

激光溅射下原子团簇生长的非平衡动力学(II)*

曹玉群 黄荣彬 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)

摘要 在“半球模型”(即假设激光溅射产生的等离子体向空间均匀膨胀)的基础上,在考虑了因等离子体膨胀和热辐射等引起的温度和体积的变化变化的情况下,进一步考虑了碳簇的链状、单环、双环、多环及富勒烯等五种结构及中性粒子与中性粒子、中性粒子与离子两种反应,计算了碳簇中性分子和离子的形成动力学及其尺寸分布.计算结果表明离子的尺寸分布可以近似代表中性粒子的尺寸分布,动力学计算所模拟的碳簇的尺寸分布与实验记录的碳簇离子的质谱特征较为相似.

关键词: 原子团簇, 动力学, 激光溅射, 尺寸分布

学科代码: B030402, B031002

以激光溅射方式产生原子团簇的方法并不复杂,但是其中包含的物理和化学过程却错综复杂,而且其中间产物也是多种多样.各种实验条件,如激光波长、激光能量密度、环境压力、靶材本身的性质以致靶材表面的形态对团簇的形成都可能构成不同程度的影响.因此,有必要建立一个合适的模型来认识成簇过程,分析和研究各种实验条件对团簇形成的影响,以期最终找到控制团簇形成过程的方法.

激光溅射靶材产生的等离子体羽有很高的内能,它的高真空中必然迅速膨胀,而且各个方向的膨胀速率并不相同,要准确描述等离子体羽的真实情形有很高的难度, Singh^[1]、Venkaiesan^[2]、Sudarshan^[3,4]等人在这方面都曾做了有益的尝试.在前文^[5]所提出的模型中,我们认为等离子体在膨胀的过程中,各种粒子相互快速碰撞,可以近似认为体系达到热平衡,即假设反应在某一时刻时体系内不存在温度梯度和浓度梯度,体系的温度变化假设是由于热辐射及化学反应引起的.因此,体系向各个方向的膨胀速率是相等的.在此基础上我们提出了激光等离子体的“半球模型”,简化了动力学的计算,初步模拟了团簇的生长过程.

Smoluchowski 方程是描述微粒生长的基本的动力学方程^[6,7,9],也是我们模拟团簇生长动力学的依据.但是在前文的工作中,我们没有考虑伴随团簇生长过程所发生的解离反应.由于激光溅射产生的等离子体有较高的内能,因此团簇在形成的过程中必然会发生一定的解离,所得的模拟结果必然与实际的情况有较大的差异.为此,我们建立了修正后的 Smoluchowski 方程:

$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_{k=1}^{[\frac{i}{2}]} K_{cc}c_kc_{i-k} - \sum_{k=1}^{\infty} K_{cc}c_kc_i - \sum_{j=1}^{[\frac{i}{2}]} K_{ci}c_j + \sum_{j=i+1}^{\infty} K_{cj} - K_{ci}c_i^2 + K_{ci}c_{2i}$$

1999-11-03 收到初稿, 2000-01-27 收到修稿. 联系人: 郑兰荪 (E-mail: lszheng@xmu.edu.cn). 国家自然科学基金重大项目 (29890210) 和面上项目 (29773040) 资助

另一方面,我们在 Alexandrov 等人^[8,9]工作的基础上,进一步考虑了碳簇构型对反应动力学的影响,以及形成团簇离子的分子-离子反应,以便使相应的模拟结果能够更准确地反映团簇形成的动力学过程.

1 激光等离子体的产生和膨胀

激光溅射产生的高温等离子体中有中性粒子、原子、离子、电子等多种粒子.由于实验产生的原子团簇通常是由质谱检测的,而质谱仪只能检测离子,所以必须考虑中性粒子与离子的反应.激光溅射产生的正离子可用 Langmuir-Saha 方程描述^[1]:

$$i_+/i_0 = (g_+/g_0) \exp[(\phi - I)k^{-1}/T] \quad (1)$$

其中, i_+ 、 i_0 分别为离开靶材表面的正离子及中性粒子数, T 为靶材表面即等离子体的温度; g_+ 、 g_0 为离子及中性粒子的统计权重,计算中假设 $g_+ = g_0$; ϕ 为靶材的电子功函, I 为其组成原子的电离能,对于本文所模拟的碳簇, $\phi = 6.25$ eV, $I = 11.26$ eV^[10]; k 为 Boltzmann 常数.而总的粒子数由下式计算:

$$N_T = \frac{E_s - IeN_+L}{C_v(T_s - T_e) + (2E_{sb} + E_{db})} \quad (2)$$

其中 $E_s = (1 - \eta)E_0$, E_0 为实验选择的激光能量 22 mJ, η 为其能量损失率, e 为单位电荷,其余各项已在前文中详细介绍^[5].相应的正离子数为

$$N_+ = N_T i_+ / (i_+ + i_0) \quad (3)$$

通过迭代法可以计算出总粒子数、中性粒子数及离子数.因为

$$N_0 = N_T - N_+ \quad (4)$$

从而

$$c_1 = \frac{N_0}{V_0} \quad (5)$$

$$i_1 = \frac{N_+}{V_0} \quad (6)$$

其中,初始体积 $V_0 = \frac{2}{3}\pi R_0^3$, R_0 为激光光斑半径.

在温度 T 时,音速可描述为

$$a = \sqrt{\gamma RT/M} \quad (7)$$

γ 为体系的恒压热容与恒容热容比,对于单原子, γ 取 1.67. M 为体系的平均分子量.体系的膨胀速度为^[1]

$$v_e = 2a / (\gamma - 1) \quad (8)$$

根据热力学第一定律:

$$dU = -2\pi r^2 C_0 \left\{ \varepsilon_g \left(\frac{T_g}{100} \right)^4 - \varepsilon_w \left(\frac{T_w}{100} \right)^4 \right\} dt - 2P_0 \pi r^2 V_e dt \quad (9)$$

各变量的物理意义同前^[5].又

$$dU = \bar{N}_T \bar{C}_{vm} dT(t) \quad (10)$$

其中, \bar{N}_T 、 \bar{C}_{vm} 、 $T(t)$ 分别为 t 时刻体系的总粒子数、平均恒容热容、体系的温度.由(9)、(10)式得

$$\frac{dT(t)}{dt} = -\frac{2\pi r^2 C_0 \left\{ \varepsilon_g \left(\frac{T_g}{100} \right)^4 - \varepsilon_w \left(\frac{T_w}{100} \right)^4 \right\} + 2P_0 \pi r^2 V_e}{N_T C_{um}} \quad (11)$$

由上式可以计算出 t 时刻体系的温度。

2 成簇反应动力学方程

激光溅射产生的碳簇分子和离子具有不同结构和尺寸, 它们的动力学方程可以采用 Smoluchowski 方程的扩展方式来描述:

$$\begin{aligned} \frac{dc_k^X}{dt} = & \sum_{Y, Z} \sum_{i=1}^{k-1} K_{i,k-i}^{YZ} c_i^Y c_{k-i}^Z - c_k^X \sum_{Y} \sum_{i=1}^{l_{max}-k} K_{k,i}^{XY} c_i^Y - c_k^X \sum_{Y} \sum_{i=1}^{l_{max}-k} K_{k,i}^{XY} c_i^{(+Y)} \\ & - K_{iso}^{XF} c_k^X + \sum_{Z, i} K_{iso}^{ZX} c_i^Z + \sum_{Z, i} K_{iso}^{ZX} c_i^{(+Z)} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \frac{dc_k^{+X}}{dt} = & \sum_{Y, Z} \sum_{i=1}^{k-1} K_{i,k-i}^{YZ} c_i^{+Y} c_{k-i}^Z - c_k^{+X} \sum_{Y} \sum_{i=1}^{l_{max}-k} K_{k,i}^{XY} c_i^Y \\ & - K_{iso}^{XF} c_k^{+X} + \sum_{Z, i} K_{iso}^{ZX} \end{aligned} \quad (13)$$

其中, C_k^X , $C_k^{(+X)}$ 分别代表 X 结构(可能为链、单环、双环、多环或富勒烯)、尺寸为 k 的中性粒子和离子的浓度。 l_{max} 为模拟的碳簇最大尺寸。 YZ 代表 $Y + Z \Rightarrow X$ 即构型 Y 与构型 Z 的碳簇反应生成新的构型为 X 的产物, XF 代表构型为 X 的碳簇经过异构化反应生成富勒烯。

根据对碳簇结构和生长的理论和实验研究结果^[11], 当碳簇的尺寸 $k \geq 10$ 时, 其构型由链成环; 单环与单环反应生成双环; 双环与双环反应生成多环; 多环碳簇通过异构化反应转化成富勒烯; 富勒烯与其它团簇反应仍生成富勒烯; 其它类型的反应则生成构型稳定性较高的产物。 异构化反应的速率常数为 $k_{iso} = \mu \exp(E_{iso}/kT)$ 。 根据碰撞理论, 双分子反应的速率常数可表示为

$$k_c = \alpha \sigma \sqrt{\frac{T(i+j)}{ij}} \exp(-E_c/kT), \quad \text{其中 } \alpha = \sqrt{\frac{8R}{\pi W_c}} \quad (W_c \text{ 为碳原子质量})$$

σ 用 $\sigma = \theta \pi \omega D_{ij} L$ 来计算, L 为 Avogadro 常数, D_{ij} 为碰撞直径, 对于链状碳簇的反应,

$$D_{ij} = (i-1)r_0 + (j-1)r_0 \quad \omega_{ij} = (i+j-2)r_0$$

因为链状双分子的反应在链端碰撞反应的能量较在链间反应的能量低得多^[6], 所以在考虑尺寸均大于 1 的双分子 A 与 B 在两端迎头相撞的情况下, 碰撞校正因子 $\omega_A = 2\pi r_0^2 / \{4\pi[(i-1)r_0]^2\}$, r_0 为碳原子的共价半径 13 nm^[6], i 为簇 A 的尺寸。 对于单环碳簇(环上原子数为 i)之间的反应, 假设环上的原子均可参与反应, 簇 A 的有效碰撞校正因子为 $\omega_A = i \cdot \pi r_0^2 / [4 \cdot \pi(i r_0 / \pi)^2]$, 即, $\omega_A = \pi^2 / 4i$ 。 对于富勒烯等其他构型的碳簇, 假设所有原子均可参与反应, 因其形状复杂, 故在我们的计算过程中假设其为球形, 假设有效碰撞校正因子为 1。 所以

$$\omega_A = \begin{cases} \frac{1}{2(i-1)^2} & X_A \text{ 为直链} \\ \pi^2 / 4i & X_A \text{ 为单环} \\ 1 & X_A \text{ 为单原子、双环、多环或富勒烯} \end{cases} \quad (14)$$

同理, 可以求出 ω_B 。 则 $\omega = \omega_A \omega_B$ 。

双环、多环或富勒烯构型的碳簇半径由下式近似求出:

$$r_i = \frac{r_{70} - r_{60}}{10} i + (7r_{60} - 6r_{70}) \quad (15)$$

r_{60} 、 r_{70} 为 C_{60} 、 C_{70} 的共价半径, $r_{60}=35.5\text{ nm}$, $r_{70}=39.3\text{ nm}$. 当 $i=j$ 及参与反应的两个分子的构型相同时, $\theta=1/2$, 其他情况下 $\theta=1$.

3 模拟计算结果

我们采用迭代法求出了由激光溅射产生的簇分子和离子的初始浓度, 并考虑了等离子体在真空中膨胀引起的浓度变化和因热辐射引起的温度变化. 在设定的时间步长 δt ($10^{-12}\sim 10^{-10}\text{ s}$) 内, 用矩形求积法求出各物种的浓度变化及体系的温度变化, 确定下一步长内温度 T 、体积 V 及各个组分的浓度, 直到体系的压力低于环境的压力或者体系的温度低于环境温度, 反应即告终止, 这时反应所进行的时间在 $6.1\mu\text{s}$ 左右, 但在近 $1.4\mu\text{s}$ 左右时碳簇尺寸分布已几乎不再变化. 比较前文的计算结果^[5]可以看出, 虽然在前文的计算中忽略了解离、团簇的结构、碰撞截面等因素, 但是这些因素对团簇形成反应时间的影响并不显著.

在所设定的激光能量下, 假设激光溅射石墨靶材的深度达 $2\mu\text{m}$, 当激光束在靶材上的直径为 1 mm (这也是实验中的实际情况) 时, 根据我们的计算, 在靶材表面所产生的温度可高达近 90000 K . 即使当激光束的直径扩大至 4 mm , 计算的温度仍有 4600 K . 这样高的温度显然足以将石墨以及其它任何物质气化. 而 Alexandrov 等人在计算所假设的 $1000\sim 2000\text{ K}$ ^[8,9], 显然是偏低了. 因此, 在本文的计算中, 我们合理地假设体系的起始温度为 10000 K . 在该温度下, 激光产生的团簇离子与中性团簇分子的比 i_+/i 约为 0.3% .

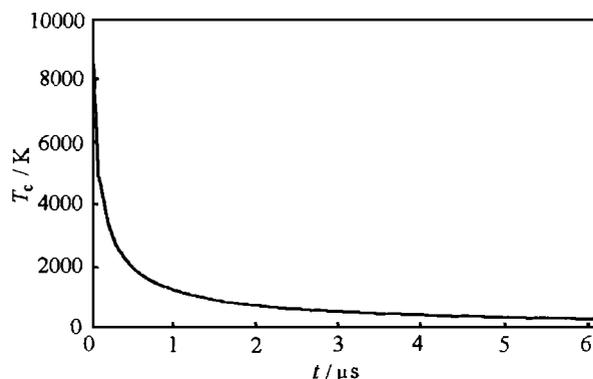


图 1 系统温度随反应时间的变化曲线

Fig. 1 Dependence of calculated temperature on reaction time

激光等离子体在形成后, 将因膨胀和辐射等显著在降低体系的温度. 图 1 亦示了等离子体温度随时间的变化关系, 它在等离子体形成后的前 $1.4\mu\text{s}$ 中变化最为显著, 其间它从初始时假设的 10000 K 降至近 1000 K . 在此期间团簇的深度也明显降低, 因而成簇反应至 $1.4\mu\text{s}$ 时基本终止. 计算结果也显示, 假设的初始温度在一定范围内 ($8000\sim 10000\text{ K}$) 对成簇反应动力学的结果影响并不大.

在计算碳的反应速率常数时, 根据对碳簇理论研究的结果^[8], 取同分异构化反应的速率常数的指前因子 μ 为 $1\times 10^{14}\text{ s}^{-1}$, 该反应的活化能为 $E_{\text{iso}}=2.4\text{ eV}$. 富勒烯与其它碳簇反应的活化能为 $E_c=0.8\text{ eV}$, 其它构型间的反应为 $E_c=0.4\sim 0.6\text{ eV}$. 在计算中, 我们将模拟计算的碳簇的最大尺寸限制为 $I_{\text{max}}=120$. 实际计算发现, 这一限制仅限定了模拟计算的范围, 对所计算的团簇的尺寸分布等没有显著的影响.

在多环的碳簇异构化反应生成富勒烯时, 可能会伴随着碎片 (C_1 、 C_2 等中性碎片和 C_1^+ 、 C_2^+ 等离子碎片) 的解离. 由于富勒烯的成簇碳数必须为偶数, 我们在计算中认定奇数尺寸的碳簇优先解离 C_1 和 C_1^+ , 偶数尺寸的碳簇则优先解离 C_2 和 C_2^+ .

图 2 是我们所计算的各种构型的碳簇分子和离子的尺寸分布. 因为不同构型之间、离子与

中性粒子之间的浓度相差很大 ($10^{-12} \sim 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$), 为具有可比性, 链状碳簇分子及离子的分别以反应终止时的 C_1 和 C_1^+ 为基准作归一化处理, 其它构型的碳簇以相应构型的 C_{60} 或 C_{60}^+ 的浓度为归一化的基准. 由图 2 可以看出: 中性团簇与离子的丰度分布在小尺寸与较大的尺寸处较为相似, 中等尺寸的富勒烯的分布则有一定的差异, 但是总体上仍然可以用离子的分布, 也就是实验所记录的团簇离子的质谱, 来近似地反映中性团簇粒子的分布.

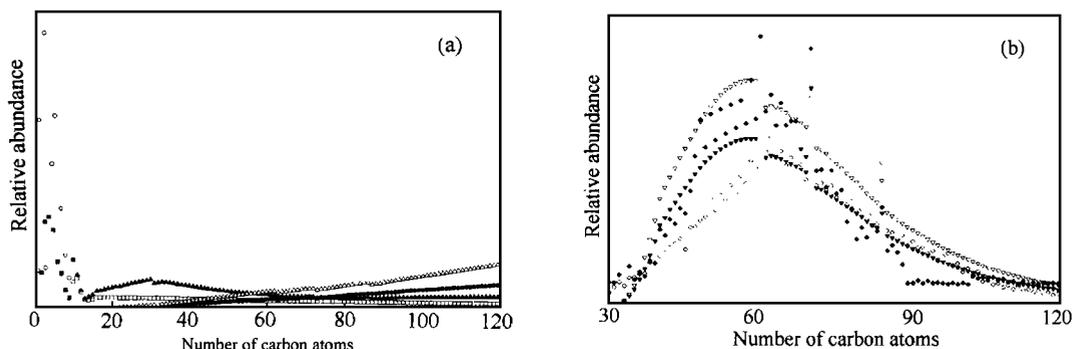


图 2 计算模拟不同构型的团簇尺寸分布

Fig. 2 Simulated size distribution of isomers, linear chains, monocyclic or bicyclic rings (a) and polycyclic rings or fullerenes (b)

The isomers shown are: linear chains, (■); monocyclic, (○); bicyclic rings, (△); polycyclic rings, (▲) and fullerenes, (◇), in which solid and hollow shape stands for neutral clusters and ionic clusters respectively

图 3(a) 是将各种构型的碳簇分子及离子各自加和后, 所模拟的碳簇分子和离子的尺寸分布. 与实验记录的激光蒸发产生的碳簇的质谱^[12]相比, 在考虑了碳簇的结构特性、反应截面、解离反应等因素后, 我们的动力学计算结果显然能较好地模拟激光产生的碳簇的尺寸分布, 尤其是其特征的“驼峰”分布. 在图 3(b) 所示的动力学模拟计算中, C_{60} 、 C_{70} 这些“幻数”碳簇的反应速率常数乘上了 0.05 修正因子, 由此所模拟的分布与实验结果更为相似.

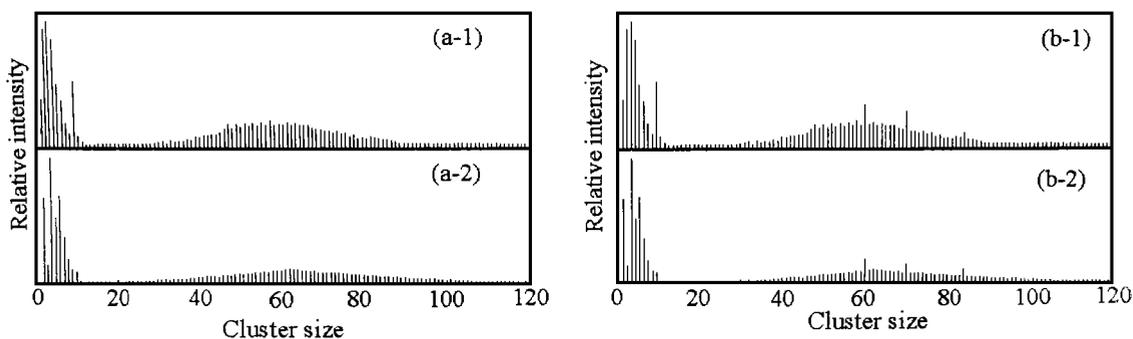


图 3 计算模拟的团簇分子和离子的尺寸分布

Fig. 3 Simulated size distribution of the respective neutral clusters (a-1, b-1) and ionic clusters (a-2, b-2)

The rate constants for the reactions with perfect fullerenes (C_{60} , C_{70} and some others) were multiplied by a factor of 0.05 in (b)

当然, 本文所建立的团簇形成动力学模型及其计算仍然有不少粗糙之处, 我们将在今后的计算中继续加以改进, 使动力学计算的结果能更好地模拟实验结果, 并能对相应的实验起到一定的指导作用.

参 考 文 献

- 1 Singh R K, Holland O W, Narayan J. *et al*, *J. Appl. Phys.*, 1990, 68(1): 233
- 2 Venkatesan T, Wu X D, Inam A. *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 52: 1193
- 3 Sudarshan U, Cody N W, Bozack M J, *et al*, *J. Matter Res.*, 1988, 3: 825
- 4 Ready J F. *Effects of high power laser Radiation*, New York: Academic, 1971
- 5 Cao Yuqun, Huang Rongbin, Zheng Lansun. *Acta-Phys. Chim. Sin.*, 1999, 15(4): 354
[曹玉群, 黄荣彬, 郑兰荪, 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), 1999, 15(4): 354]
- 6 Shi Yang, Gao Zheng, Zhu Qihe *et al*, *Carbon*, 1997, 35(6): 767
- 7 Kreer Markus, Penrose Oliver. *J. Stat. Phys.*, 1994, 75(3-4): 389
- 8 Alexandrov A L, Schweigert V A. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 263: 551
- 9 Schweigert V A, Alexandrov A L, *et al*, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 238: 110
- 10 Dean J A, *Langé's Handbook of Chemistry*, New York: Eleventh Edition, McGraw-Hill Book Company, 1973
- 11 Bowers M T, Kemper P L, Helden G Von, *et al*, *Science*, 1993, 260: 1446
- 12 Li wenying, Huang Rongbin, Zheng Lansun, *et al*, *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 1990, 6(6): 257
[李文莹, 黄荣彬, 郑兰荪, 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), 1990, 6(6): 257]

Non-equilibrium Kinetics of Clusters Growth under Laser Ablation (II)*

Cao Yuqun Huang Rongbin Zheng Lansun

(*State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract Non-equilibrium kinetics of cluster formation has been simulated based on "hemisphere model" of laser plasma expansion. In this article, in addition to the variation of concentration and temperature caused by expansion and radiation, reactivities of different structures and structural conversions among the cluster isomers were also considered. Dissociation of the clusters in the laser plasma and productions of the cluster ions have also been included in the simulation at the first time. The simulated size distribution of carbon clusters is in good consistency with the typical mass spectrum of carbon cluster ions produced by laser ablation.

Keywords: Clusters, Kinetics, Laser ablation, Size distribution

Received 1999-11-03, revised 2000-01-27. Correspondent: Zheng Lansun (E-mail: lszheng@xmu.edu.cn). * The Project Supported by NSFC