

## 钽硫原子簇的形成及激光裂解的初步研究

张南 于忠德<sup>√</sup> 武小军 高振\* 朱起鹤 孔繁敦

(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)

A 摘要: 报导用激光直接溅射的方法产生了大量的钽硫原子团簇离子  $Ta_n S_m^+$  ( $n \leq 9, m \leq 30$ ), 并用串级飞行时间质谱仪研究了所产生团簇离子的组成及紫外激光裂解规律. 实验发现, 最稳定的团簇正离子往往具有  $Ta_n S_{2n+7}^+$  ( $n=1, 2, \dots, 9$ ) 的组成, 相应的负离子具有  $Ta_n S_{2n+3}^-$  ( $n=1, 2, \dots, 9$ ) 的组成. 各种团簇正离子的激光裂解的主要通道是连续的  $S_2$  消除过程, 且对于  $n=3, 4, 5$  的团簇, 主要光解产物还有  $Ta_3 S_4^+$  或  $Ta_4 S_6^+$  离子. 据此推测出  $Ta_n S_m^+$  团簇离子的可能结构为在 Ta 原子周围有 6 个左右的 S 原子配位. Ta 原子之间不存在直接的化学键, 而较大团簇可能是以  $Ta_3 S_4$  或  $Ta_4 S_6$  为核心的结构.

关键词: 原子团簇离子, 激光裂解, 串级飞行时间质谱 <sup>钽硫</sup>

## 1 引言

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, 其原因主要来自两个方面, 一是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<sup>[1]</sup>, 二是此类化合物如过渡金属硫化物具有超导体<sup>[2]</sup>、半导体<sup>[3]</sup>、润滑剂<sup>[4]</sup>、催化剂<sup>[5]</sup>、生物固氮(或其它电子传递过程)<sup>[6]</sup>等多方面的特性. 然而这些工作主要是从无机化学或材料科学角度来研究的. 应用激光蒸发和质谱方法来研究则是一类崭新的研究方法, 激光在样品局部区域所产生的高温足以使样品所含的元素原子化, 然后经过碰撞重新组合形成团簇, 其结果截然不同于液相或固相反应后的产物. 用这种方法发现了大量新的元素团簇化合物, 目前见诸报导的有钽的碳化物<sup>[1]</sup>和镍的硫化物<sup>[7]</sup>.

过渡金属硫化物晶体结构的实验研究<sup>[8-10]</sup>和理论研究<sup>[11-12]</sup>均表明: 金属与金属之间通常靠二个或多个硫桥相联, 这种结构可在一维方向延伸. 硫亦可以  $S_2$  或  $S_4$  为基团与金属原子相联, 形成  $MS_2$  或  $MS_4$  (M 为金属) 环. 在一般情况下金属与金属之间不存在化合键, 典型的固体结构常呈  $MS_2$  层状排列. 层与层之间靠 van der Waals 力结合.

本工作应用激光蒸发和质谱分析方法, 首次报导了  $Ta_n S_m^+$  原子团簇的形成和组成规律, 还叙述了它们受紫外激光裂解的实验规律性, 并讨论它们的结构和稳定性.

## 2 实验

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<sup>[13]</sup>. 其主要特点为: 溅射激光为 Nd:YAG 激光的二倍频输出 (532nm,  $\sim 20$  mJ/pulse),

1992-06-29 收到初稿, 1992-11-25 收到修改稿. 国家自然科学基金资助项目

重复频率为 10Hz, 激光束经一焦距为 50cm 的透镜聚焦到固体样品靶上, 产生的团簇离子经 1.2kV 电场加速, 经过一级飞行筒 (长 3 米), 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离子进行光解. 选质后的团簇正离子经减速后接受 KrF 准分子激光 (248nm,  $\sim 10\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{pulse}^{-1}$ ) 的辐射, 光解产物由垂直于一级飞行筒的二级飞行时间质谱仪 (长 1.5 米) 检测. 整个系统是由 IBM-PC 计算机控制操作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. 经前置放大器放大后由 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  $\sim 10^{-4}\text{Pa}$ , 所用样品为钽粉 (质量分数为 99.9%) 和硫粉 (质量分数为 99.5%) 按一定摩尔比混合均匀后压片制成.

表 1  $\text{TaS}_m^+$  激光裂解结果  
Table 1 The UV-photolysis results of  $\text{TaS}_m^+$  group

Parent ions	Product ions							$\eta$
	$\text{TaS}_2^+$	$\text{TaS}_3^+$	$\text{TaS}_4^+$	$\text{TaS}_6^+$	$\text{TaS}_8^+$	$\text{TaS}_7^+$	$\text{TaS}_9^+$	
$\text{TaS}_4^+$	14.1	2.7						14.4
$\text{TaS}_5^+$		8.2						7.6
$\text{TaS}_6^+$			10.9					9.8
$\text{TaS}_7^+$		4.2		11.8				13.8
$\text{TaS}_8^+$		1.9	16.3	1.9	5.1			20.1
$\text{TaS}_9^+$				22.9		<1		18.6
$\text{TaS}_{10}^+$					17.3		7.2	19.7

表 2  $\text{Ta}_2\text{S}_m^+$  激光裂解结果  
Table 1 The UV-photolysis results of  $\text{Ta}_2\text{S}_m^+$  group

Parent ions	Product ions										$\eta$
	$\text{Ta}_2\text{S}_3^+$	$\text{Ta}_2\text{S}_4^+$	$\text{Ta}_2\text{S}_5^+$	$\text{Ta}_2\text{S}_6^+$	$\text{Ta}_2\text{S}_7^+$	$\text{Ta}_2\text{S}_8^+$	$\text{Ta}_2\text{S}_9^+$	$\text{Ta}_2\text{S}_{10}^+$	$\text{Ta}_2\text{S}_{11}^+$	$\text{Ta}_2\text{S}_{12}^+$	
$\text{Ta}_2\text{S}_4^+$	6.4										6.0
$\text{Ta}_2\text{S}_5^+$	3.6	6.5									9.2
$\text{Ta}_2\text{S}_6^+$		6.2									5.8
$\text{Ta}_2\text{S}_7^+$			10.3								9.3
$\text{Ta}_2\text{S}_8^+$		5.9		23.5							22.7
$\text{Ta}_2\text{S}_9^+$	7.2	2.7	23.1	2.3	28.0						38.8
$\text{Ta}_2\text{S}_{10}^+$		5.4		25.1		17.6					32.5
$\text{Ta}_2\text{S}_{11}^+$			2.1		13.7		9.3				20.1
$\text{Ta}_2\text{S}_{12}^+$				5.5		29.3		4.8			28.4
$\text{Ta}_2\text{S}_{13}^+$							22.5		7.7		23.2

表 3  $\text{Ta}_3\text{S}_m^+$  激光裂解结果  
Table 3 The UV-photolysis results of  $\text{Ta}_3\text{S}_m^+$  group

Parent ions	Product ions						$\eta$
	$\text{Ta}_3\text{S}_4^+$	$\text{Ta}_3\text{S}_5^+$	$\text{Ta}_3\text{S}_6^+$	$\text{Ta}_3\text{S}_7^+$	$\text{Ta}_3\text{S}_8^+$	$\text{Ta}_3\text{S}_9^+$	
$\text{Ta}_3\text{S}_7^+$	24.2	66.7					47.6
$\text{Ta}_3\text{S}_8^+$	8.8	8.1	23.1	8.4			33.4
$\text{Ta}_3\text{S}_9^+$	4.3	13.0	6.5	28.3	13.0		39.4
$\text{Ta}_3\text{S}_{10}^+$	8.3	5.6	8.3			38.9	38.0
$\text{Ta}_3\text{S}_{11}^+$	6.7			3.3			9.1

表 4 Ta<sub>4</sub>S<sub>m</sub><sup>+</sup> 激光裂解结果  
Table 4 The UV-photolysis results of Ta<sub>4</sub>S<sub>m</sub><sup>+</sup> group

Parent ions	Product ions											η
	Ta <sub>3</sub> S <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>4</sub> S <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>4</sub> S <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>4</sub> S <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>4</sub> S <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>4</sub> S <sub>6</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>4</sub> S <sub>7</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>4</sub> S <sub>8</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>4</sub> S <sub>9</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>4</sub> S <sub>10</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>4</sub> S <sub>11</sub> <sup>+</sup>	
Ta <sub>4</sub> S <sub>6</sub> <sup>+</sup>	13.3	5.3										15.7
Ta <sub>4</sub> S <sub>7</sub> <sup>+</sup>	3.3		4.0		33.3	66.7						51.8
Ta <sub>4</sub> S <sub>8</sub> <sup>+</sup>	3.2					42.4						31.3
Ta <sub>4</sub> S <sub>9</sub> <sup>+</sup>	2.2					44.4	61.1					51.9
Ta <sub>4</sub> S <sub>10</sub> <sup>+</sup>	1.1					37.8		18.3				36.4
Ta <sub>4</sub> S <sub>11</sub> <sup>+</sup>	1.1					15.8	21.1		31.6			40.0
Ta <sub>4</sub> S <sub>12</sub> <sup>+</sup>						22.1		31.2		7.9		38.0

表 5 Ta<sub>5</sub>S<sub>m</sub><sup>+</sup> 激光裂解结果  
Table 5 The UV-photolysis results of Ta<sub>5</sub>S<sub>m</sub><sup>+</sup> group

Parent ions	Product ions										η
	Ta <sub>4</sub> S <sub>6</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>5</sub> S <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>5</sub> S <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>5</sub> S <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>5</sub> S <sub>6</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>5</sub> S <sub>7</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>5</sub> S <sub>8</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>5</sub> S <sub>9</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>5</sub> S <sub>10</sub> <sup>+</sup>	Ta <sub>5</sub> S <sub>11</sub> <sup>+</sup>	
Ta <sub>5</sub> S <sub>7</sub> <sup>+</sup>	11.1										10.0
Ta <sub>5</sub> S <sub>8</sub> <sup>+</sup>	25.5										20.3
Ta <sub>5</sub> S <sub>9</sub> <sup>+</sup>	12.1					18.7					23.5
Ta <sub>5</sub> S <sub>10</sub> <sup>+</sup>	17.0						30.1				32.0
Ta <sub>5</sub> S <sub>11</sub> <sup>+</sup>	11.4					22.7		34.0			40.5
Ta <sub>5</sub> S <sub>12</sub> <sup>+</sup>	10.5						15.8		4.6		23.6

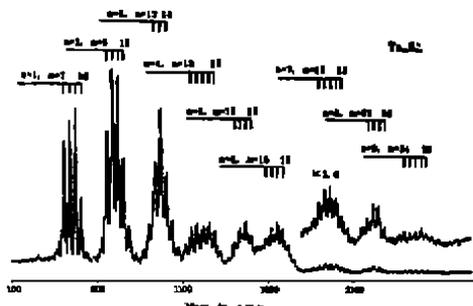


图 1 钽硫正离子团簇飞行时间质谱  
Fig.1 The mass spectrum of Ta<sub>n</sub>S<sub>m</sub><sup>+</sup> obtained in the first stage TOFMS

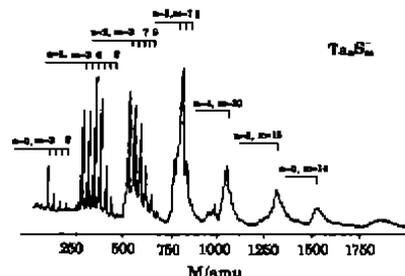


图 2 钽硫负离子团簇飞行时间质谱  
Fig.2 The mass spectrum of Ta<sub>n</sub>S<sub>m</sub><sup>-</sup> obtained in the first stage TOFMS

### 3 结果与讨论

#### 3.1 钽硫原子簇离子 (Ta<sub>n</sub>S<sub>m</sub><sup>±</sup>) 的组成

图 1 为用 YAG 激光器二倍频 (523nm, 能量约 ~ 20mJ/pulse) 聚焦到钽硫摩尔比为 1:4 的样品上所得到的的一级飞行时间质谱图。聚焦后的激光强度约为 10<sup>8</sup>W·cm<sup>-2</sup>。谱图的形状表明, 纯 Ta<sub>n</sub><sup>+</sup> 或纯 S<sub>m</sub><sup>+</sup> 团簇离子很少发现, 而各种 Ta<sub>n</sub>S<sub>m</sub><sup>+</sup> 离子大量成簇地出现, 每簇之内包含若干个峰。质量标定表明, 相邻两峰之间的间距为 32amu, 且每一簇都包含有相同个数的金属钽原子。我们在前文中已报导<sup>[14]</sup>, 在同样实验条件下, 纯硫样品只能得到含 1 ~ 10 个硫原子的较弱团簇信号; 纯钽样品所能形成的原子团簇, 也只能得到 Ta<sup>+</sup> 和极少量的 Ta<sub>2</sub><sup>+</sup> 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非常容易, 可得到大量的  $Ta_nS_m^+$  离子, 在  $TaS_m^+$  中  $m$  可多达 11, 在  $Ta_9S_m^+$  中  $m$  可多达 30.

我们曾用 S/Ta 摩尔配比分列分别为 20:1, 10:1, 4:1, 1:1, 和 0.13:1 的样品进行实验, 发现 S 的含量越多, 则团簇中含 S 原子数目  $m$  也越多. 但 S/Ta 的比值  $\geq 4$  时,  $m$  值趋于饱和, S 原子数目不再增加. 于是我们下面的研究都采用 S/Ta=4 的样品. 此外, 我们也观察到了较为丰富的钽硫负离子簇 ( $Ta_nS_m^-$ ), 如图 2 所示.

进一步观察图 1 和图 2 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钽硫团簇的组成 ( $n, m$ ) 有如图 3 所示的线性关系, 亦即正离子近似满足:  $m \approx 2n + 7$ . 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. 负离子近似满足:  $m \approx 2n + 3$ . 即对于含钽原子数目相同的团簇离子, 负离子所含硫原子数比正离子大约少 4 个. 这些关系的意义为,  $Ta_nS_m$  离子中最稳定结构在组成上有一  $TaS_2$  的增量, 例如,  $TaS_9^+$ ,  $Ta_2S_{11}^+$ ,  $Ta_3S_{13}^+$  都是组中最强的峰. 它们之间有一  $TaS_2$  的增量. 这一点与引言中提到的钽硫化合物的结构常以二硫桥方式一维延伸是吻合的.

在  $TaS_m^+$  中, 丰度最强 (或结构最稳定) 的组成为  $m = 9$ ,  $m$  最大可达 11, 它们都超过无机化学中钽的通常的配位数 6 ~ 8. 如果钽硫团簇离子中钽的配位数仍然为 6 ~ 8 的话, 在  $TaS_m^+$  中, 就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 [10].

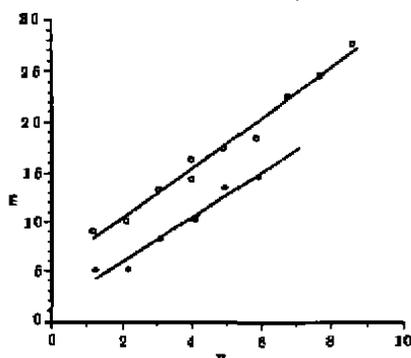


图 3 钽硫离子团簇组成  $m$  与  $n$  之间的关系.

(○) 正离子团簇, (●) 负离子团簇

Fig.3 The relationship between  $m$  and  $n$  of positive and negative tantalum sulfide cluster ions

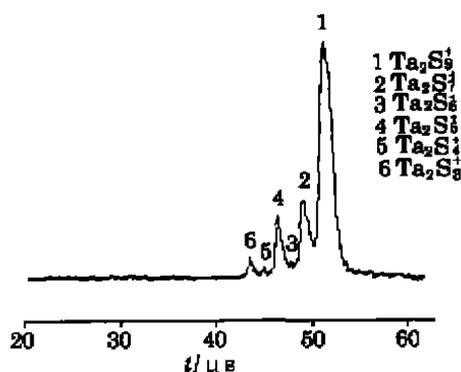


图 4  $Ta_2S_9^+$  的激光裂解产物质谱

Fig.4 The mass spectrum of photolytical products of  $Ta_2S_9^+$

### 3.2 钽硫原子簇离子 ( $Ta_nS_m^+$ ) 的结构特征和生长过程

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, 钽和硫原子很容易结合. 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.

$TaS_m^+$ : 本实验的条件是足够多的硫原子 (S/Ta=4) 去和 Ta 化合. 从 18 电子规则来看,  $TaS_7^+$  最稳定, 略少于或略多于 7 个硫原子是次稳定的结构. 从图 1 看出,  $m = 7$ 、

8、9 的峰皆强, 大致说明  $Ta^+$  原子周围有 6 个左右的 S 原子配位, 也可能在其外围存在 S-S 键。

$Ta_2S_{m+2}^+$ :  $TaS_m^+$  簇应当很容易再和 Ta 原子形成  $Ta_2S_m^+$  离子, 然后在这一 Ta 原子另一侧再键合上 2 个 S 原子, 形成  $Ta_2S_{m+2}^+$ , 使得新的 Ta 原子周围有约 6 个 S 原子配位。

$Ta_nS_m^+(n \geq 3)$ : 在  $Ta_2S_{m+2}^+$  的侧面有若干硫原子可以和外来的 Ta 原子配位, 形成  $Ta_3S_m^+$ , 然后再加上两、三个 S 原子使这个 Ta 原子满足配位数约为 6。更大的团簇形成过程也可由此类推, 即首先是某一 Ta 原子加成在外围皆分布有 S 原子的钽硫团簇上, 然后再结合两、三个 S 原子到刚加成的 Ta 原子上去, 如此重复以使团簇增长。

### 3.3 钽硫原子簇离子的紫外激光裂解

我们将  $Ta_nS_m^+$  离子逐个选出, 并进行紫外激光 (248nm) 裂解。图 4 为一典型的  $Ta_nS_m^+$  离子裂解后的产物质谱图。从图 4 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 [ $\eta = \sum I_d / (\sum I_d + I_p)$ ,  $I_d$  为产物离子强度,  $I_p$  为母体离子强度。]。光解产物质谱图均系平均 1000 次而成。表 1 至表 5 分别为  $Ta_nS_m^+(n = 1 \sim 5)$  离子光解产物分布图。

从表 1 至表 5 中的产物分布可发现,  $Ta_nS_m^+$  离子的主要光解通道是失去 2、4 或 6 个硫原子。  $S_2$  的消除为主要光解通道说明在每个  $Ta_nS_m^+$  离子中有大量的端基 S 配体存在, 它们和 Ta 原子相结合, 一旦光解时, 两个 Ta-S 键断裂, 伴随着形成一个 S-S 键, 以  $S_2$  的形式分离出来。从 S-S 键能为 4.6eV, Ta-S 键能也不低于此值, 以及每个 248nm 光子相当于 5eV 看来, 每步光解只应失去一个  $S_2$ , 而多步光解则形成  $Ta_nS_{m-2}^+$ 、 $Ta_nS_{m-4}^+$ 、或者  $Ta_nS_{m-6}^+$  等产物离子。

从表 3 至表 5 的数据还可发现另一个十分有趣并且重要的光解规则, 即在所观察的各种光解产物中,  $Ta_4S_6^+$  或  $Ta_3S_4^+$  离子是主要的光解产物。这一点说明  $Ta_3S_4^+$  及  $Ta_4S_6^+$  离子具有稳定的结构。我们甚至推测,  $Ta_nS_m^+$  离子具有以  $Ta_3S_4$  和  $Ta_4S_6$  为核心的结构。然而钽硫原子簇的具体结构尚需进一步实验研究, 此项工作正在进行中, 与此同时, 我们正在作有关的理论计算。

## 4 结语

用激光溅射的方法得到了大量的  $Ta_nS_m^+$  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, 对于  $n = 3, 4, 5$  团簇离子的激光裂解主要产物还有  $Ta_3S_4^+$  或  $Ta_4S_6^+$  离子。

### 参 考 文 献

- 1 McElvany S W, Cassady C J. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94:2057
- 2 Chevel R, et al. *Polydron*, 1986, 5:87
- 3 Schneemeyer L F, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101:6496
- 4 Mitchell P C H. *Wear*, 1984, 100:281
- 5 Chianell R R, et al. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1984, 26: 361
- 6 项斯芬. 无机化学新兴领域导论, 北京大学出版社, 1988.321
- 7 Musselman I H, et al. *Anal. Chem.*, 1988, 60: 110

- 8 Fenske D, et al. *Z. Naturforsch.*, **1989**, 44b:531
- 9 Schreiner S, et al. *Inorg. Chem.*, **1989**, 28:392
- 10 Kanatzidis M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111:3767
- 11 Canadell E, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111: 3778
- 12 Hoffman G G, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112:8705
- 13 高 振, 孔繁敖, 武小军, 张 南, 朱起鹤, 张志萍, 陆庆正. *化学物理学报*, **1992**, 5:343
- 14 张 南, 高 振, 孔繁敖, 朱起鹤等. *自然科学进展*, **1993**, 3: 170

### A Primary Study of the Formation and Photolysis of Tantalum Sulfide Cluster Ions

Zhang Nan Yu Zhongde Wu Xiaojun Gao Zhen\* Zhu Qihe Kong Fan'ao  
 (Laboratory of Molecular Reaction Dynamics Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences,  
 Beijing 100080, China)

**Abstract** Tantalum sulfide cluster ions ( $Ta_nS_m^+$ ,  $n \leq 9$ ,  $m \leq 30$ ) were produced by direct laser ablation of a mixture of tantalum and sulfur powders and studied by a tandem time-of-flight mass spectrometer. It was found that the most stable tantalum sulfide cluster ions were  $Ta_nS_{2n+7}^+$ , ( $n = 1 - 9$ ). The main dissociation channel of the UV-photolysis (248nm) of tantalum sulfide cluster ions is sequent  $S_2$  loss. For cluster ions with  $n \geq 3$ , besides the  $S_2$  loss channel, the photolysis yields  $Ta_3S_4^+$ , or  $Ta_4S_6^+$ , as the major product. A structure with  $Ta_3S_4$ , or  $Ta_4S_6$ , as nucleus was suggested for large tantalum sulfide cluster ions.

**Keywords:** Tantalum sulfide cluster ions, UV-photolysis, Tandem time-of-flight mass spectrometer