

# 噻吩浸染金表面的 TOF-SIMS 的研究

左丹英 王茱茱 梁汉东  
(中国矿业大学北京校区, 北京 100083)

团簇是由原子或分子向体相材料转变的中间状态, 因此团簇具有既区别于原子和分子, 又区别于“块状”材料的新的物化特性<sup>[1]</sup>, 因此研究团簇离子的结构和性能具有重要的意义, 它已成为化学和材料科学研究热点之一。最近本文作者之一对元素硫浸染金表面的 TOF-SIMS 的研究中, 发现了一类金硫团簇离子, 其化学组成通式可以表达为  $(Au_{1-15})(S_{0-5})$ , 并指出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。提出金硫团簇离子在化学上其中的金与硫原子之间不存在完整的化学键 (Au-S) 等几个观点。然而, 这些结论的得出是以元素硫浸染金表面为基础的, 那么所获得的金硫团簇是反映金与硫两种元素之间的相互作用, 还是仅反映金与元素硫 ( $S_8$ ) 分子之间的相互作用, 仍需进一步探讨。因此本文选择了以含硫化和物噻吩代替元素硫进行了新的实验。

## 1 实验与实验结果

使用仪器为高性能静态飞行时间型二次离子质谱 (TFS-2000, LMIG.TOFSIMS, 美国 PHI-Evans); 采用  $^{69}Ga^+$  一次束电离源, 一次束电流 1uA, 一次束电压 15KV; 扫描微区 2um; 扫描时间 5.2min; 样品室真空优于  $3.3 \times 10^{-6} Pa$ 。取 1ml 噻吩 (北京化学试剂厂) 溶于 25ml 甲醇, 配制成 4% 的噻吩溶液, 用微量进样器取适量该溶液滴于金箔上, 送入 TOF-SIMS 样品室, 在高真空下自然风干。主要质谱数据见下表:

表 1 噻吩与金作用形成金硫团簇离子的实验数据分析

formula	mass	ion counts	formula	mass	ion counts	formula	mass	ion counts
Au	196.97	38255	Au <sub>2</sub>	393.92	2669	Au <sub>3</sub>	590.89	2525
AuS	228.95	11558	Au <sub>2</sub> S	425.92	5662	Au <sub>3</sub> S	622.86	1685
AuS <sub>2</sub>	260.94	3733	Au <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	457.90	2232	Au <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	654.88	860
AuS <sub>3</sub>	292.92	1999	Au <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	---	---	Au <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	686.84	877
Au <sub>4</sub>	787.81	95	Au <sub>5</sub>	984.93	86			
Au <sub>4</sub> S	819.81	253	Au <sub>5</sub> S	1067.86	257			
Au <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	851.85	878	Au <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	--	73			
Au <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	833.85	164						

Note: The peak with the mark “—” is too weak to be distinguished.

由实验质谱数据可得出以下几点:

- (1) 在 Au 与 AuS<sub>n</sub> 团簇离子系列中, 各峰强度顺序为 Au > AuS > AuS<sub>2</sub> > AuS<sub>3</sub> > AuS<sub>4</sub>;
- (2) 在 Au<sub>2,3,5</sub> 与 Au<sub>2,3,5</sub>S<sub>n</sub> 团簇离子系列中, 各峰强度顺序为 Au<sub>2,3,5</sub>S > Au<sub>2,3,5</sub> > Au<sub>2,3,5</sub>S<sub>2</sub> > Au<sub>2,3,5</sub>S<sub>3</sub> > Au<sub>2,3,5</sub>S<sub>4</sub>;
- (3) 在 Au<sub>4</sub> 与 Au<sub>4</sub>S<sub>n</sub> 系列中, 各峰强度顺序为 Au<sub>4</sub>S<sub>2</sub> > Au<sub>4</sub>S > Au<sub>4</sub> > Au<sub>4</sub>S<sub>3</sub>。

(4) 噻吩浸染金表面的 TOF-SIMS 中的一系列团簇离子丰度变化趋势与元素硫浸染金表面的质谱图中的团簇离子丰度变化趋势一致。

(5) 综合以上金硫团簇离子系列, 可以用通式  $Au_mS_n$  的形式表示,  $m$  和  $n$  均是自然数。

## 2 讨论

(1) 与元素硫的结果相比, 噻吩浸染过的金表面所得出的金硫团簇的尺度较小, 限于  $Au_5S_3$ 。这可能与噻吩分子除硫的其它部分对硫与金表面造成的位阻效应有关, 或者与实验时仪器的灵敏度状态有关。然而, 可以确信, 噻吩中的硫与金表面的相互作用, 与元素硫中的硫与金表面的相互作用是一致的, 表现在二次离子质谱中, 即为它们所形成的金硫团簇离子峰的强度的变化趋势是一致的。

(2) 对于金与硫之间存在的相互作用, 我们的结论与元素硫浸染金表面实验的结论一样, 那就是金硫团簇离子是金原子团簇与硫原子团簇相互团簇的产物, 且它们之间的作用力是非共价键作用力。特别是质谱图中也存在  $Au_4S$ ,  $Au_5S$  这样的团簇离子, 它们无法在金硫呈线性规则排列中用裂分重组机理解释得到。所以金硫团簇离子只能是金原子团簇与硫原子团簇相互结合而得到的。并且我们在质谱图中也观察到了金自身团簇离子与硫自身团簇的离子。既然金硫团簇离子是团簇相互作用的结果, 那么团簇之间的作用力是否就是化学键, 我们并不能肯定, 所以说它们之间是一种非共价键作用力比较妥当。

(3) 元素硫浸染金表面 SIMS 实验中发现了金原子团簇有助于硫与硫之间的相互作用, 其实在本次实验中, 由质谱数据也可以看出含单个硫原子的噻吩浸染金表面后, 在电离过程中, 金原子团簇也促进硫原子团簇的形成。

# Study on Gold-Sulfur Cluster Ions of Thiophene Impregnating Gold Surface in TOF-SIMS

Zuo Danying, Wang Yingying, Liang Handong

(China University of Mining and Technology Beijing Campus, Beijing 100083)

## Abstract

In this paper, surface of gold impregnated with thiophene was studied by the Time of Flight secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS). Some characterizations of gold-sulfur cluster ions of structures and chemical qualities are obtained.