

## 原子簇离子产生的动力学方程与分布函数\*

张 强 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** 由激光等离子体反应产生的原子簇分子与离子, 经历了分子 - 离子反应的过程. 本文尝试将 Smoluchowski 方程加以扩展, 用于描述原子簇离子的生成过程. 通过应用解析方法, 求解不可逆聚合过程的动力学方程, 推导出了原子簇离子统计分布的函数关系式, 证实了实验中观察到的原子簇的统计分布规律.

**关键词:** 原子簇, 离子, 统计分布, 动力学

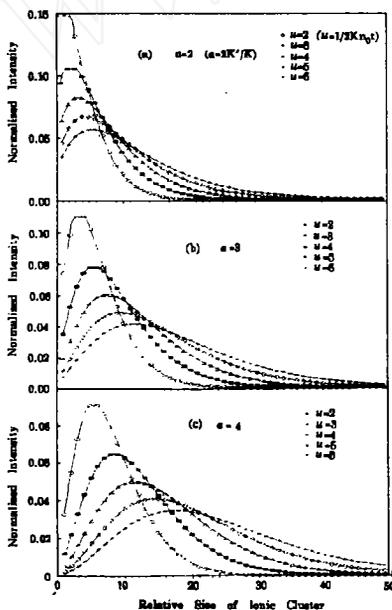


图 1 原子簇离子的理论统计分布函数

Fig.1 Analytical solutions of modified Smoluchowski equation for cluster ions

Only aggregation process was considered and the initial species were assumed to be neutral and charged monomers. Fig.1(a)  $a=2$ , (b)  $a=3$ , (c)  $a=4$ , where  $a=2K'/K$ , and  $u=Kn_0t$

以激光脉冲蒸发固体样品, 可以产生各种大小与组份的原子簇分子与离子. 我们在对实验记录的原子簇质谱的分析中发现: 如果质谱记录的簇离子具有类似的结构形式与相近的结构稳定性, 则它们的相对丰度的分布通常可以用同一条分布曲线来描述, 而且均呈现左陡右缓的拖尾形式<sup>[1]</sup>. 在实验中, 出现在质谱中的各种簇离子的谱峰往往非常繁复, 然而运用这一统计分布规律, 就可以将谱图分析清楚, 确定实验记录的簇离子的构型的种类及其转化的关节点, 了解哪些大小的簇离子可能具有同分异构体等<sup>[2,3]</sup>. 这一规律着眼于统计分布曲线与成簇原子数或组份的关系, 而并不拘泥于分布曲线本身的参数等, 因此不易受实验条件变化等因素的影响, 反映了实验观察到的簇离子的生成与结构规律. 它的发现与应用, 为原子簇离子的质谱研究, 提供了一种普遍、可靠的方法.

然而, 这一规律的发现, 完全是大量实验数据总结、归纳的结果, 还缺乏相应的理论依据. 为此, 我们尝试从生成原子簇的化学反应出发, 通过求解相应的动力学方程, 证明原子簇的统计分布规律. 最近, 我们以数值方法求

1996-02-12 收到初稿, 1996-04-12 收到修改稿. 联系人: 郑兰荪. \* 国家杰出青年科学基金资助项目

解动力学方程组, 得出了原子簇分子与离子的统计分布形式, 发现后者可以与实验结果符合得很好<sup>[4]</sup>. 本文则进一步运用解析方法求解原子簇离子不可逆聚合反应的动力学方程组, 推导了原子簇离子的分布函数.

## 1 反应模型

在激光直接蒸发的条件下, 原子簇离子主要产生于激光等离子体中的分子-离子反应, 对于这一模型, 我们已有另文介绍<sup>[4]</sup>. 根据这个反应模型, 生成原子簇分子和离子的动力学方程可以表述如下:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} K_{i,k-i} n_i n_{k-i} - \sum_{i=1}^{\infty} K_{k,i} n_k n_i + \sum_{i=1}^{\infty} F_{k,i} n_{k+i} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} F_{k-i,i} n_k - \sum_{i=1}^{\infty} K'_{k,i} n_k m_i + \sum_{i=1}^{\infty} F'_{k,i} m_{k+i} \quad (1.a)$$

$$\frac{dm_k}{dt} = \sum_{i=1}^{k-1} K'_{i,k-i} m_i n_{k-i} - m_k \sum_{i=1}^{\infty} K'_{k,i} n_i + \sum_{i=1}^{\infty} F'_{k,i} m_{k+i} - \sum_{i=1}^{k-1} F'_{k-i,i} m_k \quad (1.b)$$

其中  $n_k$  表示由  $k$  个原子或单元组成的团簇  $A_k$  的数量,  $m_k$  表示  $k$  聚离子的数量,  $K_{i,j}$  表示  $i$  聚分子与  $j$  聚分子反应生成  $A_{i+j}$  的聚合速率常数,  $F_{i,k-i}$  表示团簇分子碎裂成  $A_i$  和  $A_{k-i}$  的离解速率常数,  $K'_{i,j}$  表示团簇分子  $A_i$  与团簇离子  $A_j^+$  间反应生成  $A_{i+j}^+$  的聚合速率常数,  $F'_{i,k-i}$  表示团簇离子  $A_k^+$  碎裂成  $A_i^+$  和  $A_{k-i}$  的离解常数, 如果仅考虑不可逆的聚合过程, 并假定分子与分子间、分子与离子间均各自具有相同的聚合常数, 上述动力学方程可以简化为下列形式:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} K \sum_{i=1}^{k-1} n_i n_{k-i} - K \sum_{i=1}^{\infty} n_k n_i - K' \sum_{i=1}^{\infty} n_k m_i \quad (2.a)$$

$$\frac{dm_k}{dt} = K' \sum_{i=1}^{k-1} m_i n_{k-i} - K' m_k \sum_{i=1}^{\infty} n_i \quad (2.b)$$

运用数学归纳法, 对于初始条件:  $t = 0$  时,  $m_1 = m_0, m_k = 0 (k \neq 1)$  的反应体系, 我们推导出了原子簇离子的分布函数, 它具有下述形式:

$$m_k = m_0 \frac{\prod_{i=2}^k (a+i-2)}{(k-1)!} \cdot \frac{u^{k-1}}{(1+u)^{a+k-1}} \quad k = 2, 3, 4, \dots \quad (3)$$

其中,  $a = 2K'/K, u = \frac{1}{2} K n_0 t$ . 特殊地, 当  $k = 1$  时,

$$m_1 = m_0 \frac{1}{(1+u)^a}$$

## 2 推导过程

### 2.1 原子簇中性分子的分布函数

不考虑分子-离子反应形成团簇时, 二元不可逆聚合过程的速率方程:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} K_{i,k-i} n_i n_{k-i} - \sum_{i=1}^{\infty} K_{k,i} n_k n_i \quad (4)$$

该方程由 Smoluchowski 首先提出 [5,6]。如果聚合常数与粒子大小无关, Smoluchowski 给出了相应的解析结果:

$$n_k(t) = \frac{n_0[(1/2)Kn_0t]^{k-1}}{[1 + (1/2)Kn_0t]^{k+1}} \quad (5.a)$$

其中,  $n_k(t)$  表示  $t$  时刻  $k$  聚物的数目,  $n_0$  表示起始时刻反应单体的数目,  $t$  时刻总的粒子数:

$$n = \frac{n_0}{1 + (1/2)Kn_0t} \quad (5.b)$$

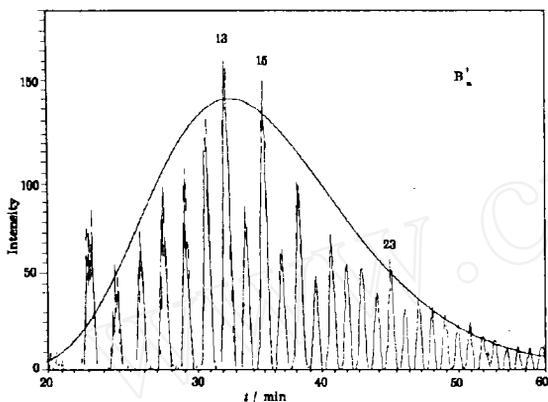


图 2 硼原子簇的飞行时间质谱

Fig.2 Result of lognormal fitting of boron clusters ions, the smooth line presents the lognormal line

我们将 Smoluchowski 方程加以扩展, 应用于原子簇的分子 - 离子反应体系, 得到了 (1.a) 及 (1.b) 的动力学方程, 考虑不可逆聚合过程, 得到了 (2.a) 和 (2.b) 的动力学方程. 由于在激光烧蚀固体样品所形成的高温、高压气氛中, 中性分子的数目远远大于离子的数目 [7], 与中性分子之间的反应相比, 分子 - 离子反应对分子分布的影响是可以忽略的, 因此我们依旧沿用 (5.b) 式来表示  $t$  时刻体系中中性团簇的总数. 此外, 由于反应过程中离子的总数保持不变 (暂不考虑离子与电子的湮灭), 以  $\Delta n_i$  表示中性分子与离子反应掉的部分, 则

$$\frac{\Delta n_i}{\Delta n_j} = \frac{\int_0^t Kn_i \sum_{k=1}^{\infty} m_k dt}{\int_0^t Kn_j \sum_{k=1}^{\infty} m_k dt} = \frac{n_i}{n_j}$$

可见, 在考虑了分子与离子的反应之后, 各中性粒子的相对数量并不因为与离子的反应而改变, 它们的分布形式不变, 仍然可以用 (5.a) 式表示.

## 2.2 原子簇离子的分布函数

在推导 (3) 式的结果之前, 首先要证明下面的关系成立

$$\frac{\prod_{j=2}^{k+1} (a+j-2)}{(k-1)!} = \begin{cases} a & , k=1 \\ a[1 + \sum_{i=2}^k \frac{\prod_{j=2}^i (a+j-2)}{(i-1)!}] & , k=2, 3, 4, \dots \end{cases} \quad (6)$$

(6) 式的关系可以从归纳法得到证明, 当  $k=1, 2$  时, 容易证明 (6) 式成立, 设  $k=k$  时 (6) 式成立, 当  $k=k+1$  时:

$$a[1 + \sum_{i=2}^{k+1} \frac{\prod_{j=2}^i (a+j-2)}{(i-1)!}] = a[1 + \sum_{i=2}^k \frac{\prod_{j=2}^i (a+j-2)}{(i-1)!}] + a \frac{\prod_{j=2}^{k+1} (a+j-2)}{k!}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\prod_{j=2}^{k+1} (a+j-2)}{k!} \cdot k + a \frac{\prod_{j=2}^{k+1} (a+j-2)}{k!} \\
 &= \frac{\prod_{j=2}^{k+2} (a+j-2)}{k!}
 \end{aligned}$$

(6) 式得证.

下面,我们将进一步运用归纳法推导(3)式的分布,当 $k=1,2,3$ 时,可以验证(3)式成立.设 $k \leq k$ 时(3)式成立,当 $k=k+1$ 时,以 $a=2K'/K$ , $u=\frac{1}{2}Kn_0t$ 代入(2.b)式,得到:

$$n_0 \frac{dm_{k+1}}{du} = a \sum_{i=1}^k m_i n_{k+1-i} - am_{k+1} \frac{n_0}{1+u}$$

根据归纳假设,对于 $k \leq k$ ,所有 $m_i (i \leq k)$ 用(3)式代入, $n_i, n_0$ 分别以(5.a), (5.b)式代入,得到

$$\frac{dm_{k+1}}{du} = am_0 \left[ \frac{1}{(1+u)^a} \cdot \frac{u^{k-1}}{(1+u)^{k+1}} + \sum_{i=2}^k \frac{\prod_{j=2}^i (a+j-2) u^{i-1}}{(i-1)!(1+u)^{a+i-1}} \cdot \frac{u^{k-i}}{(1+u)^{k-i+2}} \right] - am_{k+1} \frac{1}{1+u} \quad (7)$$

将(6)式代入(7)式,得到

$$\frac{dm_{k+1}}{du} = m_0 \frac{\prod_{i=1}^k (a+i-1)}{(k-1)!(1+u)^{a+k+1}} \cdot u^{k-1} - am_{k+1} \cdot \frac{1}{1+u} \quad (8)$$

这是一个一阶非线性常微分方程组,它的通解是

$$m_{k+1} = \exp\left(\int_0^u p(u)du\right) \left[ c + \int_0^u q(u) \exp\left(-\int_0^u p(u)du\right) du \right] \quad (9)$$

其中,

$$p(u) = \frac{-a}{1+u}, \quad q(u) = m_0 \frac{\prod_{i=1}^k (a+i-1)}{(k-1)!(1+u)^{a+k+1}} \cdot u^{k-1}$$

根据初始条件,  $m_1(t=0) = m_0$ ,  $m_k(t=0) = 0 (k \neq 1)$ , 容易确定系数  $c = 0$ , 从而(9)可以写成

$$m_{k+1} = m_0 \frac{\prod_{i=1}^k (a+i-1)}{(k-1)!(1+u)^a} \int_0^u \frac{u^{k-1}}{(1+u)^{k+1}} du \quad (10)$$

$u^{k-1}$  可以写作  $(1+u)u^{k-1} - u^k$ , 积分(10)式得到

$$m_{k+1} = m_0 \frac{\prod_{i=2}^{k+1} (a+i-2)}{k!} \cdot \frac{u^k}{(1+u)^{a+k}}$$

至此, 我们已经证明  $k = k + 1$  时, (10) 式成立, 因而 (3) 式得证.

### 3 性质

本文所推导的分布函数 (即式 (3)) 具有如下性质:

#### 3.1 性质 1 函数可以表示成泰勒级数的展开项

$$[(1+u) - u]^{-a} = \frac{1}{(1+u)^a} + \frac{a}{(1+u)^{a+1}}\chi + \dots + \frac{a(a+1) \cdot (a+i-1)}{i!(1+u)^{a+i}}\chi^i + \dots \quad (11)$$

等式右边的每一项与 (3) 式的分布项一一对应. 由 (11) 式的归一化性质, 也表明了推导的正确性.

#### 3.2 性质 2 分布形式

当  $a = 1$  时, 即  $K' = \frac{1}{2}K$ , (3) 式可化简为:

$$m_k = m_0 \frac{u^{k-1}}{(1+u)^k} \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

它与中性分子的分布函数 (即 (5.a)) 相比, 仅在分母上少了  $(1+u)$  的一次方, 也是指数形式的单调下降的分布函数. 选取不同的  $a, u$  值, 式 (3) 的分布形式可以在指数分布和具有峰值的分布之间变动. 图 1(a,b,c) 显示的是不同  $a, u$  下的分布函数, 尽管在推导该分布函数时未考虑实验中可能出现的原子簇离子的解离过程, 但是它们看上去与实验记录的硼原子簇离子的质谱 (图 2) 已很相似, 均呈现左陡右缓的分布形式. 其实, 对于 (3) 式所表示的分布的极值还可以进行更一般的讨论, 如果式中的  $a$  为整数而且  $k$  与  $a$  相比不是太小的话, (3) 式可以化简成下面的形式

$$m_k \approx m_0 \frac{k^{a-1}}{(a-1)!} \cdot \frac{u^{k-1}}{(1+u)^{a+k-1}} \quad (12)$$

其最可几值  $k_m$  (即相对丰度最高的簇离子的成簇原子数) 可以通过  $dm_k/dk = 0$  的条件得到, 从而有

$$k_m = \frac{a-1}{\ln(1+\frac{1}{u})} \quad (13)$$

从 (13) 知道, 仅当  $a > 1$  时, (3) 式的分布才具有最大值. 如果  $u$  的值也不是太小的话, (13) 式可以进一步近似成

$$k_m \approx u(a-1) \quad (14)$$

上面的近似关系可以从图 1 得到证明. 需要说明的是: 虽然 (14) 式是在  $a$  为整数的情况下得到的, 它对于  $a$  为分数的情况仍然适用.

### 4 结论

首先将 Smoluchowski 方程加以扩展, 应用于产生原子簇离子的分子-离子反应体系, 建立了相应的动力学方程. 对于不可逆的聚合过程, 考虑不同大小的原子簇离子与分子均具有相同的聚合反应常数的情况, 首次求解了相应的动力学方程, 推导出原子簇离子的分布函数. 该分布函数与质谱记录的原子簇离子的统计分布一致, 从而解释了由实验结果总结得出的统计分布规律.

随着原子簇的动力学理论的建立、发展与应用, 对于原子簇生成与结构规律的认识将逐步上升到理论水平, 进而指导实验的进行.

**致谢:** 作者感谢唐敬庆和张乾二两位院士对本文工作的指导与审核.

### 参 考 文 献

- 1 王春儒, 黄荣彬, 郑兰荪. 化学物理学报, 1993, 6:461
- 2 王春儒, 黄荣彬, 刘朝阳, 郑兰荪. 化学物理学报, 1993, 7:314
- 3 王春儒, 黄荣彬, 刘朝阳, 郑兰荪. 化学物理学报, 1993, 7:320
- 4 张 强, 王春儒, 黄荣彬, 刘朝阳, 郑兰荪. 化学物理学报, 1996, 9:193
- 5 von Smoluchowski. *M. Phys. Z.*, 1916, 17:557
- 6 von Smoluchowski. *M. Z. Phys. Chem.*, 1917, 92:129
- 7 Creasy W R. Brenna J T. *Chem. Phys.*, 1988, 126:453

### Kinetic Model for the Statistical Distribution of Atomic Clusters

Zhang Qiang Huang Rongbin Liu Zhaoyang Zheng Lansun  
(The State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface Department of Chemistry,  
Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** A statistical distribution model was summarized for the cluster ions generated from laser vaporization. In this paper, a distribution function has been deduced for the laser generated cluster ions. To deduce the equation, kinetic equations were presented for the cluster ions based on ion-molecular reactions, the Smoluchowski equation was extended to described the reaction, and an irreversible aggregation process was assumed in which all charged and neutral cluster species have equal aggregation rate constant. Distribution of the deduced equation is shown to agree very well with the statistical size distribution of cluster ions observed in experiments.

**Keywords:** Clusters, Ions, Kinetics, Statistical distribution