

# 原子簇的结构和性质<sup>1)</sup>

王 广 厚

(南京大学物理系)

## 摘 要

原子簇是介于气体和固体之间的物质结构的新形态,具有与大块材料和单个原子均不相同的特征。本文从金属、惰性元素以及化合物分子几种不同物质构成的原子簇,来讨论奇偶性、幻数、同位素效应等奇异性质与其结构、尺寸和形成过程的内在联系,并指出原子簇存在的普遍性及其在基础学科和应用学科研究中的意义。

近年来,人们发现固态物质的尺寸效应,对其物理和化学性质影响甚大,超细微粒具有某些独特的电磁性质。原子簇(离子簇)是极小的原子聚合物,其物理性质与其它状态(固、气和液)物质的物理性质迥然不同,原子簇被称之为“物质第五态”<sup>[1]</sup>。它是介于气态和固态之间的物质结构的新形态,并在各种物质由气相到固相的转变中起着关键作用。研究它的形成、结构和运动规律为研究各种分子的形成和性质提供了有效的工具。发展和完善原子间结合的理论,对于固体物理、原子分子物理、表面物理和化学键理论,甚至对大气污染和宇宙尘埃的生成和发展规律的研究,都有重要的意义<sup>[2]</sup>。

由于原子簇具有与大块材料和单个原子都不相同的奇异性质<sup>[3]</sup>,所以目前的理论和实验研究都是根据原子簇尺寸范围从两个不同的方向展开的:(1)从原子向固体方向(原子分子物理学家和化学家), (2)从固体(超细微粒)向原子方向(凝聚态物理学家)。所要解决的基本问题是:(1)当原子簇的原子数目增加到什么程度时,原子分子的单个特性消失?(2)当超细微粒的尺寸小到何程度时,固态的整体性质消失?

## 一、金属原子簇

金属原子簇的探索涉及相当多的研究领

域,特别是凝聚态物理中的一些基本问题,如金属导电、固态催化、原子簇-表面的相似性、表面氧化和腐蚀、微电子学、微粒(烟雾)的光散射和大气化学等。其中以碱金属和贵金属原子簇的研究最引人注目,因为它们的电子结构比较简单,实验结果的解释较为直接,易于同理论模型比较。实验上,根据它们难融程度的不同,可采用绝热膨胀或溅射法得到原子簇或离子簇。

W. D. Knight 等人<sup>[3]</sup>用超声膨胀法产生钠原子簇  $\text{Na}_n$ , 经电离后进行质谱分析,观察到相当好的幻数特性,其幻数为 8, 20, 40, 58 和 92, 如图 1(a) 所示。他们从中性原子簇的电子结合能讨论其相对稳定性,其基本思想是认为 Na 的 3s 价电子在一个平滑的单电子势里运动,并与其它电子相互作用,在不考虑原子簇形状对电子状态的影响时,势近似取为三维球对称势阱:

$$U(r) = \frac{U_0}{\exp[(r - r_0)/\epsilon_0] + 1}, \quad (1)$$

其中  $U_0$  是费米能 (3.23eV) 与功函数 (2.7eV) 之和,  $r_0$  是原子簇的有效半径。在计算中,取  $r_0 = r_s n^{1/3}$ ,  $r_s = 3.93 \text{ amu}$  (钠) 参数  $\epsilon_0 = 1.5 \text{ amu}$ 。

用数值方法求解薛定谔方程,得到以角动

1) 本工作得到南京大学固体微结构实验室和自然科学基金委员会资助。

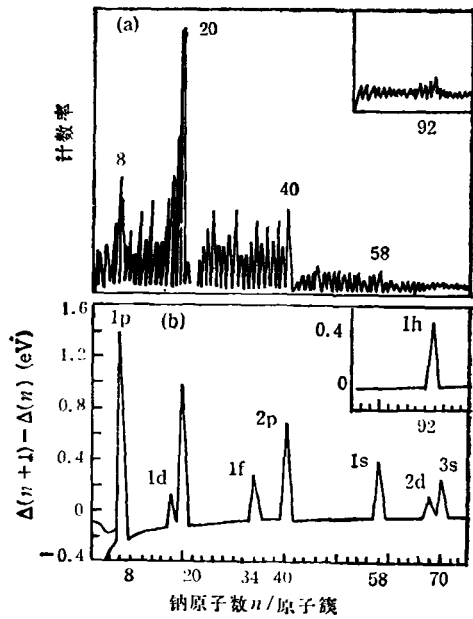


图1 (a) 钠原子簇质谱(离子簇是用超声膨胀再电离得到的,源条件是:  $P_{Ar} = 750 \text{ kPa}$ ,  $P_{Na} = 24 \text{ KPa}$ );  
(b) 电子能量差  $\Delta E(n+1) - \Delta E(n)$  变化的计算值(峰值的标记对应着满壳层轨道)

量子数  $l$  表征的分立的电子能级,  $l$  的简并度为  $2(2l+1)$  (包括自旋), 能级随  $n$  增加而缓慢下移, 对占据态本征值取和, 可得到含有  $n$  个原子的原子簇的电子能量。定义相邻两原子簇电子能量差为

$$\Delta E(n) = E(n) - E(n-1). \quad (2)$$

当一个能级填满时, 开始填充另一能级。电子的能量是不连续的。如果认为离子和离子之间的结合能是  $n$  的连续函数, 电子能量的不连续性反映到离子簇总的束缚能中, 于是  $\Delta E(n)$  也出现不连续。这种相对稳定性的差别(即能量差不同), 将在离子簇的质谱中以幻数形式表现出来。图1(b)给出了  $\Delta E(n)$  随  $n$  的变化, 峰位(闭壳层数)标记了束缚能改变的位置。与图1(a)测量的丰度相对应, 得到钠离子簇  $\text{Na}_n$  的幻数确是 8, 20, 40, 58 和 92, 但计算中还多出 1d, 1f, 2d 和 3s 四个带的幻数, 即 18, 34, 68 和 70, 而在实验结果中不存在这些幻数。

最近, 我们用 Hückel 近似讨论了带电和中性钠原子簇稳定性, 发现当原子数  $n \leq 4$  时, 两者均具有相同的平面结构; 而当  $n \geq 5$  时, 它们所对应的最稳定结构是不同的, 表明电离对原子簇结构的稳定性有重要的作用, 进而对幻数特征有重要影响。

用溅射和二次离子质谱法对铜和铜合金的溅射离子簇进行分析, 发现存在着奇偶性质。例如, 在生成的二次铜离子簇  $\text{Cu}_n^+$  中, 有

$$I(\text{Cu}_{2p+1}^+) > I(\text{Cu}_{2p}^+),$$

其中  $p$  为正整数。多年来, 人们采用分子轨道理论, 从这些材料(碱金属、贵金属和过渡金属元素)的电子性质出发, 来讨论它们溅射离子簇的质谱特性<sup>[4]</sup>。为了解释奇偶性质, M. Leleyter

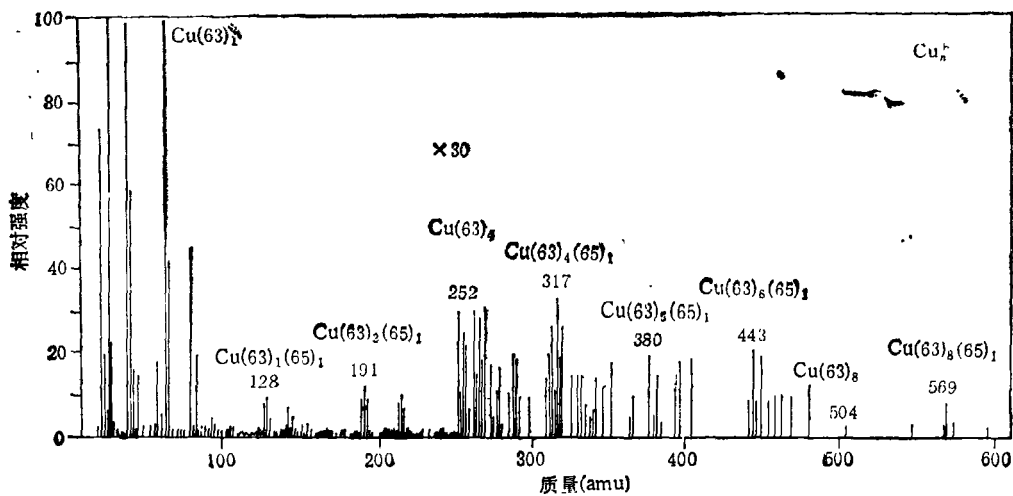


图2 8keV 氩原子轰击多晶铜产生的铜离子簇  $\text{Cu}_n^+$

和 P. Joyes 曾假定铜离子簇具有线性链模型, 用  $(n-1)$  个电子的能量来计算含  $n$  个原子的离子簇的电子能量, 得到铜离子簇  $\text{Cu}_n^+$  的束缚能, 这种束缚能随  $n$  呈振荡行为<sup>[5]</sup>。

然而, 当我们用 8keV 氩原子轰击多晶铜靶时, 在溅射的二次离子簇中, 除了同位素相同的离子簇  $\text{Cu}(63)_n^+$ ,  $\text{Cu}(65)_n^+$ ,  $\text{Cu}(63)_n^+$  等外, 还发现有大量的异同位素离子簇, 如  $[\text{Cu}(63)_i(65)_{n-i}]^+$ ,  $[\text{Cu}(63)_i(65)_i]_n^+$ ,  $\dots$ , 而且,  $[\text{Cu}(63)_{2n}(65)_i]_n^+$  的强度比别的离子簇大得多, 如图 2 所示。不仅如此, 离子簇的发射强度与靶材所含的同位素存在一定的联系, 这是单纯电子结构所不能解释的, 而这种同位素效应却可以说明溅射  $\text{Na}_n^+$  不存在奇偶性<sup>[6]</sup>。

## 二、惰性元素原子簇

用计算机模拟方法考察惰性元素中性原子簇的组构, 发现一系列的以正二十面体为基础的结构(即  $n = 13, 55, 147 \dots$ ) 特别稳定。把惰性元素原子间的相互作用看作范德瓦耳斯键, 并用 Lennard-Jones 势来描述, 选取适当的能量和长度单位, 则有

$$V(r) = 4\epsilon_1 \left( \frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right). \quad (3)$$

原子簇系统的哈密顿量是

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (4)$$

如果忽略温度和振动的影晌, 则系统能量为

$$E = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (5)$$

$n$  是原子簇中的原子数目, (3) 式中的  $\sigma$  和  $\epsilon_1$  均是第二维里系数。原子簇的稳定结构所对应的原子排列位形应使能量  $E$  取极小值  $E_{\min}(n)$ ,  $E_{\min}(n)$  就是结合能。利用数值方法, 我们从随机位形出发寻找最佳位形<sup>[7]</sup>, 求出相邻两原子簇结合能之差  $\Delta E(n) = E(n) - E(n-1)$ , 得到  $\Delta E(n)$  随  $n$  的变化曲线, 计算结果给出幻数是  $n = 7, 10, 13$ , 成功地解释了  $^3\text{He}_n$  和

$^4\text{He}_n$  原子簇的两个幻数 7 和 10, 以及 Xe 原子簇的幻数  $n = 13$ , 而且与惰性气体冷凝法得到的铅离子簇  $\text{Pb}_n^+$  的三个幻数 ( $n = 7, 10, 13$ ) 完全一致<sup>[8]</sup>,  $n = 7$  可构成双五角锥体,  $n = 13$  则是正二十面体, 其中  $n = 13$  具有五次对称轴, 如图 3 所示。这种范德瓦耳斯系统在构成二十面体的情况下, 具有紧束缚结构, 所以原子簇最稳定。当  $n = 19$  时, 则构成两个双二十面体, 而当  $n = 55$  时, 原子簇中的原子能组成二十面体芯的组构, 于是原子构成两层封闭的满壳层结构, 相当稳定。

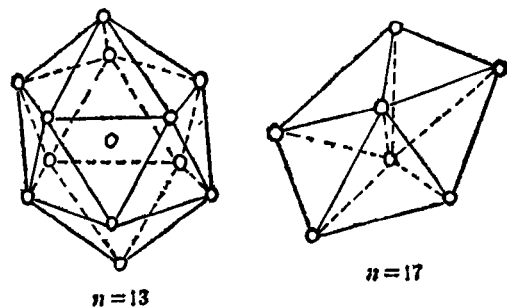


图3  $n = 7$  和  $n = 13$  时原子簇的结构  
 $n = 7$  是双五角锥,  $n = 13$  是正二十面体(中心原子与周围原子的键未画出)

由于原子簇具有较高的表-体比, 表面效应很强。计算表明, 当原子簇只含  $n$  个原子 ( $n \leq 5$ ) 时, 键长变化不大, 而且远大于大块材料的键长; 当原子数目为  $6 \leq n \leq 11$  时, 原子簇的键长迅速变短; 而当  $n \geq 12$  时, 原子簇内键长比大块材料的键长短, 表明原子簇具有较高的内压<sup>[9]</sup>。

## 三、化合物分子簇

### 1. 水分子簇

上述惰性元素原子簇是弱的范德瓦耳斯型相互作用力。而不同元素之间的价键连结的作用力则强得多, 例如氢键约比范德瓦耳斯吸引力强 20 倍。

用分子束装置研究水分子簇的结构是十分有趣的。这些水分子簇的结构不是象冰雪那样的六角形状, 而是金刚石型的立方晶, 即 fcc 结

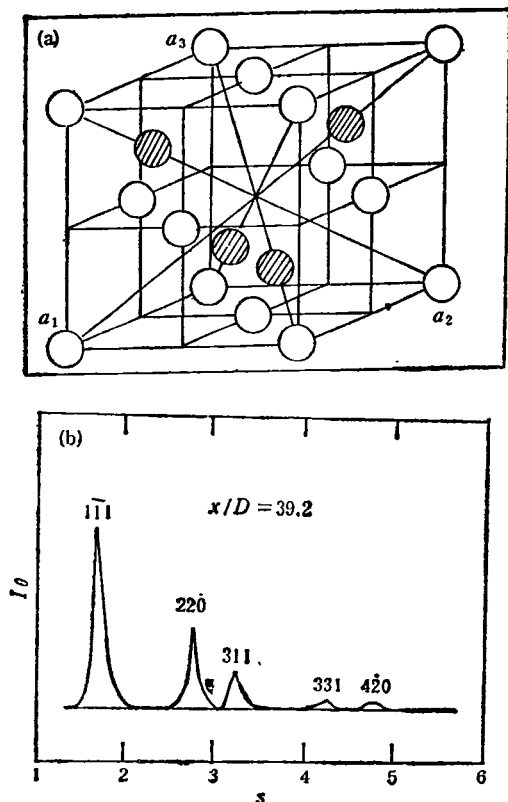


图4 (a) 当水分子簇的尺寸大于  $300 \text{ \AA}$  时,水分子簇接近冰的立方晶体结构即 fcc 结构,四个分子在内部;(b) 是上述结构的电子衍射图案,这是从分子束装置得到的  $s = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$

构,如图4(a)所示<sup>[10]</sup>。图4(b)是这种水分子簇的电子衍射图案。不过这种分子簇相当大,每个簇的水分子数不得小于330个。

当水分子簇的尺寸减少时,会出现另外一种奇特的结构形状,其能量最小组是五边短链圆罩型的十二面体(称为笼形结构),其内部可能是空心的,也可能裹着另一个水分子或其它外来原子,它与普通情况下水的凝聚相结构是不同的。图5是一个含有20个水分子的笼状结构,并已为实验所证实<sup>[11]</sup>。

## 2. 碱金属卤化物离子簇

用  $4.0\text{--}4.7\text{keV}$  的  $\text{Xe}^+$  离子轰击碘化铯晶体,得到分子离子簇  $[\text{Cs}(\text{CsI})_n]^+$  质谱,如图6所示<sup>[12]</sup>。离子簇质谱的总体分布是,离子簇强度随  $n$  增加而减少,但在  $n = 13, 22, 37$  和  $62$  的区域存在着明显的峰值,在  $n = 31$  和  $52$  处存在较弱的结构,这些点称为“幻数”。其它碱金

物理

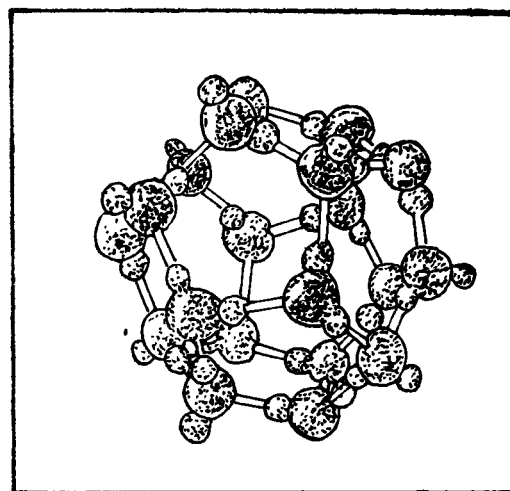


图5 水分子簇的中空笼状结构(小于20个水分子,是用静态最小能量法计算得到的)

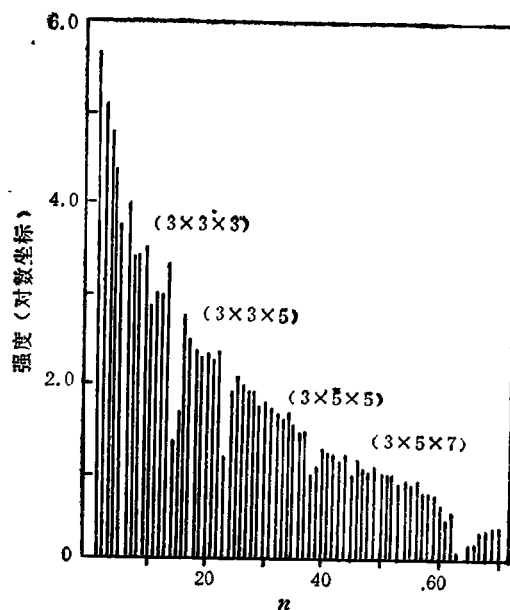


图6  $4.7\text{keV}$   $\text{Xe}^+$  轰击  $\text{CsI}$  晶体得到的超高质量的 SIMS 谱(加速电压为  $300\text{V}$ )

在  $n = 13, 22, 31, 37$  和  $52$  等处,离子簇  $[\text{Cs}(\text{CsI})_n]^+$  强度具有极值,对应于离子簇表面能较低

属卤化物晶体生成的离子簇也是具有类似特征(如  $\text{KI}, \text{NaI}$  等的 SIMS 质谱分析得到  $n = 13$  和  $n = 22$  的幻数)。用惰性气体冷凝法制备的氯化钠离子簇,并且用飞行时间质谱仪测量得到  $[\text{Na}(\text{NaCl})_n]^+$  的幻数也为  $n = 13, 22, 37$  和  $62$  等。这些晶体都是离子键化合物,电

子交换作用弱,这类幻数与多分子离子簇晶格对称性密切相关,如  $n = 13, 22, 37$  和  $62$  分别对应于  $(3 \times 3 \times 3), (3 \times 3 \times 5), (3 \times 5 \times 5)$  及  $(5 \times 5 \times 5)$  的结构,这些形状的离子簇结构具有低的表面能(或者说具有大的平均键能)。

碱金属卤化物离子簇内离子间的相互作用,可以分成经典的静电相互作用和量子力学“短程”作用。当只考虑离子间库仑作用和 Born-Mayer 排斥作用时,描述离子链结合最简单的形式是

$$V_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} + A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right). \quad (6)$$

用这个简单的势形式计算碱金属卤化物的效果相当好。总能量是所有的两体相互作用之和,总能量取最小值时,即可找到稳定结构。由这种相互作用势可以计算出各种氯化钠离子簇的结构。当离子簇较大时,会构成准立方型的密堆结构,其稳定结构分别对应于  $(3 \times 3 \times 3), (3 \times 3 \times 5), (3 \times 5 \times 5)$  及  $(5 \times 5 \times 5)$ 。这些几何结构较好地解释了碱金属卤化物分子簇的幻数,因此也称几何幻数。它表明碱金属卤化物离子簇本身的性质。

#### 四、研究原子簇的意义

从某种意义上说,所有物理相变过程都存在着原子簇(或超细微粒)的作用。因此,原子簇物理与超细微粒物理和技术结合起来,具有广泛的应用价值。例如,(1)衬底上金属微粒的成核和生长对薄膜和固态器件制备是非常重要的。(2)大气中的相变:如固态溶胶,水的凝聚,风暴的形成等都是超细微粒(大分子簇)的成核生长过程。(3)金属的物理性质部分地是由原子簇的浓度决定的,也即是金属颗粒的尺寸决定的。(4)在许多化学工程中,都是用微晶粒的凝聚或液滴的形成来产生新相的物质。(5)在燃烧产物中,如水和  $\text{CO}_2$  以及发动机蒸汽冷

凝成滴,构成对系统部件的腐蚀。(6)锅炉和冷却器的性能与成核现象直接有关。(7)云室和泡室是利用辐射诱发成核原理工作的,它在高能物理和核物理研究中作出了重要的贡献。(8)在地球上和在宇宙间大量存在着各种形式的相变,离子簇的成核、生长和运动规律的研究是对宇宙中的原子、分子和尘埃的凝聚和运动在实验条件下的一种模拟,可能对天体演化的研究提供线索。(9)在催化方面,原子簇在某些化学反应中有很重要的应用。这是因为金属和金属氧化物原子簇在促进化学反应中,要比大块材料有效得多。(10)在液体理论的研究中,凝聚态模型就是建立在原子簇的基础上。(11)还可以利用一些多相微簇作为种核来控制雨雪,以及减少风暴对庄稼的伤害等。

另外,人们还利用原子簇和超细微粒研制新型材料,例如某些材料的极微细颗粒是否存在理想的超导电性?这些问题的探索,不仅有深远的理论意义,而且有巨大的经济价值。

现在,原子簇作为物质存在的一种形式所具备的科学意义和应用价值正在引起人们的重视。随着现代实验技术的发展和理论研究的深入,象固体、原子和原子核一样,原子簇的结构和性质,必将为人们所认识,并为人类服务。

- [1] A. W. Castleman, Jr., *Electrom'c and Atomic Collision*, (Eds: J. Eichler, I. V. Hertel and N. Stolterfoht), Elsevier Science Publishers, (1984), 579.
- [2] 王广厚、窦烈、庞锦忠、邹南之、龚昌德, *物理学进展*, 7(1987)1.
- [3] W. D. Knight, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 52(1984), 2141.
- [4] M. Leleyter and P. Joyes, *J. Physique*, 37(1976), L303.
- [5] M. Leleyter and P. Joyes, *Surf. Sci.*, 156(1985), 800.
- [6] G. H. Wang et al., *Phys. Rev.*, B37(1988), 9093.
- [7] J. Z. Pang et al., *Phys. Letters*, 117A(1986), 115.
- [8] J. Mühlbach et al., *Phys. Letters*, 87A (1982), 415.
- [9] W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 68(1978), 402, 73 (1980), 3915.
- [10] J. A. Armstrong and G. D. Stein, *J. Chem. Phys.*, 58(1973), 1999.
- [11] J. Q. Searcy and J. B. Fenn, *J. Chem. Phys.*, 61 (1974), 5282.
- [12] J. E. Campana et al., *Phys. Rev. Lett.*, 47(1981), 1046.