

# 富氧混合团簇 $Al_5O_3$ , $Al_7O_4$ , $Al_9O_7$ 的特殊 稳定性及其形成机理\*

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** 报道铝-氧混合团簇的光电离质谱, 给出支持富氧混合团簇  $Al_5O_3$ ,  $Al_7O_4$ ,  $Al_9O_7$  形成的融合机理的直接实验证据。

**关键词** 铝-氧混合团簇, 光电离质谱, 激光蒸发, 脉冲分子束

## 1 引 言

特殊稳定团簇不仅是团簇基础研究的焦点之一<sup>[1,2]</sup>, 也是以团簇为结构单元建构特殊材料的所谓“原子工程”的最优选择<sup>[3]</sup>。最近, 我们利用光电离质谱揭示了  $Al_5O_3$ ,  $Al_7O_4$ ,  $Al_9O_7$  等富氧混合团簇的稳定性, 同时指出它们是由稳定的小尺寸铝-氧团簇有效地融合而成<sup>[4]</sup>。本文将进一步探索这些混合团簇的特殊稳定性, 并给出支持文献[4]提出的融合机理的直接实验证据。

## 2 实验、结果与讨论

实验在标准激光蒸发、脉冲分子束、光电离、飞行时间质谱团簇实验系统<sup>[4]</sup>上进行。调  $Q$  Nd:YAG 激光脉冲经透镜聚焦后蒸发铝材靶棒(蒸发激光脉冲波长为 532 nm, 脉宽 15 ns, 能量约数十 mJ, 靶棒上光斑直径约为 1 mm)。蒸发激光产生的高温等离子体经自制超声脉冲气阀( $\sim 200 \mu s$  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%, 含约  $4.5 \times 10^{-6}$  氧气等杂质), 在喷嘴管道经频繁碰撞形成团簇。团簇经喷嘴向真空绝热膨胀急剧冷却。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 193 nm 准分子激光电离后由 Wiley-McLaren 直线式飞行时间质谱仪进行质谱分析, 经双微通道板(DMCP)接收器接收, 并经前置放大器放大, 最后由数字存贮示波器和微机进行数据处理, 每一幅质谱均经数字存贮示波器进行 200 次以上的数据平均而得。

前文<sup>[4]</sup>通过改变蒸发激光的蒸发状态, 减少靶棒蒸发量, 研究氧气含量的相对增加对铝团簇及其掺杂、混合团簇光电离质谱的影响, 揭示  $Al_5O_3$ ,  $Al_7O_4$ ,  $Al_9O_7$  等富氧团簇的特殊稳定性。本文试图调节脉冲气阀的喷气量, 以直接增加氧气杂质在团簇形成的喷嘴管道中的绝对浓

\* 国家自然科学基金(No. 19634030, No. 29890210)资助项目。

收稿日期: 1998-01-07; 收到修改稿日期: 1998-03-02

度,藉此进一步研究氧气杂质含量对于铝-氧混合团簇质谱分布的影响。图 1 给出铝-氧混合团簇光电离质谱随喷气量的演变。脉冲气阀的喷气量由置于源室(容积约 180 L)室壁上的真空电离规管监视。在整个实验过程中,我们保持其他实验参数严格不变,从图 1(a)至图 1(b)唯一的变量是脉冲气阀的喷气量,喷气量的具体参数见图 1 的标注。

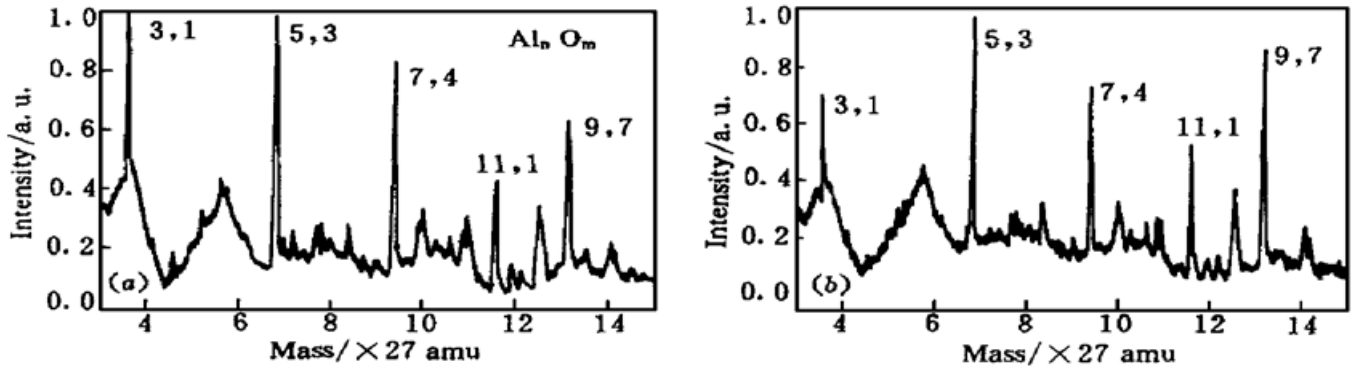


图 1 铝-氧混合团簇的特征质谱。富氧混合团簇  $\text{Al}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_9\text{O}_7$  支配整幅质谱。蒸发激光能量密度约为  $40 \text{ mJ/mm}^2$ , 电离激光能量密度约为  $0.1 \text{ mJ/mm}^2$ , 载气 He 的滞止压力为 8 atm。脉冲气阀开启时源室的背景压力峰值为  $1.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  (a) 和  $1.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  (b)。脉冲气阀关闭时源室的真空度为  $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$

Fig. 1 Characteristic mass spectra of aluminum-oxygen mixed clusters. Oxygen-rich clusters  $\text{Al}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_9\text{O}_7$  dominate the mass spectra. The fluence of the vaporization laser is about  $40 \text{ mJ/mm}^2$ , and that of the photoionization laser is about  $0.1 \text{ mJ/mm}^2$ . The stagnation pressure of the He carrier gas is 8 atm. The peak background pressure of the source chamber is  $1.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  for (a) when the pulsed valve is on, and  $1.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  for (b). The vacuum of the source chamber is about  $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  when the pulsed valve is off

尽管实验条件与文献[4]不同,图 1 的质谱特征与文献[4]的“非标准质谱”完全一致,图中各特征质谱峰均为铝-氧混合团簇。这种雷同表明,决定图 1 特征质谱分布的主要因素是铝和氧气的相对比例,只要铝、氧气的相对含量满足一定的范围,即可出现铝-氧特征质谱,而在其相对含量偏离此范围时,适当调整任一组份的含量(例如文献[4]减少铝含量,本文则是增加氧含量)均导致该特征质谱的出现。

此外,实验过程中我们注意到,图 1 的特征质谱对蒸发激光和载气的同步并无苛刻的要求。这一现象暗示:铝-氧混合团簇可以在不利的动力学条件下优先生成。这种优先性显然与其特殊的稳定性有关。

一个最有趣的现象是,随着氧气浓度的增加,从图 1(a)至图 1(b),仅  $\text{Al}_9\text{O}_7$  质谱峰有较大幅度的提高, $\text{Al}_3\text{O}$ ,  $\text{Al}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_4$  等质谱峰并未增强,反而在下降,其中  $\text{Al}_3\text{O}$  强度急剧下降, $\text{Al}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_4$  亦有不同程度的下降。这一变化直接支持文献[4]关于富氧混合团簇形成的所谓“融合机理”。只有在融合的机制下,才能出现一些质谱峰的下降或消失和另一些质谱峰的增强,前者被融合掉,而后者被合成。在整幅质谱仅有少数几个质谱峰(如图 1)时,这种消长关系尤其明确而直观。

在  $\text{Al}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_9\text{O}_7$  这些富氧混合团簇的形成过程中,除图 1 中特别稳定的  $\text{Al}_3\text{O}$  可作为最初的母体之外,另一些众所周知的稳定小尺寸铝-氧混合团簇  $\text{Al}_3\text{O}_2$ ,  $\text{AlO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2$  等等<sup>[5-7]</sup>也参与这些富氧团簇的形成(它们多因电离势过高而不能在图 1 的光电离质谱中出现)。而且较大尺寸的富氧团簇(例如  $\text{Al}_9\text{O}_7$ )的生成以消耗较小尺寸的富氧团簇(例如  $\text{Al}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_4$  等)为代价,这正是图 1(a)至图 1(b)随着氧气杂质含量的增加  $\text{Al}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_4$  强度反而

下降的原因。小尺寸铝-氧团簇融合导致的  $\text{Al}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_4$  强度的增长尚不足以抵消  $\text{Al}_9\text{O}_7$  合成所引起的  $\text{Al}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_4$  的消耗。

根据本文和文献[4]的实验结果, 我们已从多侧面展示富氧混合团簇  $\text{Al}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_9\text{O}_7$  的特殊稳定性: (1) 在氧气含量不足,  $\text{Al}_n$  在质谱中占绝对优势的情况下, 这些富氧团簇仍能有效地生成; (2) 类似图 1 的特征铝-氧质谱仅与铝和氧组份的相对含量有关, 富氧团簇峰支配整个质谱; (3) 富氧团簇的生成不需苛刻的物理条件(例如, 对蒸发激光和喷气的时间同步无严格要求)。基于这些结果, 并结合进一步的物性研究, 将有可能寻找到这些稳定的富氧混合团簇在原子工程<sup>[3]</sup>中的应用。

### 3 结 论

研究了铝-氧混合团簇的特征质谱随氧组份比例的演化, 进一步揭示富氧混合团簇  $\text{Al}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_9\text{O}_7$  的稳定性, 并给出支持这些富氧团簇生成的融合机理的直接实验证据。

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。

#### 参 考 文 献

- 1 W. A. de Heer. The physics of simple metal clusters: Experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.*, 1993, **65**(3): 611~ 676
- 2 T. P. Martin. Shells of atoms. *Phys. Rept.*, 1996, **273**(4): 199~ 241
- 3 S. N. Khanna, P. Jena. Atomic clusters: Building blocks for a class of solids. *Phys. Rev. B*, 1995, **51**(19): 13705~ 13716
- 4 Zhai Huajin, Ni Guoquan, Zhou Rufang *et al.*. Neutral doped aluminum clusters: Generation under special source conditions and their photoionization mass spectra. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1998, **A25**(8): 722~ 726 (in Chinese)
- 5 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
- 6 R. H. Lamoreaux, D. L. Hildenbrand, L. Brewer. High-temperature vaporization behavior of oxides  $\bar{\cdot}$ . Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd and Hg. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1987, **16**(3): 419~ 443
- 7 R. E. Leuchtner, A. C. Harms, A. W. Castleman, Jr.. Aluminum cluster reactions. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**(2): 1093~ 1101

## Stability and Formation Mechanism of Neutral Oxygen-rich Mixed Clusters $\text{Al}_5\text{O}_3$ , $\text{Al}_7\text{O}_4$ , $\text{Al}_9\text{O}_7$

Zhai Huajin Ni Guoquan Zhou Rufang Wang Yuzhu

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

**Abstract** Evolution of photoionization mass spectra of aluminum-oxygen mixed clusters, with the concentration of oxygen, has been investigated. Direct evidence has been revealed which supports the fusion mechanism for the formation of oxygen-rich species  $\text{Al}_5\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_7\text{O}_4$ , and  $\text{Al}_9\text{O}_7$ .

**Key words** aluminum-oxygen mixed clusters, photoionization TOF mass spectra, laser vaporization, pulsed molecular beam