

原子簇产生的统计规律与结构分析 (I) *

王春儒 黄荣彬 郑兰荪

(固体表面国家重点实验室, 厦门大学化学系 厦门 361005)

摘 要

在原子簇质谱实验中, 原子簇的产生是一个随机过程, 因而其总体表现服从统计规律。本文通过对激光等离子体质谱中 C_n 、 S_n 、 Al_n 、 P_n 等原子簇的分析, 发现质谱中同一结构的单质原子簇丰度符合对数正态分析。当原子簇构型发生变化时, 分析亦随之变化, 根据这一规律可以判断原子簇的不同构型 and 变化情况, 由此得到一个分析质谱数据的新方法。

1 引言

质谱数据中包含了丰富的关于原子簇结构的信息, 但分析起来并不容易。因为在原子簇质谱中, 每一张谱图都含有几十或几百个谱峰, 代表了各种不同成份和大小的原子簇的相对丰度。不但原子簇的稳定性影响最终的丰度比, 外部实验条件的变化 (如激光强度、温度等) 也影响到哪些原子簇更易形成, 这就导致原子簇质谱变化多端, 只从单一的某个谱峰来判断原子簇的结构是不可能的。实际中必须综观全谱, 以从中找出规律性的认识进行分析。

应用于质谱分析中的规律很多, 例如当某一种原子簇的结构特别稳定时, 它在质谱中的丰度就会高些, 可以说形成了谱图中的一系列“魔数”规律, 从中可以找到研究原子簇结构的线索。著名的 C_{60} 超稳定结构的发现就得益于对“魔数”规律的认识。又例如在低核的碳原子簇正负离子质谱中, 发现其信号强度以 4 为周期变化, 由此规律分析出当 $n < 13$ 时, C_n 原子簇一般以直链构型出现, 而当 $n > 13$ 时, C_n 原子簇则更倾向于平面环状的结构。一般来说, 对某一规律的发现总可以提供一些关于原子簇结构认识的新信息。

现有的分析质谱数据的规律一般都是针对某一特定体系的, 适用范围非常有限。在过去的几年里, 我们在自制的飞行时间质谱计^[2]上, 对多种体系进行了大量的实验, 分析这些样品的激光等离子体质谱发现, 它们还遵循一个更普遍的规律-统计规律, 这个规律可以应用于所有的体系。我们发现, 在许多单组份或多组份原子簇的等离子体质谱中, 无论构成原子簇的成份如何, 只要一个原子簇系列在成簇原子数变化时保持同一结构, 其丰度变化就明显地遵循对数正态分布。当原子簇的结构由一种构型变为另一种时, 其相对丰度的变化只是简单的从一组参数的对数正态分布变换到另一组参数而已。这一规律的建立无疑给质谱数据的分析带来极大的

1993年5月28日收到

* 国家自然科学基金资助课题

帮助, 在本文中, 我们讨论单体原子簇中对数正态分布模型的应用, 关于多组份原子簇统计模型的处理将在另文介绍。

2 统计计算模型

对数正态分布是自然界最常见的统计分布形式之一, 它产生于许多随机量相乘的情况, 使得每乘一个随机量所产生的随机变化影响都与其前一个值成比例。由此可以预计: 涉及物质尺寸大小变化的统计量一般都服从对数正态分布, 例如物质的离解, 研磨, 或者物质的合成, 生长等等, 因为这些过程都是在前一变化的基础上进行的。标准正态分布的形式由下式表述^[3]:

$$F(x) = \frac{1}{x} \cdot \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{\frac{1}{2}}} \cdot \exp\left[-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (1)$$

式中 x 为自变量, μ 和 σ 分别为分布的均值和标准差。在统计比较完全的条件下, 根据最大似然定理, 有:

$$\mu = \frac{\sum n_i x_i}{\sum n_i} \quad (2)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum n_i (\ln x_i - \mu)^2}{\sum n_i} \quad (3)$$

其中 n_i 为分布在 x_i 处的几率。在本文的条件下, 横坐标 x_i 取原子簇的质量数 m_i , 而 n_i 为在质量 m_i 处原子簇的相对丰度, 由谱图中相应的峰面积表示。当元素的同位素较少时, 谱图中单峰的峰高和峰面积成正比, 因此在实际中常以峰高来表示原子簇的相对丰度。

在实际谱图的处理中, 还经常遇到原子簇结构突变的现象, 使两个不同参数的分布交叠, 这时对每一个分布来说, 统计都是不完全的, 因此直接由 (2), (3) 式算出的分布参数将产生很大的偏差, 为取得最佳分布函数, 我们算出分布参数后还利用了最小的二乘法来纠偏。

3 计算结果和讨论

3.1 单质原子簇的直接产生

在飞行时间质谱实验中, 最简单的就是单质原子簇的形成了。将高纯度的单质样品放置在高真空的样品架上, 再用能量很大的激光来蒸发表面, 可在表面附近形成高密度的激光等离子体。单质原子或原子簇在这里互相碰撞, 就会以某一集团 (或原子) 为核生长成更大的原子簇。若原子簇的形成遵循同一机理, 而且生长过程中各原子簇保持同种结构 (链状、环状或球状等) 不变, 那么根据上节的介绍, 所形成的这一系列原子簇丰度必为对数正态分布。原子簇长到一定程度后, 有可能发生结构变化, 但如果自此后原子簇的继续生成又以这个新的结构为核, 同时保持该结构不变的话, 谱图上也就表现出了由前一种原子簇丰度的对数正态分布形式过渡到后一原子簇系列新的分布形式。图 1 所示的为 S_n 原子簇的激光等离子体质谱, 它的成簇就符合上述情况。因为刚开始时以硫单质为核, 原子簇以同一构型生长的过程只能是链状, $n < 4$ 的原子簇属于同一分布。当 $n = 5$ 时, S_n 的结构变为环状, 其后原子簇丰度明显地显示了另一分布。

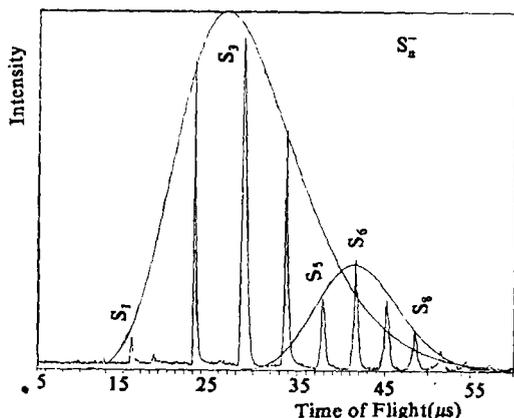


Fig.1 Result of lognormal fitting of S_n clusters, the smooth lines represent lognormal line

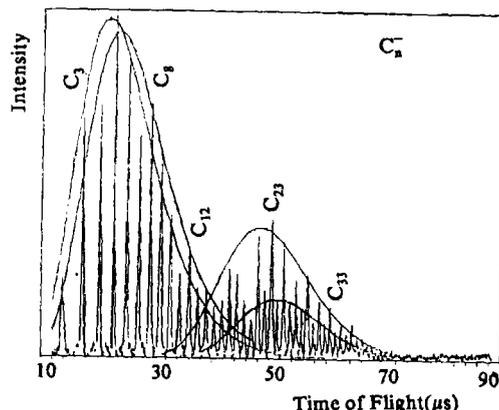


Fig.2 Result of lognormal fitting of carbon anion clusters from pure carbon powder, the smooth lines represent lognormal line

应该注意到，离子生长区和质谱探测区是不同的，原子簇形成后，还必须飞越很长的一段距离才可被质谱探测到。这样某些结构不太稳定的原子簇就会在飞行时间内解离。幸运的是，由对数正态分布的特性分析表明，同一结构原子簇的解离也遵循这一分布。因此对一些结构比较丰富的体系来说，经原子簇的生长和解离过程后，虽有可能形成某种特定的结构而失去统计意义，但也有时会组合出一个或几个不同系列的具有一定结构的原子簇，每一系列都保持自己特有的对数正态分布形式。

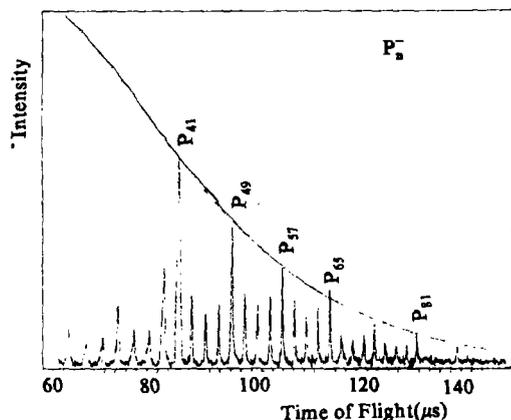


Fig.3 Result of lognormal fitting of P_n clusters, the smooth lines represent lognormal line

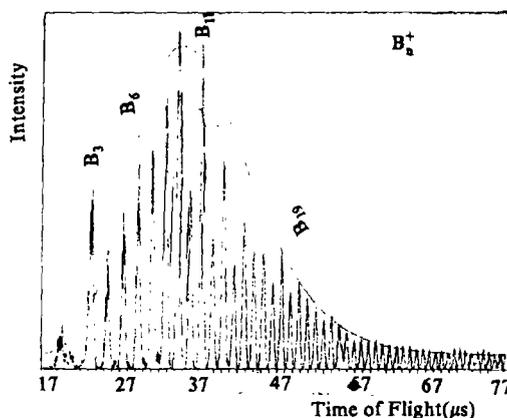


Fig.4 Result of lognormal fitting of B_n clusters, the smooth line represent lognormal line

如图 2 所示的为由纯碳样品产生的低核 C_n 成簇，经研究确认^[1]，当 $n < 13$ 时， C_n 为直链构型，当 $n > 13$ 时， C_n 变为环状构型，而且在直链构型时，偶数的碳原子簇比奇数的稳定，环状构型则正相反，奇数原子簇由比偶数的稳定。这样 C_n 经成簇及解离过程中复杂的碳原子重组，在质谱上表现出了 4 个系列的 对数正态分布，各具其本身的物理意义。我们还研究了 B_n 和 P_n 的激光等离子体质谱，发现 P_n 比 C_n 成簇过程也许更为复杂，直到 $n > 40$ 时，才以 $8n+1$

系列显示了统计分布上的性质 (图 3)。而 B_n 由于丰富的同位素存在, 在我们的质谱计上又分辨不开, 使各质谱峰变的胖瘦不均, 这时峰高已不能正确的反应原子簇的丰度, 但纵观总谱, 还是明显的符合对数正态分布 (图 4)。

3.2 分子重组形成单质原子簇

高能激光作用于样品表面, 不但起蒸发样品的作用, 还可将样品分子打碎, 造成样品中的分子重组形成簇。实验发现, 虽然这时发生了化学变化, 重组后的原子簇若以某一结构成核生长, 仍表现出同单质原子成簇同样的对数正态分布。图 5 为 AlN 样品的激光等离子体质谱, 高能激光将样品打碎后, 质谱图显示了 Al_n^- 的成簇过程。我们发现, 当 $n > 23$ 时, Al_n^- 的丰度保持了较好的对数正态分布形式, 表明这时 Al_n^- 的生长机理已由统计规律所控制。与文献[3]中直接生长的 Al_n^- 簇相比较, $n > 23$ 时 Al_n^- 呈胶冻球状结构当无疑义。

分子重组后单质原子生长成簇的例子还有许多, 但我们最感兴趣的还是 C_n 原子簇的形成。在激光的作用下, 大多数碳氢化合物产生的等离子体质谱中都有 C_n 生成, 而且根据原样品的结构以及 n 值的大小, C_n 更有直链、单环、多环、以及空心环状构型不等, 成簇机理丰富多彩。

图 6, 7 分别为激光作用在煤和苯并菲样品上产生的等离子体质谱图。只注意低碳部分, 我们便可发现由煤产生的 C_n 只有直链构型, 而由苯并菲样品打碎形成的 C_n 中, 却直链和环状构型俱存。我们知道, 由单质碳、煤和苯并菲产生 C_n 原子簇的成簇机理是不同的, 生成

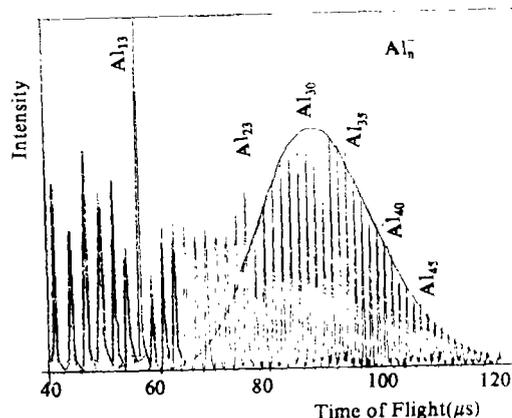


Fig. 5 Result of lognormal fitting of Al anion clusters from laser ablation of AlN, the smooth lines represent lognormal line

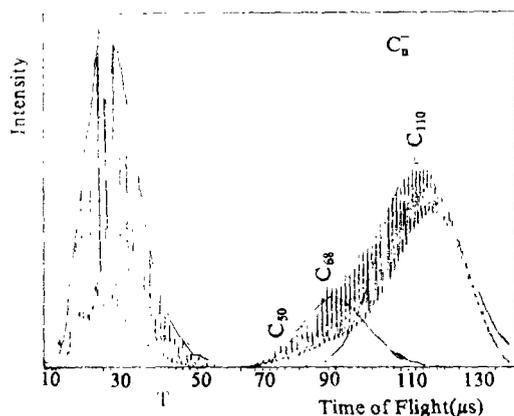


Fig.6 Result of lognormal fitting of C_n clusters from laser ablation of coal, the smooth lines represent lognormal line

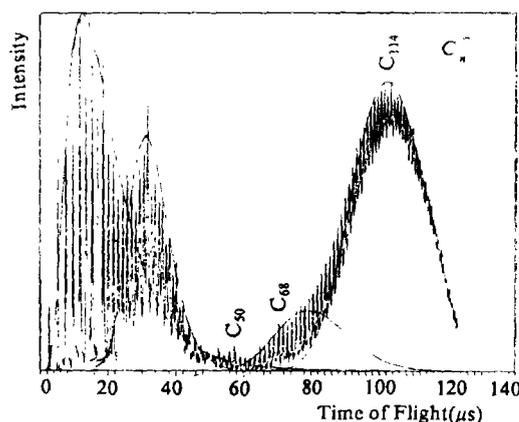


Fig.7 Result of lognormal fitting of C_n clusters from laser ablation of triphenylene, the smooth lines represent lognormal line

C_n 时也经历了不同的过程, 但最终产生的同一结构原子簇的丰度却都符合对数正态分布, 说

明统计规律确实抛开了单个体系和原子簇形成机理的差异，反应了原子簇结构变化的普遍规律，这个特点是非常奇妙。

3.3 由统计规律反演原子簇结构的变化

既然原子簇的构型变化与统计分布一一对应，那么也应该能够由统计分布的变化反演出原子簇结构的变化。这一规律应用于质谱分析将带来极大的收益，尤其是对于多组份原子簇体系，各种原子簇成份混杂在一起，由统计规律进行分类能使其简单明了，对此我们另文讨论。实际对于单质原子簇的结构变化，也可由统计规律准确地预测。

仍以 C_n 原子簇的产生来说明。从图 6 和图 7 可见，当 n 较小时， C_n 形成直链或单环结构，这时的 C_n 簇表现出了来源于煤和苯并菲的差别，但当 n 大到一定程度，它们又形成了新的 C_n 结构，并且来源于以上两种不同物质的这种新结构的 C_n 原子簇丰度分布竟十分相似，更有趣的是，它们还均不能为一个对数正态分布所描述，而是两个对数正态分布的加和。那么由统计规律预测，在质谱图上这段看起来很平滑的区域，应该存在着两种不同结构的 C_n 的原子簇。

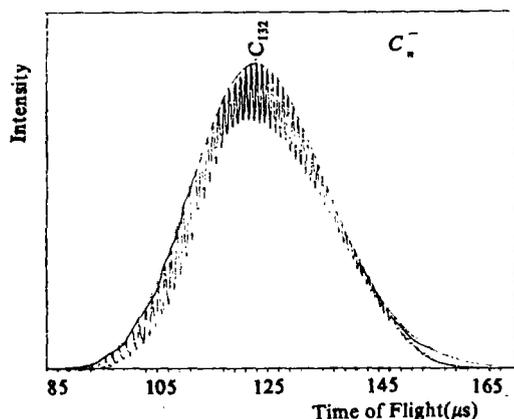


Fig. 8 Result of lognormal fitting of C_n clusters from laser ablation of chrysene, the smooth lines represent lognormal line

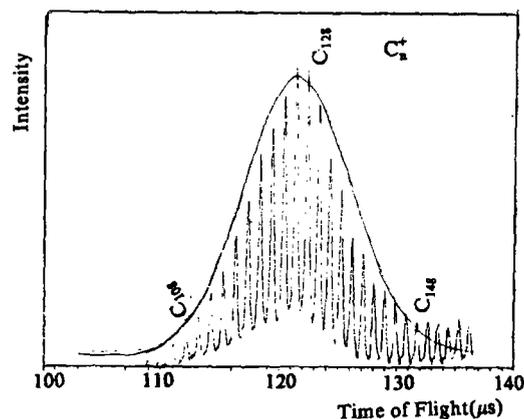


Fig. 9 Result of lognormal fitting of C_n clusters from the coalescence, the smooth lines represent lognormal line

因为这一段 C_n 的构型变化尚未见文献报道，所以必须排除各种误差的影响。为此我们又进一步研究了在同一装置上完成的由其它样品产生的 C_n 团簇。图 8 是蒽样品的激光等离子体质谱，与苯并非一样。在相近的质量范围内，它也产生了一系列 C_n 原子簇，所不同的是图 8 显示出这个原子簇系列的丰度却可以用一个对数正态分布非常好地描述，表明只存在一种 C_n 构型，这就排除了实验误差的可能。图 9 则是由高纯的 C_{60} 样品二聚产生一系列 C_n 原子簇，其原子簇的尺寸远比上述由煤和苯并非产生的 C_n 大，计算结果表明所形成的原子簇仍符合统计规律，说明计算也足够精确。这样，由煤和苯并非产生的高核碳簇中含有两种不同的构型系列就是显然的了。我们分析它们可能的形成机理，在各种大小的高核 C_n 原子簇中，已确定的 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{84} 结构为空心球体，因此可以推断这附近的其它簇团也可能具有类似结构，但这并不排除其它构型的存在，根据 Dunlap^[4]最近的计算，在这段区域内原子簇构型变化时对体系的能量影响不大，因此原子簇采取何种构型还取决于它形成的机理。我们推测煤和苯并非在

形成最稳定的球状构型前可能经过一个过渡的多环构型阶段，而蒾却直接生长成球型的原子簇，因此造成了上述实验的差别。从这里也可以看出， C_n 原子簇因形成机理和成簇过程的不同，可能导致多种结构原子簇的并存，因不同构型的原子簇稳定性相差不大，用其它方式很难分析其结构变化，而利用统计规律不涉及具体的原子簇形成机理，只注重最后所形成原子簇的结构性质，因此对原子簇的构型变化情况一目了然。

4. 结论

在激光等离子体质谱实验中，确实存在着控制原子簇结构变化的统计规律，不管单体原子簇的来源和原子簇生成机理如何，只要它们保持这同一来源和生成机理形成了一个稳定的原子簇结构序列，那么这个序列原子簇的丰度就一定遵循对数正态分布形式。反过来，由质谱中原子簇丰度的分布形式变化也可以判断原子簇结构的变化情况。

参 考 文 献

- [1] 郑兰荪, 李文莹, 黄荣彬, 庄马展, 周牧易, 结构化学, 10 (4), 252 (1990).
- [2] 郑兰荪, 黄荣彬, 李文莹等, 分析仪器 (3), 35 (1991).
- [3] Granquist, C.G. and Buhrman, R.A., *J. Appl. Phys.*, 47, 2200(1976).
- [4] Dunlap, B.I., *Phys. Rev. B*, 47(7), 4018(1993).

Probability Law in Atomic Cluster Production and Its Structure Analysis

Wang Chunru Huang Rongbin Zheng Lansun

(Department of Chemistry, Xiamen University, 361005)

Abstract

The atomic cluster production in TOF MS experiments was believed to be a statistical process, and it should act in accordance with the probability laws. By analysis the structure of C_n, S_n, Al_n and B_n cluster mass spectrum in our experiments, it is found that the size-distribution of those clusters with same structure is controlled by lognormal statistics, and the distribution is changed with the structure variation. This approach can be used to determine where the cluster's structure is begun to changed, and is thus developed to a general method for interpreting mass spectra.