

激光溅射 Cu 等离子体与气相 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 团簇的反应\*

牛冬梅 张树东 张先焱 李海洋

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031)

**摘要** 用激光溅射-分子束技术研究了气相中 Cu 的等离子体与乙醇分子团簇的反应. 观察到三种团簇正离子 Cu<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>、CuO<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>、H<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> 和三种团簇负离子 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)OH<sup>-</sup>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>OH<sup>-</sup> (n ≤ 12). 详细考察了在不同的载气压力下激光烧蚀等离子体作用于脉冲分子束, 以及在一定的压力下等离子体作用于分子束不同位置时, 对团簇产物种类和团簇尺寸大小的影响. 分析了 Cu<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>、CuO<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>、H<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)OH<sup>-</sup>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>OH<sup>-</sup> 等团簇的产生机理.

**关键词:** 激光溅射, Cu 等离子体, 乙醇团簇, 飞行时间质谱

**中图分类号:** O643.12

过渡金属及其氧化物是重要的催化材料, 它们的物理存在形式能够影响其反应性能和选择反应性. 乙醇是一种应用范围非常广泛的重要化工基础原料, 因此有关过渡金属的晶体、团簇、化合物以及乙醇等的理论与实验研究多见报导<sup>[1-5]</sup>. 对于过渡金属离子或原子与有机、无机分子团簇的反应过程的研究<sup>[6-8]</sup>, 因有助于理解其催化作用及选择反应的化学本质, 目前正逐渐成为研究的热点. 激光溅射是一种简便的产生高熔点过渡金属原子或离子束的方法<sup>[9-10]</sup>, 溅射产生的等离子体含有大量的离子、电子和高激发态的原子, 具有很高的化学反应性. 1989年, Sato等<sup>[11]</sup>首先用在离子探测室进行反应的激光溅射-分子束技术(LAMB)对Cu等金属与C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>团簇的反应进行了研究. 此后, 运用此技术研究金属与有机分子团簇相互作用方面的工作陆续展开<sup>[12]</sup>. Lu等<sup>[13]</sup>作了在束源室进行反应的碱土金属与甲醇团簇的实验研究, 观察到金属甲醇缔合物团簇及其脱氢反应. 最近, 王进等<sup>[14]</sup>研究了Cu等过渡金属与CH<sub>3</sub>CN的反应, 解释了有机团簇脱氢反应与Cu缔合生成Cu<sup>+</sup>(CHCN)<sub>n</sub>的现象. 上述文献中均未见其它种类的金属有机团簇离子产物.

我们通过在束源室增加一个长30 mm, 内径2 mm的反应管的方法, 增大Cu等离子体与乙醇团簇碰撞反应的几率, 希望看到一些新的反应产物, 进一步了解等离子体与有机分子、团簇的反应.

## 1 实验装置

实验在自制的激光溅射-分子束-飞行时间质谱仪上进行. 图1为装置的示意图. 调Q YAG脉冲激光器输出的532 nm激光, 能量20~50 mJ·pulse<sup>-1</sup>(可调), 脉宽25 ns, 经过真空腔外的透镜, 进入束源室, 穿过离子-分子反应管, 聚焦在金属Cu靶上. 激光与金属靶面垂直. 金属靶由步进电机驱动旋转, 以免靶上形成烧蚀坑. 无水乙醇样品用鼓泡法由高纯He载带, 经由脉冲阀(General9, 直径0.8 mm)超声喷射形成脉冲分子束进入反应管. 反应管的长度为30 mm, 孔径为2 mm, 出口为45°的喇叭口. 反应产物从喇叭口喷出后经过60 mm的飞行, 穿过直径为2 mm的Skimmer, 进入离子探测室. 离子由直线式飞行时间质谱测量. 加在引出极板上的脉冲高压为1150 V, 脉冲宽度为50 μs. 实验中, 脉冲分子束、激光、引出极电场方向互相垂直. 脉冲阀的开启、激光的触发、飞行时间质谱上

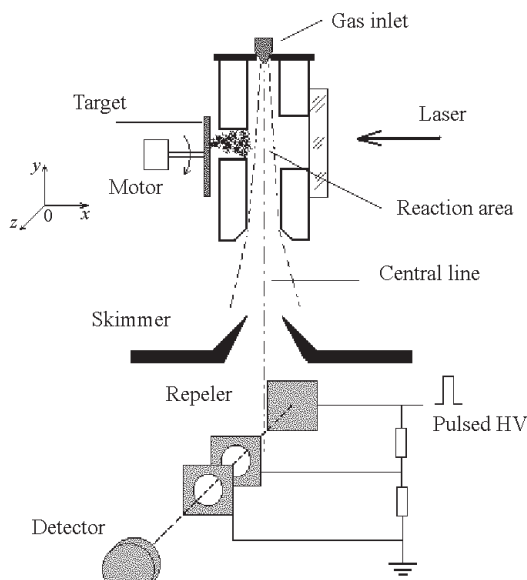


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

的脉冲高压及离子信号的采集 (TDS224 示波器, 100 MHz, 1 GS·s<sup>-1</sup>) 由一五通道脉冲延迟发生器控制. 实验中束源室和离子探测室分别由抽速 1500 L·s<sup>-1</sup> 的高真空油扩散泵和抽速 1200 L·s<sup>-1</sup> 的涡轮分子泵进行抽空. 在脉冲阀进样频率为 1 Hz 条件下, 束源室压力低于  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa, 离子探测室真空不高于  $8 \times 10^{-5}$  Pa. 实验中 Cu 的纯度为 99.5%, 无水乙醇为分析纯.

## 2 实验结果

将脉冲激光与脉冲阀开启触发之间的延时 (以下简称激光延时) 固定在 0.46 ms, 调节 He 气的压力, 使其从  $2 \times 10^5$  Pa 增大到  $5 \times 10^5$  Pa, 得到的飞行时间质谱如图 2 所示. 可以看到, 随着压力的增大, 团簇离子的尺度增大, 但是信号强度减小, 占主导地位的离子也由 a 中的  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ 、 $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  等两种团簇转为 d 中质子化的  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ . 在气压为  $2 \times 10^5$  Pa 时,  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ 、 $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  两序列信号强度相当, 峰值信号强度 20 mV; 气压  $3 \times 10^5$  Pa 时,  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  序列信号强度明显减弱; 气压  $4 \times 10^5$  Pa 时  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  不再清晰,  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  的峰值信号强度 8 mV; 气压增大到  $5 \times 10^5$  Pa 时, 整个质谱图的分辨率下降, 只有  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  ( $n = 4 \sim 11$ ) 可以较清晰地分辨, 强度下降至 4 mV; 继续增大气压时, 质谱变得难以分辨, 信号强度也只有 2 mV (图中没有给出).

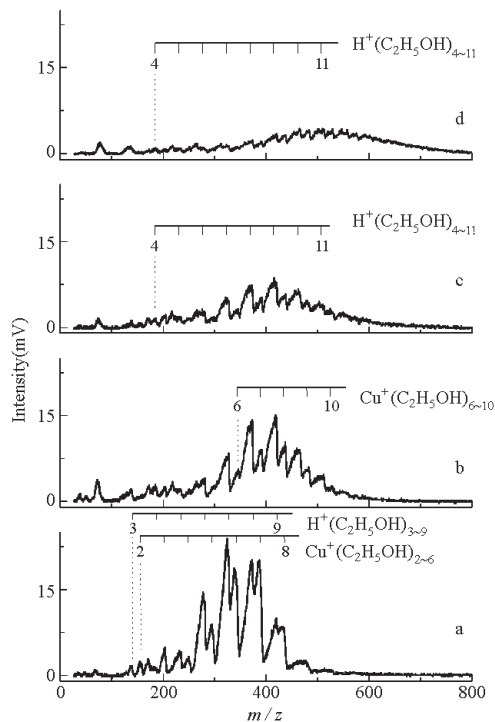


图 2 不同载气压力下的飞行时间质谱

Fig. 2 Time-of-flight mass spectra under carrier gas of different pressure  $10^{-5} p/\text{Pa}$ : a) 2, b) 3, c) 4, d) 5

固定载气压力, 调节激光延时, 以观察溅射等离子体与乙醇分子及团簇在脉冲分子束的不同位置进行反应时, 对产物的影响. 图 3 是在气压  $2 \times 10^5$  Pa 条件下, 激光延时在 0.40 ~ 0.50 ms 四个不同时刻反应时得到的飞行时间质谱. 可以看出, 从 a 到 d, 随着延时增加 (对应于反应发生在脉冲束的前端及中后段), 团簇离子的尺度增大, 信号强度有所变化, 主导离子产物也有所变化. 比如激光延时在 0.40 ms 时, 团簇离子产物主要是  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  和  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ , 两团簇序列总体强度相当, 峰值信号为  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5$ , 强度为 9 mV; 激光延时增大到 0.44 ms 时,  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  信号强度超过  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ , 成为主导产物离子, 同时团簇尺寸增大, 峰值信号是  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5$ , 强度 14 mV; 在激光延时为 0.48 ms 时,  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  的强度超过  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_5$  三倍; 团簇尺度进一步增大, 峰值信号为  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_8$ , 强度 12 mV; 在激光延时为 0.50 ms 时, 两团簇总体强度都显著减小, 峰值信号  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_9$  的强度只有 3 mV, 但是团簇尺度继续增大.

经过仔细地调节激光延时和气压, 寻找团簇信息最为丰富的实验条件, 我们得到了如图 4 所示的质谱图. 限于所用的飞行时间质谱仪的分辨

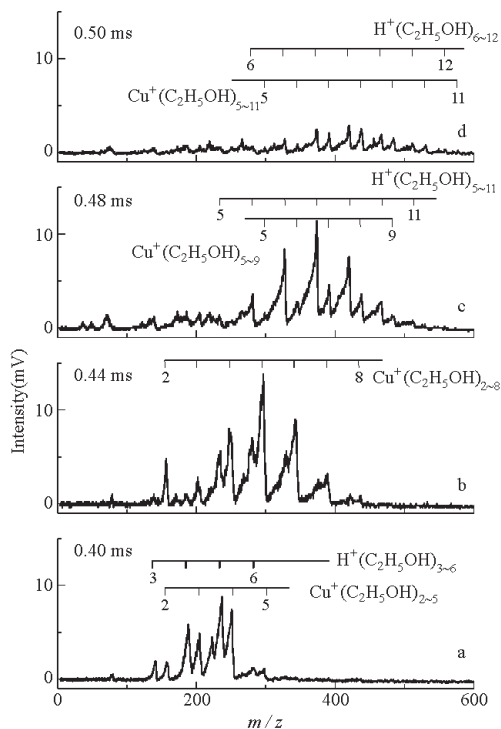


图3 不同激光延时下的飞行时间质谱图  
Fig. 3 Time-of-flight mass spectra at different laser delay  
 $10^{-5}$  p/Pa: a) 2, b) 3, c) 4, d) 5

率和具体的实验条件, 图中没有看到明显的 Cu 的同位素峰, 但还是可以明显地看到有三个团簇序列:  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{1-10}$ 、 $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{1-8}$ 、 $\text{CuO}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_{0-7}$ , 峰值信号为  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6$ , 强度为 33 mV.

通过改变脉冲高压电场的极性和调整探测器的电路, 得到在激光延时 0.43 ms, 气压  $4 \times 10^5$  Pa

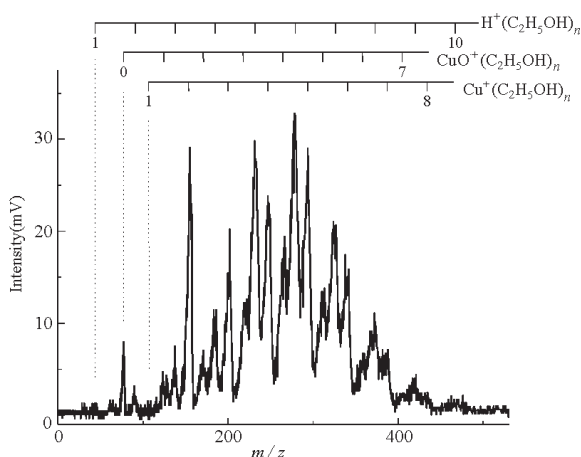


图4 激光延时 0.40 ms, 气压  $6 \times 10^5$  Pa 的飞行时间质谱图  
Fig. 4 Time of flight mass spectrum at laser delay of 0.40 ms and pressure of  $6 \times 10^5$  Pa

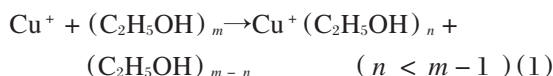
条件下激光烧蚀等离子体与分子束反应的负离子产物, 主要有  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}^-$ , 如图 5 所示.

### 3 分析与讨论

#### 3.1 Cu 等离子体与乙醇分子束反应机理的讨论

Cu 等离子体与乙醇分子束的反应产物中既有含金属的  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ 、 $\text{CuO}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  和质子化的  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  的团簇正离子, 又有  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}^-$  等团簇负离子. 我们的实验中, 激光是采用焦距 500 mm 的透镜弱聚焦于金属靶上, 且焦点在金属靶后面, 而金属靶距分子束通道中心还有 18 mm, 在这种条件下, 532 nm 的激光不能直接电离中性的乙醇分子及团簇产生上述离子, 它们是由激光溅射金属靶产生的原子、离子、电子等作用于氦气、乙醇等环境气体, 使之发生电离, 形成组分复杂的气相等离子体, 进一步碰撞反应得来的.

通过比较在不同 He 气压力及不同激光延时条件下的质谱图, 我们发现  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  的尺寸总是小于  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ , 且其峰值信号位置  $n$  也小于质子化团簇的峰值信号位置  $n$ . 因此, 可以推测,  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  可能是等离子体中具有一定能量的  $\text{Cu}^+$  与乙醇团簇碰撞, 然后再脱去若干乙醇分子生成的.



其次是含金属氧化物的  $\text{CuO}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  团簇离子. 一个可能的反应途径是  $\text{Cu}^+$  插入乙醇团簇中某

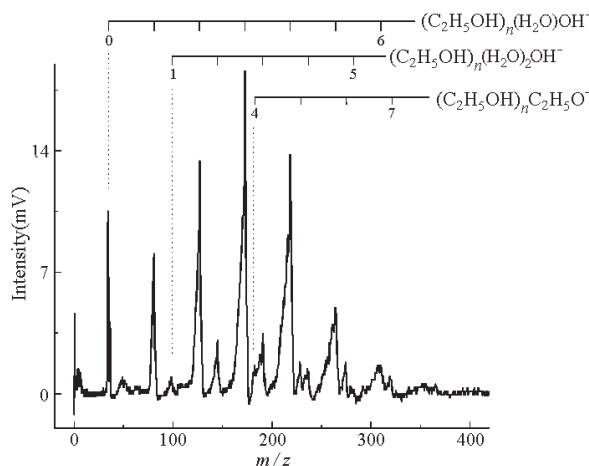
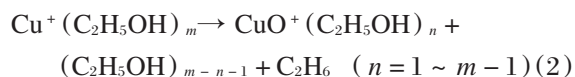


图5 负离子飞行时间质谱图  
Fig. 5 Time of flight mass spectrum of negative ions

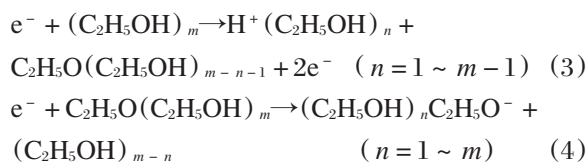
CH<sub>2</sub>-OH 键, 形成过渡态 CH<sub>2</sub>-Cu<sup>+</sup>-OH 键, 其邻近的羟基上的氢转移到金属上, 进而形成中性的 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子, 并脱离团簇, 同时脱去若干乙醇分子, 发生团簇内部的分子重排的过程:



由于 CuO<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> 团簇在特定的载气压力 (6 × 10<sup>5</sup> Pa) 和激光延时 (0.40 ms) 下才能观察到, 我们还可以推测, 产生此团簇的另一个可能的原因是: 在较高环境气压下, 金属等离子体与乙醇碰撞反应生成较多的 CuO<sup>+</sup>, 它们与 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> 结合可以形成 CuO<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>.

在文献 [13-14] 中未发现带有金属氧化物的团簇离子, 这一点与我们所做的实验有较显著的差别, 原因可能在于我们选择的金属及反应气体不同, 另外还增加了一个长 30 mm 直径 2 mm 的反应管, 可能会导致金属有机物反应的途径、方式、几率及产物的改变.

实验中还观察到质子化团簇 H<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> 和 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)OH<sup>-</sup>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>OH<sup>-</sup> 等团簇负离子, 它们可能是等离子体中的电子与团簇碰撞, 通过下面反应产生的:



带水的团簇负离子可能的来源是 Cu 等离子体中大量的电子、热原子或离子, 与分子束内密度较大处的乙醇分子或团簇碰撞使之解离, 产生大量的水或羟基, 再与乙醇团簇结合, 生成带一个或两个水分子的团簇离子. 而带有一个水的团簇负离子 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)OH<sup>-</sup> 信号强度远大于 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>, 说明带水的团簇负离子可能较为稳定. 这一现象还有待于以后结合量子化学计算的方法给予理论上的解释.

### 3.2 不同 He 气压对 Cu 等离子体与乙醇分子束反应的影响

将激光延时固定在 0.46 ms, 改变 He 气的压力, 使之从 2 × 10<sup>5</sup> Pa 增大到 5 × 10<sup>5</sup> Pa, 观察到团簇离子尺寸在增大, 而主导产物离子也由 H<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> 和带金属的 Cu<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> 两个序列转变为质子化的 H<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> 序列. 其变化趋势与固定 He 气压力为 2 × 10<sup>5</sup> Pa, 使激光延时从 0.40 ms 增大到 0.50 ms, 得到的产物离子的变化规律相似. 可能的原因是, 固定激光延时, 增大 He 气压力时, Cu 等离子体

作用处的脉冲分子束密度增大, 压力增大, 金属离子的自由程减小, 能够无碰撞到达分子束中心与乙醇分子团簇反应的金属离子相应减少, 因此产物中的金属乙醇缔合物团簇离子信号强度减小. 而质子化团簇主要是由电子碰撞产生, 电子的自由程减小相对较为缓慢, 仍然有部分能够到达分子束中心与乙醇分子团簇反应, 所以还能观察到比较强的 H<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> 序列. 固定 He 气压力, 增大激光延时, 会使等离子体分别作用于脉冲分子束的前端密度较小处和中后段密度较大处, 在一个适当的密度下 (此处对应于激光延时 0.44 ms), 会得到最强的带有金属的团簇离子信号. 高于此密度, 金属缔合物团簇信号强度减弱, 主导产物离子转变为质子化的 H<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> 序列.

## 4 结论

气相中激光烧蚀 Cu 等离子体与乙醇团簇的反应实验说明, 不同的载气压力下, 在脉冲束的不同部位进行的反应, 得到的产物离子不同, 强度不同, 反映了分子束内密度对产物离子的影响. 在分子束中密度小的部位进行的反应, 主要产物是 Cu<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>、H<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>, 而大密度处产物主要是 H<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>. 在特定的载气压力和激光延时下, 可以观察到 CuO<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>. 通过分析比较 Cu<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> 和 H<sup>+</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub> 团簇的尺度, 认为金属乙醇缔合物团簇需脱去若干中性乙醇分子, 才能达到稳定. 观测到的团簇负离子信号显示出一个水分子的 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)OH<sup>-</sup> 较 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>n</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> 更为稳定.

## References

- Masahiko, I.; Tetsu, H.; Ramkuber, T. Y.; Tamotsu, K. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*: 11885
- Oliveira, M. C.; Marcalo, J.; Vieira, M. C.; Almosler Ferreira, M. A. *Int. J. Mass. Spectrum*, **1999**, *185/186/187*: 825
- Yu, Z. D.; Zhang, N.; Gao, Z.; Kong, F. A.; Zhu, Q. H. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1994**, *10*(2): 97 [于忠德, 张南, 高振, 孔繁放, 朱起鹤. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1994**, *10*(2): 97]
- Ma, C. S.; Li, H. Y.; Zhang, X. G.; Bai, J. L.; Wang, X. Y.; Zhang, G. Q.; Wang, L.; He, G. Z.; Lou, N. Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1996**, *12*(2): 185 [马晨生, 李海洋, 张晓光, 白吉玲, 王秀岩, 张桂秋, 王利, 何国钟, 楼南泉. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **1996**, *12*(2): 185]
- Tian, Z. J.; Wei, X. M.; Zhai, R. S.; Ren, S. Z.; Liang,



- D. B. ; Lin, L. W. *Chem. J. Chinese Universities*, **1997**, **18**: 1153 [田志坚, 魏绪明, 翟润生, 任素贞, 梁东白, 林励吾. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1997**, **18**: 1153]
- 6 Koo, Y. M. ; Kim, J. -H. ; Choi, Y. K. ; Lee, H. ; Jung, K. W. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, **106**: 2465
- 7 Doina, C. ; Diethard, K. B. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, **106**: 9705
- 8 Brock, A. ; Cedeno, D. L. ; Manzanares, C. I. *Int. J. Mass. Spectrum*, **2000**, **197**: 71
- 9 Jordan, R. ; Cole, D. ; Lunney, J. G. ; Mackay, K. ; Givord, D. *Appl. Surf. Sci.*, **1995**, **86**: 24
- 10 Huang, Q. J. ; Fang, E. T. ; Deng, S. M. *Chinese J. Atom. Molecular Phys.*, **1999**, **16**: 329 [黄庆举, 方尔梯, 邓尚民. 原子与分子物理学报 (*Yuanzi yu Fenzi Wuli Xuebao*), **1999**, **16**: 329]
- 11 Higashid, H. ; Oka, T. ; KasataCu, K. ; Shinohara, H. ; Sato, H. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, **163**: 485
- 12 Sato, H. *Res. Chem. Intermed.*, **1993**, **19**: 67
- 13 Lu, W. Y. ; Yang, S. H. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 825
- 14 Wang, J. ; Wang, J. ; Gao, H. ; Zhang, Y. W. ; Sheng, L. S. *Acta Chim. Sin.*, **2002**, **60**: 1591 [王进, 王娟, 高辉, 张允武, 盛六四. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2002**, **60**: 1591]

## Gas Phase Reaction of Laser Ablated Cu Plasma with Ethanol Clusters\*

Niu Dong-Mei      Zhang Shu-Dong      Zhang Xian-Yi      Li Hai-Yang

(*Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*)

**Abstract** The gas phase reaction of Cu plasma and ethanol clusters is studied by the laser ablation-molecular beam(LAMB) method. Six species of clustered complex ions  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ ,  $\text{CuO}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ ,  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^-$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}^-$  ( $n \leq 12$ ) are observed. Interestingly, the species and sizes of the product clusters vary observably either when the plasma act on the different parts of the pulsed ethanol beam or when the carrier gas under different pressure is put on. When the laser ablated Cu plasma act on the low density part of the beam, the metal ethanol complex clusters  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  and the protonated ethanol clusters  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  are dominant, while the plasma act on the high density part of the beam, however, the  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  turn to be the only discriminable resulting clusters. By comparing the intensities and the cluster sizes of  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  with  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ , the formation of  $\text{Cu}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  is considered in company with the evaporation of several ethanol molecules. Under a given pressure and a specific laser delay time, the metal-oxygen-ethanol clusters  $\text{CuO}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  are observed. As the intensity of  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^-$  is much stronger than that of  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ , one can suppose that  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})\text{OH}^-$  is much more stable.

**Keywords:** Laser ablation, Cu plasma, Ethanol clusters, Time of flight mass spectrum