

原子簇产生的统计规律与结构分析(Ⅲ)*

王春儒 黄荣彬 刘朝阳 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

多元原子簇的形成受统计规律所控制。由统计规律描述的原子簇通式为 AB_n 或 AB_nC_m ，其中 B, C 为构成原子簇的可变的活性单元，它可能是单个原子，也可能是由几种元素组成的化合物集团，A 是同一系列原子簇的核心，由不同的 A 加减 B, C 所生成的原子簇系列由不同的统计分布曲线来描述。从统计学观点来看，多元原子簇中的所有 AB_n 和大部分 $(AB_n)C_m$ 都可归为一类，具有与二元原子簇相似的规律；还有一些多元簇 AB_nC_m 包含替代反应，符合统计规律的同一系列原子簇由活性单元 B, C 互换形式，簇本身大小和构型不变。总的来说，统计规律反映了原子簇的结构特征和生成规律，它对于归属质谱的谱峰，推测原子簇的形成机理和结构，以及分析样品特异的性质具有重要指导作用。

1 引言

在前文中^[1,2]，我们介绍了在原子簇形成过程中所表现出来的一个重要规律——统计规律，并利用这一规律研究了一元和二元原子簇体系。结果表明在这些原子簇体系中，对于由同种机理生成且保持同一种构型的原子簇系列，其丰度分布为统计规律所控制，它们可由一条对数正态曲线来描述。原子簇的结构以及形成机理的变化均可在统计分布形式的变化上表现出来，由此得到了一个分析质谱数据的新方法。

利用统计规律分析多元原子簇体系，我们发现这一规律对于多元原子簇质谱分析同样适用，而且表现的内容更加丰富多彩。因为多元原子簇的成份和结构都比较复杂，谱图一般显得杂乱无章，有些谱峰还因无法分辨而难以入手，给质谱的分析造成困难。经统计规律分类处理后，可以将各种交叠在一起的原子簇分辨开来，一方面使整个谱图清晰明了，一目了然；另一方面由“符合同一条统计分布曲线的原子簇系列具有相同的结构”这一统计原理，还可以得到有关原子簇的形成过程和机理方面的重要信息。特别是对于一些催化剂，超导材料等样品，分析这些规律性的结构和活跃的集团，能够增加对其特殊应用性的了解，因而更为重要，本文介绍

1993年12月18日收到

* 国家自然科学基金资助课题

我们利用统计规律分析多元原子簇体系的初步尝试。

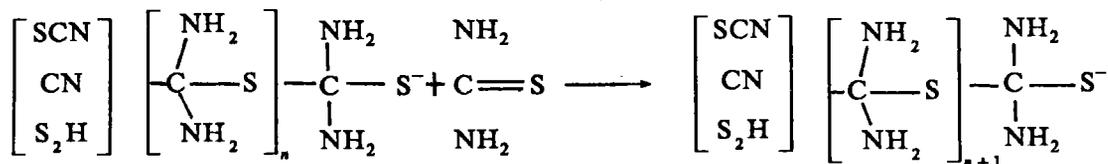
2 计算结果和讨论

前文^[1,2]中我们已经研究了一元和二元原子簇的统计规律。发现对于一元原子簇，因为只有一种元素，符合同一条对数正态分布曲线的相邻原子簇间一般相差一个或两个这种元素的原子；而对于二元原子簇，符合同一条对数正态分布曲线的原子簇有两种情况，一是共价原子簇，同一元原子簇一样，它的相邻原子簇间也相差一个或两个由同种元素构成的原子（集团），另一种是离子型原子簇，相邻原子簇间相差一个符合宏观元素化合价的由两种元素构成的化合物集团（因为所有原子簇基本都是由加减这些确定的集团形成的，我们下面称它们为活性单元）。多元原子簇和二元原子簇相类似，只是变化情况更为复杂。我们下面通过分析几个典型的体系，尤其是一些实用意义重大的超导材料样品，来探讨统计规律在多元原子簇体系中的应用。

2.1 只有一种活性单元的多元原子簇

多元原子簇跟二元原子簇一样，一般也是以一个确定的原子簇为核，在其上加减活性单元形成的。这个活性单元可以是单质原子，也可以是满足宏观原子价态的多原子化合物。对于常见的多元原子簇来说，可能变化的活性单元一般不多于两种，具有两种以上活性单元的多元原子簇质谱即使存在也很难被分析出来。

只有一种活性单元的多元原子簇通式为 AB_n 。原子簇在形成时可能经过了不同的化学过程，但其表现出的统计规律却是同一的。这里 B 代表活性单元， A 是由加减 B 所形成的原子簇系列的起始核心，不同的 A 组份对应于不同的统计分布曲线。例如硫脲分子的聚合反应（图 1），在激光打在硫脲样品上所形成的激光等离子体中，整个分子集团就象一个单质原子一样，在前一原子簇的基础上一环接一环地接下去，最后形成了符合统计规律的原子簇。当原子簇较大时它可分为三个系列（ $A = S_2H$, CN 和 SCN ），其丰度分别为一条对数正态曲线所描述，同一系列相邻原子簇间相差一个硫脲分子（记作 M ），其中以 $SCNM_n^-$ 原子簇系列的丰度最强，其次为 $S_2HM_n^-$ 和 CNM_n^- 原子簇系列。这些原子簇的形成是因为在高能激光的作用下，硫脲中的 $S=C$ 双键被打开，发生了如下的聚合反应^[3]。



聚合的原子簇系列遵循同一生成机理，而且结构相同，因而受统计规律的控制是显然的。

图 2, 3 分别为激光蒸发硫混合粉末时所形成的 $C_nS_mH_k$ 原子簇的正负离子质谱。当原子簇增大时，只有碳原子数在变化， S_2 与 SH 接在碳簇上，形成了两个不同的原子簇系列（ $A = SH$ 和 S_2 ，其中 SHC_n 原子簇的形成是抓取了真空系统和样品中残存的氢原子）。有意思的是这两个系列还有微妙的差别，其中 S_2C_n 为典型的共价型二元原子簇，根据碳原子成簇的规律，它也应该是直链构型， S_2 既可接在奇数的碳链上，又可接在偶数的碳链上，与单纯的碳链一样形成了奇偶两个系列的 S_2C_n 原子簇，分别为一条对数正态曲线所描述。而 SH 在负

离子中只接在偶数碳链上，在正离子中只接在奇数的碳链上，它的性质与 BC_n 、 AlC_n 和 NC_n 原子簇相似，受成键轨道电子填充性质的影响，只有填满所有成键轨道而又没有非键轨道的原子簇结构才最稳定^[4]。

由激光蒸发立方氮化硼产生的 $B_nN_mO_k^-$ 原子簇表现出了三个符合统计规律的原子簇系列 ($A=B$, BO 和 BO_2)。首先，在激光作用下形成了 $B(BN)_n^-$ 原子簇，紧接着它们中又有些在激光辐射的极高温下，结合了系统中残留的氧，形成了 $BO(BN)_n^-$ 和 $BO_2(BN)_n^-$ 原子簇系列，三种原子簇每个系列的相邻原子之间都相差一个 BN 单元。从图 4 可见，虽然因为硼有许多同位素的关系，使谱图的峰高和峰面积有些失调（严格地计算应以谱峰面积表示原子簇丰度，但一般峰高与峰面积成正比，而且为了直观起见，通常都以峰高来近似表示原子簇相对丰度），但以峰高为标准描述的三个原子簇系列仍明显地符合对数正态分布。比较 $B_nN_mO^-$ 、 $B_nN_mO_2^-$ 和 B_nN_m 原子簇系列的分布形式，可见它们极其相似，所有这一类二元多元并存的多元原子簇其生成规律均可与二元原子簇相类比。

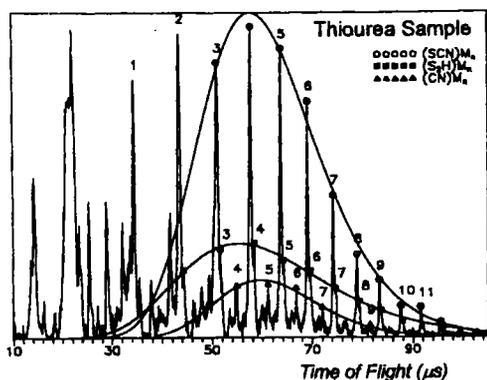


Fig.1 Result of lognormal fitting for three sets of AB_n clusters from laser ablation or Thiourea sample, each AB_n set has a same nucleus A and different number of unit cell B, here B represent thiourea molecule, and its number n is shown in picture to mark different spectrum peak

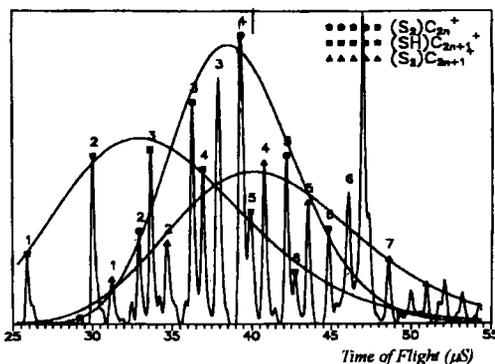


Fig.2 TOF mass spectra of AB_n cation clusters produced by laser ablation of mixture of carbon and sulphur powders, here B represents carbon atom, and n is used to mark different spectrum peaks

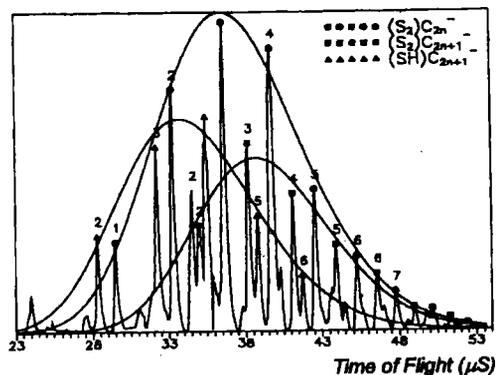


Fig.3 Same as Fig.2 but for AB_n anion clusters

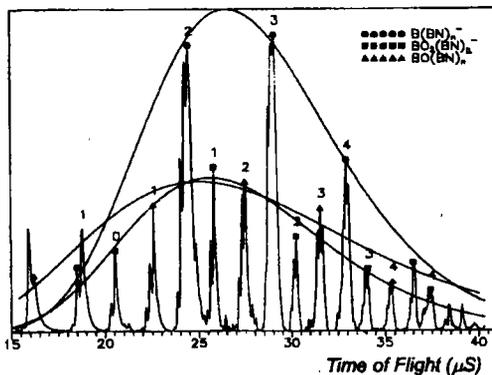


Fig.4 TOF mass spectra of AB_n clusters produced by laser ablation of BN powder here B represents BN unit, and n is used to mark different spectrum peaks

上面两个例子都是关于三元原子簇的，实际上对于更多元的原子簇也是同样。图 5 是传统的 Y-Ba-Cu-O 高温超导样品的激光等离子体质谱，经分析其原子簇可分为六种符合统计规律的原子簇系列。在质量数较低时 CuO 集团没有进簇，三个原子簇系列分别为 $(YO)(Y_2O_3)_n^+$ ， $(BaO)(YO)(Y_2O_3)_n^+$ 和 $(BaO)_2(YO)(Y_2O_3)_n^+$ 。当原子簇长到一定程度时，CuO 集团加入进来，形成了三个新的原子簇系列，即 $(BaO)(CuO)(YO)(Y_2O_3)_n^+$ ， $(BaO)(CuO)_2(YO)(Y_2O_3)_n^+$ 和 $(BaO)_2(CuO)(Y_2O_3)_n^+$ 。这 6 个系列原子簇的变化也都符合 AB_n 的通式，而且从图中还可以看到，因前后六个系列原子簇交叠，每个后面系列的原子簇都与前面系列原子簇中的一个因质量数相近而难以分辨，因而质谱图显得复杂。经统计规律分析后，一方面整个图形显得清晰明了，另一方面原子簇的叠加和构型变化情况也在图中显示了出来。

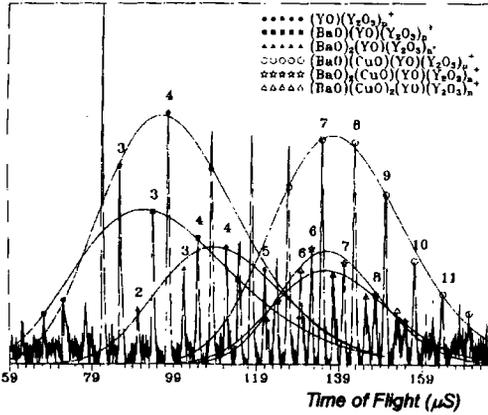


Fig.5 TOF mass spectra of AB_n clusters produced by laser ablation of Y-Ba-Cu-O super-conductor, here B represents Y_2O_3 unit, and n is used to mark different spectra peaks

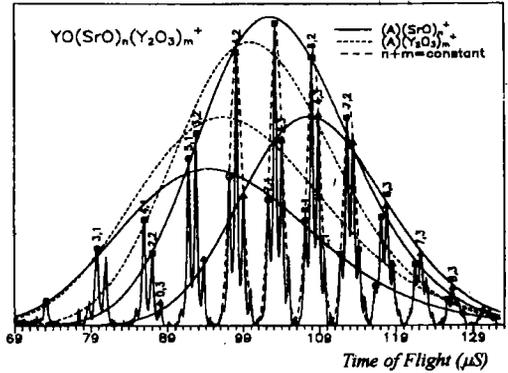


Fig.6 TOF mass spectra of $AB_n C_m$ clusters produced by laser ablation of mixture of CuO, SrO and Y_2O_3 powders, here B, C represent SrO and Y_2O_3 unit, and n, m are used to mark different spectrum peaks

2.2 有两种活性单元的多元原子簇

有时多元原子簇体系表现的规律复杂一些，有两个活性单元交错生长，其通式为 $AB_n C_m$ ，这种原子簇所遵循的统计规律与体系特性密切相关。图 6 为把 Y_2O_3 ，CuO 和 SrO 粉末混合起来，用激光蒸发后形成的等离子体质谱。经分析 CuO 始终没有进入簇中，原子簇的 SrO 集团含量在 0-10 之间，而 Y_2O_3 的含量在 0-5 之间。先以变化一个 SrO 单元将谱峰划分为几个系列 $(AB_n)C_m$ ，它们可以分别为一条对数正态曲线所描述，再以变化一个 Y_2O_3 单元将谱峰划分为另几个原子簇系列 $(AC_m)B_n$ ，可以看到它们仍符合对数正态分布。对于同一原子簇系列，上面括号中的原子集团保持不变，因此从统计学的角度来说，它与只有一种活性单元的原子簇 AB_n 相类，反应了相同的统计规律。

进一步分析图谱，我们还发现一个更有趣的规律，若在加一个 Y_2O_3 单元的同时减少两个 SrO 单元，也即把图中具有相同非氧原子个数的原子簇划分为同一个系列，这一系列还是可以为对数正态分布所描述。这点初看起来确实令人惊奇，但实际上它正反映了统计规律的本质所在，即“由同种机理生成且保持同一种构型的原子簇系列都符合统计规律”。事实上，这种情况从根本上说是一种替代反应——活性单元 B 和 C 的互相取代，许多情况下恰恰正是它反映了原子簇的生成机理和结构特征，我们以下继续讨论这类反应。

2.3 由替代反应生成的多元原子簇

在 Sr-Ca-Cu-O 系列高温超导体的激光等离子体质谱中, CuO 集团仍然没有进入原子簇。此时构成原子簇的 Sr, Ca, O 三种元素都是二价的, 符合宏观元素价态的原子簇为 $\text{Sr}(\text{SrO})_n(\text{CaO})_m^+$, 由取代反应生成的原子簇系列 $n+m = \text{常数}$ 。我们观察图 6, 发现它与图 5 有很大的不同, 变化 SrO 或 CaO 集团均不能形成有规律的原子簇系列, 只有对应“ $n+m = \text{常数}$ ”的簇团仍明显地符合对数正态分布, 表明这时只有由活性单元取代反应生成的原子簇才有相同的结构。当簇较小时, 以 $(n+m=6)$ 系列的原子簇丰度最高, 这时的簇结构比较容易分析, 据推测它应该是 5 个 O^{2-} 以三角双锥型方式堆积, 形成了六个三角形的面, 相当于三配位的不完整八面体空隙, 正好衔入了 6 个 Ca 或 Sr 原子, 因而十分稳定。当原子簇较大时, 又有三种原子簇结构异军突起, 分别对应于 $(n+m)=18, 24$ 和 31 , 据推测原子簇的这种特性可能来源于超导材料的特殊结构。我们知道, 图 6 所示的 Sr-Y-Cu-O 样品是没有超导性质的, 它也没有什么特异的原子集团, 图 7 中超导样品显示的特殊原子簇结构可能正与这一系列超导材料的超导性质密切相关。

实际上替代反应更多更普遍地发生在有机反应中。上述例子中所述替代反应的特点是原子簇只有活性单元的互换, 簇本身的大小和结构并不改变, 因而 $n+m = \text{常数}$ 。还有一种情况是原子簇既存在活性单元的替代, 本身的大小也在同时增长。例如图 8 所示为酞菁样品的激光等离子体质谱, 我们认为, 由被激光打掉的活性单元 $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$ 每次替换掉前一簇中五元环上的 N 原子后接起来, 形成了一个长链, 构成了它的主体骨架结构。另外一种在激光等离子体中十分丰富的从分子上打掉的 CN 自由基, 又每次取代一个碳链上的氢原子, 经两次替代反应, 形成了丰富的 $\text{C}_n\text{H}_m\text{N}_k$ 系列原子簇。图中对应于第二种替代反应的原子簇系列具有 $(\text{A})\text{H}_n(\text{CN})_m (n+m = \text{常数})$, 它与图 6 和图 7 反映了同一个类型的统计分布规律。而由第一类替代反应形成的原子簇系列, 因为大的活性单元 $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$ 包括了小的活性单元 N, 所以原子簇在发生替代反应的同时也相应长大, 它也可被一条对数正态曲线所描述。

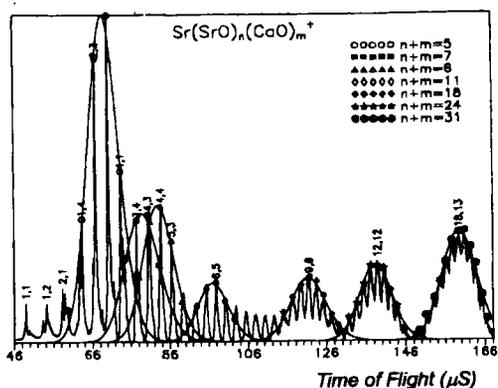


Fig.7 TOF mass spectra of AB_nC_m clusters produced by laser ablation of Sr-Ca-Cu-O super-conductor, here B, C represent SrO and CaO unit, and n, m are used to mark different spectrum peaks

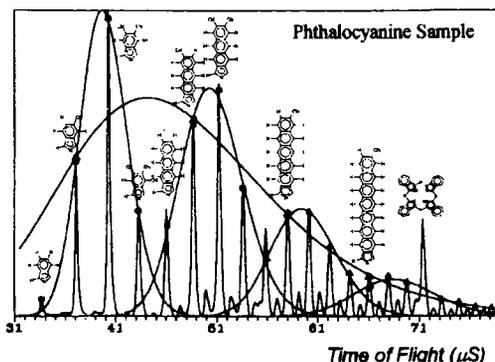


Fig.8 TOF mass spectra by laser ablation of phthalocyanine sample, there are two types of substitution reactions taken place in this experiment

3 小结

以上我们讨论了多元原子簇的统计规律, 把它与前文所述的一元和二元原子簇联系起来,

可见符合统计规律的原子簇系列都可以用一个通式来表示, 即 $AB_nC_m \dots$ 。式中 A 表示生成原子簇的起始核心, B, C... 为原子簇生成过程中可变化的活性单元, 从不同的 A 生成的原子簇系列由不同的统计分布曲线来描述。对于一元原子簇, 其通式简化为 B_n ; 二元原子簇有两种情况, 均可由 AB_n 表示。一种是共价型原子簇, A 由两种元素根据不同配比构成, B 单个的原子; 另一种是离子型原子簇, A 同样由两种元素根据不同配比构成, 但 B 却为一个符合宏观元素价态的由两种元素组成的化合物集团。从统计学的角度来考虑, 活性单元是一个原子或化合物集团并无差别, 因此可以说它们遵循同一规律。多元原子簇的通式可能是 AB_n 或 AB_nC_m , 更复杂的情况我们不予考虑。这时 A 一般由两种以上元素的原子构成, 活性集团 B, C 可能是其中一种元素的原子, 也可能是由几种元素构成的化合物集团。从统计规律看, 多元原子簇中的所有 AB_n 和大部分 $(AB_n)C_m$ (或 $AC_m)B_n$) 都可归类于上述的二元原子簇; 还有一些多元簇 AB_nC_m 包含替代反应, 符合统计规律的同一系列原子簇由活性单元 B, C 互换形式, 簇本身大小不变, 它具有“ $n+m = \text{常数}$ ”的规律。总的来说, 无论是对于一元, 二元, 还是多元原子簇, 统计规律都反映了原子簇的结构特征和生成规律, 通过分析原子簇的统计分布形式及其变化, 可以清楚地归属质谱的谱峰, 推测原子簇的形成机理及结构, 并对分析样品特殊的性质具有指导的作用。

参 考 文 献

- [1] 王春儒, 黄荣彬, 郑兰荪, 化学物理学报, 6, 461 (1993).
- [2] 王春儒, 黄荣彬, 刘朝阳, 郑兰荪, 化学物理学报, 7, 314(1994).
- [3] 黄荣彬等, 化学通报, 已接受.
- [4] 黄荣彬等, 结构化学, 11 (6), 466 (1992).

Probability Law in Atomic Cluster Production and Its Structure Analysis

Wang Chunru

Huang Rongbin

Lin Zhaoyang

Zheng Lansun

(Department of Chemistry, Xiamen University, 361005)

Abstract

The formation of polyelement atomic clusters is found to be controlled by statistics law. Clusters of meeting statistic distributions can be written as AB_n or AB_nC_m , in which A is nucleus of a cluster and B, C are variable units. A set of clusters from same nucleus A and different number of B or C units can be fitted by same lognormal curve. If observing from the position of statistics laws, all AB_n and most AB_nC_m types of clusters are similar with the binary clusters. Some other AB_nC_m type of clusters formed with substitute reaction, i.e. unit B is substituted by unit C in clusters formation, and the size or construction of whole set of AB_nC_m is not changed.