

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫原子团簇离子的形成

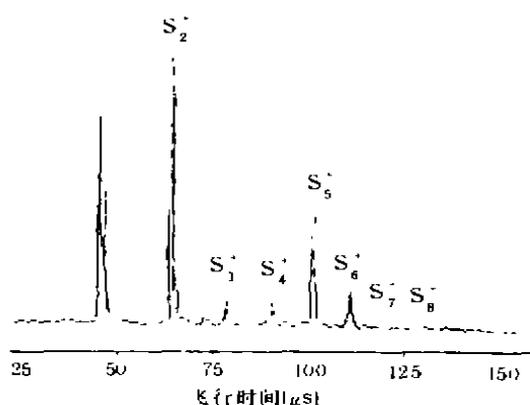


图1 硫原子团簇离子飞行时间质谱

图1为一级飞行时间质谱中得到的硫原子团簇正离子质谱图,图中显示,主要形成 $S_2^+$ 和 $S_5^+$ 团簇离子,其次为 $S_6^+$ 离子。在我们的实验中观察到的离子是在数千度( $^{\circ}\text{C}$ )的高温下,并与原子、分子多次碰撞后存活下来的离子。与以电子直接电离中性硫原子团簇分子的实验相比较,得到了相似的离子分布结果,即 $S_2^+$ 、 $S_5^+$ 和 $S_6^+$ 为较稳定的离子,这是很有趣的。通常认为中性 $S_8$ 比小的硫原子团簇分子稳定;本实验结果显示, $S_7^+$ 和 $S_8^+$ 离子不如较小的离子稳定,这和文献所得结果<sup>[3,10]</sup>是一致的。

### 2.2 各种大小硫原子团簇离子的光解

我们分别选择出一定大小的 $S_n^+$ 离子,并以248nm紫外激光辐照,然后再检测其产物。图2是所获得的 $S_5^+$ 和 $S_8^+$ 离子光解后的二级飞行时间质谱图,为1000次平均实验结果。 $S_5^+$ 离子的主要光解为 $S_2^+$ 和 $S_3^+$ 离子; $S_8^+$ 离子的主要产物为 $S_7^+$ ,次要产物为 $S_3^+$ 、 $S_4^+$ 和 $S_6^+$ 离子。 $S_n^+$ ( $n=2-8$ )离子光解产物的结果总结于表1。

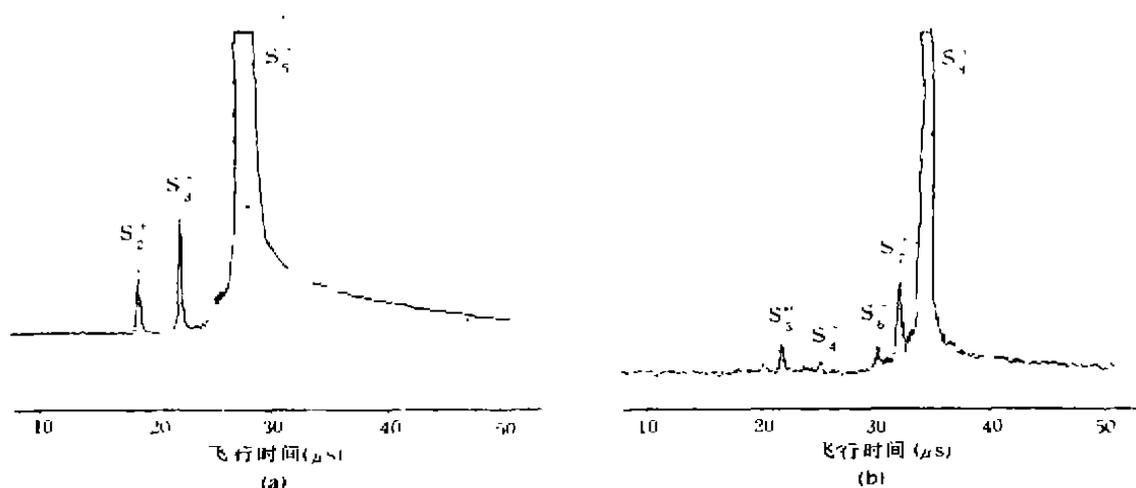


图2 硫原子团簇离子 $S_5^+$ (a)、 $S_8^+$ 激光裂解产物飞行时间质谱图(b)

表1中的数据表明,硫原子团簇离子的光解有如下几个特点:(1) $S_2^+-S_5^+$ 离子的光解主要形成母体离子一半大小左右的产物离子。 $S_4^+$ 离子的光解产物主要为 $S_2^+$ 。如果 $S_4^+$ 离子是 $S_2^+$ 离子与 $S_2$ 分子的二聚体<sup>[7]</sup>,则上述光解结果是较容易理解的;(2) $S_6^+-S_8^+$ 离子的光解产物主要为 $S_{n-1}^+$ 离子。如果它们的结构是环状的,则可能是某一角的硫原子容易脱掉;(3) $S_6^+$ 和

$S_n^+$  各自的光解产物主要为  $S_5^+$  和  $S_6^+$  离子, 再次说明  $S_5^+$  和  $S_6^+$  可能较稳定; (4) 表 1 中最后一列表明, 总的离解效率基本上是随硫原子团簇离子  $n$  值增大而增大, 估计离解截面约为  $10^{-17} \text{cm}^2$ .

表 1  $S_n^+$  离子激光裂解结果<sup>a)</sup>

母 体 离 子	$S_2^+$	3.2							3.1
	$S_3^+$		3.6						3.5
	$S_4^+$		5.4	2.2					7.1
	$S_5^+$		6.2	11.1	<1.0				14.7
	$S_6^+$		1.4	2.1	1.6	8.1			11.7
	$S_7^+$			2.8		19.6	23.4		31.4
	$S_8^+$			8.0	4.0		7.1	20.2	28.2
		$S_1^+$	$S_2^+$	$S_3^+$	$S_4^+$	$S_5^+$	$S_6^+$	$S_7^+$	$n$

产物离子

a) 以母体离子裂解后的强度为 100, 表中数字为相对强度, 总裂解效率  $\eta = \sum I_{\text{产物}} / (\sum I_{\text{产物}} + I_{\text{母体}})$

在本实验中可以认为主要发生单光子过程, 因为光解激光的功率密度相对较低, 约为  $10^6 \text{W/cm}^2$ . 硫原子团簇离子吸收一个光子 (248 nm, 5.0 eV) 后即裂解.  $S_2$ — $S_8$  分子的平均键能为 2.2—2.7 eV<sup>[3]</sup>, 因此, 一个光子的能量足以断裂至少一个 S—S 键, 在某些情况下, 甚至可断裂两个 S—S 键. 我们曾用  $X_e\text{Cl}$  准分子激光 (308 nm, 4.0 eV) 去裂解  $S_n^+$  离子, 未能观察到任何光解产物, 这可能与  $S_n^+$  离子在此波长的吸收截面很小有关.

### 3 结 语

用激光溅射直接产生的硫原子团簇离子 ( $n=2-8$ ) 中以  $S_2^+$ ,  $S_5^+$  和  $S_6^+$  最为稳定, 以 248 nm 激光裂解,  $S_2^+$ — $S_5^+$  离子主要产生母体一半大小左右的产物离子;  $S_6^+$ — $S_8^+$  离子主要产生  $S_{n-1}^+$  产物离子.

### 参 考 文 献

- [1] Steudel, P., *Spectrochim. Acta*, 1975, 31A: 1065
- [2] Rettung, S. J. et al., *Acta Cryst.*, 1987, C43: 2260
- [3] Rosinger, W. et al., *Phys. Chem.*, 1983, 87: 536.
- [4] Berkowitz, J. et al., *J. Chem. Phys.*, 1963, 39: 275.
- [5] Berkowitz, J. et al., *J. Chem. Phys.*, 1968, 48: 4346.
- [6] Martin, T. P., *J. Chem. Phys.*, 1984, 81: 4427.
- [7] Raghavachan, K. et al., *J. Chem. Phys.*, 1990, 93: 5862.
- [8] Hohl, D. et al., *J. Chem. Phys.*, 1988, 89: 6823.
- [9] Kao, J., *Inorg. Chem.*, 1977, 16: 3347.
- [10] Berkowitz, J. et al., *J. Chem. Phys.*, 1964, 40: 287.