

负离子铝团簇质谱的奇偶交变及其机理^{*}

翟华金 倪国权 周汝枋 王育竹

(中国科学院上海光学精密机械研究所; 中国科学院量子光学开放研究实验室, 上海 201800)

(1996 年 10 月 3 日收到)

利用激光蒸发/脉冲分子束技术, 在高压载气含微量氧气和水蒸气杂质的特殊源条件下产生了负离子铝团簇和含杂负离子铝团簇. Al_n^- ($n=5-17$) 质谱呈现强烈奇偶交变, 偶尺寸 Al_n^- 在质谱上完全消失. 团簇价电子的非局域性及其配对内在地决定了质谱的奇偶交变; 特殊源环境则对奇偶团簇实施选择性强度涨消, 使奇偶交变急剧放大而易观察. 实验表明人为设置特殊的源条件可方便而且灵敏地揭示金属团簇尺寸效应.

PACC: 3640; 3510B; 3520X

1 引 言

电子壳层结构和奇偶交变是关于金属团簇尺寸效应的两个重要发现. 铝团簇电子壳层结构和奇偶交变等效应的探索近年来倍受理论工作和实验工作的重视. 电子壳层结构及其凝胶模型对于铝团簇的适用性已得到包括碰撞解离^[1]、光解离^[2]、光电离^[3]、光电子谱^[4,5]、电极化^[6]、化学反应^[7]、质谱^[8]等多方面实验结果的支持, 尽管一些实验结果彼此不尽一致甚至存在细节上的矛盾. 与此形成对照的是, 铝团簇奇偶交变的实验报道极少, Gantefor 等^[9]只在能量分辨率最好的团簇光电质谱实验系统上才观察到 Al_n^- ($n=7-15$) 的电荷分离能(vertical detachment energy, VDE)的微弱奇偶交变; Castleman 等^[7]则在研究 Al_n^- 与 O_2 源外化学反应后的质谱特性时, 观察到反应产物中 Al_n^- ($n=7-21$) 的奇偶交变.

本文采用激光蒸发/脉冲分子束团簇系统, 在高压载气含微量氧气和水蒸气的特殊条件下观察到 Al_n^- ($n=5-17$) 质谱的奇偶交变. 据我们所知, 这是迄今报道的最明显的铝团簇奇偶交变. 实验结果同时表明, 人为提供的源环境, 对于揭示金属团簇结构(包括电子结构和几何结构)与尺寸效应, 是一种方便且灵敏的手段.

2 实 验

本实验在标准 Smalley 型激光蒸发/脉冲分子束团簇实验系统(中国科学院上海光学精密机械研究所)上进行. 系统的结构如图 1 所示. 调 Q Nd:YAG 激光器(中国科学院上

^{*} 国家自然科学基金及中国科学院量子光学开放研究实验室资助的课题.

海光学精密机械研究所, 532 nm, 脉冲宽度 15—20 ns) 经透镜聚焦后蒸发铝棒, 蒸发脉冲能量约在 10^{-2} J 数量级, 靶棒上光斑直径小于 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, $\text{FWHM} \approx 200 \mu\text{s}$)^[10] 产生的强而窄的载气脉冲携带(载气为 He, 滞止压力为 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$, 纯度约 99.995%, 含氧气杂质小于 3×10^{-6} 和水蒸气小于 10×10^{-6}), 在喷嘴管道中经频繁碰撞形成团簇(荷电的或中性的, 铝团簇和含杂铝团簇), 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; 负离子团簇由负高压脉冲发生器(EG&G, Model 1211, 幅度、脉冲宽度均连续可调)驱动的 Wiley-McLaren 飞行时间质谱仪(自制)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, 最后由数字存贮示波器(LeCroy 9350AL)和微机进行数据处理。

实验系统的同步藉以精密电子线路(自制)实现。真空系统的源室和探测室体积分别达 180 和 200 L, 分别由 3000 L/s 油扩散泵抽吸, 实验过程中探测室真空度优于 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。在质谱仪漂移区的前端配有 X, Y 偏转板, Y 偏转板用以补偿系统安装上的几何偏差; X 偏转板则用以补偿束流的纵向速度, 并且, 通过选择适当的 X 偏转电压, 利用质谱仪的质量歧视效应, 可任意选择感兴趣的质谱范围。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。

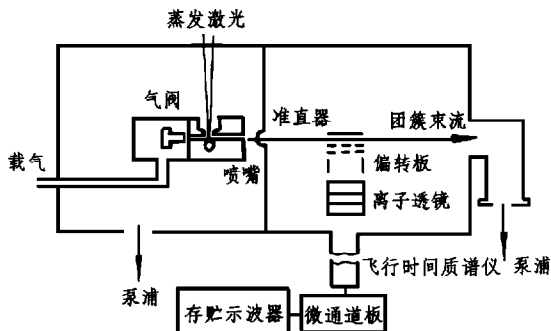


图1 激光蒸发/脉冲分子束团簇实验系统

3 质谱的标定及其特征

设 Wiley-McLaren 飞行时间质谱仪的引出电压和加速电压分别为 u_1 和 u_2 , 引出区、加速区和漂移区的长度分别为 l_1 , l_2 和 l_3 , 负离子团簇穿越三区的时间依次为 t_1 , t_2 和 t_3 , 容易证明, 只要高压负脉冲的脉冲宽度

$$\tau \geq t_1 + t_2, \quad (1)$$

质量为 m , 荷电为 q 的负离子的飞行时间为

$$t_m = \sum_{i=1}^3 t_i = \left[l_1 / \sqrt{u_1} + l_2 (\sqrt{u_1 + 2u_2} - \sqrt{u_1}) / u_2 + l_3 / \sqrt{u_1 + 2u_2} \right] \sqrt{m/q}, \quad (2)$$

(2)式是标定质谱的根本依据。(1)式则是依据(2)式进行有效质谱标定的前提条件,它指出:i)过窄的负脉冲不能在脉冲作用时间内有效地将负离子团簇推入漂移区,因而将导致质谱混乱;ii)过宽的负脉冲则相当于对原始质谱进行了积分处理,因而降低了质谱分辨率;iii)负脉冲宽度不仅依赖于我们研究的质谱范围,同时也与脉冲幅度有关,较高的脉冲幅度原则上有利于选取更窄的脉冲宽度从而提高质谱分辨率.我们在实验中选取合适而接近临界的负脉冲宽度,以保证质谱具有较高(如优于文献[7])的分辨率.

图2所示为高压负脉冲宽度为 $0.90\ \mu\text{s}$,幅度为 $2\ \text{kV}$, X 偏转电压 $99\ \text{V}$ 时获得的各质谱峰的相对强度.提高 X 偏压至 $149\ \text{V}$,相应地将负脉冲宽度增至 $1.10\ \mu\text{s}$,可获得较图2更大尺寸团簇的质谱,各质谱峰的相对强度如图3所示.

图2和图3中诸质谱峰可标定为 $\text{Al}_{2x+1}\text{O}_y(\text{H}_2\text{O})_z^-$ 的形式(其中 $y=0,1; z=0,1,2$).该标定是唯一的,这是因为:i)利用实验参数依(2)式计算所得的比例系数与利用图2中的 t_m 值和标定的 m 值计算所得的比例系数很好地相符;ii)标定后的特定质谱峰的特征与已有报道完全符合,例如 Al_{13} 峰的幻数特征与文献[2,7,8]一致,而 Al_7^- 的局域峰值特征与文献[7]一致,特征质谱峰甚至可以独立地作为标定质谱的依据,它有力地支持了质谱标定的正确性.

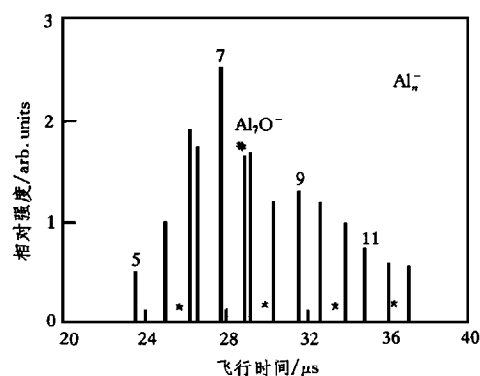


图2 展示 Al_n^- ($n=5-12$)强烈奇偶交变的飞行时间质谱.偶尺寸 Al_n^- 在质谱中完全消失,其位置用*示出; Al_7^- 局域峰值亦清晰可见;同时也观察到 Al_7O^- 质谱峰.

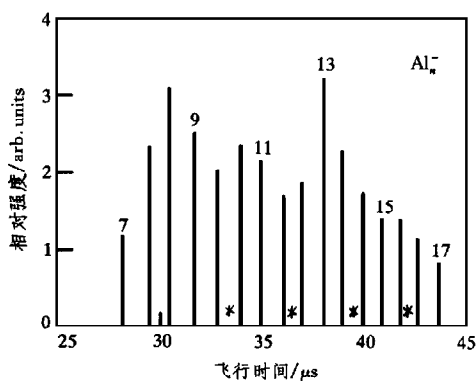


图3 进一步将 Al_n^- 的奇偶交变拓展至 $n=17$ 的质谱.偶尺寸 Al_n^- 用*示出,它们在质谱中完全消失.

图2和图3的质谱有如下三个显著特征:一是如前所述, Al_{13} , Al_7^- 的幻数或局域峰值特征与已有报道一致;二是观察到如图2所示的 Al_7O^- 质谱峰;三是观察到 Al_n^- ($n=5-17$)的强烈奇偶交变,在偶尺寸团簇位置未见任何明显的质谱峰,即偶尺寸团簇在质谱上完全消失.数个研究小组曾报道 Al_n^- 质谱^[2,5,7,8],但其质谱有的既无幻数特征,也无奇偶交变^[5];有的仅有不明显的幻数特征,而无奇偶交变^[2];还有的有明显的幻数,而无奇偶交变^[8];即使是Castleman等^[7],其源外反应之前的 Al_n^- 质谱亦无特征可言.本文的质谱同时兼具幻数特征和强烈奇偶交变,下面着重对其奇偶交变的机理进行探讨.

4 讨 论

4.1 奇偶交变机理之一:价电子的非局域性及其配对

铝原子具有 $[\text{Ne}]3s^23p^1$ 电子构型,其 $3s$ 能级和 $3p$ 能级之间存在 3.6 eV 的能隙,而铝固体的 $3s$ 能带和 $3p$ 能带完全交叠.尽管在何种尺寸上铝团簇的 $3s$ 轨道和 $3p$ 轨道完成交叠目前尚无定论,但在 $n=5$ 处 $3s$ 轨道和 $3p$ 轨道已开始杂化交叠^[3],由此,我们将 Al_n^- ($n=5-17$)的奇偶交变首先归因于价电子的非局域性,即团簇尺寸上的金属性.正是因为价电子的非局域, Al_n^- 所有 $3n+1$ 个价电子平等地参与由所有铝离子实的有效吸引势决定的电子轨道的填充.当 n 为奇数时, Al_n^- 具有偶数个价电子,每个轨道由自旋相反的两个价电子占据,因而团簇具有较低的能量状态,形成的概率就大;当 n 为偶数时,则正好相反.因此,质谱呈现奇强偶弱的奇偶交变形态.文献[9]指出, Al_n^- ($n=7-15$)的VDE具有微弱的奇偶交变,即奇尺寸 Al_n^- 更不容易失去其负电荷,或者说奇尺寸 Al_n^- 更趋稳定.这也证实了我们的结论.值得指出的是,我们将奇偶交变的下限从 $n=7$ 一直下推至 $n=5$,此区别的焦点在于 Al_6^- 的不同表现.下面将会阐明两种结果是可以统一的.

另一个未见报道的现象是含杂负离子铝团簇亦表现出奇偶交变.如前所述,图2、图3中所有质谱峰均具有 $\text{Al}_{2x+1}\text{O}_y(\text{H}_2\text{O})_z^-$ 的形式,即含偶数个铝原子的含杂负离子团簇亦不容易形成.此现象也可用价电子的非局域性及其配对来解释.由于 H_2O 是近中性的, O 原子需接受两个价电子以形成类似惰性气体的满壳层结构,故 $\text{Al}_{2x+1}\text{O}_y(\text{H}_2\text{O})_z^-$ 含 $3(2x+1)-2y+1=2(3x-y+2)$ 个价电子,即偶数个价电子,因而更容易形成.含杂负离子铝团簇的奇偶现象更间接因而也更深入地揭示了团簇价电子的非局域性.

此外,凝胶模型中各简并轨道的分裂也是解释奇偶交变所必须假定的,即团簇的电子轨道是“成壳”但不简并的.所幸的是,这一假定通常是成立的,尤其对于小尺寸团簇而言,几何结构与球对称性之间的偏离,使得有效芯势与球凝胶势之间的偏离,为各轨道的退简并提供了可能.唯其轨道非简并并彼此有足够能级间隔,才有明显奇偶交变;唯其“成壳”,才有明显的电子壳层幻数.从这个角度看,电子壳层结构与奇偶交变是统一的,或者说,电子壳层幻数只不过是一种局部的更强烈的奇偶交变而已.奇偶交变比电子壳层幻数更精细地揭示了团簇价电子的非局域信息,这正是它如此难以观察的原因.

4.2 奇偶交变机理之二:特殊源环境中的奇偶竞争

仅从4.1节的讨论,尚难以解释图2和图3中如此强烈的奇偶交变.实际上,价电子的非局域性及配对仅提供观察奇偶交变的内在可能性,而我们所提供的特殊源环境对奇偶差异的人为放大则为探测提供了手段.本实验中,高温等离子体、高压脉冲载气、微量气体杂质三种主要因素构成铝团簇生成的特殊环境.偶尺寸 Al_n^- 不仅因4.1节的讨论生成概率较小,而且因其较高的能量状态及未配对的价电子,更倾向于发生下列两种过程:其一,更倾向于与高压载气分子的频繁碰撞而衰变成奇尺寸团簇,并由载气及时带走多余的能量而得以稳定.其二,含杂质的高压载气与团簇的频繁碰撞为团簇蚀刻反应(etching

reaction)及含杂团簇的生成提供了更多的机会.在此转化过程中,偶尺寸 Al_n^- 处于更活跃的能量状态和电子状态,因而转化的概率也更大,而在转化生成物中能量较低的奇尺寸团簇及含杂奇尺寸团簇的生成概率显然更大.上述两种过程在炽热的等离子体氛围中往复、频繁而快速地进行,直至整个系统的能量状态降低、有关过程再也无法继续进行为止.它们引起的奇偶团簇相对强度的不断涨消急剧地增强了质谱的奇偶交变.

4.3 关于 Al_6^- , Al_7^- 和 Al_7O^- 的若干讨论

除上述讨论之外,需重点讨论的是图 2 质谱中几种具有特殊电子结构或(和)几何结构的团簇 Al_6^- , Al_7^- 和 Al_7O^- , 以说明图 2 将奇偶交变的下限下推至 $n=5$ 的物理原因,并指出特殊源环境在探索含杂团簇结构方面的作用.

Al_6^- 共有 19 个价电子,接近凝胶模型 2s 电子壳层填充.光电子谱^[4]已证实, Al_6^- 具有较大的电子亲和能,即 Al_6^- 较容易结合一个电子而达到趋于满壳层的电子态 Al_6^- . Gante-for 等^[9]则证明 Al_6^- 具有较高的 VDE,即 Al_6^- 的负电荷不容易被打掉,因而 Al_6^- 是一种较稳定的电子态.但 Al_6^- 毕竟还没有精确填满 2s 电子壳层,相反,这一欠满的电子状态赋予它较强的活性,在含杂的源环境中它极易与杂质原子结合成更稳定的结构,因此在图 2 质谱上未观察到 Al_6^- 峰.这正是我们的结果与文献[9]不一致之处,也正是我们将奇偶效应的下限从 $n=7$ 下推到 $n=5$ 的原因所在.

在纯 Al_n^- 质谱中, Al_7^- 从未表现为局域峰值^[2,5,7]. Castleman 等^[7]在 Al_n^- 源外反应后的质谱中观察到 Al_7^- 峰值但未予解释.此外, Kaya 等^[8]在二元团簇质谱研究中附带给出的 Al_n^- 质谱中,似并没有注意到 Al_7^- 所显示的不甚明显的局域峰值特征.因此,图 2 中 Al_7^- 的局域峰值颇令人费解.光解离实验^[2]已证明 Al_7^- 十分稳定,并认为 Al_7^+ 满足 2s 电子壳层填充.光电子谱结果^[4]则表明 Al_7^- 具有较小的电子亲和能,即 Al_7^- 亦具稳定的结构,这同时暗示 Al_7^- 不易大量生成. Al_7^+ , Al_7 , Al_7^- 在不同的场合均表现出一定的稳定性,它们在几何结构方面的稳定性显然功不可没.基于此,我们对 Al_7^- 局域峰值的解释是: Al_7^- 具有类似 Al_7^+ 和 Al_7 的笼型几何结构,该结构较为牢固,即使在复杂的源环境中,杂质原子也无适当的吸附位置, Al_7^- 一旦生成即不易被摧毁.因此,尽管 Al_7^- 的生成量不大(如同纯 Al_n^- 质谱^[2,5,7]所展示的那样),仍能在复杂的生存竞争中有效地积累和保存下来,最终与邻近尺寸的团簇相比表现出相对的局域峰值.

图 2 展示了 Al_7O^- 质谱峰.由于 Al-O 结合的一类离子键特征, Al_7O^- 将趋于取氧原子居中的笼型结构,并且可以认为 Al_7O^- 具有比 Al_7^+ , Al_7 , Al_7^- 更好的几何稳定性.此外, Al_7O^- 具有 20 个价电子,满足凝胶模型 2s 电子壳层填充.因此, Al_7O^- 是由几何结构和电子结构双重稳定的. Al_7^- 的几何稳定性和 Al_7O^- 的笼型结构,排除 Al_7^- 经反应生成 Al_7O^- 的可能性,因为氧原子无法打破牢固的 Al_7^- 几何结构、穿过较高的能垒而进入几何结构的中心.这一几何结构也可以解释为什么 Al_7O^- 只在复杂的源环境中才能生成,因为只有在生成过程中氧原子才能有效地占据笼型结构的中心位置.图 2 中 Al_7O^- 没有表现出期望的幻数峰,我们认为是氧气杂质含量不足所致.改变氧杂质的浓度,可望观察到更显著

的 Al_7O^- 幻数峰。

4.4 特殊源环境:团簇尺寸效应探测的灵敏手段

将我们的实验系统和实验结果与文献[9]和[7]作一对比,不难发现,人为制造较复杂的源环境,对于尺寸效应的探测是一种新的有益尝试。本实验无需文献[9]的精密探测设备(实际上分辨率稍差的光电子谱系统对 Al_n^- 的奇偶效应的探测已无能为力^[4,5]),也无需文献[7]那样复杂的系统和过程(文献[7]在源外首先对团簇实施加热再作反应,显然增加了系统的复杂性,例如其低效的反应过程从而消耗较多的氧气,对真空系统提出了更高的要求),但观察到的奇偶效应却较文献[9]和[7]显著得多。源中高温等离子体、高压脉冲载气的氛围不仅较源外的氧化反应更为高效。同时,通过源环境可急剧地放大奇偶差异以利奇偶效应的观测。复杂的源环境同时能更有力地证明若干团簇的特殊稳定性。此外,本实验为一些特殊含杂团簇的形成提供了源外反应无法提供的有利条件,从而为探索这些含杂团簇的结构提供了可能,这正是我们观察到 Al_7O^- 的原因。

5 结 论

观察到 Al_n^- ($n=5-17$) 质谱的强烈奇偶交变现象,偶尺寸 Al_n^- 在质谱中完全消失。团簇价电子的非局域性与配对以及特殊源环境中的奇偶竞争共同导致了该现象。同时,观察到 Al_7O^- 质谱峰,并探讨了它的几何结构和电子结构。

作者之一的翟华金感谢南京大学物理系王广厚教授的指导与支持。

- [1] M. F. Jarrold, J. E. Bower and J. S. Kraus, *J. Chem. Phys.*, **86**(1987), 3876.
- [2] W. A. Saunders, P. Fayet and L. Woste, *Phys. Rev.*, **A39**(1989), 4400.
- [3] K. E. Schriver, J. L. Persson, E. C. Honea *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 2539.
- [4] K. J. Taylor, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **152**(1988), 347.
- [5] G. Gantefor, K. H. Meiwes-Broer and H. O. Lutz, *Phys. Rev.*, **A37**(1988), 2716.
- [6] W. A. de Heer, P. Milani and A. Chatelain, *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 2834.
- [7] R. E. Leuchtner, A. C. Harms and A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.*, **91**(1989), 2753.
- [8] A. Nakajima, T. Kishi, T. Sugioka and K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.*, **187**(1991), 239.
- [9] C. Y. Cha, G. Gantefor and W. Eberhardt, *J. Chem. Phys.*, **100**(1994), 995.
- [10] 倪国权、周汝枋、戴 明等, *中国激光*, **A21**(1994), 750.

ODD-EVEN ALTERNATION IN ALUMINUM ANION CLUSTERS: MASS ABUNDANCE SPECTRA OBSERVATION AND THE MECHANISMS

ZHAI HUA-JIN NI GUO-QUAN ZHOU RU-FANG WANG YU-ZHU

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

(Received 3 October 1996)

ABSTRACT

A pronounced odd-even alternation for Al_n^- clusters ranging from $n = 5$ to $n = 17$ has been observed in mass abundance spectra. The electron-pairing effect of the delocalized valence electrons determines intrinsically the alternation, while special source conditions enhance the alternation so dramatically that it is readily observable in mass abundance spectra. The ion group Al_7O^- has also, for the first time as far as we know, been observed, and its geometric as well as electronic structure has been discussed.

PACC: 3640; 3510B; 3520X