

## 铅、硫团簇的形成、反应与光解\*

刘剑波 韩春英 郑卫军 高振 孔繁敖

**摘要** 用激光直接溅射和串级溅射两种方法产生铅/硫二元团簇,并用串级飞行时间质谱仪研究了二元团簇的组份及光解规律.用激光直接溅射铅+硫混合样品时,组成为  $Pb_nS_{n-1}^+$  和  $Pb_nS_n^-$  的团簇丰度最大,是二元团簇的结构骨架和稳定组份.而用激光串级溅射铅样品和硫样品,通过铅团簇与硫团簇的反应,则可得到  $Pb_nS_m^+(n=1-3, m=0-9)$  和  $Pb_nS_m^-(n=1-7, m=0-9)$ . 这两种二元团簇的产生方法对应两种不同的团簇形成机理.

**关键词:** 铅/硫团簇, 激光溅射, 激光光解, 飞行时间质谱

### Formation, Reaction and Photodissociation of Lead/Sulfur Clusters

Liu Jianbo Han Chunying Zheng Weijun Gao Zhen Kong Fan'ao

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

**Abstract** The formation and photodissociation of Pb/S cluster ions, produced by two different ways of laser ablation, were studied with a tandem time-of-flight mass spectrometer. By laser direct ablation on a mixed Pb+S sample, the cluster ions with the compositions of  $Pb_nS_{n-1}^+$  or  $Pb_nS_n^-$  were the most abundant species and can be identified as the stable components of Pb/S cluster ions. By laser double ablation on separated Pb sample and S sample, the products were  $Pb_nS_m^+(n=1-3, m=0-9)$  and  $Pb_nS_m^-(n=1-7, m=0-9)$  formed through reactions between Pb clusters and S clusters. From the distributions of cluster compositions and the photodissociation of clusters, we can confirm two different formation mechanisms of Pb/S clusters according to the producing ways of clusters.

**Keywords:** Lead/sulfur cluster, Laser ablation, Laser photodissociation, Time-of-flight mass spectrum

铅在自然界中主要以铅硫化矿形式存在,但对其形成的化学过程,知之甚少.由于团簇是介于单个分子和化合物之间的一种物质形态,对铅/硫团簇的研究,有助于了解铅硫化矿的形成过程.此外,硫化铅虽然具有氯化钠晶型,但Pb-S键既有离子键特性,又有共价键特性<sup>[1]</sup>,使得铅/硫团簇的结构与氯化钠团簇有可能不同.所以,对铅/硫团簇的研究也有助于揭示团簇中化学键与结构的关系.

文献报导,利用原子炉加热纯铅或掺杂了其它元素(如Sr, Tm, Eu, In, P, Cs 和As)的铅<sup>[2-4]</sup>,可以得到纯铅团簇或含1-2个其它杂原子的铅团簇. Saito和Novinsky等利用原子炉加热PbS, PbO和 $PbCl_2^{[5-9]}$ ,得到了 $(PbO)_n$ ,  $(PbS)_n$ 和 $(PbCl_2)_n$ . 本文则用两种激光溅射的方法产生铅/硫团簇.一种是利用激光直接溅射铅+硫混合样品,使铅、硫两种元素在被激光蒸发原子化时就开始碰撞成簇;另一种是利用激光串级溅射分别获得铅原子团

簇和硫原子团簇, 再通过这两种团簇之间的反应获得铅/硫二元团簇.

## 1 实验

将铅粉(分析纯, 99.9%), 沉降硫粉(分析纯, 99%), 或者铅粉和硫粉按一定摩尔比的混合样品分别研磨压片, 得到纯铅、纯硫和铅+硫混合样品靶.

实验在自行研制的串级飞行时间质谱仪上进行<sup>[7]</sup>. 样品置于源室中, 源室真空度为 $10^{-4}$  Pa. 激光直接溅射是利用Nd: YAG激光器的二倍频输出(532 nm, 10 mJ/脉冲, 频率10Hz), 经聚焦后照射在铅+硫混合样品靶上实现. 激光串级溅射成簇反应装置<sup>[8]</sup>, 则是利用纯铅和纯硫两个样品代替铅+硫混合样品作为激光溅射靶, 两个样品片相距一定距离平行排列, 硫样品置于前面, 中间有一小孔, 可让激光穿过. 由此, 激光可同时溅射铅和硫两个样品, 产生两种原子团簇. 两种原子团簇在空间碰撞反应, 就可以得到铅/硫二元团簇. 改变两个样品片之间的距离 $d(d=0-5$  mm), 可实现不同的反应条件.

产生的团簇离子分别被0.1kV和1.1kV的脉冲电压引出、加速, 然后在3.5 m长的无场飞行筒中自由飞行. 利用双微通道板检测飞行时间质谱信号, 一级飞行时间质谱的质量分辨率约300. 在一级飞行筒末端有一质量门, 可用其筛选出某一质量的正离子, 利用KrF准分子激光(Lambda Physik公司LP x 300型, 248 nm, 150-200 mJ/脉冲, 频率10Hz)光解. 光解后的碎片离子用二级飞行时间质谱检测. 系统检测的一级和二级质谱信号都要先经前置放大器放大, 再经瞬态记录仪(10MHz)转换到IBM-PC计算机处理和储存.

## 2 结果和讨论

### 2.1 利用激光直接溅射产生的铅/硫二元团簇

图1a是激光直接溅射铅+硫(摩尔比Pb:S=1:4)混合样品产生的团簇正离子飞行时间质谱, 其中包括 $PbS_m^+(m=0-8)$ ,  $Pb_2S_m^+(m=1-8)$ ,  $Pb_3S_m^+(m=2-10)$ ,  $Pb_4S_m^+(m=3-10)$ ,  $Pb_5S_m^+(m=4-7)$ 和 $Pb_6S_m^+(m=5-6)$ , 可用通式 $Pb_nS_m^+(m \geq n-1)$ 表示. 在这些组份中, 丰度最大的是 $Pb_nS_{n-1}^+(n=1-6)$ . 对于含铅原子数相同的二元团簇, 含硫原子越多, 强度越弱. 改变样品中铅与硫的摩尔比, 团簇正离子的强度分布规律不变. 在Pb:S = 1:1, 1:4和1:8时, 丰度最大的离子均为 $Pb_nS_{n-1}^+$ . 但增加样品中硫含量, 含硫原子比 $Pb_nS_{n-1}^+$ 多的团簇离子种类增多, 强度增大.

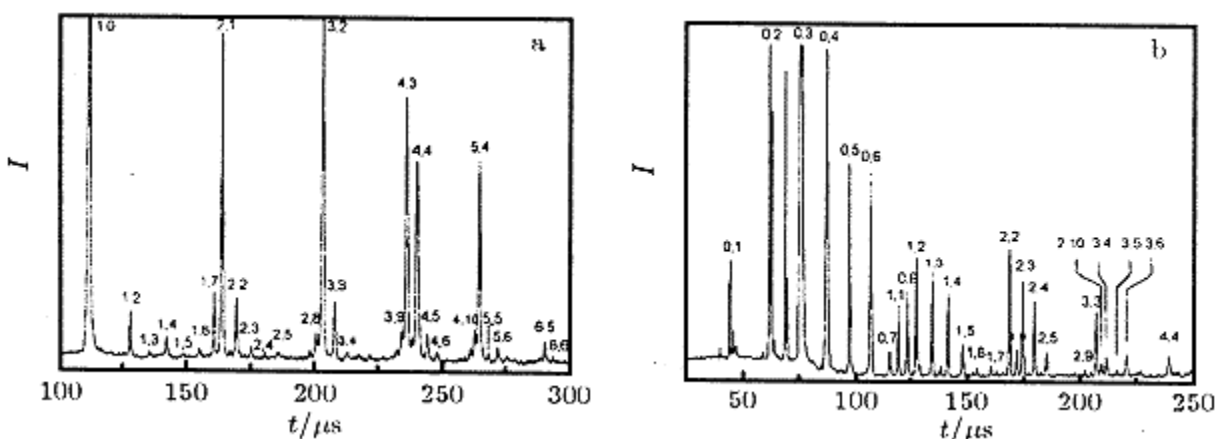


图1 铅/硫二元团簇正、负离子的飞行时间质谱, 样品中铅: 硫摩尔比为1:4,(a) 正离子 $Pb_nS_m^+$ , (b) 负离子 $Pb_6S_m^-$

Fig.1 TOF mass spectra of Pb/S cluster cations and anions, the molar ratio for Pb:S in the sample is 1:4, (a)  $Pb_nS_m^+$ , (b)  $Pb_nS_m^-$

激光直接溅射产生的铅/硫团簇负离子组成也很有规律. 以Pb:S=1:4的样品为例(图1b), 可产生 $PbS_m^-(m=1-9)$ 、 $Pb_2S_m^-(m=2-10)$ 、 $Pb_3S_m^-(m=3-6)$ 和 $Pb_4S_m^-(m=4)$ , 通式为 $Pb_nS_m^-(m \geq n)$ , 其中 $Pb_nS_n^-(n=1-4)$ 的丰度最大. 同样, 增加样品中硫含量, 可使含硫原子比 $Pb_nS_n^-$ 多的团簇离子的种类增多, 强度增大. 但 $Pb_nS_n^-$ 始终是丰度最大的组份.

可见, 用激光直接溅射产生的二元团簇中, 含硫原子数最少的正、负离子分别是 $Pb_nS_{n-1}^+$ 和 $Pb_nS_n^-$ , 没有比 $Pb_nS_{n-1}^+$ 或 $Pb_nS_n^-$ 所含硫原子更少的团簇形成. 而且 $Pb_nS_{n-1}^+$ 和 $Pb_nS_n^-$ 的丰度最大, 其余的二元团簇随结合硫原子数的增多强度减弱. 结合团簇的组成和强度分布可以推断,  $Pb_nS_{n-1}^+$ 或 $Pb_nS_n^-$ 是作为铅/硫二元团簇的骨架首先形成, 然后再由硫原子包围团簇骨架形成含硫多的其它二元团簇.

在正离子中 $Pb_nS_n^+(n=2-6)$ 亦具有相当的强度, 表明团簇中的Pb-S键也同时具有离子键和共价键的特性. 如单纯是离子键, 正离子组成应同氯化钠团簇一样只有 $Pb_nS_{n-1}^+$ <sup>[5]</sup>,  $Pb_nS_n^+$ 很容易失去一个S原子, 而结合共价键的特性就不难理解符合化学计量比的 $Pb_nS_n^+$ 也有较高的稳定性. 其中 $Pb_4S_4^+$ 强度最高, 而 $Pb_4S_4$ 是立方体型晶格的最小单位.

## 2.2 利用激光串级溅射成簇反应产生的铅/硫二元团簇

表1和图2列出了利用激光串级溅射成簇反应装置得到的铅团簇与硫团簇之间的反应产物——铅/硫二元团簇, 及其产物的组成随两个样品片之间距离(d)不同的变化.

表1 激光串级溅射不同间距铅、硫样品时铅团簇与硫团簇反应产物的分布

Table 1 The distribution of products produced from reactions between Pb clusters and S clusters in laser double ablation reactor with different distances between two sample tablets

d/mm	Cationic Products $Pb_nS_m^+$		Anionic products $Pb_nS_m^-$		
0	$n=1, m=0 \sim 9$	$n=2, m=0 \sim 5$	$n=1, m=0-8$	$n=2, m=0-9$	$n=3, m=0-7$
	$n=3, m=0 \sim 3$		$n=4, m=0-4$	$n=5, m=0-2$	$n=6, m=0-2$
			$n=7, m=0$		
1	$n=1, m=0 \sim 7$	$n=2, m=0 \sim 4$	$n=1, m=0-8$	$n=2, m=0-5$	$n=3, m=0-4$
	$n=3, m=0 \sim 1$		$n=4, m=0-2$	$n=5, m=0-1$	$n=6-7, m=0$
2	$n=1, m=0 \sim 7$	$n=2, m=0 \sim 2$	$n=1, m=0-5$	$n=2, m=0-3$	$n=3, m=0-2$
			$n=4, m=0-1$	$n=5-7, m=0$	
5	$n=1, m=0 \sim 6$		$n=1, m=0-6$	$n=2, m=0-3$	$n=3, m=0-2$
			$n=4, m=0-1$	$n=5-7, m=0$	

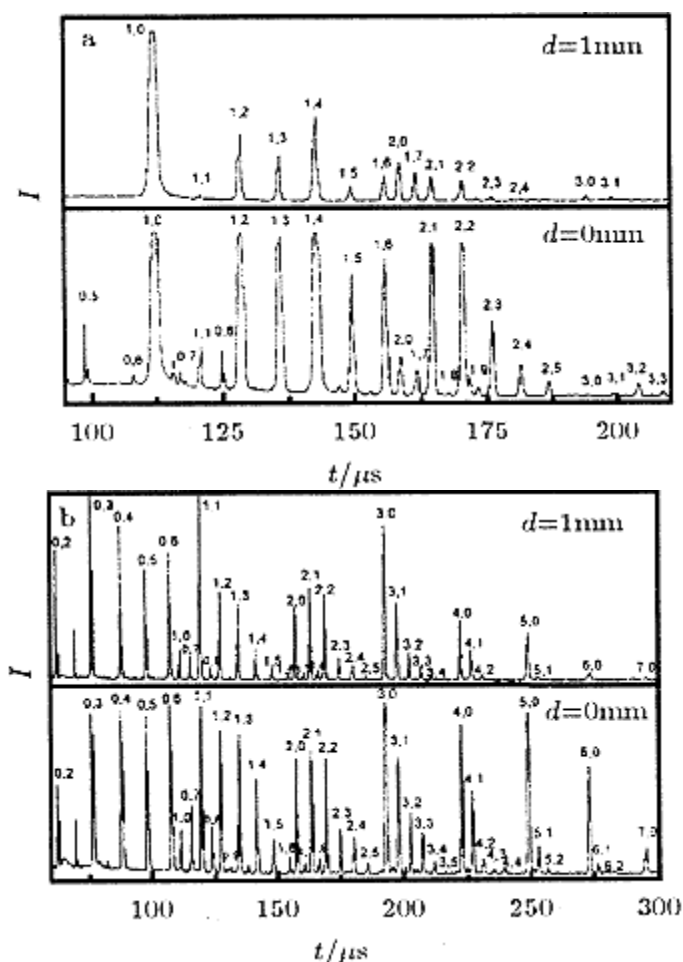


图2 激光串级溅射不同间距铅样品与硫样品时, 团簇反应产物的飞行时间质谱, (a) 正离子产物 $Pb_n S_m^+$ , (b) 负离子产物 $Pb_n S_m^-$

Fig.2 TOF mass spectra of products produced from reactions between Pb clusters and S clusters in laser double ablation reactor with different distances between two sample tablets, (a) cationic products  $Pb_n S_m^+$ , (b) anionic products  $Pb_n S_m^-$

用激光串级溅射实现的团簇反应能形成多种二元团簇, 每一系列 $Pb_n S_m^+$ 团簇都包含纯铅团簇及硫原子数少于 $Pb_n S_{n-1}^+$ 或 $Pb_n S_n^-$ 的团簇. 而且纯铅团簇强度较高, 硫原子逐个结合在铅团簇上, 强度依次减弱, 这与激光直接溅射混合样品时完全不同. 在相似的串级溅射条件下, 生成的二元团簇负离子多于正离子, 表明负离子参与的反应较易进行. 而且, 反应产物的种类会随着两样品片间距的增加而减少, 强度也会随着间距的增加而减弱. 当两样品片紧挨在一起 $d=0$ 时, 产物最为丰富, 而当 $d=5$  mm时, 产生的二元团簇最少. 原因是间距越大, 两种团簇碰撞反应的几率越小.

因此激光串级溅射成簇反应是先形成铅原子团簇和硫原子团簇, 然后再通过原子团簇之间的反应生成铅/硫二元团簇. 简单的说是, 先成簇, 后反应.

此外, 用激光直接溅射和串级溅射两种方法生成的 $Pb S_m^+$ 团簇的强度分布都有奇偶性振荡,  $m=0, 2, 4, 6$ 时强度较高, 而 $m=1, 3, 5$ 时强度较低. 结合光解结果, 可以推测 $Pb S_m^+$ 分别是由 $Pb^+$ 或 $Pb S^+$ 结合偶数个S原子形成,  $Pb S^+$ 的电子结构为 $[Pb=S]^+$ , 硫属于末端配位<sup>[9]</sup>, 配位不饱和, 反应性高, 因而结构不如 $Pb^+$ 稳定, 数量比 $Pb^+$ 少, 由此导致所有 $m$ 为奇数的 $Pb S_m^+$ 团簇强度较弱.

### 2.3 铅/硫二元团簇正离子的光解

利用串级飞行时间质谱仪的质量门可以逐个筛选出团簇正离子进行光解。利用二级飞行时间质谱中各个碎片离子峰的相对强度，可以估算每一个光解通道的效率

$R_j, R_j = I_j / \sum I_i$  其中  $I_i$  为各碎片离子(包括母体)的相对强度。表2分别列出了用激光直接溅射和串级两种方法得到的二元团簇正离子被248nm激光光解时，各个光解通道的产物和效率。

表2 铅/硫二元团簇正离子的光解通道和光解效率  
Table2 Photodissociation channels and photodissociation efficiency of Pb/S binary cluster cations

Parent ions	Channel	$R_i$	$SR_i$	Parent ions	Channel	$R_i$	$SR_i$
$PbS_2^+$	$PbS^+(S)$	0.09 <sup>a</sup> (0.06) <sup>b</sup>		$Pb_2S_8^+$	$Pb_2S^+(S_7)$	0.15	
	$Pb^+(S_2)$	0.18 (0.24)	0.31 (0.29)		$Pb_2^+ + (S_8)$	0.12	0.51
	$S^+(PbS)$	0.04(0)			$Pb^+(PbS_8)$	0.24	
$PbS_3^+$	$PbS^+(S_2)$	0.08 (0.03)		$Pb_3S_2^+$	$Pb_2S^+(PbS)$	0.07	
	$Pb^+(S_3)$	0.11 (0.11)	0.19 (0.14)		$Pb^+(Pb_2S_2)$	0.45	0.52
$PbS_4^+$	$PbS^+(S_3)$	0 (0.02)		$Pb_3S_3^+$	$Pb_2S^+(PbS_2)$	0.27	
	$Pb^+(S_4)$	0.22 (0.30)	0.22 (0.32)		$Pb_2^+ + (PbS_3)$	0.06	0.38
$PbS_5^+$	$PbS_2^+(S_3)$	- (0.09)		$Pb_3S_4^+$	$Pb^+(Pb_2S_3)$	0.06	
	$PbS^+(S_4)$	- (0.22)	- (0.42)		$Pb_2S^+(PbS_3)$	0.40	
	$Pb^+(S_5)$	- (0.11)			$Pb_2^+ + (PbS_4)$	0.05	0.62
$PbS_6^+$	$PbS_2^+(S_4)$	0.06 (0.35)		$Pb_3S_5^+$	$Pb^+(Pb_2S_4)$	0.17	
	$PbS^+(S_5)$	0.13 (0.04)	0.58 (0.69)		$Pb_2S_2^+ + (PbS_3)$	0.47	
	$Pb^+(S_6)$	0.39 (0.30)			$Pb_2S^+(PbS_4)$	0.06	0.61
$Pb_2S^+$	$Pb_2^+(S)$	0.15 (0.05)		$Pb_3S_6^+$	$Pb_2^+ + (PbS_5)$	0.04	
	$PbS^+(Pb)$	0.08 (0.03)	0.28 (0.16)		$Pb^+(Pb_2S_5)$	0.04	
	$Pb^+(PbS)$	0.05 (0.07)			$Pb_3S_2^+ + (S_4)$	0.21	

$Pb_2S_2^+$	$Pb_2S^+(S)$	0.07(0)			$Pb_2S_2^+ + (PbS_4)$	0.08	
	$Pb_2^+(S_2)$	0.22 (0.06)	0.28 (0.20)		$Pb_2S^+(PbS_5)$	0.13	0.58
	$Pb^+(PbS_2)$	0 (0.14)			$Pb_2^+ + (PbS_6)$	0.04	
$Pb_2S_3^+$	$Pb_2S^+(S_2)$	0.04(0)		$Pb_4S_3^+$	$Pb^+(Pb_2S_6)$	0.13	
	$PbS^+(PbS_2)$	0.04 (0.08)			$Pb_2S^+$ $(Pb_2S_2)$	0.43	
		0 (0.04)	0.48 (0.58)		$Pb_2^+ + (Pb_2S_3)$	0.05	0.48
	$Pb^+(PbS_3)$	0.4 (0.46)			$Pb_3S_2^+ + (PbS_2)$	0.11	
$Pb_2S_4^+$	$Pb_2S^+(S_3)$	0.06 (0.06)		$Pb_4S_4^+$	$Pb_2S_2^+ + (Pb_2S_2)$	0.23	
	$PbS_2^+ + (PbS_2)$	0.06 (0.06)			$Pb_2S^+$ $(Pb_2S_3)$	0.08	0.63
	$PbS^+ + (PbS_3)$	0.09 (0.10)	0.46 (0.57)		$Pb_2^+ + (Pb_2S_4)$	0.06	
	$PbS^+(PbS_2)$	0.06 (0.08)			$Pb^+(Pb_3S_4)$	0.15	
	$Pb^+(PbS_4)$	0.2 (0.24)			$Pb_5S_4^+$	$Pb_3S_3^+ + (Pb_2S)$	0.07
$Pb_2S_5^+$	$Pb_2S^+(S_4)$	0.26 (0.25)		$Pb_3S_2^+ + (Pb_2S_2)$		0.57	
	$Pb_2^+ + (S_5)$	0.18 (0.04)		$Pb_3S^+$ $(Pb_2S_3)$		0.02	0.95
	$PbS_2^+ + (PbS_3)$	0 (0.05)	0.56 (0.40)	$Pb_2^+ + (Pb_3S_4)$		0.22	
	$PbS^+(PbS_4)$	0(0.01)		$PbS^+(Pb_4S_3)$		0.05	
	$Pb^+(PbS_5)$	0.12 (0.04)		$Pb^+(Pb_4S_3)$	0.02		

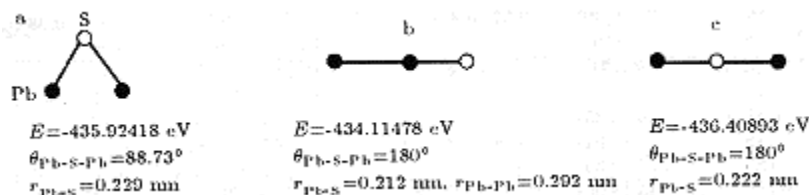
铅/硫团簇的光解特点是：当团簇中硫原子数远多于铅原子数时，以剥落 $S_n$ 的方式解离，如 $pbs+m$ 系列解，主要产生 $Pb^+$ 和中性硫，这与铅的电负性低于硫是一致的；团簇光解后的主要碎片离子对应于一级飞行时间质谱中丰度最大的组分；对于 $Pb_3S_2^+$ ， $Pb_4S_3^+$ ， $Pb_4S_4^+$ 和 $Pb_5S_4^+$ ，最大光解通道都相应产生 $Pb_2S_2$ 中性碎片，表明 $Pb_2S_2$ 的高稳定性，可能以整体的形式从团簇上剥落。

此外，对于只含1个铅原子的小团簇如 $PbS_m^+$ ，不管用哪种方法产生，其光解行为

基本一致。但对于含2个以上铅原子的团簇，如 $Pb_2S_2^+$ 、 $Pb_2S_3^+$ 和 $Pb_2S_5^+$ ，由于母体产生途径不同，其光解行为就有显著区别。由此推测，由两种方法产生的母体团簇离子，尽管组成相同，但团簇的内能或团簇的结构却有可能不同。

#### 2.4 一些小团簇的构型

利用MNDO半经验方法对 $Pb_2S^+$ 的三种几何构型进行优化，结果表明构型c最稳定，其稳定性主要来自两个Pb-S键。 $Pb_2S^+$ 和 $Pb_2S_2^+$ 的光解方式与 $Fe_2S^+$ 和 $Fe_2S_2^+$ 类似<sup>[10]</sup>，因此 $Pb_2S_2^+$ 的构型可能与 $Fe_2S_2^+$ 一致，两个Pb原子通过两个S原子桥连，Pb原子间也有相互作用，此构型容易光解产生 $Pb_2S^+$ 和 $PbS_2^+$ 。



### 3 结论

- 1) 激光直接溅射铅+硫混合样品时，先形成二元团簇骨架 $Pb_nS_{n-1}^+$ 和 $Pb_nS_n^-$ ，它们是铅/硫团簇的稳定组份<sup>[11]</sup>，强度不受样品中元素比例的影响，而且是离子光解的主要产物。
- 2) 激光串级溅射铅样品与硫样品，则通过铅团簇与硫团簇反应得到二元团簇。
- 3) 用这两种方法能产生相同组分的团簇离子，但团簇的内能或结构有可能不同。

\* 中国科学院化学研究所分子科学中心及所长基金资助项目

联系人: 高 振

作者单位: 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

Correspondent: Gao Zhen.

#### 参考文献

- [1] Scanlon W W. *Solid State Physics*, 1959, 9 : 83
- [2] Mandich M L, Reents W D, Bondybey V E. in *Atomic and Molecular Clusters* (Bernstein E R eds), Elsevier, Amsterdam, 1990, 134p
- [3] Sattler K. *Surf. Sci.*, 1985, 156 : 292
- [4] Martin T P. *J. Chem. Phys.*, 1985, 83 : 78
- [5] Saito Y, Mihama K, Noda T. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1983, 22 (3): L179
- [6] Novinsky H J, Pflaum R, Pfau P, Sattler K, Recknagel E. *Surf. Sci.*, 1985, 156 : 126
- [7] Gao Zhen(高 振), Kong Fan ao(孔繁敖). Wu Xiaojun(武小军), et al. *Huaxue Wuli Xuebao*(化学物理学报), 1992, 5 : 343
- [8] Gao Zhen, Liu Peng. *Rev. Sci. Instru.*, 1998, 69: 1837
- [9] Wu Xiantao, Huang Qun, Wang Quanming, Sheng Tianlu and LuJiaxi. *ACS Symposium Series*, 1996, 653 : 282
- [10] Yu Zhongde, Zhang Nan, Wu Xiaojun, Gao Zhen, et al. *J. Chem. Phys.*, 1993, 99 :

176511Shi Yang, Zhang Nan, Gao Zhen, Kong Fanao, Zhu Qihe. *J. Chin.Chem. Soc.*, 1995,  
42 : 455

1998-03-27收到初稿, 1998-06-25收到修改稿.  
Received 1998-03-27, revised1998-06-25.