

# 银和硫的激光等离子体反应与产物\*

黄荣彬 张 鹏 苏建瑞 李文莹 郑兰荪\*\*

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

**关键词** 激光等离子体反应、飞行时间质谱

在常规的条件下将银与硫反应,没有人怀疑反应的主要产物应是  $\text{Ag}_2\text{S}$ 。如果让这一反应在极高的温度下和气相中(如激光等离子体)进行,并在体系隔绝起来使得反应只能发生在硫与银之间,以原位质谱检测反应所产生的气相正负离子,将是一个十分有趣的尝试。这样的反应将不受溶剂分子的影响,由于相当部分的反应物将位于激发的电子能级,所以有可能发生在常规条件下所不能进行的化学反应。由于缺乏传递能量的介质,所以反应产物中较不稳定的还将迅速离解。最近,我们在自建的激光离子源飞行时间质谱计上就进行了这样的尝试,得到了十分令人感兴趣的结果。

## 一、实 验

实验装置的原理与详细构造已有另文介绍<sup>[1]</sup>。实验所用的激光束是美国 Spectra-Physics 公司的 DCR-11 型 YAG:Nd 脉冲激光器的倍频输出,波长 532nm,脉宽 7ns,会聚至样品表面的光点直径小于 0.5mm,其能量密度通常控制在  $10^7-10^8\text{W}/\text{cm}^2$ 。反应体系由高纯度的银粉和硫粉均匀混合后研磨并压成紧密的圆片,它们在高能量密度的脉冲激光的作用下将迅速气化形成高温等离子体,在真空中扩散进入 8cm 外的飞行时间质谱计的加速区。我们所建立的飞行时间质谱计可以同时检测激光等离子体中的正负离子,加速电压为 1kV,离子的无场漂移长度 1.15m,以增益为  $10^7$  的双微通道板检测器接受离子并以取样速度为  $2 \times 10^7/\text{s}$  的瞬态波形记录仪对信号进行模数转换与存储。实验过程的控制以及数据的处理与输出都由微机来完成。实验进行过程中整个系统的真空都维持在  $2.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$  左右,这就基本排除了反应物与产物离子和背景气体之间的碰撞与反应。

图 1 是实验所记录的负离子质谱,由 100 次连续采集的信号迭加平均而成,以保证实验结果的重现性和可靠性。在记录的正离子质谱中仅观察到  $\text{Ag}^+$ 。我们在实验中曾不断改变体系中银与硫的摩尔比(1:4、1:2、1:1、2:1、4:1),甚至直接以  $\text{Ag}_2\text{S}$  为样品,并改变激光的输出功率,所记录的正负离子质谱基本上没有变化。

## 二、结 论

在仔细地分析了图 1 与实验条件后,可以得出以下结论:

本文 1991 年 3 月 15 日收到。1991 年 6 月 19 日收到修改稿。

\* 国家教委优秀青年教师研究基金资助项目。

\*\* 通讯联系人。

(1) 在我们实验所产生的激光等离子体中, 银与硫原子(离子)有充分的碰撞与反应的机会, 无论如何改变反应物的配比及激光的能量密度, 它们总是遵循一定的反应途径, 反应生成什么产物及这些产物间的相对数量, 主要由这些产物(包括反应中间物)离子的结构的稳定性所决定。

(2) 实验观察到的正负离子主要是  $Ag^+$  和  $S_n^- (1 \leq n \leq 6)$ , 说明银与硫在激光等离子体中的反应截面并不大(也可能是由于大部分反应所生成的离子在进入质谱计前就已离解)。银基本上不反应; 硫则自聚成各种大小的原子簇, 其中  $S_3^-$  的信号强度最高, 它们的相对信号强度变化基本上与单质硫的负离子质谱相同。但在单质硫的激光质谱研究中还观察到各种大小的  $S_n^+$ , 现在体系中加入银后却都不再出现, 这显然是由于银原子的电离能较低, 所有  $S_n^+$  都能通过碰撞将正电荷转移给了银原子。我们还曾尝试过银与硒的体系, 所记录的质谱中仅观察到  $Ag^+$  与  $Se_n^-$ , 说明银与硒在激光等离子体中的反应截面更小。

(3) 银与硫之间的反应产物离子所带的都是负电荷, 说明这些离子-分子反应主要是在  $Ag$  与  $S_n^-$  而不是  $Ag^+$  与  $S_n$  之间进行。这些  $Ag_m S_n^-$  尽管信号强度都不高(与  $S_3^-$  相比), 但种类却较为丰富, 其银与硫原子的个数均不超过 6 个。其中含 1 个银原子的  $Ag S_n^-$  在质谱中都有出现, 它们的信号强度还都相对较高, 而含 1 个硫原子的  $Ag_m S^-$  却完全观察不到。这就暗示硫原子是在自聚成簇后, 再作为一个整体与银原子反应的。从图 1 中可以看出, 当银原子数为 1 时, 所结合的硫原子可多达 6 个; 但当银原子数增多时, 与之结合的硫原子数却并没有增加。而且无论离子中的银原子有多少个, 它都倾向于结合 3 至 5 个硫原子。而我们在前面的分析中已经注意到,  $S_3^-$  在硫原子簇负离子中的信号最为突出。因此可以认为,  $Ag$  在与  $S_n^-$  (主要是  $S_3^-$ ) 结合后, 进一步的反应主要是结合银原子。这就解释了为什么观察到的  $Ag_m S_n^-$  中硫原子的最大个数并没有超过最大的硫原子簇负离子中成簇原子数。可以想像, 这些由进一步反应所结合的银原子主要是与体系中原有的硫原子成键, 由此也就决定了  $Ag_m S_n^-$  中银原子的个数不能超出硫原子数太多。我们实验所观察到的最大差数是 2, 即  $Ag_5 S_3^-$ 。

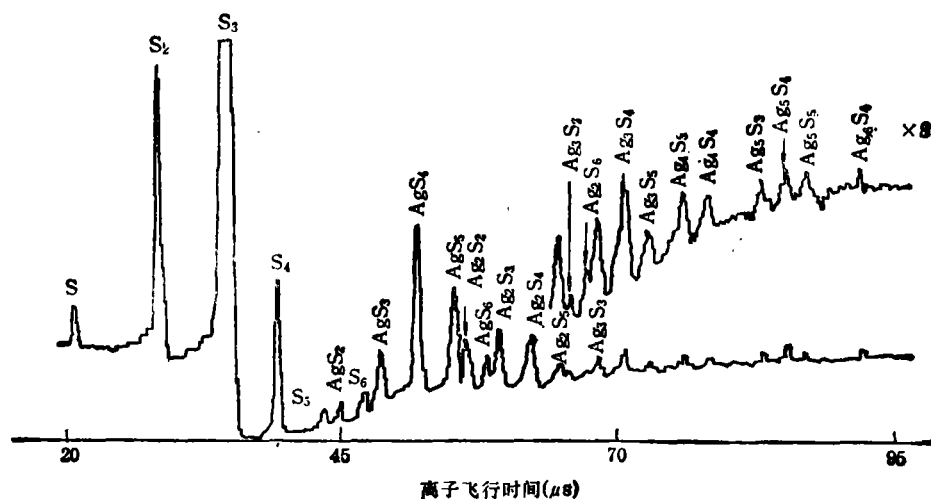


图 1 激光作用于 Ag-S 混合体系所产生的负离子质谱

(4) 在反应所生成的众多的  $Ag_m S_n^-$  中,  $Ag S_3^-$  的信号强度最为突出, 但如前所述, 硫原子簇负离子中信号最强的是  $S_3^-$ 。这两个可能: ①  $Ag$  与  $S_3^-$  在反应生成  $Ag S_3^-$  后倾向于再

结合一个硫原子;② $\text{AgS}_4^-$ 较不易离解,因而在反应生成的 $\text{AgSn}^-$ 中能较多地保留下来。但无论是哪一种可能,都说明 $\text{AgS}_4^-$ 的结构最为稳定。我们曾对银配合物的分子与晶体结构进行过广泛的研究,观察到其中的银原子几乎都是四配位的<sup>[1]</sup>。这样,中心的银原子在失去仅有的一个s电子后,又从两个配位原子反馈回8个电子,实现18电子的稳定构型。至于经由激光等离子体反应生成的 $\text{AgS}_4^-$ 是否发生结构重排,也形成中心对称的配位结构,则还有待于进一步的研究。

### 参 考 文 献

- [1] 郑兰荪等,分析仪器,1991,3: 12.
- [2] 郑兰荪等,厦大学学报,28(1989),3: 241.