

196-201

0635.1
0643.1

气相中原子分子成簇动力学

I. 动力学的基本模型*

史扬 高振[✓] 朱起鹤 孔繁教

(分子反应动力学国家重点实验室, 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

A 摘要 提出了气相原子、分子碰撞形成团簇的动力学一般模型, 认为具有特定组份单元的粒子经碰撞后可任意组合成团簇, 各缔合速率常数随团簇的尺寸和结构特征而变化, 团簇的热解离速率主要取决于断键数, 因此裂解出小碎片的几率较大, 将上述模型用动力学方程表示, 可计算在不同时刻的团簇尺寸分布, 最后分析了激光烧蚀、电弧放电等几种形成团簇方法的具体条件。

关键词: 团簇, 成簇动力学, 团簇尺寸分布

缔合速率常数

团簇是由几个至几千个原子或分子团聚而成的, 其尺度大约为 10^{-1} – 10^0 nm. 在气相中形成团簇的方法虽然有若干种, 但有其共同之处, 即首先以加热、放电、激光烧蚀等高温方法使原子气化, 乃至形成等离子体, 再予骤冷聚集而成, 在通常情形下, 不仅其物理和化学过程相当复杂, 而且中间产物的品种和成份也多种多样, 因此需要建立一种基本模型去认识这种成簇过程, 列出基本方程去描述这些过程并获得数值解去分析讨论这些过程, 以期最终找出控制这些过程的方法。

本文考虑了通常在气相中形成团簇尤其是原子团簇的基本环境和条件, 分析了其中主要的物理和化学过程, 提出了成簇动力学的基本模型, 在此基础上建立了动力学方程组, 然后根据各种制备方法的特点和条件, 分别讨论动力学模型的各种具体形式, 在后续的几篇文章中, 将这种模型分别应用于几种具体的成簇过程, 并将计算结果和实验结果相比较。

1 几种基本过程

团簇的形成必须先后经历粒子(原子或分子)的气化, 碰撞聚集和迅速冷却这几个步骤, 同时还必须考虑热分解和扩散等过程。

1.1 气化

要形成原子团簇首先必须使原子气化, 固体气化原子需要高温的条件, 较易蒸发的材料只需直接加热, 例如 Ag, CaF_2 , CaO 等^[1], 较难气化的材料例如 Ti, Mo, C 等则需在放电的条件下^[2], 温度可达约 4,000K, 激光烧蚀固体样品能产生更高的温度, 常常达到 10^4 度。

1.2 碰撞缔合

气化后的原子需经多次碰撞方能形成团簇, 这也就要求在一段时间之内, 原子及较小的团簇能具有相当高的密度方能缔合成较大的团簇, 对于以共价键结合的团簇, 团簇边缘原子的未饱和悬键和另一具有悬键团簇碰撞时, 便可能结合成一个较大的团簇, 对于以离子键结合的团簇, 若干个在边沿上正、负离子的库伦引力是形成团聚的原因, 分子团簇则靠范德华力彼此结合。

1995-05-26 收到初稿, 1995-09-11 收到修改稿, 联系人: 孔繁教, * 国家自然科学基金资助项目

(1) 任意缔合生长 不同尺寸团簇进一步聚集的速率也不同。我们认为，团簇生长可以有許多通道，不是只以不断地添加某种小团簇的方式来增长其尺寸。我们的模拟计算表明^[3]，如果只以某种方式团聚，便无法获得多种大尺寸团簇。因此本模型的一个重要假设是任意大小尺寸的团簇在碰撞时可能缔合成较大的团簇。

不同组份的团簇间可以任意缔合，各种尺寸的团簇是由相同组份的单元构成的。不少团簇正是如此，原子本身可以是组份单元，例如 Na 可构成 $\text{Na}_2, \text{Na}_3, \dots$ ^[4]，组份单元也可以是二元的或多元的，例如 Al_2S_3 可以构成铝硫团簇的组份单元，形成 $\text{AlS}(\text{Al}_2\text{S}_3)_n^+$ ，此处 $n=1, 2, 3, \dots$ ^[5]，或者 $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ 等可以是 $\text{Co}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_m^+$ 团簇的组成单元^[6]。因此不妨认为，具有确定组份单元是形成具有确定组份团簇的前提和基础。

(2) 生长动力学方程 如果某一特定的团簇 C_i 是由 i 个组份单元组成，当它和由 j 个单元组成的 C_j 团簇粒子碰撞时，可以 $k_{i,j}[C_i][C_j]$ 的速率形成 C_{i+j} 的大团簇粒子。 $k_{i,j}$ 是缔合速率常数。 $[C_i], [C_j]$ 分别为 C_i 和 C_j 的浓度。 i, j 可为大于 1 的正整数。 $[C_i]$ 随时间的变化率为：

$$d[C_i]/dt = \sum_{j=1}^{i/2} k_{j,i-j}[C_j][C_{i-j}] - \sum_{j=1}^{i_{\max}-1} k_{i,j}[C_i][C_j] \quad (1)$$

第一项和第二项分别是由小团簇生长为 C_i 和由 C_i 继续生长的速率。

此处只考虑了二体碰撞成簇。虽然在生成小团簇时往往需要考虑第三体碰撞携走能量以使成簇稳定，但是团簇往往包含很多个原子，其振动自由度数目也多，成簇反应热可以分散在自身的各个振动自由度上而使团簇稳定。我们曾比较过三体碰撞和二体碰撞的计算结果，发现对模拟的质量分布影响不大。

由于 i, j 值可达数百，相应的速率常数 $k_{i,j}$ 的数目更多，为了确定 $k_{i,j}$ 的相对值和减少计算量，我们近似地把 $k_{i,j}$ 看成是 i, j 的函数， $k_{i,j} = k(i, j)$ 。

(3) 缔合速率常数 $k_{i,j}$ 和尺寸之间的关系 由下面基本关系式来讨论尺寸 i, j 对速率常数的影响

$$k_{i,j} = v_{ij}\sigma_{ij} \quad (2)$$

其中， v_{ij} 是平均相对运动速度，而 σ_{ij} 是 i, j 之间缔合反应截面。

$$v_{ij} = (3kT/\mu_{ij})^{1/2} \quad (3)$$

相对运动速度 v_{ij} 主要取决于温度 T 和约合质量 μ_{ij} 。

团簇的约合质量 μ_{ij} 随 i, j 值的增加也能导致相对速度 v_{ij} 的下降。对于质量为 m_i 的团簇来说，在其质量 m_i 远比平均质量 \bar{m}_j 小时，上式可简化成

$$v_{ij} = (3kt)^{1/2}\bar{m}_j^{-1/2} \quad (4)$$

即小团簇的相对运动速度主要取决于其自身的质量大小，并和它的平方根成反比。中等大小的团簇速度同时由 m_i 和 \bar{m}_j 确定。而对大团簇来说，由于 $m_i \gg \bar{m}_j$ ，其相对速度 v_{ij} 主要由变化极其缓慢的平均质量 \bar{m}_j 来决定

$$v_{ij} = (3kT)^{1/2}\bar{m}_j^{-1/2} \quad (5)$$

约与 $\overline{m_j}$ 的平方根成正比。故对速度常数 k_{ij} 影响不大。因此，当团簇由小长大时，由于质量的增加能使相对运动速度减慢，从而使缔合速率 k_{ij} 随 i, j 的增加而减少。

缔合反应截面 σ_{ij} 的尺寸效应是影响反应速率常数的另一因素。两个团簇粒子在碰撞时未必能够缔合，只有能发生缔合反应的原子以适当的方向和位置彼此接近时才有这种可能性。因此， C_i 和 C_j 缔合反应截面

$$\sigma_{ij} = P_{ij}\sigma'_{ij} \quad (6)$$

P_{ij} 是空间因子， σ'_{ij} 是理想的全方位反应截面。它们随尺寸变化的关系和各种团簇的反应活性中心和几何构型有关。一般说来，如果表面上的原子都具有成簇的反应能力，而 $P_{ij}=1$ ， σ'_{ij} 与其表面积成正比。则 $\sigma_{ij} \propto (i^{1/3} + j^{1/3})^2$ 。在特定的情形下，当团簇尺寸 i 远远大于碰撞伴侣的平均尺寸 j 时，即 $i \gg j$ 时， $\sigma_{ij} \propto i^{2/3}$ 。在某些实验中确实如此。而另一方面，对于有些团簇，例如碳簇粒子，其反应活性中心只存在于某些特定的部位，这时 P_{ij} 和 σ'_{ij} 的尺寸效应就不同了，我们将在另文讨论。

1.3 团簇的解离

(1) 解离动力学方程 分子间作用力很弱， 10^2K 即足以使分子团簇解离。原子团簇处于数千度高温下，也随时都可能发生解离。对于特定的 C_i 团簇来说，其浓度 $[C_i]$ 随时间的变化率因解离所造成的影响是

$$d[C_i]/dt = - \sum_{j=1}^{i/2} {}^d k_{i,j} [C_i] + \sum_{j=i-1} {}^d k_{j,i} [C_j] \quad (7)$$

其中第一项表示由于 C_i 分解而造成的浓度降低，第二项是由比 C_i 更大的团簇 C_j 分解成 C_i 的速率。

团簇 C_i 有若干种通道分解为 C_j 及 C_{i-j} 两种粒子。解离速率常数 ${}^d k_{i,j}$ 是各个通道解离速率常数之和

$${}^d k_{i,j} = \sum_m {}^d k_{i,j}^m \quad (8)$$

${}^d k_{i,j}^m$ 表示第 m 种通道的解离速率。当 C_j 尺寸比 C_i 尺寸大并且解离成 C_i 和 C_{j-i} 时，相应的速率常数 ${}^d k_{j,i}^m$ 也有类似的关系式

$${}^d k_{j,i} = \sum_m {}^d k_{j,i}^m \quad (9)$$

于是，式 (8) 可以进一步展开为 $i/2$

$$d[C_i]/dt = - \sum_{j=1} \sum_m {}^d k_{i,j}^m [C_i] + \sum_{j=i+1} \sum_m {}^d k_{j,i}^m [C_j] \quad (10)$$

(2) 解离速率常数 通常形成团簇时气压较高，因此可用阿仑尼乌斯公式表示各种解离速率常数 ${}^d k_{i,j}^m$ 及 ${}^d k_{j,i}^m$

$${}^d k_{i,j}^m = A \exp(-E_{i,j}^m/RT) \quad (11)$$

$${}^d k_{j,i}^m = A \exp(-E_{j,i}^m/RT) \quad (12)$$

假如具有相同频率因子 A , 并取值为 10^{13}s^{-1} . $E_{i,j}^m$ 是该通道的解离阈值能. 这时 (10) 式成为

$$d[C_i]/dt = -A[C_i] \sum_{j=1}^{i/2} \sum_m \exp(-E_{i,j}^m/RT) + A[C_j] \sum_{j=i+1}^m \sum_m \exp(-E_{j,i}^m/RT) \quad (13)$$

如何确定解离活化能 $E_{i,j}^m$ 和 $E_{j,i}^m$ 就成为能否解出方程 (13) 的关键. 在此, 我们做出另一个假设, 即对于第 m 种解离通道 $E_{i,j}^m$ 的数值可以用断键数 $n_{i,j}^m$ 乘以每个键的平均键能 E_b 来估算, 即

$$E_{i,j}^m = n_{i,j}^m E_b \quad (14)$$

$E_{j,i}^m$ 也可有相应的关系式.

由于解离速率强烈地依赖 $E_{i,j}^m$ 的数值, 只有几种断键数 $n_{i,j}^m$ 最小的通道具有比较大的解离速率, 因而在实际计算中才予以考虑.

(3) 解离速率常数和尺寸之间的关系 对于已知结构的小团簇, 不难直接数出各种解离通道所断的键数 $n_{i,j}^m$, 从而可以确定 $d k_{i,j}^m$. 一般说来小团簇的 $n_{i,j}^m$ 也小, 因而不稳定. 如果某种特定尺寸小团簇的各种解离通道都需断裂较多的化学键, 则必然解离很慢, 在质谱上可能会出现丰度较高的“幻数”峰.

由密堆积而成稍大的团簇只有形状规整的才较稳定, 因为它们在解离时 $n_{i,j}^m$ 值较大. 更大团簇的解离只能发生在共周边原子剥离为小碎片的情形, 解离成大碎片的倾向因解离能过高而可不必考虑. 总而言之, 在确定解离速率常数时需对该团簇的结构特点和解离模式做出具体分析. 反之, 通过本模型又可以用由模拟实验质谱分布所获得的速率常数来解释团簇结构上的特点.

2 几种成簇过程

2.1 激光烧蚀冷却

这是一种当前产生气相团簇最常用的方法. 首先由聚焦激光将固体靶强烈蒸发, 在固体表面, 部分激光光能被吸收而使微小的区域变热, 热带的形成又增加了吸收系数并拓宽了吸收谱带, 也就是使表面变“黑”. 以通常的吸收系数 $\varepsilon=10^4\text{cm}^{-1}$ 来估计, 激光只穿透了大约 $L=1\mu\text{m}$ 的厚度. 如激光束被聚焦至截面 $S=10^{-3}\text{cm}^2$ 的光斑上, 则只有大约体积为 $V=S \times L=10^{-7}\text{cm}^3$ 的样品被直接加热. 通常所使用的激光脉冲宽度 $\delta t=10^{-8}\text{s}$, 在如此短暂的时间内, 以固体的热导系数估算, 体相散热小而高温辐射传热亦可忽略. 虽然因热电离形成少量的电子和离子反射了一部分激光, 但光能 $E=10^0\text{mJ}$ 主要被微区样品所吸收. 以比热 $C_V=3/2R$, 密度 $d=3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 分子量 $m=30$ 来估计, 能升温至 $T=10^4\text{K}$. 在如此高温下, 微区内结构迅速塌陷而成为无序的高压气体, 任何分子或离子都将难以存在, 而主要以原子及少量离子和电子形式出现.

被溅射出的气化原子以平均速度 v 飞跃了长度为 L 的距离, 迅速地和大量惰性气体混合和冷却, 多次碰撞促进了成簇, 冷却效应则避免已生成的团簇粒子分解.

成簇过程主要发生在 δt 的短暂时间内, 由方程组 (1) 计算出在该 δt 时间内各种组分浓度发生的变化, 获得新的浓度分布, 从而去和实验的质谱相比较. 较细致的计算则把表示解离过程的方程 (13) 也同时纳入.

2.2 激光直接烧蚀

这种产生团簇的方法与上述方法相比较, 虽然都是用激光去气化原子, 但其区别在于本法无载气携带和冷却. 这时, 一方面气化的原子在长度为 L 的烧蚀小孔内经历许多次碰撞以形成团

簇, 另一方面依然灼热的高温又不断导致团簇解离, 因此方程组 (1) 和 (13) 必须同时考虑. 由于气体向真空中喷射, 近于绝热的自由膨胀可使气体冷却, 最后使团簇分解速率减慢, 甚至“冻结”了团簇的组份分布. 绝热膨胀的计算采用公式 $PV^\gamma = C$. γ 是气体的定压和定容比热之比.

2.3 电弧放电

采用直流或射频放电, 往往能在放电区域形成一个直径约数毫米的火球, 在这个区域内原子可以气化. 如果忽略对流的影响, 当原子向外扩散时受到周围惰气的阻挡而形成一个很薄的边界层. 层内发生了成簇反应. 温度梯度 dT/dr 很大, r 是离火球中心的距离, 薄层外边温度降低很慢.

火球的半径 ρ 大致相当于电极距离 L , 由热导公式

$$dT/dr = -\lambda P/\pi\rho^2 \quad (15)$$

可以估计出温度梯度. λ 是热导系数, P 是放电功率. 最重要的成簇和解离过程就发生在这一薄层之中. 在作数值计算时可以分割成若干更薄的气层, 在每一薄层中进行方程组的计算.

3 结语

(1) 在对气相中形成原子团簇的基本条件和主要过程分析之后, 建立了物理化学模型, 以描述成簇过程及解离的过程.

(2) 任意两个具有整数个组份单元的团簇经过碰撞都有可能形成较大的团簇. 其速率常数 $k_{i,j}$ 随尺寸 i, j 而变化.

(3) 团簇主要解离通道为剥离小碎片, 其速率为阿仑尼乌斯公式, 第 m 个解离通道的势垒 $E_{i,j}^m$ 近似为断键数 $n_{i,j}^m$ 乘以平均键能 E_b .

(4) 把上述模型用动力学方程组表示, 并讨论了如何设定其中有关的参数. 由此可以计算成簇速率以及团簇组份的变化.

(5) 对几种常用产生团簇的方法作了分析和讨论, 指出如何把上述动力学方程组用于计算该过程.

参 考 文 献

- 1 Takagi T Z. *Phys. D.*, **1986**, **3**:271
- 2 Kraetschmer W, Fostiropoulos K, Huffman D R. *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, **170**:167
- 3 史 扬, 高 振, 朱起鹤等. 气相中原子分子成簇动力学 II. 碳簇形成动力学. **1996**, **12**(3):208
- 4 Martin T P, Bergmann T, Gohlich H, Lange T. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**:6424
- 5 Zhang N, Shi Y, Gao Z, et al. *J. Chem. Phys.*, **1994**, **101**:2749
- 6 Ito O, Honiki Y, Nishio S, et al. *Chem Lett.*, **1995**, **9**

Atomic and Molecular Clustering Kinetics in Gas Phase I. Basic Model of Chemical Kinetics

Shu Yang Gao Zhen Zhu Qihe Kong Fanao

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract A general model is suggested for the kinetics of clustering processes. It is considered that cluster species are composed of units of specific composition. Arbitrary combinations occur between the species. The association rate constant depends on the cluster size and the structural feature. The dissociation rate constant mainly depend on the number of bonds broken during dissociation. Thus the small fragments are easier to be cleaved. The master equations for the kinetic model are given. They can be used for the numerical calculation of the cluster distribution at various time. Finally, the clustering processes during laser ablation and arc discharge are discussed.

Keywords: Cluster, Clustering kinetics, Size distribution of cluster