, 15$); $\text{S}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$ ($n=1, \dots, 14$); $\text{S}_3(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$ ($n=1, \dots, 15$).

在团簇负离子中, 最强团簇系列为 $\text{ScS}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$, $\text{S}_3(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$, $(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$, 其它系列都较弱. 与团簇正离子相比, 团簇负离子的组份更为丰富, 而且其中硫原子的含量更多. 从2B的Sc:S=1:2样品的负离子团簇的质谱中可见, 其最强的团簇系列与1:1的样品相同, 在其它的较弱的团簇系列中, 附着在 $(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$ 上的原子团中硫原子的数目较多.

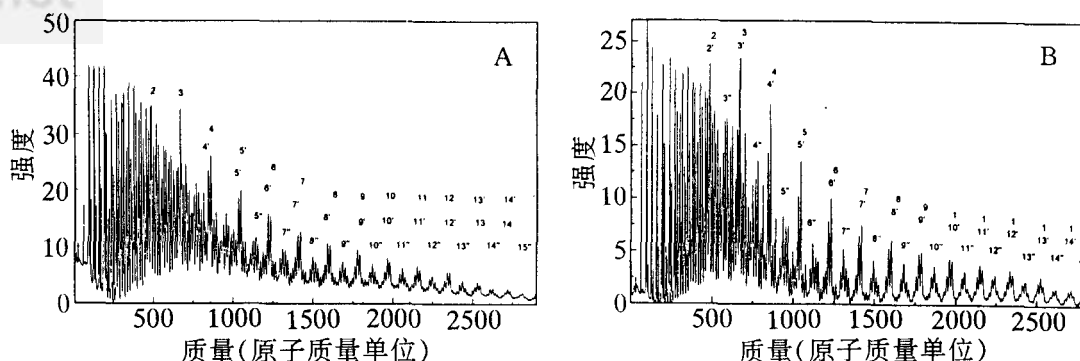


图 2A 钪硫二元团簇负离子质谱分布(Sc:S=1:1) 图 2B 钪硫二元团簇负离子质谱分布(Sc:S=1:2)
 $n:ScS_2(SC_2S_3)_n^-, n':S_3(SC_2S_3)_n^-, n'':(SC_2S_3)_n^-$ $n:ScS_2(SC_2S_3)_n^-, n':S_3(SC_2S_3)_n^-, n'':(SC_2S_3)_n^-$

从上述的分析可见,团簇的正负离子具有同样的生长规律,对于任何团簇系列,单元均为 Sc_2S_3 ,而且这种生长趋势从一个单元开始一直延续到所能探测到的团簇的极限始终保持不变.上述分析概括了钪硫团簇的主要特征,对于尺寸较小的团簇还有一些较强的谱峰未归入上述诸系列之中.

另有一类团簇正离子,其中的硫原子的数目要远多于钪原子的数目,例如: $ScS_4^+, ScS_5^+, ScS_7^+, ScS_8^+, Sc_2S_6^+, Sc_3S_{12}^+$ 等等.而且,随着样品中硫的摩尔比例的增加,这类团簇的强度加大.

2.2 团簇的光解

利用串级飞行时间质谱仪的质量门选择了一些 $Sc_nS_m^+$ 团簇离子进行光解,以期更进一步

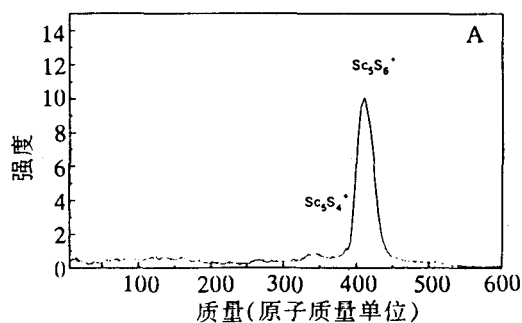


图 3A $Sc_5S_6^+$ 的激光裂解产物质谱

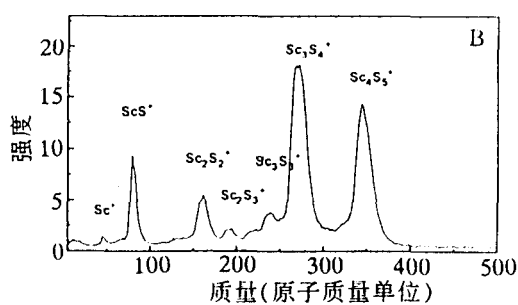


图 3B $Sc_4S_5^+$ 的激光裂解产物质谱

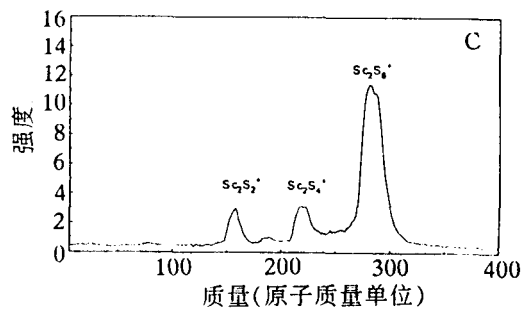


图 3C $Sc_2S_8^+$ 的激光裂解产物质谱

研究团簇的稳定组份及其光解特性,激光的波长为 248nm. 表 1 列出了不同团簇离子光解的结果,团簇光解谱图如图 3 所示.

表 1 钪-硫团簇正离子的光解通道和通道比

母体 离子	光解通道	光解通道 所占比率 (%)	母体 离子	光解通道	光解通道 所占比率 (%)
ScS_3^+	$\rightarrow \text{ScS}_2^+ + (\text{S})$	8.03	Sc_3S_3^+	$\rightarrow \text{Sc}_2\text{S}_3^+ + (\text{Sc})$	10.44
	$\text{ScS}^+ + (\text{S}_2)$	10.35		$\text{Sc}_2\text{S}_2^+ + (\text{ScS})$	26.87
ScS_4^+	$\rightarrow \text{ScS}_3^+ + (\text{S})$	12.95	$\text{ScS}^+ + (\text{Sc}_2\text{S}_2)$	2.56	
	$\text{ScS}_2^+ + (\text{S}_2)$	7.89	$\text{S}_2^+ + (\text{Sc}_3\text{S})$	0.71	
	$\text{ScS}^+ + (\text{S}_3)$	5.44	$\text{Sc}^+ + (\text{Sc}_2\text{S}_3)$	0.74	
ScS_6^+	$\rightarrow \text{ScS}_2^+ + (\text{S}_2)$	9.21	Sc_3S_4^+	$\rightarrow \text{Sc}_3\text{S}_3^+ + (\text{S})$	11.71
	$\text{ScS}_3^+ + (\text{S}_3)$	5.43		$\text{Sc}_2\text{S}_3^+ + (\text{ScS})$	9.44
	$\text{ScS}_2^+ + (\text{S}_4)$	15.65		$\text{Sc}_2\text{S}_2^+ + (\text{ScS}_2)$	18.04
	$\text{ScS}^+ + (\text{S}_5)$	1.04		$\text{ScS}^+ + (\text{Sc}_2\text{S}_3)$	15.48
ScS_8^+	$\rightarrow \text{ScS}_4^+ + (\text{S}_4)$	17.42	$\text{Sc}^+ + (\text{Sc}_2\text{S}_4)$	0.83	
	$\text{ScS}_3^+ + (\text{S}_5)$	4.39	$\text{Sc}_3\text{S}_{12}^+$	$\rightarrow \text{Sc}_3\text{S}_{10}^+ + (\text{S}_2)$	21.54
	$\text{ScS}_2^+ + (\text{S}_6)$	4.33		$\text{Sc}_3\text{S}_9^+ + (\text{S}_3)$	4.24
ScS_9^+	$\rightarrow \text{ScS}_5^+ + (\text{S}_4)$	23.17		$\text{Sc}_2\text{S}_8^+ + (\text{ScS}_4)$	3.28
	$\text{ScS}_4^+ + (\text{S}_5)$	8.32	$\text{Sc}_2\text{S}_7^+ + (\text{ScS}_5)$	17.46	
	$\text{ScS}_3^+ + (\text{S}_6)$	5.18	Sc_4S_5^+	$\rightarrow \text{Sc}_3\text{S}_4^+ + (\text{ScS})$	43.54
	$\text{ScS}^+ + (\text{S}_8)$	2.48		$\text{Sc}_3\text{S}_3^+ + (\text{ScS}_2)$	4.42
ScS_{10}^+	$\rightarrow \text{ScS}_6^+ + (\text{S}_4)$	6.12		$\text{Sc}_2\text{S}_3^+ + (\text{Sc}_2\text{S}_2)$	1.63
	$\text{ScS}_4^+ + (\text{S}_6)$	5.18		$\text{Sc}_2\text{S}_2^+ + (\text{Sc}_2\text{S}_3)$	6.51
	$\text{ScS}_2^+ + (\text{S}_8)$	1.79	$\text{ScS} + (\text{Sc}_3\text{S}_4)$	6.91	
Sc_2S_2^+	$\rightarrow \text{ScS}^+ + (\text{ScS})$	28.42	Sc_3S_6^+	\rightarrow	
	$\text{Sc}^+ + (\text{ScS}_2)$	5.00	Sc_5S_7^+	$\rightarrow \text{Sc}_5\text{S}_6^+ + (\text{S})$	13.76
Sc_2S_4^+	$\rightarrow \text{Sc}_2\text{S}_3^+ + (\text{S})$	9.39		$\text{Sc}_4\text{S}_5^+ + (\text{ScS}_2)$	12.83
	$\text{Sc}_2\text{S}_2^+ + (\text{S}_2)$	22.03		$\text{Sc}_3\text{S}_4^+ + (\text{Sc}_2\text{S}_3)$	28.66
	$\text{ScS}^+ + (\text{ScS}_3)$	1.40	$\text{Sc}_2\text{S}_3^+ + (\text{Sc}_2\text{S}_4)$	0.69	
Sc_2S_5^+	$\rightarrow \text{Sc}_2\text{S}_4^+ + (\text{S})$	9.53	$\text{Sc}_2\text{S}_2^+ + (\text{Sc}_3\text{S}_5)$	3.26	
	$\text{Sc}_2\text{S}_3^+ + (\text{S}_2)$	12.26	$\text{ScS}^+ + (\text{Sc}_4\text{S}_6)$	3.91	
	$\text{Sc}_2\text{S}_2^+ + (\text{S}_3)$	9.87	$\text{Sc}^+ + (\text{Sc}_4\text{S}_7)$	0.23	
	$\text{ScS}^+ + (\text{ScS}_4)$	2.54	Sc_6S_8^+	$\rightarrow \text{Sc}_5\text{S}_7^+ + (\text{ScS})$	4.64
	$\text{S}_2^+ + (\text{Sc}_2\text{S}_3)$	3.52		$\text{Sc}_5\text{S}_6^+ + (\text{ScS}_2)$	14.10
Sc_2S_6^+	$\rightarrow \text{Sc}_2\text{S}_4^+ + (\text{S}_2)$	12.06		$\text{Sc}_3\text{S}_4^+ + (\text{Sc}_3\text{S}_4)$	9.34
	$\text{Sc}_2\text{S}_2^+ + (\text{S}_4)$	7.13	$\text{Sc}_2\text{S}_2^+ + (\text{Sc}_4\text{S}_6)$	2.86	

从这些结果可以归纳出以下三点规律:

- (1) 对于按单元增长的团簇,其光解产物仍含有单元成份,例如团簇 $\text{Sc}_2\text{S}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_2^+$ 的主要光解产物是 $\text{Sc}(\text{Sc}_2\text{S}_3)_2^+$ 和 $\text{ScS}(\text{Sc}_2\text{S}_3)^+$,而 $\text{ScS}(\text{Sc}_2\text{S}_3)_2^+$ 的产物主要是 $\text{Sc}(\text{Sc}_2\text{S}_3)_2^+$, $\text{Sc}_2\text{S}_2 \cdot (\text{Sc}_2\text{S}_3)^+$ 和 $\text{ScS}(\text{Sc}_2\text{S}_3)^+$ 等.
- (2) Sc_5S_6^+ 几乎没有光解碎片产生;而且,它常作为较大团簇光解的主要碎片出现,这说明它有较稳定的结构.
- (3) 对于硫原子数远大于钪原子数的团簇,光解时的中性碎片多为只包含硫原子,这与我们以前研究过的钒硫、镍硫、钼硫等团簇相似.所不同的是,被解离掉的硫原子不仅仅是 S_2 , S_4 , S_6 这样一些偶数的硫原子团,而可以是任何数目的硫原子.由此可以推断,这种被光解掉的硫原子似乎并不是组成团簇结构骨架上的硫原子,而是做为一种配体与团簇骨架结合在一起.并且这种非骨架硫原子是以端基硫的形式与钪原子结合的.

2.3 钪对于硫团簇的结构

由实验的结果可知,Sc 对于 S 二元团簇中,硫原子担任两种不同的角色,一是与 Sc 原子共同组成团簇结构的骨架,而另一种附着在团簇结构的骨架上.如上所述,光解时首先被剥落的是这些附着在团簇骨架上的硫原子,而后才是团簇结构的骨架裂解,所以在研究团簇的结构时只有研究团簇的稳定组份—组成团簇结构的骨架才是有意义的,这些团簇的质谱分布是较强的峰,并且基本不受样品中 Sc 和 S 比例的影响,它们同时还是团簇光解的主要通道.就正团簇离子而言这样的团簇可表示为: $\text{ScS}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$ 和 $\text{Sc}_2\text{S}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$.

这些具有稳定组份的团簇最明显的特性就是团簇的生长是以 Sc_2S_3^+ 为单元进行的.具有组份单元结构的团簇我们在研究 Mn 对于 S, Cu 对于 S, Zn 对于 S, Al 对于 S 等团簇中均曾发现过,相比之下 Sc 对于 S 二元团簇与 Al 对于 S 二元团簇相似. Sc 的 3d 壳层的电子的数目为 1,加上 4s 壳层上的两个电子,总的价电子数目为 3,所以能形成 Sc_2S_3 单元,与 Al 对于 S 团簇中 Al_2S_3 单元相似.

要确定团簇结构,仅从质谱的分布及光解的结果是不够的.但是,我们可以从实验结果得到一些有价值的信息.首先, Sc_2S_3 的组份单元可以从很小的团簇生长到很大的团簇,对于团簇 $(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n$,可能的结构有两种.第一种是像 $(\text{MnS})_n^+$ 团簇那样以 Sc_2S_3 为单元的密堆积结构.第二种是与 Al 对于 S 团簇的结构相同^[6].如果象 $(\text{MnS})_n^+$ 那样,则应在团簇的质谱分布中有一些幻数出现,即表明有一些稳定的结构存在,例如 $n=13$ 的二十面体, $n=19$ 的双二十面体等,我们在 $(\text{MnS})_n^+$, $(\text{ZnS})_n^+$, $(\text{Cu}_2\text{S})_n^+$ 等具有生长基元的团簇中均发现类似的现象.对于 Sc 对于 S 团簇正离子,没有观察到这些幻数峰的存在.当团簇生长时,其强度是单调衰减的,强度分布的这一特点的与 Al 对于 S 团簇的强度分布相同.因此,我们推测对于钪硫团簇来说,很可能与 Al 对于 S 团簇的结构一样,一种可能的结构即为笼状结构^[6].在图 4 中我们画出了几种中性 $(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n$ 团簇的结构示意图.

另外,一个特殊的团簇就是 Sc_5S_6^+ ,它具有特殊的稳定性,实验表明在强紫外激光照射下很难解离.对于这种团簇,一种稳定的构型是钪六面体构型:即五个钪原子构成一个六面体,六个硫原子分布在六个面上,以 μ_3 硫桥的形式与最近邻的三个钪原子连接.这种三角双锥构型具有 D_{3h} 对称性,它是一种非常稳定的结构,因此较难被激光解离.

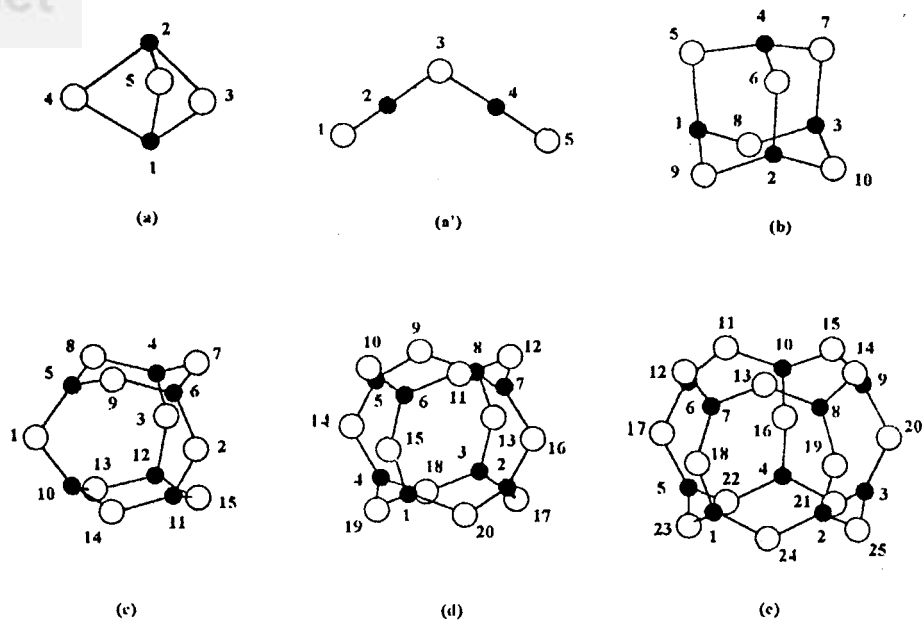


图4 部分中性钪硫团簇的结构

(a) Sc_2S_3 ; (a') Sc_2S_3 的异构体; (b) Sc_4S_6 ; (c) Sc_6S_9 ; (d) Sc_8S_{12} ; (e) $\text{Sc}_{10}\text{S}_{15}$

3 结论

通过对 Sc 对于 S 团簇的讨论,可以归纳出以下几点:

- (1) Sc 对于 S 团簇是以 Sc_2S_3 为单元构成的. 对于团簇正离子其稳定组份为 $\text{ScS}(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$ 和 $\text{Sc}_2\text{S}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$, 对于团簇负离子其稳定组份 $\text{ScS}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$, $\text{S}_3(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$ 和 $(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$.
- (2) 具有组份单元的 Sc 对于 S 团簇的结构与 Al 对于 S 团簇相同.
- (3) Sc_5S_6^+ 几乎没有光解碎片,而且是更大的团簇光解的主要产物,这表明它很稳定,一种可能的结构为三角双锥.

References

- 1 S. W. McElvany, C. J. Cassady, *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 2057.
- 2 R. Chevel, M. Hirrien, M. Sergent, *Polyhedron*, **1986**, *5*, 87.
- 3 P. C. H. Mitchell, *Wear*, **1984**, *100*, 281.
- 4 Yang Shi, Nan Zhang, Zhen Gao, Qihe Zhu, Fanao Kong, *Chemical Newsletter*, **1993**, *8*, 27 (in Chinese).
- 5 Yang Shi, Nan Zhang, Zhen Gao, Fanao Kong, Qihe Zhu, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101* (11), 9528.
- 6 Nan Zhang, Yang Shi, Zhen Gao, Fanao Kong, Qihe Zhu, *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101* (2), 1.
- 7 H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smally, *Nature*, **1985**, *318*, 162.
- 8 Q. L. Zhang, S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smally, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 525.
- 9 B. C. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzza, A. W. Jr. Castleman, *Science*, **1992**, *256*, 515.
- 10 Zhen Gao, Fanao Kong, Xiaojun Wu, Qihe Zhu, Zhiping Zhang, Qingzheng Zhang, *Chinese Journal of Chemical Physics*, **1992**, *5*, 343 (in Chinese).

Formation and Photodissociation of Scandium - Sulfide Clusters

WANG Wen - Jing* HU Dong - Po LIU Peng

GAO Zhen KONG Fan - Ao ZHU Qi - He

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

Abstract Scandium - sulfide binary cluster ions were produced by direct laser ablation and analysed by a time - of - flight mass spectroscope. The scandium - sulfide binary cluster ions are consisted of a binary skeleton and peripheral sulfur atoms. The "bear" skeleton $(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n$ is the kernel of the clusters. The relative stable series of the positive cluster ions are $\text{ScS}(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$ and $\text{Sc}_2\text{S}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^+$ ($n = 0, 1, 2, \dots, 14$). The relative stable series of negative ions are $\text{ScS}_2(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$, $\text{S}_3(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$ and $(\text{Sc}_2\text{S}_3)_n^-$ ($n = 0, 1, 2, \dots, 14$). 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 S_2 , S_4 and S_6 . Through the analysis, we supposed that the structure of this kind of Sc - S cluster was cage like.

Keywords cluster ions, laser, photodissociation