

## 原子簇离子解离统计分布的动力学研究\*

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** 对激光产生的原子簇离子, 通过质量选择, 可以对选出的原子簇离子进行碰撞诱导解离或光解离研究, 在对实验记录的解离质谱的分析中发现, 同一系列碎片离子的相对丰度分布符合一定的统计规律, 不同的统计分布形式对于不同的解离机理, 通过求解解离反应的动力学方程, 得到碎片离子统计分布的函数表达式, 从而可以通过分析解离质谱中碎片离子的统计分布, 探讨相应的原子簇离子解离反应的机理.

**关键词:** 解离, 原子簇离子, 统计分布, 动力学

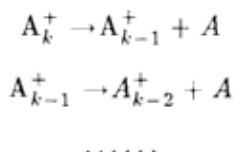
质谱是检测与研究原子簇离子的主要手段之一. 在对实验记录的原子簇离子的质谱分析中发现: 如果实验产生的原子簇离子具有相同的构型与相近的稳定性, 则它们的相对丰度的分布表现出统计的行为<sup>[1-3]</sup>. 我们又进一步从原子簇的分子-离子反应模型与相应的动力学方程出发, 运用数值方法, 得到了原子簇分子与离子的统计分布形式<sup>[4]</sup>. 对于不可逆的聚合反应, 我们还用解析方法求解动力学方程, 得到了原子簇分子与离子统计分布的函数表达式.

近来, 我们在自制的串级质谱仪上, 分离出单一质量的原子簇离子, 记录了它们的解离质谱<sup>[5]</sup>. 在对大量实验记录的解离质谱的分析中发现: 无论采用何种解离方式, 由单一组分的原子簇离子产生的碎片离子的相对丰度分布同样具有一定的统计规律, 不同的解离历程具有不同的统计分布形式. 为了解释实验观察到的解离过程的统计分布现象, 本文通过求解解离反应的动力学方程, 推导出了不同解离历程的原子簇离子的分布函数. 这样, 根据碎片离子的丰度分布, 就有可能推测相应的母离子的解离途径, 研究原子簇离子的结构特性.

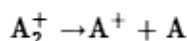
### 1 簇离子解离途径及分布函数

本文考虑原子簇离子以下两种解离途径.

**解离途径 I** 链式的解离历程: 簇离子的每一步解离反应只能脱落一个成簇原子(单元). 以  $k$  表示母离子中包含的成簇单元的数目, 相应的解离反应方程式是:



1995-06-06 收到初稿, 1995-08-04 收到修改稿. 联系人: 郑兰荪. \* 国家杰出青年科学基金资助课题



在初步的研究中, 为了揭露原子簇离子解离分布中所表现出来的统计规律, 因而只考虑解离常数不因成簇单元数而异的情况. 以  $m_i$  表示簇离子的数量 (浓度), 相应的动力学方程为

$$\begin{aligned} \frac{dm_k}{dt} &= -Fm_k \\ &\vdots \\ \frac{dm_i}{dt} &= Fm_{i+1} - Fm_i \\ &\vdots \\ \frac{dm_1}{dt} &= Fm_2 \end{aligned} \quad (1)$$

需要指出的是, (1) 式中的  $F$  实际上是解离常数与光子密度 (对碰撞解离反应, 则为相应的碰撞气体的浓度) 的乘积. 对于 (1) 式的常微分方程组, 应用数学归纳法, 容易得到相应的积分解:

$$m_{k-i} = m_0 \frac{(Ft)^i}{i!} e^{-Ft} \quad (i = 0, 1, \dots, k-2) \quad (2.a)$$

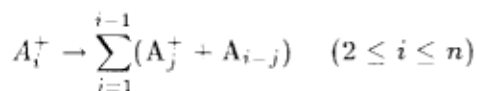
其中,  $m_0$  表示反应开始时刻母离子的数目. 由于整个解离过程中离子的总数不变, 因而  $m_0$  也代表了反应过程中离子的总数. 特殊地, 对于  $m_1$ , 有

$$m_1 = m_0 \left( 1 - \sum_{i=2}^k m_i \right) \quad (2.b)$$

式 (2) 中  $A_i^+$  离子的分布形式具有与 Poisson 分布函数一致的形式, 容易证明它具有下面性质:

(i)  $Ft < 1$  时, 碎片离子的相对丰度以母离子为起点单调下降; (ii)  $Ft > 1$  时, 碎片的分布具有峰值且  $\max \approx k - Ft + 1$ . 对于组成为  $AB_i^+$  的簇离子, 如果同样进行链式的解离, 即每次脱落一个中性的 B 单元, 碎片的分布同样可以用 (2) 式表示. 不过,  $m_i$  对应的簇离子为  $AB_{i-1}^+$ . 母离子  $m_k$  对应  $AB_{k-1}^+$ , 而  $m_1$  对应  $A^+$ .

**解离途径 II** 母离子的每次解离反应可以脱落含有一个以至多个成簇原子 (单元) 的碎片, 这些不同大小的碎片具有相同的解离几率. 反应的方程式为



相应的动力学方程:

$$\frac{dm_i}{dt} = F \sum_{j=i+1}^n m_j - F(i-1)m_i \quad (3.a)$$

$$\frac{dm_1}{dt} = F \sum_{j=2}^n m_j \quad (3.b)$$

同样运用数学归纳法, 解此一阶常微分方程组, 得到簇离子的碎片丰度分布表示式

$$m_k = m_0 e^{-Ft(k-1)} \quad (4.a)$$

$$m_i = m_0 [e^{-Ft(i-1)} - e^{-Fti}] \quad (i \neq k) \quad (4.b)$$

各碎片离子的相对丰度随着碎片的减小而相应增加。显然，(4) 式的结果对组成为  $AB_i^+$  的簇离子也同样适用， $m_i$  对应的簇离子为  $AB_{i-1}^+$ 。

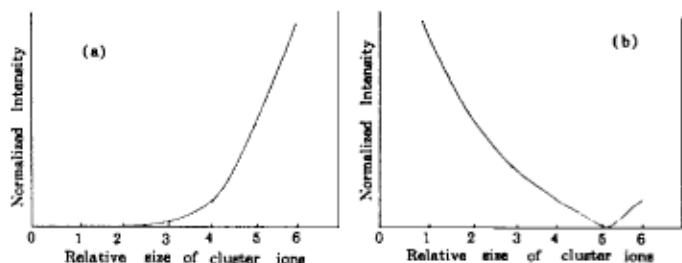


图 1 不同解离途径下原子簇离子的理论分布

Fig.1 Theoretical results of cluster ion's population in different paths of dissociation

a) the atoms (or units) in cluster drop one by one, where  $Ft=0.5$ ; b) the multiple atoms (or units) in cluster drop as a unit, where  $Ft=0.5$

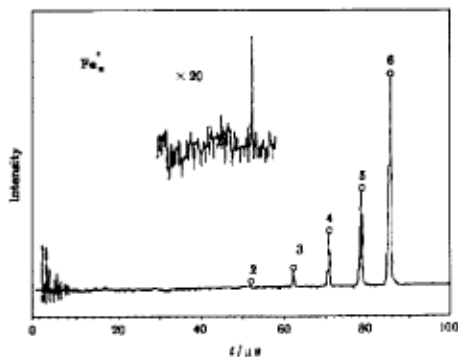


图 2  $Fe_6^+$  的解离质谱

Fig.2 A dissociation mass spectrum of  $Fe_6^+$

## 2 结果与讨论

根据上面的推导结果，图 1 显示了两种解离途径的分布函数形式，其中图 (a) 相应于解离途径 I，图 (b) 相应于解离途径 II。两种解离方式均取  $Ft=0.5$ ，母离子的成簇原子 (单元) 数为 6。由图 1(a) 可以看出，当簇离子以解离途径 I 即链式机理解离时，如果  $Ft < 1$ ，分布函数随成簇原子数的减少而单调递减。分析和比较以往解离研究的结果，可以看出过渡金属原子簇离子的解离大多遵循这种方式 [6]。图 2 是  $Fe_6^+$  的解离质谱，不难看出碎片分布的形式与图 1(a) 的模拟结果一致，说明簇离子中的 Fe 原子是逐个脱落的。Geusic 等对碳原子簇离子的激光解离研究发现： $C_4^+ \sim C_{20}^+$  的主要解离途径是脱落  $C_3$  碎片。通过研究激光功率对碎片分布的影响，他们认为  $C_3$  碎片是逐个脱落的 [7]。观察文中的解离谱图，可以看出  $\Delta n=3$  的  $C_n^+$  碎片离子的丰度同样以母离子为起点单调下降，因此不难得出与 Geusic 等一致的结论，认为它们的解离历程同样遵循链式机理。

按链式机理解离的碎片分布也可以出现峰值，但是在实验中较少观察到。据 (2) 式，解离分布要出现峰值，须有  $Ft > 1$ ，由于原子簇离子的解离时间  $t$  很短，因而  $F$  的数值必须较大。对于光解离反应， $F$  实际上是解离常数与光子密度 (即激光的功率密度) 的乘积。如果簇离子有很大的解离常数，有可能因为太不稳定而无法加以研究。因此，要观察链式解离反应分布的极大值，可以从增大解离激光 (或碰撞气体) 的密度入手。我们用大功率密度的脉冲激光束直接溅射红磷样品，发现簇离子的分布确实可以出现极大值。 $P_4$  是一个十分稳定的结构单元，因此在图 3(a) 所示的  $P_8^+$  的碰撞解离质谱与图 3(b) 所示的激光产生的磷原子簇离子的质谱中， $P_4^+$  的信号强度均远远大于  $P_3^+$  和  $P_2^+$ 。但是当我们在实验中加大激光功率密度后，可以观察到如图 3(c) 所示的情形： $P_4^+$  的丰度小于  $P_3^+$ ，近似等于  $P_2^+$ ，而且大于  $P_4^+$  的簇离子几乎观察不到。这表明在较

高功率密度的激光的作用下, 所产生的磷原子簇离子发生了广泛的解离, 并因此导致  $Ft$  值的增大, 从而出现了  $P_4^+$  与  $P_3^+$  强度倒置的现象. 由此还可以看出该解离过程的  $Ft$  介于 1 和 2 之间.

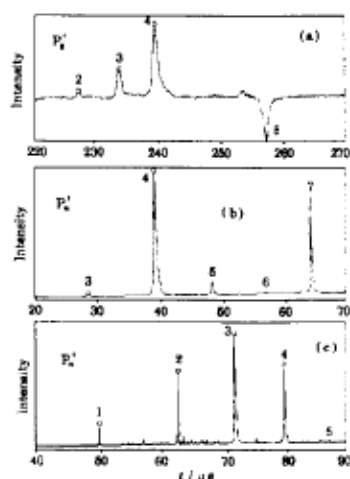


图 3 不同条件下  $P_4^+$ ,  $P_3^+$ ,  $P_2^+$  和  $P_1^+$  丰度分布的比较

Fig.3 Comparison of relative intensity of  $P_4^+$ ,  $P_3^+$ ,  $P_2^+$  and  $P_1^+$  under different experimental conditions

(a) Dissociation mass spectrum of  $P_8^+$ ; (b) TOF mass spectrum of phosphorus clusters; (c) TOF mass spectrum of phosphorus clusters with more intensive laser power

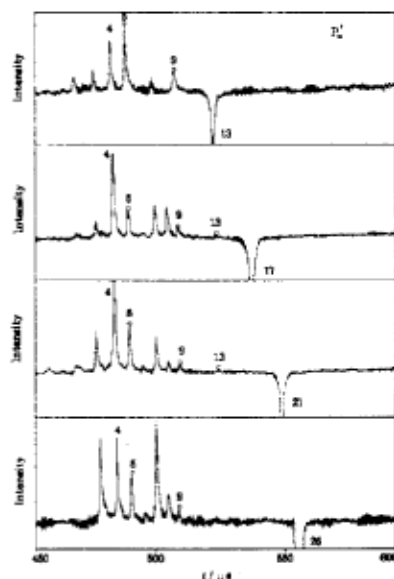


图 4  $P_{4n+1}^+$  的解离质谱 ( $n=3,4,5,6$ )

Fig.4 The dissociation mass spectra of  $P_{4n+1}^+$  ( $n=3,4,5,6$ )

如果簇离子以所述的途径 II 解离, 每次可以相同几率脱落不同大小的碎片 (当然不能大于母离子). 从 (4) 式与图 1(b) 函数图形可以看出: 各碎片离子的丰度将随碎片的减小而增大. 相应的实验结果可以从磷原子簇离子的碰撞诱导解离研究中观察到.  $P_4^+$  与  $P_7^+$  是较为稳定的磷原子簇离子, 因而在实验记录的  $P_4^+ \sim P_{25}^+$  的解离质谱的碎片峰中均很突出. 但是实验结果显示, 每次碰撞掉一至多个  $P_4$  单元也是磷簇离子的主要解离途径之一. 因此, 尽管  $P_5^+$  并不具有特殊的结构稳定性, 在  $P_{4n+1}^+$  的解离碎片中,  $P_5^+$  碎片却具有较高的丰度. 图 (4) 就是  $P_{13}^+$ 、 $P_{17}^+$ 、 $P_{21}^+$  和  $P_{25}^+$  的碰撞解离质谱. 由图看出: 除了  $P_4^+$  和  $P_7^+$  以外, 组成为  $4n+1$  的碎片离子 (相应的谱峰在图中以圆圈标记) 的丰度以母离子为起点逐渐增大, 至  $P_5^+$  达最大值. 其它系列的磷簇离子也有相同的解离途径. 例如, 在  $4n+2$  系列的母离子中,  $P_6^+$  具有较高的丰度; 在  $4n+3$  系列的母离子中,  $P_7^+$  的丰度甚至超过  $P_4^+$ . 还应强调的是: 即使是单一组分的簇离子, 它的解离途径也可能因实验条件的改变而变化. 图 5 是不同碰撞条件下记录的  $P_{17}^+$  的解离质谱, 从图中可以看出  $P_{4n+1}^+$  系列的碎片离子谱峰 (以圆圈标记) 以母离子为起点单调下降, 表明  $P_4$  单元是遵循链式机理逐个脱落的. 这与前面描述的碎片以母离子为起点单调上升, 即每次碰撞脱落一至多个  $P_4$  单元的历程是完全不同的.

通过以上对解离碎片分布的分析, 不仅可以说明簇离子的解离机理, 而且揭示了“幻数不幻”的实验现象, 即某些解离碎片的谱峰相对较高并不一定表明它具有特殊的结构稳定性, 也有可能是某种解离途径的必然结果.

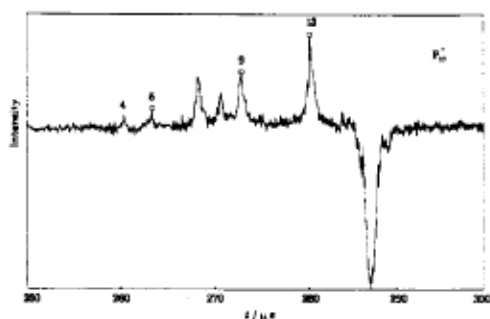


图 5  $P_{17}^+$  的解离质谱  
Fig.5 A dissociation mass spectrum of  $P_{17}^+$

### 3 结论

本文通过求解原子簇离子解离反应的动力学方程, 推导出了原子簇离子解离碎片的分布函数. 不同的解离途径对应于不同的分布函数: 如果簇离子的每次解离只能脱落一个成簇原子或单元, 该系列碎片离子的分布通常随成簇原子的减少而单调下降, 但是也有可能出现峰值; 如果母离子的每次解离可以脱落不同大小的碎片, 同一系列碎片离子的分布则随成簇原子数的减少而单调上升. 根据碎片离子的分布, 不仅可以确定簇离子的解离机理以及不

同解离途径所占的比重, 而且可以推测它们的可能结构, 对此我们将另文专门介绍.

### 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, 已接受
- 5 Huang R B, Liu Z Y, Liu H F, et al. *Int. J. Mass Spect. & Ion Process.*, accepted
- 6 Brucat P J, Zheng L S, Pettiette C L, et al. *J. Chem. Phys.* 1986, 84:3078
- 7 Geusic M E, Jarrold M F, McIlrath T J, et al. *Z. Phys. D.* 1986, 3:309

### Dissociation Kinetics and Fragment Distribution of Cluster Ions

Zhang Qiang Huang Rongbin Liu Zhaoyang Zheng Lansun  
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Dissociation studies of mass-selected cluster ions have been carried out on a home-made apparatus. From analysis of the recorded dissociation mass spectra, it was found that fragment distribution of dissociated cluster ions follows a statistical distribution model. In this paper, kinetic equations of two dissociation pathways are discussed and their analytical solutions are presented. Based on the distribution functions, recorded dissociation mass spectra of cluster ions are analyzed and attributed to the different fragmentation channels.

**Keywords:** Dissociation, Kinetics, Cluster ions, Statistical distribution