中国科学 (B 辑)
第 27 卷 第 3 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1997 年 6 月

银硫二元团簇形成与光过程的硫敏化 *

彭必先 崔卫东
(中国科学院感光化学研究所,北京 100101)

于忠德 高 振 朱起鹤 孔繁敖
(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)

摘要 采用激光烧蚀法和串级飞行时间质谱仪研究了银硫二元团簇离子的形成(银硫比例影响,尺寸大小范围,激光功率作用及紫外光解等). 工作表明,带正电荷的团簇存在着两种不同的形式 $[(Ag_2S)_n \cdot Ag]^+$ 和 $[(Ag_2S)_{n-1} \cdot Ag_3]^+$. 指出 $[(Ag_2S)]^+$, $[(Ag_2S) \cdot Ag]^+$ 和 $[(Ag_2S) \cdot Ag_3]^+$ 及其同系物是硫敏化中心作为光自由电子陷阱最可能存在的形式.

关键词 银硫团簇 激光烧蚀 硫敏化 光过程

硫敏化是感光乳剂制备过程及光过程的最重要的敏化手段之一[1]. 对于硫的增感中心存在不同观点,总括起来有两种. 一种认为硫增感中心是 Ag_2S 团簇;而另一种观点则认为硫增感的产物中固然有 Ag_2S 形成,但主要的活性组分还是和还原增感一样,由 Ag 原子组成,形成了 Ag 的固体溶液. 而在第 1 种观点中又对 Ag_2S 生成的途径,它的化学活性,以及是否带有电荷等等说法不一. 以 $Na_2S_2O_3$ 增感为例, Chateau 和 Pouradier 认为, $Na_2S_2O_3$ 与 Ag^+ 形成 $AgS_2O_3^-$,吸附在卤化银上,再分解为 Ag_2S,而 Balls 和 Harvey 则认为 $Na_2S_2O_3$ 首先吸附在格间银离子 Ag_i^+ 上. Hautot 和 Sauvenier 提出 Ag_2S 可再与 Ag^+ 结合生成 $Ag_2S \cdot Ag^+$,而 Белоус 等[2]又进一步提出,敏化中心生成了 $(Ag_2S)_mAg_n$ (m, n 是正整数),他们认为 $(Ag_2S)_mAg_n$ 中的 Ag_n 具有非常重要的意义.

关于硫增感在潜影中心形成中的功能问题, Chibisov 等[3]认为 Ag_2S 作为杂质中心,有很高的银的过饱和度,是光子触发过饱和度的银的聚集作用形成潜影,而潜影是由几百个直至几千个银原子组成. Mitchell[4,5]认为硫增感中心 Ag_2S 起着浅的电子陷阱作用,光电子在浅陷阱中受热释出. 与 Mitchell 相反, Gurney-Mott 及其继承者 James[1]等都坚持 Ag_2S 是深电子陷阱. Kellogg[6]的微波光导测量结果表明:硫增感使乳剂微晶体的光电导及光电子寿命降低,这给深电子陷阱的说法提供了证明. 但深电子陷阱的化学本质是什么至今还未阐明. 从以上介绍可以看出:硫增感中心在潜影形成中所起的作用至今仍未能取得一致的看法.

1996-04-18 收稿, 1996-10-12 收修改稿
* 国家自然科学基金资助项目

硫增感中心的化学本质和硫增感的功能方面所存在的分歧是很自然的. 因为这些问题都是牵涉到 Ag_2S(或 Ag)团簇的实际组成和表面荷电的问题,这些问题在团簇化学,特别是团簇离子的检测手段没有发展到原子水平和至少是纳米粒子分子水平的情况下,是很难对硫增感中心的组成和功能做出确凿判断的.

近年来,国内外对原子分子团簇的研究取得了很大的进展,激光蒸发、溅射法[7]、两次离子质谱法(SIMS)[8]和激光烧蚀(laser ablation)[9],使最难熔化的物质也可产生相当大尺寸的团簇. 在我们研究过渡金属硫化物团簇[10,11]和卤化银乳剂微晶体的结构与性能系统[12,13]的基础上,又对银硫等孤立团簇展开了研究.

孤立团簇是在真空中产生. 尽管团簇的生成条件与在卤化银表面上生成的团簇条件有一定的差别,但是,有关团簇的生成,团簇的多样性,不同团簇的稳定性,不同团簇的表面荷电等方面,仍然会有相似或可借鉴之处. 而这些规律,对于深入讨论感光的基本过程的机理有很重要的参考价值. 对于感光过程理论的发展,仍然具有指导意义.

作为系统研究的第 1 篇报道,本文只探讨了硫化银团簇的性质,并与敏化中心的形成组成相关联,将团簇化学研究的某些新现象、新思想和新规律,注入感光过程研究的某些基本方面,使团簇化学和光化学之间彼此渗透和促进,从而推动这两个学科的发展.

1 实验

图 1 是自行研制的分子团簇串级飞行时间质谱仪的结构示意图. 它由两级飞行时间质谱仪组成,有关仪器的详细工作原理已有文章报道[14],这里只给出简要说明.

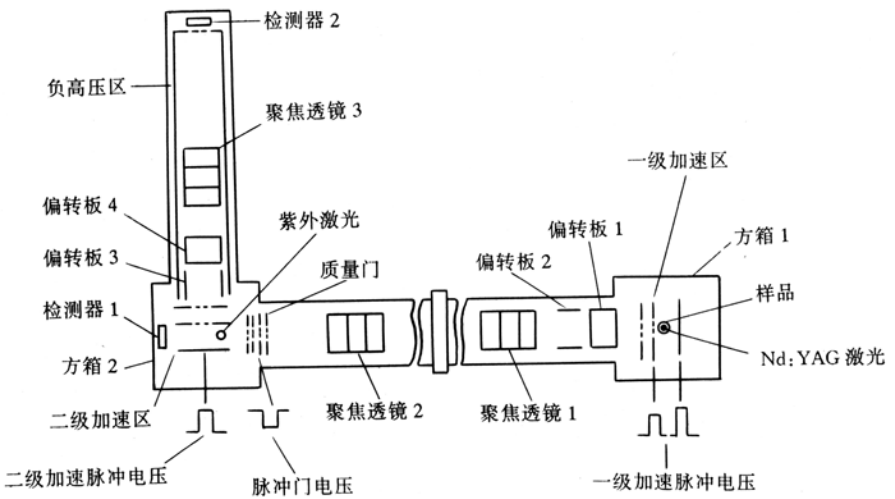


图 1 串级飞行时间质谱仪结构图

银硫二元团簇是由激光溅射法产生的. 如图所示,由 YAG 激光器的倍频输出(波长 532 cm)经透镜聚焦后溅射在由银硫粉未混合压制成的样品表面上,在方箱 1 内,所产生的团簇离子在第 1 级质谱仪 1 200 V 的脉冲加速电场作用下进入 3.5 m 的自由飞行区. 飞行区内加有偏转和聚焦系统,以减小团簇离子的散失,增大探测信号的强度. 一级信号的探测器由双微通道板组成,安装在飞行区末端,即方箱 2 的侧面. 方箱 2 中还装有质量门,质量门的功能是选

出某一种质量的团簇离子，经减速后（＜100 eV）用紫外激光（波长 248 nm）光解，对团簇作进一步研究．光解的碎片产物及母体一起由第 2 级飞行时间质谱仪进行检测和分析．第 2 级飞行时间质谱仪加速电压为 4 100 V，自由飞行筒长 1.5 m，且与第 1 级飞行时间质谱仪的自由飞行筒垂直．检测器也是由双微通道板组成，安装在第 2 级自由飞行筒末端．无论第 1 级还是第 2 级的探测信号都经前置放大后输入到瞬态记录仪（10 MHz）然后储存在 IBM-PC 计算机中．整个系统的真空度为 $-10^{-6}\times133.332$Pa，工作重复频率为 10 Hz/s．

2　结果与讨论

由各种比例的 Ag/S 粉末混和物（Ag:S＝1:1，1:5，1:10 和 2:1）及 Ag_2S 化合物分别压制

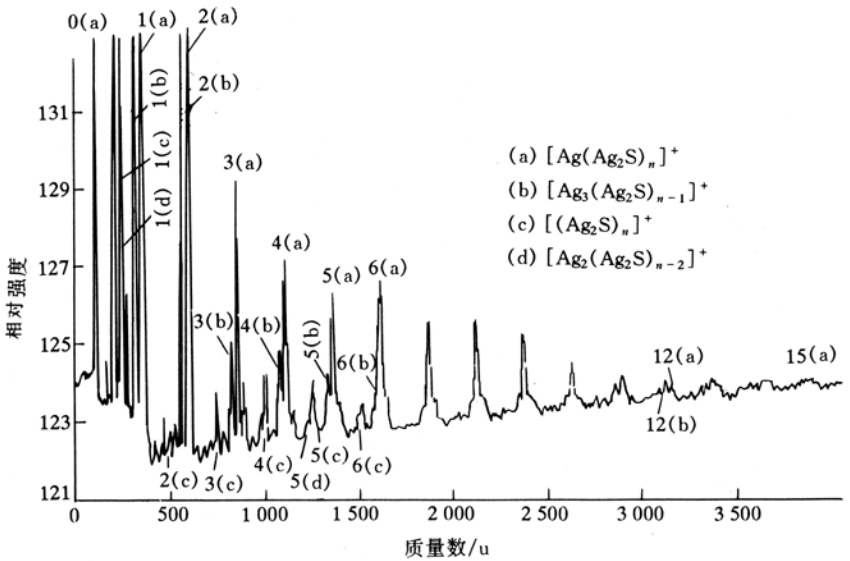


图 2　由富硫的 Ag:S 粉末混和物样品所得银硫团簇离子的一级飞行时间质谱图

所用样品：Ag:S＝1:1，烧蚀激光功率密度：7×10^8W/cm^2

成样品，所获得的银硫团簇离子的典型飞行时间质谱图表示于图 2（Ag:S＝1:1）和图 3（Ag:S＝2:1）．由各种样品所得到的银硫团簇离子的尺寸范围列于表 1．不同的烧蚀激光功率密度对银硫团簇离子所产生的影响结果表示于图 4．银硫团簇离子的紫外光解的质谱图见图 5 和表 2．

2.1　关于硫敏化中心的丰度及组成问题

2.1.1　关于二元团簇 $Ag_2S\cdot Ag^+$ 的存在问题

在导言中已经指出，较多的人认为硫敏化中心是 Ag_2S，且沉积下来的硫化银要重新排列形成一种活泼构型，并明确指出这种活泼构型是 $Ag_2S\cdot Ag^+$．

半个世纪以来，对于 $Ag_2S\cdot Ag^+$ 这种团簇是否存在一直缺乏实验证实．从我们实验上

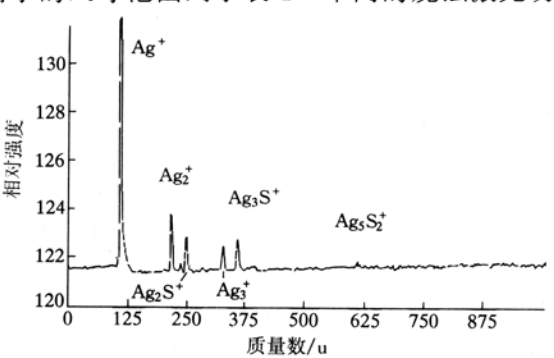


图 3　由富银的 Ag/S 粉末混合物样品所得银硫团簇离子的一级飞行时间质谱

所用样品：Ag:s＝2:1，烧蚀激光功率密度：6×10^8W/cm^2

表 1 由各种样品所得到的银/硫团簇离子的尺寸范围

团簇离子系列	混和物样品 Ag:S=1:1	化合物样品 Ag_2S
(a)$[Ag(Ag_2S)_n]^+$	$n=0\sim15$	$n=0\sim6$
(b)$[Ag_3(Ag_2S)_{n-1}]^+$	$n=1\sim13$	$n=1\sim5$
(c)$[(Ag_2S)_n]^+$	$n=1\sim6$	$n=1\sim4$
(d)$[Ag_2(Ag_2S)_{n-1}]^+$	$n=1\sim5$	$n=1\sim4$
(e)$[(AgS)(Ag_2S)_{n-1}]^+$	$n=2\sim8$	$n=2\sim4$
(f)$[(AgS)_2(Ag_2S)_{n-1}]^+$	$n=1\sim4$	$n=1\sim4$

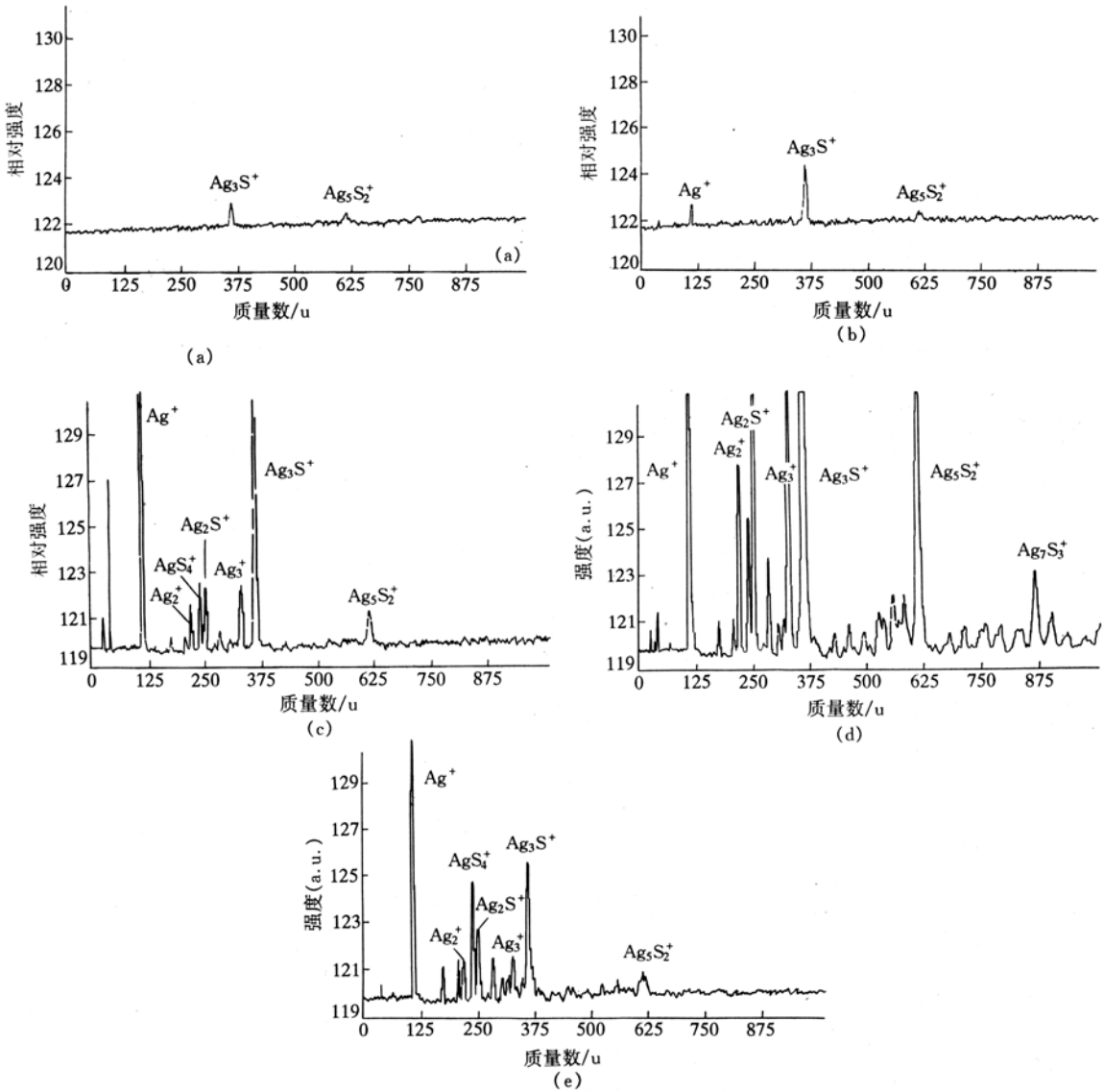


图 4 烧蚀激光功率密度对银硫团簇离子所产生的影响

所用样品:Ag:S=1:10,烧蚀激光功率密度:(a)5×10^8W/cm^2, (b)6×10^8W/cm^2, (c)7×10^8W/cm^2, (d)8×10^8W/cm^2,, (e)12×10^8W/cm^2,

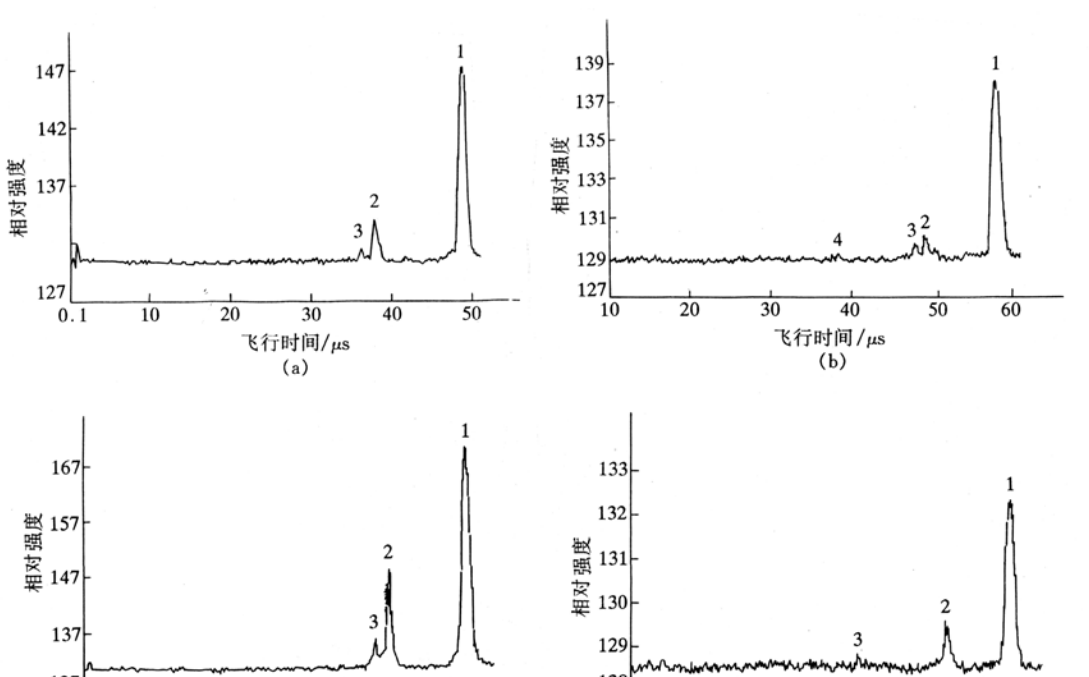


图 5　银硫团簇离子的 248 nm 紫外光解质谱图

母体离子为：(a) $[Ag(Ag_2S)_2]^+$，1——$[Ag(Ag_2S)_2]^+$，2——$[Ag(Ag_2S)]^+$，3——Ag_3^+ (b) $[Ag(Ag_2S)_3]^+$，1——$[Ag(Ag_2S)]^+$，2——$[Ag(Ag_2S)_2]^+$，3——$[Ag_3(Ag_2S)]^+$，4——$[Ag(Ag_2S)]^+$ (c) $[Ag_3(Ag_2S)]^+$，1——$[Ag_3(Ag_2S)]^+$，2——$[Ag(Ag_2S)_1]^+$，3——Ag_3^+ (d) $[Ag_3(Ag_2S)_2]^+$，1——$[Ag_3(Ag_2S)_2]^+$，2——$[Ag(Ag_2S)_2]^+$，3——$[Ag(Ag_2S)]^+$

表 2　银硫团簇离子$[Ag(Ag_2S)_n]^+$ ($n=1\sim3$)[a]和$[Ag_3(Ag_2S)_{n-1}]^+$ ($n=1\sim3$)[b]的紫外光解

A. 光解碎片离子及百分率

母离子	Ag_3^+	$[Ag(Ag_2S)]^+$	$[Ag_3(Ag_2S)]^+$	$[Ag(Ag_2S)_2]^+$
$[Ag(Ag_2S)_3]^+$		0.9	2.8	4.7
$[Ag(Ag_2S)_2]^+$	5.1	17.2		
$[Ag_3(Ag_2S)_2]^+$		2.8		9.5
$[Ag_3(Ag_2S)]^+$	5.0	17.4		

B. 光解中性丢失及百分率

母离子	Ag_2	Ag_2S	Ag_2S_2	$Ag_2(Ag_2S)_2$	$(Ag_2S)_2$
$[Ag(Ag_2S)_3]^+$		4.7	2.8		0.9
$[Ag(Ag_2S)_2]^+$		17.2	5.1		
$[Ag_3(Ag_2S)_2]^+$	9.5			2.8	
$[Ag_3(Ag_2S)]^+$	17.4	5.0			

a), b)本实验条件下，$[Ag(Ag_2S)]^+$，Ag_3^+ 和 Ag_2S^+不能被光解

得到的银硫二元团簇的质谱图中可见，其样品不管是由 Ag/S 粉未混和而成，还是银硫化合物，都有 $Ag_2S\cdot Ag^+$产生，这就首次证实了 $Ag_2S\cdot Ag^+$是可以生成的．从质谱峰的分布可见，这

种团簇的稳定性很高,除了 $Ag_2S\cdot Ag^+$ 团簇外,还有$(Ag_2S)_2\cdot Ag^+$,$(Ag_2S)_3\cdot Ag^+$ 等团簇产生,这一系列的团簇可用通式$(Ag_2S)_n\cdot Ag^+$表示,对于 Ag/S 粉未混合而成的样品,n 从 0 标定到 15,而对于 Ag_2S 化合物样品,从 0 到 6.

2.1.2 关于 Ag_3S^+ 团簇的稳定性 逐步扩大 Ag:S 中硫的相对含量比例,对于图 2 中(a)和(c)系列团簇生成影响不大,但会降低(b)和(d)系列团簇的生成几率. 加大激光功率会促进$[(Ag_2S_n)\cdot Ag]^+$的较大团簇和 Ag_n^+($n=1,2,3$)的生成. 从 Ag/S 二元团簇的各系列表达式可见,团簇的生长是以(Ag_2S)单元进行的. 在各系列中,以系列(a)的分布为强,系列(b)次之,其它系列均较弱. 进一步观察系列(a)的质谱分布可见,最强峰为 Ag_3S^+($n=1$),其次为 $Ag_5S_2^+$($n=2$),两者的丰度远大于其它各峰,这说明它们具有很稳定的结构. 关于团簇 Ag_3S^+ 具有稳定结构这一事实,在光解实验中也得到证实. 在用 248 nm 波长紫外激光对团簇进行光解时发现,Ag_3S^+ 光解时没有碎片,即未被激光解离,说明它非常稳定. $Ag_2S\cdot Ag^+$ 团簇的存在和它具有特殊的稳定性这一事实对于感光过程中潜影机理的阐明,具有非常重要的意义.

2.1.3 关于银硫带电团簇与中性团簇共存的问题 表 2 的 A 和 B 表示了银硫团簇离子$[Ag(Ag_2S)_n]^+$和$[Ag_3(Ag_2S)_{n-1}]^+$的紫外光解结果,从 B 情况来看,光解时主要失去 Ag_2,$Ag(Ag_2S)$,$(Ag_2S)_2$ 等,可以认为,Ag_2S 单元对于银硫团簇的形成与结构,具有重要的意义. 它还表明,中性团簇和带电团簇同时共存.

2.2 关于硫敏化中心在潜影形成中的作用问题

Hamilton 等人肯定 Ag_2S 团簇的形成,认为 Ag_2S 是曝光时生成的光自由电子的深陷阱,形成$(Ag_2S)^-$,凭借库仑引力与 Ag_i^+ 结合,生成 $Ag_2S\cdot Ag$,反复电子俘获与 Ag_1^+ 作用的过程,得 $Ag_2S\cdot Ag_2$,完成潜影中心的成核阶段. Mitchell 则认为 Ag_2S 只是光自由电子的浅陷阱,被浅陷阱俘获的光自由电子受热作用还可以逸出,Ag_2S 也可以热解离:

$$Ag_2S \longrightarrow AgS^- + Ag^+$$

假若中性的 Ag_2S,$Ag_2S\cdot Ag$ 和 $Ag_2S\cdot Ag_2$ 能俘获电子(深电子陷阱),应该有(Ag_2S^-,$Ag_2S\cdot Ag^-$和 $Ag_2S\cdot Ag_2^-$ 团簇生成. 但是我们实验中未获得这样银硫二元团簇负离子质谱图. 因此,我们考虑作为光电子的深陷阱中心,似乎不大可能是 $Ag_2S\cdot Ag_n$($n=1-2$,成核阶段),应该是$[Ag_2S\cdot Ag]^+$及其同系物.

3 结论

(1)孤立团簇形成的研究从实验上证实了有$[Ag_2S\cdot Ag]^+$团簇的存在.

(2)团簇形成表明,带正电荷的团簇存在两个系列:$[(Ag_2S)_n\cdot Ag]^+$与$[(Ag_2S)_{n-1}\cdot Ag_3]^+$,支持了硫增感中心有多种形式存在说法.

(3)银硫带正电荷团簇与中性团簇共存.

(4)硫增感中心作为光自由电子深陷阱最可能的形式是$[Ag_2S]^+$,$[Ag_2S\cdot Ag]^+$,$[Ag_2S\cdot Ag_3]^+$及其同系物.

参　考　文　献

1 James T H. The Theory of Photographric Process, 4th ed. New York: Macmillan Publishing Co, 1977.149

2 ЂелоусВМ, Топстапроб В Ц, Чцбцсов К В. Взаимодействие ионов золота с цент рамивуали, созданнымн при сернистой сенсиъиллзации галогенидосереъряных эмульсий. ДАН СССР, 1979, 246:632～636

3 Chibisov K V(Hon Fellow). The Topography, mechanism of topochemical transformations and the sources of chemical sensitization in the ripening of photographic emulsions. J Photogr Sci, 1970, 18:73～90

4 Mitchell J W. The concentration theory of latent image formation. Photogr Sci Eng, 1972, 22:249～255

5 Mitchell J W. Concentration specks and development centers. Photogr Sci Eng, 1979, 23:1～10

6 Kellogg L W, Lerbertt N B, James T H. Invesigation of photoconductivity in photographic films at 77°K with microwave method. Photogr Sci Eng, 1970, 16:115～119

7 Riley S J, Parks E K, Mao C R, et al. Generation of continueous beams of refractory metal clusters. J Phys Chem, 1982, 86: 3 911～3 913

8 Devienne F M, Conbarieu R, Teisseire M. Action of different gases, specially nitrogen on the formation of uranium clusters, comparision with niobium and tantalum clusters. Surf Sci, 1981, 106:204～211

9 Dietz T G, Duncan M A, Powers D E, et al. Laser production of supersonic cluster beams. J Chem Phys, 1981, 74:6 511～6 513

10 Zhang N, Yu Z D, Wu X J, et al. Formation and photolysis of tantalum sulfide cluster ions. J Chem Soc Faraday Trans, 1993, 89:1 779～1 782

11 于忠德，张　南，高　振，等. 铜硫团簇离子的形成与光解. 物理化学学报, 1994, 10:97～99

12 Peng Bixian, Peng Yanbin, Li Zhenxing, et al. Ionic conduction of silver halide emulsion micro-crystals. J Soc Photogr Sci Technol Japan, 1984, 47: 26～35

13 Peng Bixian, Wang Rongqin, Li Zhenxing, et al. A comparative study of the maxwell-wagner effect in tabular, octahedral and truncated cubic micro-crystals. J Photogr Sci, 1993, 41: 2～5

14 高　振，孙繁敖，武小军，等. 分子团簇串级飞行时间质谱仪. 化学物理学报, 1992, 5: 343～348