

中性掺杂铝团簇在特殊源环境中的 产生及其光电离质谱*

翟华金 倪国权 周汝枋 王育竹

(中国科学院上海光机所量子光学开放研究实验室 上海 201800)

提要 报道集 $Al_n (n = 7 \sim 14)$, $Al_n C_m (m = 1, 2)$, $Al_n (H_2O)_m (m = 1, 2)$ 和 $Al_n O_m (m = 1, 2, \dots, 7)$ 诸系列于一谱的中性铝团簇和中性掺杂铝团簇光电离质谱, 研究了各掺杂系列的尺寸特性及其随杂质组份相对含量的演变。

关键词 掺杂铝团簇, 光电离质谱, 激光蒸发, 脉冲分子束

1 引 言

团簇的掺杂和反应不仅有助于揭示单一成分原子团簇的物理和化学特性, 而且对于非单一成分团簇结构及稳定性的研究、对于团簇组装材料的“建筑砖块”(building blocks)的探索等等, 都是不可替代的重要手段。铝团簇的掺杂^[1-3]和反应特性^[4-8]近年来已有较为系统的实验研究。从实验对象、实验方法和实验目标上看, 不妨可将二者作如下的区分: “掺杂”主要涉及固体杂质组份, 使用混合固体样品或者两种独立的固体样品, 着眼于掺杂团簇的分布及特性, 一般不讨论杂质对原始团簇分布的影响; “反应”则多涉及气相或液相反应物, 而未涉及固相反应物, 通常使用流管反应器 (flow tube reactor) 技术, 多着眼于研究原始团簇的反应速率 (reactivity rate), 除文献[7]外均未详细讨论反应生成物的分布与稳定性。掺杂和反应在发生机理和研究方法上相互区别又有着内在的相似, 对此文献似未给予足够的注意。本文研究具有足够强反应活性的杂质成分对于铝团簇的掺杂。

2 实验装置和方法

实验在标准激光蒸发/脉冲分子束团簇实验系统上进行。整个系统的结构示于图 1。调 Q Nd:YAG 激光器 (532 nm, 脉宽 ~ 15 ns) 经透镜聚焦后蒸发靶棒 (碳掺杂铝棒), 蒸发脉冲能量约数十毫焦耳, 靶棒上光斑直径 < 1 mm, 靶棒可平动和转动, 以便每一激光脉冲轰击靶棒表面不同的位置, 从而保证信号的稳定。激光蒸发产生的高温等离子体经超声脉冲气阀 (自制, ~ 200 μ s FWHM) 产生的强而窄的载气脉冲携带 (载气为 He, 滞止压力为 8 atm, 纯度约为 99.995%, 含 < 3×10^{-6} 氧气杂质和 < 10×10^{-6} 水蒸气), 在喷嘴管道 (长 20 mm, 直径 2 mm) 中

* 国家自然科学基金资助课题 (No. 19574059, No. 19634030)。

经频繁碰撞形成团簇(荷电的或中性的, 铝团簇和掺杂铝团簇), 团簇经喷嘴向真空绝热膨胀急剧冷却而致稳定。深度冷却的团簇经准直器(skimmer)后形成准直的束流。中性团簇经准分子激光(193 nm, Lambda Physik LPX110) 光电离后由 Wiley-McLaren 直线式飞行时间质谱仪(自制, 其 $m/\Delta m > 200$ 的足够分辨率保证了本实验中各质谱峰的精确质量标定) 进行质谱分析, 经双微通道板(DMCP) 接收器接收, 并经前置放大器(EG&G, Model 115) 放大, 最后由数字存储示波器和微机进行数据处理, 每一幅质谱均经数字存储(LeGroy 9530AL) 示波器进行 > 200 次的数据平均而得。

鉴于高压载气中微量氧气和水蒸气杂质的不易调节, 我们改变蒸发激光调 Q 状态以改变其功率密度, 从而相对地改变激光蒸发所产生的高温等离子体中铝、碳与氧、水的组份比例, 藉此讨论氧、水杂质相对组份变化对于质谱的影响。图 2 给出有关的实验结果, 其中图 2(a) 为蒸发激光处于较佳调 Q 状态(脉宽 ~ 15 ns, 蒸发能量密度约为 40 mJ/cm²) 时的质谱, 可称之为“标准质谱”; 图 2(b) 则是蒸发激光调 Q 状态欠佳时的质谱即“非标准质谱”, 虽其蒸发能量与标准状态并无明显差异, 但由于激光能量在时域相对弥散, 蒸发效率明显下降。

3 Al_n ($n = 7 \sim 14$), Al-C, Al-H₂O 和 Al-O 诸系列的质谱特征

我们约定, 除特别指出之外, 以下一般假定光电离质谱至少大致地代表中性团簇随尺寸分布。Al_n 的电离势^[9] 在 $n = 7 \sim 13$ 范围内接近或略高于本实验的电离光子能量(6.42 eV), 此时其质谱为阈值光电离质谱; 对于 $n \geq 14$ 则为非阈值光电离。图 2(a) 为典型的标准 Al_n ($n = 7 \sim 14$) 质谱, 其 Al₇ 局域极大和 Al₁₃ 局域极小与已有报道完全一致, 表明在标准蒸发条件下, H₂O, O₂ 及 C 杂质的存在并不显著影响 Al_n 的质谱分布, 即图 2(a) 中 Al_n 的分布主要由其物理稳定性决定。改变蒸发条件, 可观察到从物理稳定性决定的 Al_n 质谱向化学稳定性决定的 Al_n 质谱的转变, 图 2(b) 中 Al_n ($n = 7 \sim 14$) 即是由化学稳定性所决定的 Al_n 光电离质谱, 其显著特征是 Al₁₀ 处有一局域峰, 即在 C, H₂O, O₂ 杂质的氛围中 Al₁₀ 具有较好的稳定性。这与文献[8] 定性一致。文献[8] 指出 Al₁₀ 与 D₂O 的反应活性最强, 而 Al₁₀ 与 O₂ 的反应活性则最弱, 但 Al_n 与 O₂ 的反应速率较其与 D₂O 的反应速率大得多, 故在我们的实验条件中, Al_n 的最终分布主要取决于其在 O₂ 氛围中的稳定性, 因此 Al₁₀ 是最稳定的。

图 2(a) 中 Al_nC 是强度仅次于 Al_n 的系列, 其特征为 Al₈C 局域极小和 Al₁₃C 局域极大, 这与其对应的负离子系列 Al_nC⁻ 的质谱特征类似。Al_nC₂ 系列中, Al₇C₂ 为最强质谱峰, Al₁₃C₂ 则难以观察到。改变蒸发条件, 图 2(b) 中未见任何明显的 Al_nC_m 质谱峰。这一方面可能是由于蒸发条件改变后气相 C 杂质的浓度降低, 但更合理的解释是 Al_nC_m 的稳定性相对较低。

基于本实验和文献[1], 我们推测 Al_nC_m^(-·0) (其中 “0” 表示中性团簇, “-” 表示负离子团簇, 下同) 表现为 C 原子在 Al_n^(-·0) 上不甚强烈的吸附, 其吸附速率仅在 Al_n^(-·0) 的幻数附近有较明显的突变, Al_nC_m^(-·0) 的所谓“幻数”是吸附速率和原始团簇强度两种因素共同作用的结果。例

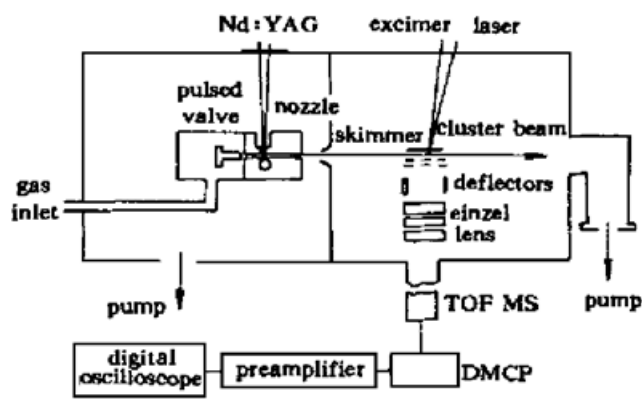


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus

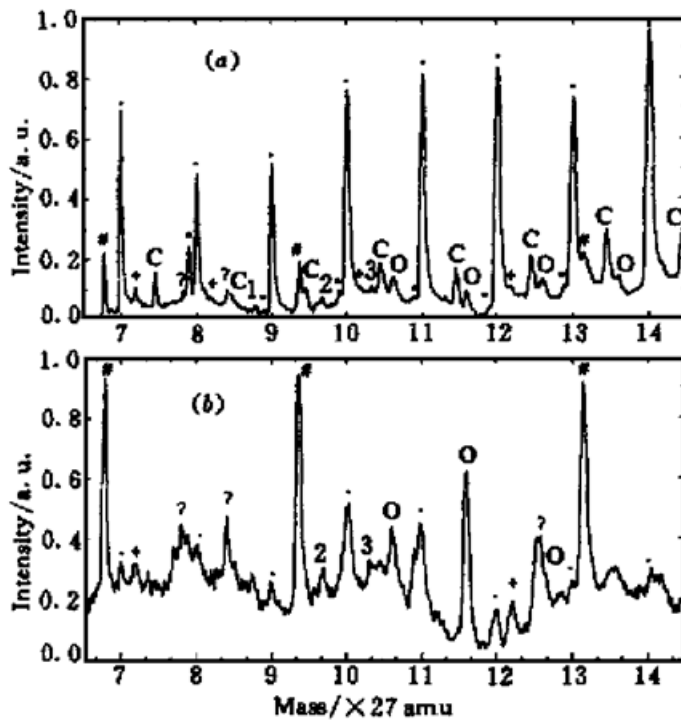


图 2

(a) 标准蒸发状态下的质谱。载气 He 的滞止压力为 8 atm, 蒸发激光的能量密度约为 40 mJ/cm^2 , 脉宽 15 ns (FWHM), 光电离能量密度约 0.1 mJ/cm^2 。(b) 其余同(a), 但因蒸发激光调 Q 状态较差, 蒸发效率下降

Fig. 2

(a) A mass spectrum recorded for a standard laser vaporization process. The stagnation pressure of the He carrier gas is 8 atm, the fluence of the vaporization laser is about 40 mJ/cm^2 with a pulse width of 15 ns (FWHM), and the fluence of the photoionization laser is about 0.1 mJ/cm^2 .

(b) Otherwise identical to (a) except that a much less efficient vaporization process takes place due to the poor Q-switching of the Nd:YAG laser. ●: $\text{Al}_n (n=7\sim 14)$; #: Al_5O_3 , Al_7O_4 , Al_9O_7 ; c: Al_6C ; *: Al_6C_2 ; o: Al_6O ; +: Al_6O_2 ; l: Al_6O_3 ; 2: $\text{Al}_9\text{H}_2\text{O}$; 3:

$\text{Al}_9(\text{H}_2\text{O})_2$; ?: mass determined but not yet assigned

如 $\text{Al}_7^{(-\cdot 0)}$, $\text{Al}_{14}^{(-\cdot 0)}$, $\text{Al}_{24}^{(-\cdot 0)}$ 处于电子壳层打开的位置, 吸附较为活跃; $\text{Al}_{13}^{(-\cdot 0)}$, $\text{Al}_{23}^{(-\cdot 0)}$ 等幻数团簇则具有大的原始基数, 两者竞争的结果是 $\text{Al}_7\text{C}^{(-\cdot 0)}$ 表现为局域极大; $\text{Al}_{13}\text{C}^{(-\cdot 0)}$ 仍为局域极大, 但 $\text{Al}_{14}\text{C}^{(-\cdot 0)}$ 以更强的吸附速率缩小了其于 $\text{Al}_{13}\text{C}^{(-\cdot 0)}$ 的相对强度差距; Al_{12}C^- 则因吸附速率的主导作用而超过 Al_{23}C^- , 成为新的“幻数”。这一解释较文献[1]更合理。实际上, 依文献[1]的观点, 无法解释 Al_{13}C^- 较之 Al_{13} 的微弱但仍存在的局域极大, 也无法解释 Al_{23}C^- , Al_{24}C^- 同为局域极大的事实。

图 2(a) 中标定出 $\text{Al}_9(\text{H}_2\text{O})_m (m=1, 2)$ 为 Al-H₂O 系列的唯一质谱峰, 改变蒸发条件, H₂O 蒸气的含量相对增强时, 其稳定性得以更加清晰地展示, 如图 2(b) 所示。这一现象未见报道。文献[8]研究了 Al_n 与 D₂O 的反应特性, 仅在 $n \geq 9$ 观察到 $\text{Al}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, 并发现 Al_{10} 与 D₂O 的反应速率急剧增强; 但未讨论反应产物的稳定性。本实验未观察到 $n < 9$ 的 $\text{Al}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, 这与文献[8]一致。另一方面, 本实验未观察到强的 $\text{Al}_{10}(\text{H}_2\text{O})_m$, 而仅观察到 $\text{Al}_9(\text{H}_2\text{O})_m$, 表明 Al_n 与 H₂O 的反应并非是简单的化学吸附, 而是存在多种不同的反应产物通道, $\text{Al}_9(\text{H}_2\text{O})_m$ 以其特殊稳定性而成为主要的反应产物, 由此, Al_{10} 与 H₂O 反应的一种最可几方程式为



Al-O 系列以 Al_nO 为主, 在图 2(a) 标准质谱中 Al_nO 未见明显特征, 改变蒸发条件, 源中氧气的相对含量提高, Al_nO 的尺寸效应变得明显起来, Al_{11}O 表现为十分突出的峰值, 如图 2(b) 所示。这一特征亦未见报道。 Al_{11}O 的稳定性可能与其几何结构有关。这里, 氧主要是以原子形态掺入的, 而文献[8]则表现为氧分子的吸附, 这一区别的原因在于团簇生成环境的不同, 本实验的高温等离子体环境更有利于原子态氧的产生。

此外, 我们指出中性掺杂铝团簇的一种“奇偶效应”, 即含奇数个铝原子的掺杂团簇, 其种类明显地多于含偶数个铝原子的掺杂团簇。例如图 2(a) 中 $6.5 \times 27 \text{ amu} \leq m \leq 14.5 \times 27 \text{ amu}$ 范围内已标定的 28 种掺杂团簇中, 含奇数个铝原子者达 18 种; 而在图 2(b) 中同一质量范围内已标定的 10 种掺杂团簇中, 含奇数个铝原子者达 7 种。

4 铝-氧混合团簇 Al_5O_3 , Al_7O_4 , Al_9O_7 及其形成机理

一个有趣的现象是, 图 2 (a) 中尽管氧含量不足, Al-O 混合团簇 Al_5O_3 , Al_7O_4 , Al_9O_7 诸峰仍十分明显, 其幅度甚至高于 Al_nC , 而且除较弱的 Al_7O_2 , Al_7O_3 可视为通向 Al_7O_4 的过渡状态外, 一般并无明显的由低氧向高氧过渡的中间状态存在。图 2 (a) 中诸 Al-O 混合团簇的出现表明它们具有特殊的稳定性。改变蒸发条件, 随着源内氧含量的相对提高, Al-O 混合团簇的特殊稳定性得到更为明晰的展示, 图 2 (b) 中支配质谱的三个大峰即为相应的 Al-O 混合团簇。这些 Al-O 混合团簇仅在较高氧浓度的源外反应^[7]中有报道。

下面讨论这些 Al-O 混合团簇的形成机理: 首先, 这些 Al-O 混合团簇的有效生成应具备以下条件: (1) 该 Al-O 混合团簇是稳定的; (2) 中间步骤尽可能少; (3) 原始的母体材料和中间产物是稳定的。

其次, 以下三种机理是低效的, 因而是合理的, 或者不是主要的。(1) 以 Al, O 原子为单位逐步长大。此过程需经历过多的中间步骤, 而且图 2 中没有迹象表明其中间产物具有足够的稳定性。(2) 光电离引起的碎裂。此机理在文献[7]中已排除。本实验和文献[7]都注意控制电离激光的能量密度, 光电离碎裂对原始团簇分布的影响基本上可以忽略。(3) 多体碰撞引起的碎裂。这是文献[7]所主张的机理, 但我们认为这一机理不能成立, 因为, 难以找到适当的碰撞过程, 足以有效地产生其所主张的碎裂母体 Al_nO_m ($n > 9, m > 7$)。

最后, 提出这些 Al-O 混合铝团簇的形成机理。这些 Al-O 混合团簇最可能是以稳定的小尺寸团簇 Al_3O , Al_3O_2 , AlO , Al_2O , Al_2O_2 等作为母体, 在高温等离子体、高压载气的有利源环境中, 经过频繁的两体和多体碰撞, 有效地融合而成。并且, 较大尺寸的 Al-O 混合团簇极可能以稍小的 Al-O 混合团簇作为母体而生成, 例如 Al_9O_7 的生成以消耗 Al_7O_4 和(或) Al_5O_3 为代价。事实上, 文献[7]中随着氧含量的提高, Al_9O_7 更加突出, 而 Al_7O_4 , Al_5O_3 则明显下降。这一机理同时满足上面指出的三个条件, 因而有效的、合理的。

致谢 作者之一翟华金感谢南京大学物理系王广厚教授的指导和支持。

参 考 文 献

- 1 A. Nakajima, T. Kishi, T. Sugioka *et al.*. Mass distributions of aluminum negative cluster ions and their binary cluster ions mixed with a carbon atom. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **177**(3) : 297~ 300
- 2 A. Nakajima, T. Kishi, T. Sugioka *et al.*. Electronic and geometric structures of aluminum-boron negative cluster ions (Al_nB_m). *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **187**(3) : 239~ 244
- 3 A. Nakajima, K. Hoshino, T. Naganuma *et al.*. Ionization potentials of aluminum-sodium bimetallic clusters (Al_nNa_m). *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**(10) : 7061~ 7066
- 4 R. E. Leuchtner, A. C. Harms, A. W. Castleman, Jr.. Thermal metal cluster anion reactions: behavior of aluminum clusters with oxygen. *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**(4) : 2753~ 2754
- 5 R. E. Leuchtner, A. C. Harms, A. W. Castleman, Jr.. Aluminum cluster reactions. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**(2) : 1093~ 1101
- 6 R. L. Hettich. Structural investigations of aluminum cluster ions, Al_n^- ($n = 3 \sim 50$). *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**(23) : 8582~ 8588
- 7 K. Fuke, S. Nonose, N. Kikuchi *et al.*. Reaction of aluminum cluster, Al_n ($n = 7 \sim 24$), with oxygen and ammonia. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **147**(5) : 479~ 483
- 8 D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten *et al.*. Aluminum clusters: ionization threshold and reactivity toward deuterium, water, oxygen, methanol, methane, and carbon monoxide. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**(2) : 421~ 429

- 9 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

Neutral Doped Aluminum Clusters: Generation under Special Source Conditions and their Photoionization Mass Spectra

Zhai Huajin Ni Guoquan Zhou Rufang Wang Yuzhu

(*Laboratory for Quantum Optics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*)

Abstract We report photoionization TOF mass spectra which contain simultaneously Al_n ($n = 7 \sim 14$), Al_nC_m ($m = 1, 2$), $Al_n(H_2O)_m$ ($m = 1, 2$) and Al_nO_m ($m = 1, 2, \dots, 7$) series, and discuss the main features of each series as well as their evolution with the relative concentrations of the dopants/reactants. An explanation is put forward to analyse the magic numbers of Al_nC and Al_nC^- . Also, formation mechanism of the aluminum-oxygen mixed clusters, Al_5O_3 , Al_7O_4 and Al_9O_7 , is suggested.

Key words doped and mixed aluminum clusters, photoionization TOF mass spectra, laser vaporization, pulsed molecular beam