

原子簇正负离子的统计分布与生成机理*

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 在分析了实验记录的大量原子簇离子质谱的基础上, 发现原子簇的正负离子通常表现为不同的统计分布形式. 将它们的分布形式与求解动力学方程得出的分布函数相比, 发现由此反映了原子簇正负离子的不同的生成机理: 实验所检测的原子簇正离子在许多情况下仅经历了聚合与解离反应, 主要是中性原子簇分子电离后的产物; 而相应的原子簇负离子则是经历了一系列离子-分子反应后的产物.

关键词 原子簇离子; 统计分布; 生成机理; 动力学方程

1 引言

以激光蒸发的方式, 可以产生各种大小与组分的原子簇分子和离子. 由于它们的数量极少, 又往往只能在瞬间稳定存在, 原位质谱成为记录与研究它们的主要方式. 虽然由此可以了解它们的组成及其相对丰度, 但是却难以得到有关原子簇的生成与结构规律等方面的进一步的信息.

近年来, 我们在分析、总结数以千计的原子簇离子质谱的基础上, 发现了激光产生的原子簇离子的统计分布规律^[1]. 它可以概括为: 原子簇离子的组成可以用通式 $AB_nC_m \cdots^\pm$ 来表示, 其中 A 表示“簇核”离子, 它是生成簇离子的起始物种, B、C 等是构成原子簇离子的主要中性结构单元. 如果一系列原子簇离子均由相同的“簇核”与结构单元所组成, 它们又具有相同的构型和相近的结构稳定性, 它们的相对丰度可以用一条分布曲线来描述. 原子簇离子的生成是它们之间反应的产物.

运用这一统计分布规律, 可以确定原子簇离子的构型转换, 并了解哪些簇离子具有特别稳定的结构与同分异构现象. 由于它在应用时不受原子簇产生方法、样品结构形态等实验条件的影响, 所以具有一定的普遍性.

* 国家杰出青年科学基金与国家教委“跨世纪优秀人才计划”基金资助项目
收稿日期: 1996-12-17

2 原子簇中性分子与离子的统计分布形式

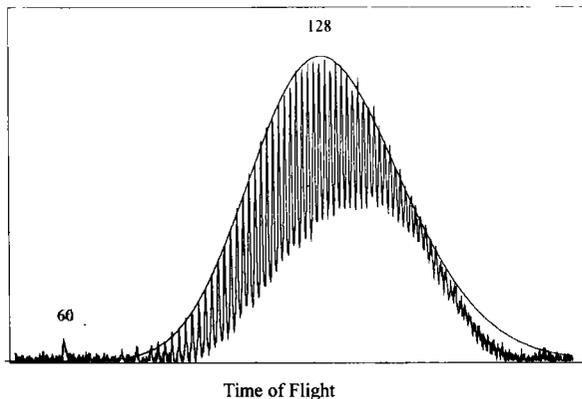


Figure 1. TOF mass spectrum of fullerene anion

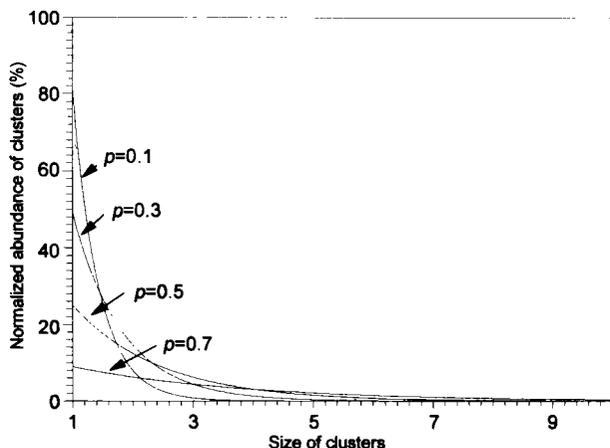


Figure 2. The Flory distribution at different p value

其中, P_n 表示 n 聚分子的数目, 该分布函数就是 Flory 分布, 这是一个指数单调下降的函数. 图 2 描绘了不同 K 、 F 时的分布图. 如果原子簇离子的统计分布可以用它来描述的话, 则它们的相对丰度将随着成簇原子数的增加而递减, 具有指数分布的性质, 这与图 1 具有分布形式显然不符. 实际上, 式(2)只考虑了原子(或成簇单元)的聚合与原子簇的解离反应, 因此所反映的, 应当是中性的原子簇分子的统计分布形式. 对于原子簇离子, 还应当考虑生成簇离子的离子-分子反应, 即: $A_i + A_j^+ \leftrightarrow A_{i+j}^+$.

将原子簇离子的统计分布与它们的生成机理关联起来, 我们考虑了它们的聚合与解离过程, 建立了相应的动力学方程组:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{i,j} n_i n_j - \sum_{i=1}^{\infty} K_{k,i} n_k n_i + \sum_{i=1}^{\infty} F_{i,k} n_{k+i} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{k-1} F_{k-i,i} n_k - \sum_{i=1}^{\infty} K'_{k,i} n_k m_i + \sum_{i=1}^{\infty} F'_{i,k} m_{k+i} \quad (3)$$

究竟原子簇离子的统计分布形式是什么? 根据我们对实验记录的原子簇离子质谱的分析结果, 在许多情况下, 簇离子的统计分布形式可以用对数正态分布曲线来拟合, 图 1 显示的是球烯负离子的飞行时间质谱, 图中的曲线就是对数正态分布曲线. Villarica 采用下面的方程来描述原子簇的聚合、解离反应^[2]:

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

其中 n_k 表示由 k 个原子或单元组成的团簇 A_k 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} 的解离速率常数. 为了反映原子簇的统计分布, 假设各步反应具有相同的反应常数. 而相应的解析解已由 Blatz 给出^[3], Flory 运用统计的概念, 推导出了物理意义更为显著的概率表达式^[4]:

$$P_n = N_0 P^{n-1} (1-P)^2 \quad (2)$$

$$\frac{d m_k}{d t} = \sum_{i=1}^k K'_{i, k} m_i n_{k-i} - m_k \sum_{i=1}^{\infty} K'_{k, i} n_i + \sum_{i=1}^{\infty} F'_{k, i} m_{k+i} - \sum_{i=1}^{k-1} F'_{k-i, i} m_k.$$

其中 K' 、 F' 表示离子-分子反应的反应常数。

如果只考虑聚合反应, 该方程可以简化为:

$$\frac{d n_k}{d t} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{i, j} n_i n_j - \sum_{i=1}^{\infty} K n_k n_i - \sum_{i=1}^{\infty} K' n_k m_i$$

$$\frac{d m_k}{d t} = K' \sum_{i=1}^k m_i n_{k-i} - K' m_k \sum_{i=1}^{\infty} n_i$$

对于这样一个微分方程组, 我们已经求得它的解析解是^[5]:

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

其中, $a=2K'/K$, $u=\frac{1}{2}Kn_0t$. 图3描绘出了这一分布函数, 尽管它与对数正态分布函数在数学形式上不同, 但是只要满足 $a>1$, 它们的分布形式十分相似. 如果同时考虑反应的解离部分, 我们也已从数值法证明其分布仍具有左陡右缓的形式。

3 原子簇正负离子的分布形式

在仔细分析了实验记录的原子簇正负离子的质谱后, 我们又进一步发现, 原子簇正负离子之间的统计分布形式也有十分显著的差异. 图4显示了银硫原子簇正负离子的飞行时间质谱, 图中的曲线是根据各簇离子峰高拟合而成的分布曲线. 在与图2与图3中的分布函数加以比较后不难看出: 银硫原子簇正离子的统计分布实际上呈现了中性的原子簇分子的分布形式, 即 Flory 分布; 而负离子的统计分布才体现出了原子簇离子的左陡右缓的分布形式。

在银硫簇离子中, 正离子的“簇核”是 Ag_3S^+ , 负离子的“簇核”为 Ag_3S^- , 而两者的成簇结构单元都是 Ag_2S . 根据 Ag 与 S 的特征氧化态, 不难看出实验所产生的银硫簇离子是离子型的, 即成簇原子是以离子键结合在一起的. 然而, 即使是共价键型的原子簇离子也不例外. 图5显示的是钒硫原子簇正负离子的飞行时间质谱. 在这两幅质谱中, 含有相同数目成簇钒原子的簇离子各自可以用一条分布曲线来描述, 说明在钒硫簇离子中, 钒原子构成了“簇核”, 所

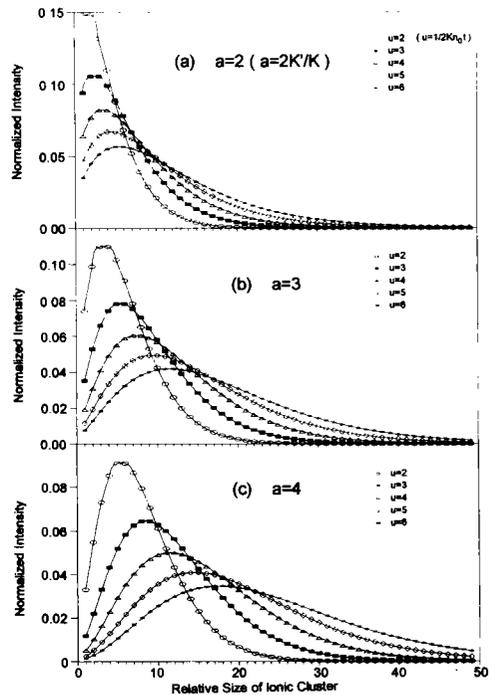


Figure 3. Theoretical distribution of cluster ions with ion - molecule reaction model
(a) $a=2$, (b) $a=3$,
(c) $a=4$, $a=2K'/K$, $u=Kn_0t$

结合的硫原子并不改变簇离子的基本构型,它们之间的化学键显然是以共价键为主的,可是它们的正负离子仍然呈现不同的统计分布形式,而且情形与上述的银硫簇离子相同。

当然,上述的情形并不是绝对的.在实验所记录的质谱中,某些原子簇正离子的统计分布也呈现对数正态分布的形式.而且分布形式还与反应的起始物种有关,如果它不是单个的原子(离子)的话,经过一定时间的成簇与解离反应后,其最终形成的分布必然会具有类似正态或对数正态分布的形式.但是在我们实验所产生并记录的原子簇正负离子的质谱中,上述的情形仍然具有一定的普遍性,即原子簇正离子的统计分布往往表现为 Flory 分布,而负离子的统计分布才具有对数正态分布的形式。

4 原子簇正负离子的生成机理

上述原子簇正负离子不同的统计分布形式反映了它们不同的生成机理.正离子所对应的是 Flory 分布,根据动力学研究的结果,这应当是中性原子簇分子的分布形式.也就是说,在生成这些原子簇正离子时,仅经历了生成中性分子时所经历的聚合与解离反应,并没有经过离子-分子反应的过程.而原子簇负离子的统计分布却具有对数正态分布的左陡右缓的形式,说明它的生成才经历了离子-分子反应的过程(同时也伴随着中性分子的聚合、解离及簇离子的解离反应)。

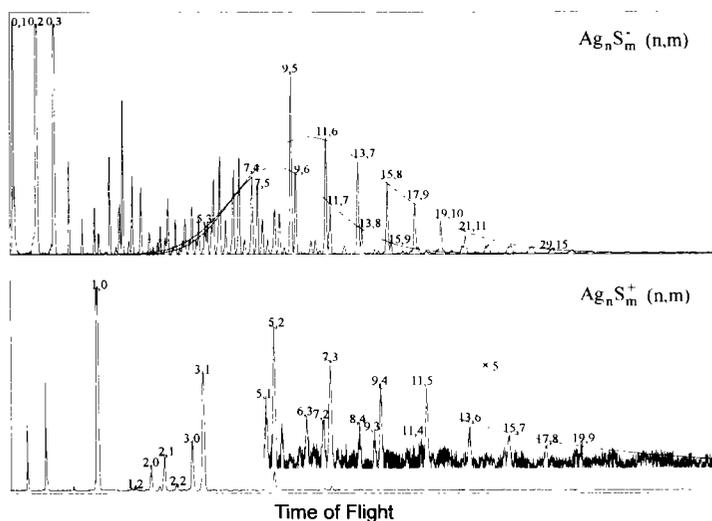


Figure 4. TOF mass spectra of silver - sulfur cation and anion by laser ablation

从以上的分析看,可以认为实验观察到的原子簇正离子是中性原子簇分子直接电离后的产物,因此它反映的是中性分子的统计分布形式.虽然在电离的过程中也可能发生解离,但是这并不会影响统计分布的形式.与正离子不同,实验所观察到的原子簇负离子则是一系列离子-分子反应的产物.原子簇正负离子的不同的生成机理在以往的研究中也

曾以其他方式体现出来. 我们曾以激光溅射的方法产生了一系列碳原子簇正负离子, 当这些碳原子簇离子具有平面环状的构型时, 根据 Hückel 规则, 成簇碳原子数为 $4k+3$ 的正离子与成簇碳原子数为 $4k+1$ 的负离子应当比较稳定, 在质谱中显示出较为突出的信号强度. 然而, 在实验记录的正离子质谱中, $n=4k+2$ 的 C_n^+ 的信号强度也很突出, 而相应的负离子质谱却没有出现这样的现象^[6], 说明实验所观察到的碳原子簇正离子有相当部分是其中性分子电离的产物, 因而反映出了中性分子的稳定性. 又如, 当我们在以激光溅射各种稠环芳烃时, 所产生的正离子主要是样品的分子离子, 而同时产生的负离子却与样品分子没有直接的关联, 主要是一系列裸碳原子簇离子 C_n^- 以及结合了一个氢原子的碳原子簇离子 C_nH^- ^[7], 它们显然是经历了复杂的离子-分子反应后的产物. 卟啉等杂环化合物的情形也是这样, 它们的正离子质谱所记录的是样品的分子离子和相应的碎片, 而激光产生的负离子则是 C_nN^- 等多组系列的簇离子, 有趣的是, 所有含氮有机化合物都能产生相同系列的簇离子^[8], 说明它们的生成均经历了复杂的离子-分子反应.

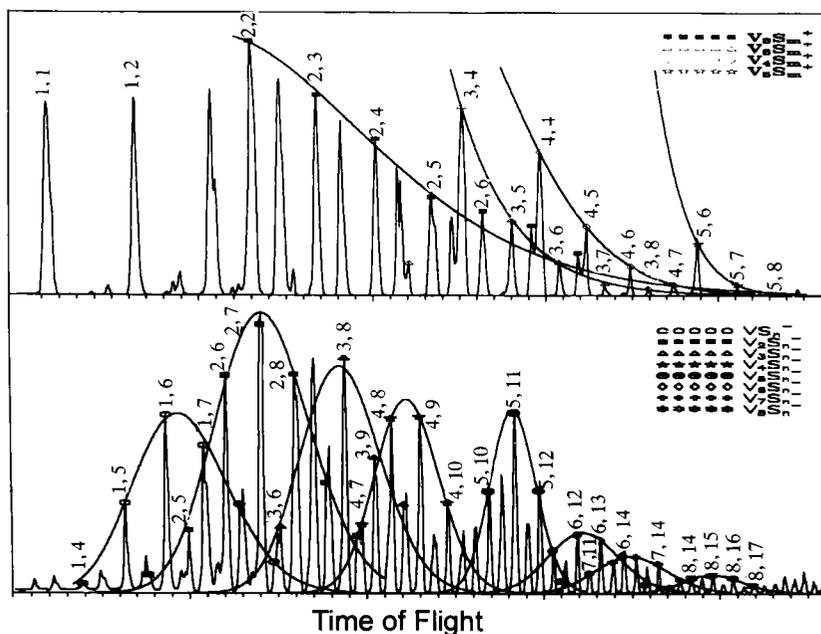


Figure 5. TOF mass spectra of vanadium-sulfur cations and anions by laser ablation

以激光溅射的方法, 既能产生中性的原子簇分子, 也能产生相应的正负离子, 但是在质谱中只能检测与研究后者. 从本文的分析和讨论可以看出, 原子簇的正负离子尽管仅是所带电荷的极性不同, 但是在一定的实验条件下, 却往往经历了不同的生成过程. 对它们的分别研究, 可以获得有关原子簇生成与结构规律的互补的信息.

参 考 文 献

- 1 王春儒, 黄荣彬, 刘朝阳等. 原子簇的统计分布模型(I). 化学物理学报, 1994, 7(4): 320
- 2 Villarica M, Casey M J, Goodisman J, et al. Application of Fractals and Kinetic Equations to Cluster Formation. J Chem Phys, 1993, 98: 4610
- 3 Blatz P J and Tobolsky A V. Simataneous Polymerization - Depolymerization Phenomena. J Phys Chem, 1945, 49: 77
- 4 唐敖庆等. 高分子反应统计理论. 北京: 科学出版社, 1985. 9
- 5 张强, 王春儒, 黄荣彬等. 原子簇离子产生的动力学方程与分布函数. 物理化学学报, 1996, 12(8): 735
- 6 郑兰荪, 黄荣彬, 李文莹等. 碳原子簇的结构与质谱关联. 结构化学, 1991, 10(4): 252
- 7 黄荣彬, 李文莹, 张鹏. 葱与菲的激光等离子体质谱的分析和比较. 物理化学学报, 1992, 8(3): 410
- 8 黄荣彬, 刘朝阳, 郑兰荪. 四甲基卟啉的激光等离子体质谱研究. 质谱学报, 1993, 14(4): 6

Statistical Distributions and Formation Mechanisms of Positive and Negative Cluster Ions

Zhang Qiang Huang Rongbin Liu Zhaoyang Zheng Lansun

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract The statistical distribution approach has been successfully applied to the study of formation mechanism and structural conversions of cluster ions. From analysis of the recorded mass spectra of cluster ions with different compositions, it is found that the statistical distributions of positive and negative cluster ions are generally different. Comparing their distributions with the distribution functions solved from the kinetic equations for the formations of the cluster molecules and ions, different formation mechanisms for the positive and negative cluster ions can be suggested: The positive cluster ions are generated from the ionization of the relative neutral species, so they only experience the aggregation and dissociation processes; while the negative cluster ions are the products of a series of ion - molecular reactions.

Keywords Cluster ions; Statistical distribution; Formation mechanism; Kinetics equation