

深冷中性铝团簇的产生和光电离*

倪国权 周汝枋 翟华金 王育竹

(中国科学院上海光机所 中国科学院量子光学联合开放实验室, 上海 201800)

吴汲安

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

提要 报道了用激光蒸发/分子束方法产生深度冷却的中性金属团簇。产生的铝团簇 Al_n ($n = 2, \dots, 6, 7$) 用 193 nm 的准分子激光电离, 由飞行时间质谱(TOF MS)探测。对激光蒸发/分子束技术产生的团簇束的特点作了简单评述并与其它团簇源作了比较。

关键词 团簇, 团簇束, 光电离, 质谱

1 引 言

原子团簇科学是当前重要的前沿领域之一, 并且继续呈现着迅速发展的势头。这不仅由于对原子团簇的研究有巨大的科学价值, 并且还有广阔的实际应用背景。环绕 C_{60} 和正在受到关注的金属碳烯 Met-Cars 的一系列工作应该首先归功于团簇科学, 因为正是团簇科学家在团簇束流装置上的质谱实验导致了它们的发现^[1,2]。

除了在凝聚相的制备和材料合成这类工作^[3]中有一定尺寸(即组成团簇的原子的数目)分布的团簇以胶质或粉末的形式存在之外, 作为在物理和化学上被研究的对象, 尺寸在数百或上千以内的原子团簇就所处的状态而言, 主要可分为有支持的团簇(supported clusters)和自由团簇, 二者相辅相成, 不可取代。由离子阱囚禁的离子团簇可看作与二者有所不同。有支持的团簇由某种合适的衬底支撑, 被嵌埋在如惰性元素的基体(matrices)里, 使团簇相互隔离, 因而获得很大的实验上的便利, 可用一系列“直接”的显微技术和各种谱学手段进行研究, 已获得大量重要的研究成果。但是另一方面, 对有支持的团簇的两个基本要求, 即与衬底尽可能小的相互作用和获得衬底尽可能牢固的约束是一对不容易解决的矛盾。所谓自由团簇, 是指在真空系统中以气相存在, 处在不受外界干扰的“自由”状态的团簇形式, 如各种束流团簇(beam clusters)。对团簇的光、电、磁等基本特性的研究和团簇特性随尺寸演变的研究较多采用自由团簇, 因为在使用有支持的团簇时需考虑团簇与基体、衬底的相互作用。获得尺寸较大且单一的有支持的团簇有技术上的困难, 最近报道的工作其尺寸 n 亦只在数十个^[4]。

惰性气体团簇束流和分子团簇束流通常采用超声膨胀的方法产生。熔点较低的碱金属团簇甚至银团簇^[5]等的束流可用炉子蒸发/分子束方法产生。不用载气(carrier gas)的纯粹金属蒸

* 本工作获得国家自然科学基金、中国科学院量子光学开放实验室的支持。

收稿日期: 1994 年 6 月 10 日; 收到修改稿日期: 1994 年 8 月 11 日

气膨胀在一定条件下亦可产生尺寸 $n = 1000$ 左右(如 ICB 沉积镀膜^[6])或更大尺寸的原子团簇^[7]束流。一些元素(如 Kr, Ar)的高能离子轰击靶材表面,可直接溅射产生团簇,应用一般局限于离子团簇,即二次离子质谱(SIMS)。近年来发展的脉冲电弧团簇离子源(PACIS)使用脉冲电弧结合载气产生离子团簇束流^[8]。不用载气的激光直接蒸发产生原子团簇的所谓激光蚀刻(laser ablation)技术^[9]可产生尺寸较大、密度高的离子团簇,并且真空系统较为简单,是一种产生离子团簇的有效和重要的手段。

激光蒸发产生团簇的方法是十余年前发展起来的^[10,11],它对于团簇科学的发展起了重大的推动作用。激光蒸发结合使用载气的分子束技术可产生超冷团簇,如 Cu_2 的平动、转动温度为 4 K^[12],而以离子束轰击产生钠团簇为例, Na_2 的温度约为 1500 K^[13]。与激光蚀刻相比,非常重要是激光蒸发/分子束方法同时产生离化团簇^[14]和中性团簇,可获得的团簇尺寸也大得多^[16~18],此外,更容易获得高准直度的团簇束流。激光蒸发可用于任何元素的靶材,激光蒸发/分子束方法在团簇的物理和化学特性的研究中应用得更为广泛。

本文报道国内首次用激光蒸发/分子束方法产生中性 Al 团簇以及光电离和 TOF MS 探测的初步实验结果。

我们选择 Al 作为工作物质,不仅由于高纯 Al 容易获得,而且 Al 团簇和 Al 与其它元素组成的二元团簇是当前十分活跃的研究对象。近年来对 Al 团簇的电子壳层^[15,16]和原子壳层^[17,18]的研究十分引人注目。

2 实 验

本工作采用的实验系统(如图 1)与国外一些研究组的系统^[10,11,19,20]相似。金属纯铝靶棒用调 Q 的 Nd:YAG 532 nm 激光蒸发,实验所用的单脉冲激光能量约 10 mJ,脉冲宽度 10 ns 左右。蒸发激光束经焦距为 35 cm 的透镜聚焦,在靶棒表

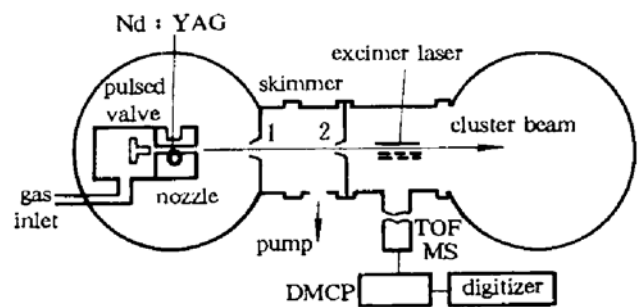


Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus
(not in scale)

面的激光光斑约 1 mm^2 。实验采用差分泵浦真空系统,源室体积 50 L,用 3000 L/s 的油扩散泵泵浦。直径为 6 mm 的金属铝棒可平动、转动,以保证每一个蒸发激光脉冲轰击在靶棒的不同位置,以利于质谱信号的稳定。激光蒸发产生的高温等离子体被 He 气冷却和携带,经喷嘴管道(直径 2 mm,长 2 cm)向真空绝热膨胀,在喷嘴管道里经历碰撞过程产生的金属团簇在超声绝热膨胀过程中急剧冷却。滞止压力(stagnation pressure)为 5 atm 的载气 He 经自制的脉冲气阀形成宽度为 200 μs 的气体脉冲。气体脉冲的峰值必须在时间上与金属等离子体的产生相一致。He 气携带金属团簇经 skimmer 准直器 1(孔径 5 mm,距喷嘴口 2 cm 左右)进入真空系统的由 1250 L/s 油扩散泵泵浦的准直室,经过准直室的原子团簇束流穿越 skimmer 准直器 2(孔径 5 mm,距喷嘴口 40 cm)形成准直度为 $1.7 \times 10^{-2} \text{ rad}$ 的准直原子团簇束进入探测室,探测室由 3000 L/s 的油扩散泵泵浦,真空度约为 $2.66 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。在飞行时间质谱仪(TOF MS)离子源(离喷嘴 55 cm)的推斥极和引出极之间,团簇被经柱面透镜粗略聚焦的紫外激光(193 nm, Lambda Physik)电离,电离激光的能量为 200 μJ 左右,以避免团簇的多光子电离和破碎。离化的团簇经偏转板和聚焦透镜以及长度为 1 m 的漂移管后由双微通道板(DMCP)探测器接收,漂移管由 300 L/s 的小油扩散泵泵浦。微通道板的输出信号经前置放大器后可由数字采样示

波器或瞬态记录仪采集并由微机对采集的数据进行处理。整个实验系统在同步状态下工作,显然,系统同步的时间起伏、蒸发激光和电离激光的能量不稳等等,最终都将对质谱产生影响。为了提高质谱的信噪比,通常需对相同实验条件下的数百、上千个质谱作平均处理。囿于实验条件,本实验的前置放大器输出由示波器显示,照相记录。记录的 Al 团簇的飞行时间质谱示于图 2。

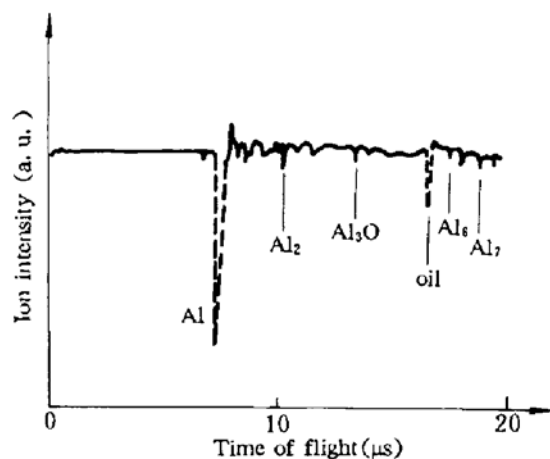


Fig. 2 Mass spectrum of Al clusters (single shot)

3 结果和讨论

图 2 的单次工作 (single shot) 质谱清楚地显

示了 Al, Al₂, Al₃O, Al₆ 和 Al₇ 的产生。由于 Al₃, Al₄ 和 Al₅ 的电离电位高于 193 nm 电离激光的光子能量 (6.42 eV), 未能在质谱上出现; 而吸附了一个氧原子的 Al₃O 的电离电位低于 6.42 eV, 遂被电离和探测。Al 峰比团簇诸峰强得多。这些基本的质谱特征与文献报道相一致^[21]。实验测得 Al₂, Al₃O, Al₆ 和 Al₇ 的飞行时间分别为 10.0, 13.2, 17.2 和 18.4 μs。Al 质谱信号的时间宽度比 Al₆ 的时间宽度 (约 50 ns, FWHM) 大好几倍, 可能与团簇的碰撞破碎有一定的关系。

在质谱上未能记录到 $n > 7$ 的团簇有多种可能的原因: 团簇的质谱与喷嘴的形状和长度有关, 较短的管道不利于较大尺寸团簇的生成; 本实验装置的喷嘴与飞行时间质谱仪的离子源距离较远, 造成信号较弱, 受实验设备所限而未能采用数据累加平均技术, 使 n 较大的弱的质谱信号没有能够从噪声背景中提取出来; 此外, 虽然电离激光的脉冲能量控制在 200 μJ 左右, 还是不能完全排除团簇在光电离过程中发生破碎的可能性。

在进一步改善喷嘴和束源条件, 提高探测灵敏度和对质谱作累加平均处理之后, 将得到 n 在更大范围的团簇质谱。

我们的超声分子束诊断实验表明^[22], 分子束中分子速度分布的宽度相对于麦克斯韦分布被大大压缩了, 速度分布宽度与最可几速度之比约为 10%, 即超声束的速度比 $S = 10$ 。横向“无规”速度分量的压缩即是平动温度的降低。对于多原子分子膨胀的喷流来说, 频繁分子之间的碰撞在平动温度冷却时, 必然使“局部”的转动温度随着平动温度一起冷却下来^[23], R. E. Smalley 等的工作^[12]亦表明了这一点。本实验的载气滞止压力达 5 atm, 所产生的中性铝团簇在超声绝热膨胀过程中发生急冷 (quench), 必然是深度冷却的。

利用双激光蒸发/分子束系统^[24]进行二元团簇研究的工作正在进展之中。

致谢 作者与厦门大学郑兰荪教授进行过多次有益的讨论, 许达民、戴明同志为实验装置的建立做了许多工作, 在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- 1 H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien *et al.*, C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318: 162~163
- 2 B. C. Guo, K. P. Kerns, A. W. Castleman, Jr., Ti₈C₁₂-Metallo-Carbohedrenes; A New Class of Molecular Clusters? *Science*, 1992, 255(5050): 1411~1413
- 3 R. P. Andres, R. S. Averback, W. L. Brown *et al.*, Research Opportunities on Clusters and Cluster-assembled Materials. *J. Mater. Res.*, 1989, 4(3): 704~736
- 4 W. Harbich, S. Fedrigo, J. Buttet. The Optical Absorption Spectra of Small Silver Clusters ($n = 8 \sim 39$). *Z.*

- Phys.*, 1993, **D26**: 138~140
- 5 O. F. Hagen. Formation of Silver Clusters in Nozzle Expansion. *Z. Phys.*, 1991, **D20**: 425~428
 - 6 I. Yamada, H. Usui, T. Takagi. Formation Mechanism of Large Clusters from Vaporized Solid Material. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**(10): 2463~2468
 - 7 J. Gspann. Large Clusters of Cesium from Pure Vapor Expansions. *Z. Phys.*, 1991, **D20**: 421~423
 - 8 H. R. Siekmann, Ch. Luder, J. Faehrmann *et al.*, . The Pulsed Arc Ion Cluster Source (PACIS). *Z. Phys.*, 1991, **D20**: 417~420
 - 9 P. Pradel, P. Monchicourt, J. J. Laucagne *et al.*. Carbon Cluster Ion Formation in a Direct Laser Vaporization Source. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **158**(5): 412~416
 - 10 T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers *et al.*. Laser Vaporization of Supersonic Metal Cluster Beams. *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**(11): 6511~6512
 - 11 V. E. Bondybey, J. H. English. Laser Induced Fluorescence of Metal Clusters Produced by Laser Vaporization; Gas Phase Spectrum of Pb₂. *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**(12): 6978~6979
 - 12 D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic *et al.*. Supersonic Copper Clusters. *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**(6): 2866~2881
 - 13 P. Fayet, J. P. Wolf, L. Wöste. Temperature Measurement of Sputtered Dimers. *Phys. Rev.*, 1986, **B33**(10): 6792~6797
 - 14 L. A. Bloomfield, M. E. Geusic, R. R. Freeman *et al.*. Negative and Positive Cluster Ions of Carbon and Silicon. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **121**(1~2): 33~37
 - 15 K. E. Schriver, J. L. Persson, E. C. Honea *et al.*. Electronic Shell Structure of Group-III Metal Atomic Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **64**(21): 2539~2542
 - 16 J. Lerme, M. Pellarin, J. L. Vialle *et al.*. Evidence for Classical Star Orbit in Large Al_n Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**(18): 2818~2821
 - 17 T. P. Martin, V. Näher, H. Schaber. Evidence for Octahedral Shell Structure in Aluminum Clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **199**(5): 470~474
 - 18 B. Baguenard, M. Pellarin, J. Lermé *et al.*. Competition between Atomic Shell and Electronic Shell Structures. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**(1): 754~755
 - 19 M. Pellarin, B. Baguenard, C. Bordas *et al.*. Shell Effects in Photoionization Spectra of Heavy Trivalent Metal Clusters. *Z. Phys.*, 1993, **D26**: S137~139
 - 20 K. Hansen, J. J. Khoury, M. L. Homer *et al.*. Picosecond Resonant Two-Photon Ionization of Cold Sodium Clusters. *Z. Phys.*, 1993, **D26**: 187~188
 - 21 D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten *et al.*. Aluminum Clusters; Ionization Thresholds and Reactivity toward Deuterium Water, Oxygen, Methanol, Methane, and Carbon Monoxide. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**(2): 421~429
 - 22 倪国权, 周汝枋 等. 待发表
 - 23 R. B. 伯恩斯坦 著, 张志三 译. 分子束与激光技术揭示的化学动力学. 北京: 科学出版社, 1988. 33
 - 24 G. Q. Ni, R. F. Zhou, M. Dai *et al.*. Preparation of Mixed Metal Cluster Beam Source and Its Role in Cluster Research, Xiaoyuan Li, Zhaoming Qiu and Xiaowei Tang eds., CCAST-WL Workshop Series; Vol. 20, Physics and Chemistry of Microclusters, 1992. 124~132

Preliminary Result of the Generation and Photoionization of Ultracold Neutral Al_n Clusters

Ni Guoquan Zhou Rufang Zhai Huajin Wang Yuzhu

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica;
Joint Laboratory for Quantum Optics, Academia Sinica, Shanghai 201800)

Wu Jian

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing 100083)

Abstract The first result in China of the generation of ultracold neutral metal clusters by

laser vaporization/molecular beam techniques in the preliminary stage of our experiments is reported. The generated Al_n clusters ($n = 2, \dots, 6, 7$) are photoionized by excimer laser at 193 nm and detected with a TOF mass spectrometer. Meanwhile, remarks on cluster beam source of this kind and comparison of it with other different sources are briefly presented.

Key words cluster, cluster beam, photoionization, mass spectrum, laser vaporization

第六届全国纤维光学与集成光学学术会议 及第五届光计算学术讨论会在成都召开

由中国光学学会纤维光学与集成光学专业委员会主办,电子科技大学承办,电子部 44 所、成都电缆厂、邮电部第五研究所和成都汇源光缆厂协办的第六届全国纤维光学与集成光学学术会议及第五届光计算学术讨论会暨纤维光学与集成光学专业委员会成立十周年纪念会于 1994 年 10 月 10~13 日在四川省成都市电子科技大学召开。

大会共收到光纤理论与应用技术;微小光学、非线性光纤光学、掺杂光纤技术;光波导理论、材料及器件;半导体激光器与探测器、光电子集成技术与应用;光计算等各类论文 189 篇。论文提要已选编成册。来自全国各地的研究所、高等院校以及有关公司企业的 110 名代表出席了会议。

电子科技大学常务副校长赵善中、四川省科委副主任徐文镛、光学学会代表刘颂豪向大会祝贺,纤维光学与集成光学专业委员会副主任兼秘书长、西安光机所高德森研究员作了题为“十年回顾——中国光学学会纤维光学与集成光学专业委员会成立十周年纪念”的报告。他从筹建工作、学术活动、科技咨询、期刊问题与发展会员等方面回顾了十年的工作。十年来共举办研讨会 17 次,发表论文达 1954 篇,与会代表计 2017 人次。主办了本学科领域的刊物——光子学报。他还汇报了专业委员会的建设,展望了今后的工作,指出如何使专业委员会工作跟上改革形势,面向经济、面向市场是重要且应解决的问题。专业委员会主任长春物理所于荣金研究员作了题为“光子学及其进展”的大会报告,他从光子学的定义、诞生、内容和范围等方面介绍了光子学,并从理论、材料、器件等方面阐述了光子学的发展。指出光子学系以应用为主要目标,属技术科学,因此具有鲜明的技术性和实用性,社会的需求是它发展的重要推动力,目前应增加经费投入促其更快发展。纤维光学和集成光学是光子学的主要内容。代表们对它的勃勃生机感到喜悦,对它的发展前景充满了信心。光纤通信国家重点实验室主任唐明光教授向大会介绍了今年 9 月在意大利召开的第 20 届欧洲光通信会议(ECOC '94)的情况。而后设 4 个分会场进行了学术报告和交流。

会议期间还召开了纤维光学与集成光学专业委员会会议。

(赵梅村)