

激光等离子体反应产生的磷银络离子*

黄荣彬 刘朝阳 林逢辰 郑兰荪

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系 361005)

络合物离子的生成与研究, 传统上是溶液化学的内容。我们却在自制的仪器上, 以激光等离子体反应产生了多种 AgP_n^+ 络离子, 记录了它们的飞行时间质谱。

实验装置的原理与构造已有另文介绍^[1]。实验时, 将纯化后的红磷研细, 与银粉均匀混合后压片。作用于该样品的脉冲激光波长 532nm,

其功率密度接近 $10^8 \text{W}/\text{cm}^2$, 产生的等离子体由原位的飞行时间质谱计检测。整个实验过程在 10^{-4}Pa 的高真空下进行。图 1 所示的正离子质谱是连续 200 次记录的数据平均的结果, 标定的质量显示, 图中出现的都是单电荷的离子, 这也是在激光等离子体中通常出现的情形。在图 1 出现的众多的 AgP_n^+ 中, 其组成原子的结合情

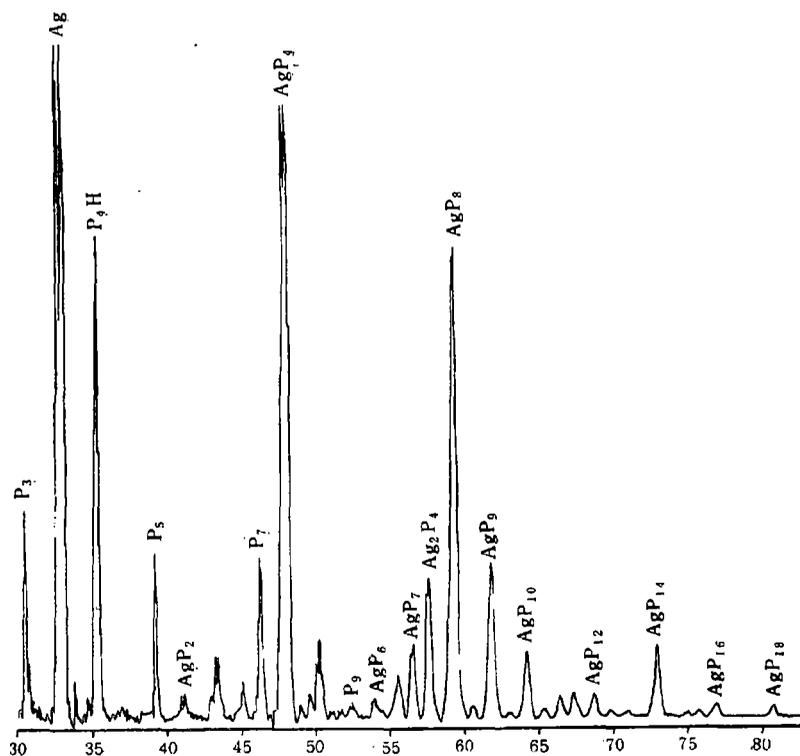


图 1 激光作用 P+Ag 混合物产生的正离子的飞行时间质谱

形有以下几种可能:

- (1) 磷原子分别向中心的银离子配位;
- (2) 磷原子先结合成簇, 再以其中的部分原子配位;

(3) 磷原子以 sp^2 杂化形成平面单环, 以环

* 国家教委留学回国人员科研启动费与自然科学基金资助项目。

1992-09-29 收稿, 1993-02-11 修回。

上的 π 电子配位;

(4) 磷与银之间形成共价键。

上述情形中, (2) 最为合理。因为图中出现的 AgP_n^+ 中的磷原子数普遍较大, 最大可达 18 之多, 即使在激光等离子体这样比较极端的条件下, 也难以想像银原子能够激发到与磷形成那么多的共价键。磷原子簇的平面单环结构尽管得到了一些实验与理论研究结果的支持^[2], 也可以解释图中信号很突出的 AgP_8^+ 的电子结构, 但是却无法解释信号强度也较突出的 AgP_{14}^+ 等的结构。尽管 14 恰好是 f 轨道的电子数。但是配位电子不可能撒开 s 与 p 轨道, 全部进入 f 轨道。磷原子有 5 个价电子, 如果都单独对 Ag^+ 配位, 则剩余的价电子都将成为“悬挂键”而很不稳定。图中 $n < 4$ 的 AgP_n^+ 中仅出现信号较弱的 AgP_2^+ 也说明在激光等离子体中, 磷原子是倾向于成簇后再配位的。

图 1 中信号最实出的是 AgP_4^+ 与 AgP_8^+ , 其中的 P 原子数刚好都是 4 的倍数, 而 P_4 正好是白磷的基本结构单元。 Ag^+ 在大多数络合物中都是 4 配位的, 这样可以形成 18e 的稳定构型,

所以在 AgP_8^+ 中, 2 个 P_4 应当分别以其中的一个边 (2 个 P 原子) 对 Ag^+ 配位。然而在水溶液中, $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ 、 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 等却往往是常见的络离子, 尽管水分子可能也参与配位, 但是不可否认, 在 Ag^+ 形成的配位键中, 有两个相对较强。所以 AgP_4^+ 的配位情形可能与 AgP_8^+ 相同, 也许就是后者的解离产物。在图 1 中, 磷原子数同样为 4 倍数的 AgP_{12}^+ 与 AgP_{16}^+ 的信号却不突出, 说明 P_4 以 Ag^+ 的配位原子数倾向为 2 个。从 AgP_9^+ 的信号强于 AgP_{10}^+ 及 AgP_{14}^+ 的信号相对突出等事实, 还可以进一步推测 P_5 、 P_6 、 P_{10} 等的相对稳定性与配位能力。

我们在实验中还用 Cu、Au 替代 Ag, 以 As 替代 P, 均得到相似的结果, 说明上述的实验结果有一定的规律性, 从一个独特的角度丰富了对配位化学的认识。

参 考 文 献

- [1] 郑兰荪、黄荣彬等, 分析仪器, (3), 37 (1991)。
- [2] 郑兰荪、杨华惠等, 厦大学报, 27 (4), 437 (1988)。
- [3] 黄荣彬、张鹏等, 物理化学学报, 7 (6), 646 (1991)。

激光溅射产生的 Mn/S 团簇及其光解*

史 扬 张 南 高 振** 朱起鹤 孔繁敖

(分子反应动力学国家重点实验室, 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

由于过渡金属与硫所形成团簇在生命过程、超导、分子催化、生物固氮等领域有着广泛的应用背景^[1], 对它们的研究一直是一个引人注目的领域, 我们采用激光溅射产生团簇的方式已经对 $\text{Fe/S}^{[2]}$ 、 $\text{Ta/S}^{[3]}$ 等多种过渡金属/硫体系进行了研究。本文报道的是 Mn/S 体系研究的结果, 这为深入理解过渡金属/硫这类团簇化合物的性质提供了新的信息。

实 验

实验在一台单级飞行时间质谱仪^[4]上进

行。采用 532nm 激光直接溅射样品产生团簇, 产生的团簇用飞行时间质谱分析, 如进行光解实验, 则对离子用质量门进行选质, 然后用另一束紫外激光 (248nm) 进行光解, 光解产物及母体用第二级飞行时间质谱分析。样品系采用金属锰粉与硫粉的混合物经充分研磨后压制而成。

结 果 与 讨 论

Mn/S 团簇离子的飞行时间质谱示于图 1a。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人。1993-05-29 收稿