

[研究简报]

激光等离子体中超金属氧化物离子 LiZnO^+ 的产生

傅正文¹ 曾宪康² 张谊华² 秦启宗¹

(1. 复旦大学化学系, 激光化学研究所, 上海 200433; 2. 华东理工大学化学物理研究室, 上海 200237)

陈宏 黄荣彬 郑兰荪

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

关键词 超金属分子; 飞行时间质谱; 激光等离子体

中图分类号 O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)03-0482-03

作为一般规律, 在一些具有热力学稳定性的氧化物分子中, 氧原子周围共价电子数为 8。自从发现 Li_3O 和 Li_4O 分子以来, 这类超过 9 个或更多共价电子的含金属团簇小分子呈现出来的特殊化学计量比和热力学稳定性引起人们的关注, 人们称其为超共价分子 (Hypervalent Molecules) 或超金属分子 (Hypermetallic Molecules)^[1-4]。目前, 在实验上已发现了 M_nO , M_nS 及 M_nC ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}; n = 3$) 等一系列超金属分子; 在理论上, 从头计算法已可计算出超金属分子的结构及其稳定性, 使人们对这些超金属分子的产生与结构有一定的认识。然而, 由于分子结构的多样性以及缺乏明显的规律, 使预测一些新的分子成为理论化学家与实验工作者所面临的挑战性课题。毋庸置疑, 许多不寻常结构的分子还有待发现。最近, Wang 等^[4]以飞行时间质谱仪探测激光烧蚀 La-Ca-Mn-O 靶, 在激光等离子体中发现了 LaOM_n^+ 这种特殊超金属氧化物离子的存在。我们^[5,6]曾报道了 ZnO 薄膜的电化学性能的研究, 首次发现 Li^+ 离子在 ZnO 的嵌入和脱嵌过程中 ZnO 薄膜的颜色发生变化。这意味着在凝聚态中可能有新的嵌合物质 Li_iZnO 生成, 即 Li^+ 与 ZnO 发生了化学作用。为了确认 Li_iZnO 是否存在, 本文以金属锂与 ZnO (99.99%) 混合作为烧蚀靶, 用飞行时间质谱 (TOFMS) 来探测激光烧蚀等离子体的产物, 试图在气相分子与离子产物中寻找 LiZnO^+ 等金属氧化物离子。

实验在厦门大学化学系自制激光等离子体源飞行时间质谱仪上进行。用于烧蚀固体样品的 532 nm 激光由 Nd:YAG (DCR-11) 产生的基频经二次倍频后获得, 重复频率 10 Hz, 脉宽 7 ns, 激光束经透镜聚焦后, 通过石英窗进入反应室, 垂直入射在靶面上, 激光功率密度在 10^8 W/cm^2 左右。飞行时间质谱系统真空度优于 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。测量时可改变抽取电场脉冲相对激光脉冲的延迟时间 (t_d), 观察激光等离子体中产物的动力学行为。本文所给出的 TOFMS 谱均是脉冲激光烧蚀靶样品 50 次的平均结果。

图 1(A) 显示在延迟时间 $t_d = 10 \mu\text{s}$ 测得激光烧蚀金属 Li 与 ZnO 混合靶的 TOFMS 谱。由图 1(A) 可见, 除荷质比低于 64 的正离子谱峰复杂外, 荷质比 64, 65 和 66 都可明确地归属为 Zn 离子的同位素, 而荷质比 87 处呈现一个明显的离子信号, 其荷质比恰好为一个 Zn 原子, 一个 O 原子与一个 Li 原子的质荷比之和, 可归属为我们试图要寻找的超金属氧化物离子 LiZnO^+ , 但不能排除其它可能性。

为了对谱峰的归属进行佐证, 我们测量了激光烧蚀金属锂靶的正离子飞行时间质谱 [图 1(B)], TOFMS 谱上没有观察到质荷比大于 64 的谱峰。其它的谱峰可分别归属为 Li^+ (m/z 6, 7), Li_2^+ (m/z 13, 14), LiD^+ (m/z 22, 23), Li_2O^+ (m/z 29, 30), Li_3O^+ (m/z 36, 37), Li_4O^+ (m/z 44, 45)。上述含 Li 离子的同位素峰在谱图上均可清晰分辨, 这从另一个角度验证了谱峰的质量归属。应该指出, 由于金

收稿日期: 1999-09-16

基金项目: 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助

联系人简介: 秦启宗 (1933 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事化学动力学、激光化学及电化学研究

属锂容易氧化, 使激光等离子体中产生大量的氧化物离子, 其中有LiO⁺和LiO⁺等超金属氧化物分子离子。这一结果证实了关于这些超金属分子离子的存在。研究表明, 在这些超金属氧化物分子中, 超过8个共价电子的多余电子没有与O原子成键, 而是导致Li与Li笼的形成^[1]。

我们还测量了激光烧蚀氧化锌靶的正离子飞行时间质谱, 仅观察到Zn⁺的同位素峰。上述结果说明, 图1(A)中*m/z* 87离子信号是激光烧蚀混合靶的等离子体中含锂的分子或离子与含锌的分子或离子在气相中相互反应的产物, 即超金属氧化物LiZnO⁺离子。

为进一步证实超金属氧化物LiZnO⁺离子的产生, 我们测量了不同延迟时间*t_d*的激光烧蚀混合靶的TOFMS谱[图2(A)], 可以看出, LiZnO⁺的产生与*t_d*有关, 而且其强度和Zn⁺的强度随*t_d*的变化规律不同。从每个物种相对丰度*I_i/ΣI_i*(*i*=Zn⁺, LiZnO⁺, Li⁺LD⁺等)与*t_d*的关系更清楚地看出[图2(B)], LiZnO⁺的相对丰度随*t_d*增大而增大, 而Zn⁺的相对丰度在*t_d*=10 μs存在着最大值。该结果表明, LiZnO⁺的产生过程不同于Zn⁺。在激光烧蚀金属氧化物中, 大部分金属离子的产生过程一般认为由强激光在靶表面分解氧化物^[7], 而LiZnO⁺的产生过程来源于在气相中离子与分子的反应。

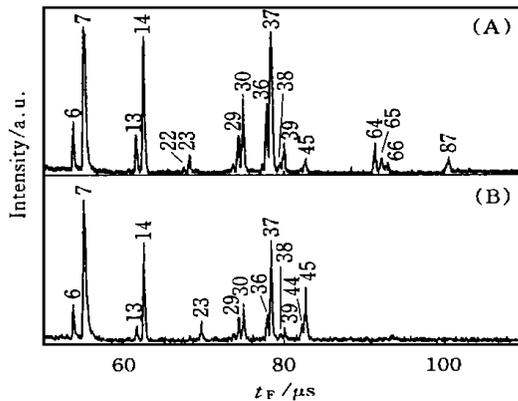


Fig 1 Time-of-flight mass spectra of positive ions from laser ablated Li+ ZnO (A) and Li (B)

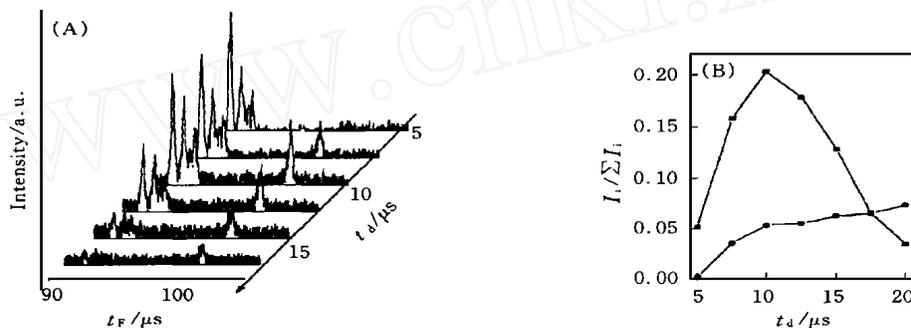
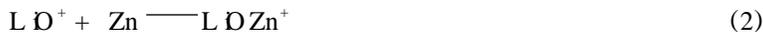


Fig 2 The measured signal of Zn⁺ and LiZnO⁺ at different delay time *t_d* (A) and the plot of $I_{Zn}/\sum I_i$ () and $I_{LiZnO}/\sum I_i$ () versus delay time *t_d* (B)

在激光烧蚀金属锂和 ZnO 混合靶而产生的等离子体中, LDZn⁺的产生可能有两种不同的离子与分子反应通道:



虽然在图1的正离子质谱中已观察到LD⁺ (*m/z*=22, 23)的存在, 但由于锂原子十分容易电离而产生Li⁺离子, 在图1的质谱中Li⁺ (*m/z*=6, 7)的强度远大于LD⁺的强度, 因此, 可以认为反应(1)是生成超金属氧化物离子LDZn⁺的主要通道。

总之, 通过使用金属锂与氧化锌混合靶, 在激光等离子体中首次观测到超金属氧化物离子LiZnO⁺。它不仅给出Li⁺离子嵌入ZnO过程中Li₂ZnO嵌合物存在的间接证据, 而且呈现了一种新的异核超金属氧化物分子离子。目前, 已通过量子化学计算得到该分子离子的稳定结构, 即线性LDZn⁺ (1A⁺)和OLiZn⁺ (1A⁺)两种异构体, 其中前者更稳定^[8]。有关该分子离子的特殊成键机理的研究正在进行中。

参 考 文 献

1 Schleyer P. von R., Wurthwein E. U., Pople J. A. J. Am. Chem. Soc [J], 1982, 104: 5 839—5 841

- 2 Kudo H. Nature[J], 1992, **355**: 432—434
- 3 Lievens P., Theon P., Bouckarev *et al.* J. Chem. Phys [J], 1999, **110**: 10 316—10 329
- 4 Wang X. F., Dang H. J., Gu Z. N. *et al.* Chem. Phys Letts [J], 1999, **300**: 739—743
- 5 Ding F., Fu Z. W., Qin Q. Z. Electrochem. & Solid State Letts [J], 1999, (2): 418—419
- 6 Liu Zhao-Yang (刘朝阳), HUANG Rong-Bin (黄荣彬), ZHENG Lan-Sun (郑兰荪). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 1997, **18**: 293—296
- 7 Berardi V., Amoroso S., Spinelli N. *et al.* J. Appl Phys [J], 1994, **76**: 8 077—8 084
- 8 Fu Z. W., Zhang L. N., Qin Q. Z. *et al.* J. Phys Chem. (A) [J], 2000, **104**: 2 980—2 984

Formation of Hypervalent Molecule $LZnO^+$ from Laser Plasma

FU Zheng-Wen¹, ZENG Xian-Kang², ZHANG Yi-Hua², QIN Qi-Zong^{1*}

(1. Department of Chemistry, Laser Chemistry Institute, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. Chemistry Physics Laboratory, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

CHEN Hong, HUANG Rong-Bin, ZHENG Lan-Sun

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract By 355 nm laser ablating a composite target prepared from metallic lithium and ZnO in high vacuum, a new hypervalent oxide $LZnO^+$ ion, which consists of two heterometal atoms and oxygen atom, was observed by using a time-of-flight mass spectrometer for the first time. The time-of-flight positive ion mass spectra at different delay time between the accelerated electric field and laser pulse are investigated. It shows that the formation of $LZnO^+$ depends on the delay time, and the hypervalent ion $LZnO^+$ is observed obviously at the delay time from 7.5 to 17.5 μs . These results suggest that the ion-molecular reaction between the ablated L^+ ions and ZnO in the laser plasma should be responsible for the formation of hypervalent $LZnO^+$.

Keywords Hypervalent molecules; Time-of-flight mass spectrometer; Laser plasma

(Ed: F, X)

吉林大学组合化学研究中心简介

吉林大学组合化学研究中心是以组合化学技术研究开发为主体的跨学科的科研教学中心。主要科研方向及特色是快速合成反应的开发与应用; 组合化学库的设计、开发及应用; 组合化学在新药开发及新材料、新催化剂中的应用以及快速合成系统的研制和开发。

该研究中心拥有近1 000 m²的实验室, 包括合成实验室、分析测试中心、计算中心; 拥有目前国际上先进的自动化合成仪、高通量分析、高通量设备、LCMS等组合化学设备和大型分析测试仪器。

吉林大学组合化学研究中心现在已经形成一支以留学归国人员为核心的高层次的科研和教学队伍。为进一步加强其科研和教学力量, 该中心拟诚聘国内外高级科研人员, 同时招收博士后研究人员。

吉林大学组合化学研究中心拟与国内外有关研究机构开展科研合作。

为了加快科研项目的产业化进程, 吉林大学组合化学研究中心发起创立了长春吉大天元化学技术股份有限公司, 该公司以组合化学领域的商业化科研服务为基础, 建成具有自己特色的药物开发、生产和销售的新药发明基地。

吉林大学组合化学研究中心将在大力开展组合化学的教学和科研活动的基础上, 努力建成具有国际先进水平的研究中心。

通信地址: 长春市高新技术产业开发区火炬路 15-1 号(五楼) 邮政编码: 130012

电话: 0431-8980482, 8922331 转 3461

传真: 0431-8949334 E-mail: lhb1963@yeah.net