

铝氧原子簇负离子的激光产生与结构

黄荣彬 张 鹏 朱永宝** 刘朝阳

黄 丰 陈明旦 林逢辰 郑兰荪*

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 铝氧原子簇 六方密堆积 负离子 激光产生

二元以至多元原子簇(包括铝氧原子簇)的产生与研究是当前十分活跃的领域^[1]。最近,我们在自制的装置^[2]上,以功率密度达 $10^8 \text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的脉冲激光束(波长532nm)在 10^{-4} Pa的真空中溅射AlN样品时,在实验记录的正负离子质谱中出现的几乎都是铝原子簇离子^[3];而当我们选择 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为样品时,则观察到了一系列质量分布很广的二元铝氧原子簇负离子,如图1所示。

图1的飞行时间质谱是连续100次记录的数据叠加的结果,图中各 Al_nO_m^- 分别以 (n,m) 标记。由图可以看出,当 $n < 7$ 时,有关的谱峰比较杂乱, n 与 m 之间没有明确的关系;而

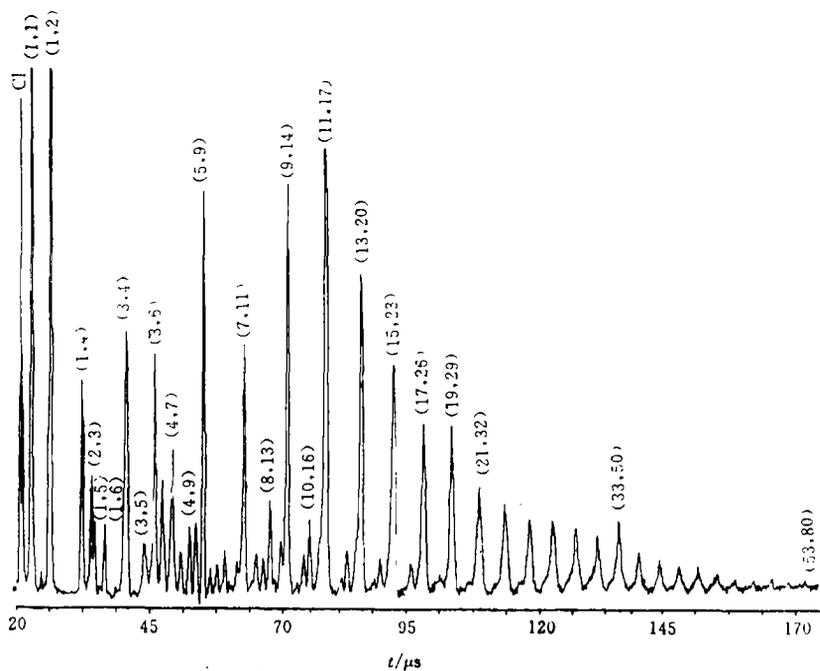


图1 Al_nO_m^- (n, m) 的飞行时间质谱

Fig.1 Time-of-flight mass spectrum of Al_nO_m^- (n, m)

当 $n \geq 7$ 后,所有满足 $n = 2k + 1, m = 3k + 2$ ($k = 3, 4, 5, \dots$)的 Al_nO_m^- 的信号都比较高。如所

1992-12-07收到初稿, 1993-01-19收到修改稿。
构所工作

国家教委留学回国人员科研资助费项目

** 在中科院福建物

周知, Al 在所有化合物中都是 +3 价, O 是 -2 价, 如果它们都以这样的化合价结合成带 1 个负电荷的簇离子的话, 各自的原子数必须满足上述的关系式。因此, 图 1 的结果显示, 在铝氧簇离子中, 只有当体系中的铝原子数在 7 以上时, 才呈现它在宏观的化合物中的化合价。也就是说, 当成簇的铝原子数达到 7 时, 所形成的原子簇在某些方面开始呈现了相应的宏观化合物的性质。

在图 1 中从 $Al_7O_{11}^-$ 起始的一系列满足上述关系式的 $Al_nO_m^-$ 中, $Al_{11}O_{17}^-$ 、 $Al_{18}O_{29}^-$ 与 $Al_{33}O_{50}^-$ 三个谱峰又相对比较突出。在 $Cs_nI_m^+$ 等的质谱中, 发现具有完整的立方结构单元的簇离子的信号强度相对较高^[4]。已知在氧化铝晶体中, O^{2-} 均取六方最密堆积^[5]。由图 2

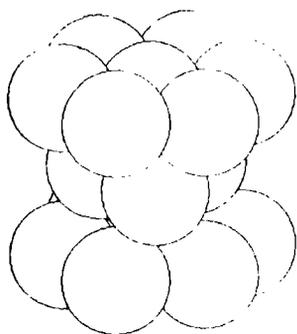


图2 O^{2-} 的六方密堆积单元
Fig.2 Hexagonal close-packing unit of O^{2-}

可以看出, 构成 1 个最小的六方密堆积单元所需的 O^{2-} 正好就是 17 个。次大的相似的六方密堆积单元则需由 30 个 O^{2-} 组成 (12 + 6 + 12), 但是由此只能形成中性的 $Al_{20}O_{30}$ 分子, 要成为单电荷的负离子, 其组成只能是 $Al_{18}O_{29}^-$ 。更大的结构单元则需要 50 个 O^{2-} (19 + 12 + 19), 它刚好就是图 1 中的 $Al_{33}O_{50}^-$ 。也就是说, 具有完整的或接近完整的六方密堆积结构单元的铝氧簇离子特别稳定, 在实验记录的质谱中的信号比较突出。

近些年来, 原子与分子簇团的研究吸引了化学与物理学家越来越大的兴趣。因为通过对它们的研究, 有可能从分子水平上研究与把握宏观体系的结构与性质。本文的实验结果反映了这一事实。

参 考 文 献

- 1 King F L, Dunlap B I, Parent D C. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94(4): 2578
- 2 郑兰芬等. 化学物理学报, 1992, 5(5): 369
- 3 黄荣彬等. 物理化学学报, 1992, 8(6): 721
- 4 Campana J E, Collen R J. *J. Vacuum Sci. Tech.*, 1982, 20: 421
- 5 周公度. 无机结构化学, 北京: 科学出版社, 1982, 328

STRUCTURES OF ALUMINUM OXIDE CLUSTER ANIONS GENERATED BY LASER ABLATION

Huang Rongbin Zhang Peng Zhu Yongbao Liu Zhaoyang
Huang Feng Cheng Mingdan Lin Fengchen Zheng Lansun*
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

ABSTRACT

Aluminum oxide cluster anions with very broad mass range was produced on a home-made apparatus by laser ablation of $\alpha-Al_2O_3$ in high vacuum. The recorded mass spectrum shows that, as $n > 5$, only the series of the cluster anions with components of normal oxidation states were observed. Among the series of cluster anions, the anions forming a complete or near complete hexagonal close-packing structural unit have relative higher signal intensities.

Keywords: Aluminum oxide cluster, Hexagonal close-packing, Anion, Laser production