

* 研究简讯 *

硫原子团簇离子的紫外激光裂解的研究*

张南 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)

郑兰荪 黄荣彬

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词 原子团簇离子、激光裂解、串级飞行时间质谱

近年来, 各种团簇的研究发展很快, 但激光溅射产生硫原子团簇(S_n)的研究还未见报道. $S_3 \sim S_5$ 的结构目前尚缺乏有力的实验证据, 较大的硫原子团簇($n > 5$) 常为单环结构^[1-5]. 用电子轰击电离测定了 $S_2 \sim S_8$ 的电离效率、表现电离势和平均键能^[3]. 在蒸发器中高温加热硫样品已获得最大为 $n = 56$ 的团簇离子^[6].

在理论计算方面, 对 $n > 5$ 的硫原子团簇分子已取得较为一致的结论, 即它们最稳定的构型为环状结构^[7,8]. 而对 $n = 3-5$ 的硫原子团簇的最稳定的构象却存在较大的分歧^[7,9]. 如基态的 S_5 有人认为是具有 C_s 对称性的环状结构^[7], 亦有人认为是具有 C_2 对称性的双自由基^[9]. 目前还很难确定 S_4 的基态到底是 S_2 的二聚体结构, 还是开环的链状结构^[7].

至于硫原子团簇离子, 无论是理论计算还是实验研究皆报道甚少. 虽然上述中性 S_n 的工作对离子的研究具有启发性, 但毕竟两者是不同的. 本文介绍应用激光溅射直接产生硫原子团簇离子及用紫外激光裂解的方法, 研究了 S_n^+ 离子的稳定性, 光解通道及机理.

1 实 验

本工作的实验仪器为自行研制的串级飞行时间质谱仪(TOF MS), 有关仪器的详情另文发表. 其主要的特点为: 溅射激光为 Nd:YAG 激光器的二倍频输出(532 nm, ~ 500 mJ/cm²), 重复频率为 10 Hz, 激光束经焦距为 50 cm 的透镜聚焦到固体的硫靶上, 产生的 S_n^+ 经 1.2 kV 电场加速, 经过一级飞行筒(长 3 m), 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. 选质后的硫原子团簇离子经减速后受 KrF 准分子激光(248 nm, ~ 20 mJ/cm²) 的辐照, 光解产物由第二级飞行时间质谱(长 1.5 m) 检测. 整个系统的时序由 IBM-PC 计算机给出指令的程控脉冲发生器控制. 信号由双微通道板接收, 经前置放大器后由 10 MHz 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 $\sim 10^{-4}$ Pa, 所用样品为升华硫, 含量大于 99.5%.

1992-03-09 收稿, 1992-05-21 收修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目.

2 结果与讨论

2.1 硫原子团簇离子的形成

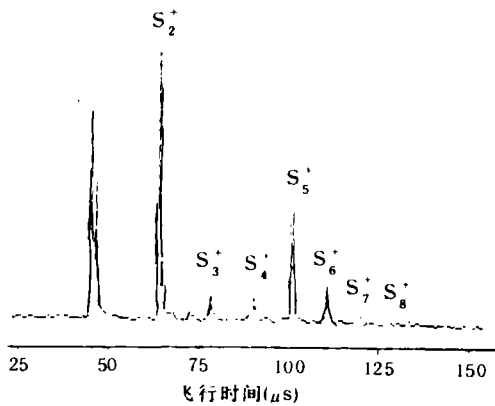


图1 硫原子团簇离子飞行时间质谱

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 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^[3,10]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

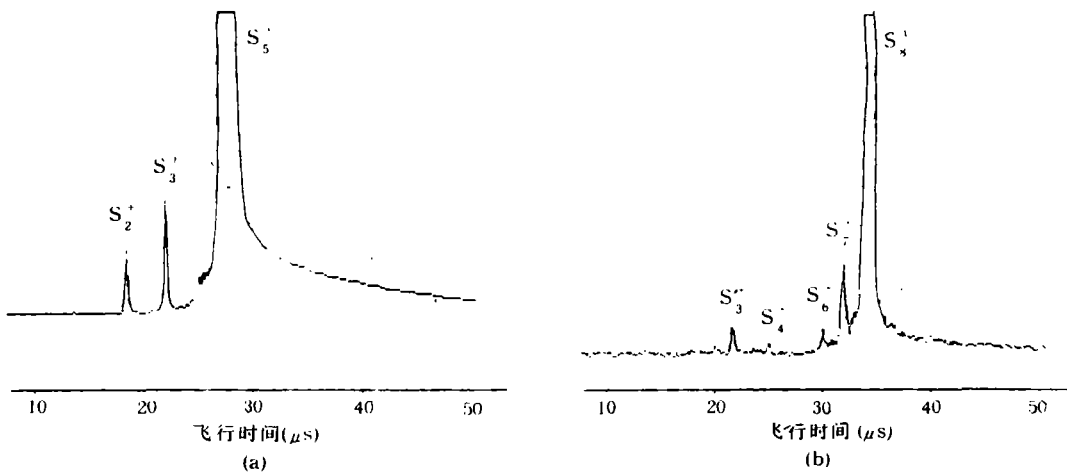


图2 硫原子团簇离子 S_5^+ (a), S_8^+ 激光裂解产物飞行时间质谱图 (b)

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^[7], 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_7^+ 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}cm^2 .

表1 S_n^+ 离子激光裂解结果^{a)}

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 10^6W/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^[3], 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] Studel, P., *Spectrochim. Acta*, 1975, **31A**: 1065.
- [2] Retting, 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] Raghavachari, 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.