

元素硫侵染金表面的二次离子 质谱团簇离子

梁汉东^{1,2} 刘敦一²

(¹教育部煤炭资源特性研究专业实验室 北京 100083)

(²国土资源部同位素地质开放实验室 北京 100037)

团簇离子在从原子到分子, 从二维表面到三维固体这样的物种序列中占有独特的位置。许多团簇系列, 包括稀有金属、金属卤化物和半导体材料等均进行过不同程度的研究。通常人们十分关注团簇离子的结构和反应活性。不同质谱方法包括不同电离方法或配套的其它物理方法曾被用于团簇离子的研究, 近年来二次离子质谱也成为研究团簇离子的重要手段。发现和认识团簇离子的科学意义首先在于团簇的形成能揭示元素的基本化学物理性质; 进而, 有助于理解物质及其相互作用所派生的应用问题。如催化, 表面与界面现象, 材料的纳米化等等。

这里介绍的是作者在实验中新观察到的一类有趣的金硫团簇离子。其基本化学组成通式可以表达为 $(\text{Au}_{1-15})(\text{S}_{0-5})$; 其扩展组成应表达为 $(\text{Au}_{1-21})(\text{S}_{0-5})(\text{S}_{0-5})$ (由于篇幅所限, 实验数据未列出)。它们来自受到元素硫 (含元素硫煤正己烷抽提物^[9]) 浸染的金 (S_8/Au) 靶表面。实验仪器是高性能静态飞行时间二次离子质谱 (TFS-2000, PHI-Evans)^[10]。电离采用 15KV $^{69}\text{Ga}^+$ 一次束。显然, 观察到的团簇形成于 S_8/Au 靶受到高能一次束的碰撞和电离作用。全部的实验数据赋予了金硫团簇离子具有以下重要特征。其中有些是显而易见的; 而另一些的理解既依靠化学组成与成键知识, 又不可缺少想象力。

(1) 金硫团簇在结构上是由金原子团簇与硫原子团簇之间的结合; 而不是金与硫原子之间的化合及之后的团簇化。原因在于: 倘属后者, 则在含单原子金的金硫团簇系列中不可能出现多于三个硫原子的系列。由此推测, 金硫团簇离子在化学上, 金与硫原子之间不存在完整化学键 ($\text{Au}-\text{S}$)。作为一种反证, 作者对受元素硫浸染的铜靶进行了实验。获得的团簇离子的化学组成 $(\text{CuS})_n$ 明显呈定比规律。亦即, 其中形成 $\text{Cu}-\text{S}$ 化学键是确信无疑的。同时再现了铜易形成硫化物这一众所周知的化学反应规律。特别值得深入探究的是, 静态二次离子质谱团簇离子结构所披露的元素之间相互作用的倾向与自然营力所导致的地质成矿现象, 恰似不谋而合与曲途同归。自然中铜和金

均与硫或硫化物密切相关。然而, 虽常见硫化铜, 却从未有金的硫化物。对此, 我们不能不认为在静态二次离子质谱这样一种特定的环境与条件下, 所流露出的元素相互作用特征往往揭示出的是元素自身一种基本化学倾向性。就此, 我们还积累了一些其它实验实例。

(2) 金硫团簇离子中硫呈现出以五个硫原子为单元与金团簇结合的特点。因此, 反映其结构意义的组成通式须写作 $(\text{Au}_{1-21})(\text{S}_{0-5})(\text{S}_{0-5})$ 而不主张写作 $\text{Au}_{0-21}\text{S}_{0-10}$ 。这样的观点来自对实验数据中丰度变化细节的分析: 随着团簇中含金原子数的变化, 不同含硫原子数目的团簇离子的相对丰度变化以 $\text{S}_1\sim\text{S}_5$ 为周期, 并且这种周期的变化趋势在第二个 $\text{S}_1\sim\text{S}_5$ 中重演。相反, 在 $\text{S}_1\sim\text{S}_{10}$ 整个变化区域难以找到规律。

(3) 硫不仅趋向与金原子团形成新团簇, 而且硫同时也表现出对金原子团的形成具有促进或增强作用。过去有人利用激光电离纯金靶形成过大于十个金原子组成的纯粹金原子组成的团簇。二次离子质谱对于纯金靶曾出现过三至七原子组成的纯金原子团簇。作者以纯金靶的实验结果通常也在 $\text{Au}_{3\sim7}$ 的水平。在同样仪器和电离条件下, 金硫团簇中金原子数目的显著增加, 不能不视为硫的贡献。

(4) 金硫团簇离子丰度随金原子数目的变化呈明显的“幻数 (magic numbers)”特征, 亦即, 呈奇数金原子优势。这一现象与其它团簇离子 (主要是纯金属或元素) 的研究结果是一致的。然而, 这种“幻数”特征至今没有得到合理解释。在这里, 与碳团簇离子密切相关的富勒烯 ($\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$) 发现的原始数据^[27]和有机质谱裂分规律^[28]的思想内涵均值得借鉴。作者推论: 当前实验获得的组成 $\text{Au}_{1-21}(\text{S}_{0-5})(\text{S}_{0-5})$ 的系列团簇离子均属于非稳定的团簇, 所反映的很可能是团簇的碎片 (离子)。换句话说, 潜在的稳定的金-硫团簇指向大于或远远大于 $\text{Au}_{21}(\text{S}_5)(\text{S}_5)$ 的更高质量 (更大尺度) 区间。这样一个稳定的物种或许在今后的质谱实验或配合专门高能溅射的质谱实验中可能被捕获; 或许, 它径直指向目前业已存在的并在实验室经常制备的纳米金亦即金纳米粒子。

本项质谱实验数据所揭示的并在上述予以展开的结果和推论对认识当前化学与材料科学研究热点之一的分子自组装的实现机理, 更具有特殊意义。

Observation Gold-sulfur Clusters Derived From Sulfur-Polluting Gold Surface in TOF SIMS

Liang Handong, Liu Dunyi

(Isotope Geological Open Lab., Ministry of Land and Resources, Beijing 100037, China)