

金属团簇物理

即使已经有了更基本的复杂理论,科学家也经常简单模型的基础上,建立起最富有前景的研究领域。建立这些模型是为了对实验观察结果进行必要的解释。如果这些模型是正确的,那么它不仅能满意地解释各种数据,还能成功地预言新的结果。这些“正确的”模型还应和已有的基本理论相吻合,或者可从基本理论导出。原子的玻尔模型是一典型的例子。最初汤姆孙提出了“葡萄干布丁式”的原子模型,即作为负电子的“葡萄干”浸没在正电荷的球形布丁内。卢瑟福的散射实验说明它应该被核式原子模型所取代,后来的光谱数据又导致了玻尔的壳层模型,它得到了量子力学的证实。壳层模型是原子结构的非常好的描述。在复杂的量子理论处理取代了壳层模型之后,它仍然被广泛采用。由于它的直观性,在教授原子物理时,仍然传授给学生。当前正在把汤姆孙式的模型应用于金属团簇(或簇, Cluster),这里也有类似的争辩。这个模型用电子波函数代替电子,正电荷的“果冻”或凝胶替代布丁。凝胶模型可对某些简单金属的团簇进行精确的描述。在某些限制下,量子力学证实,可把金属团簇当作巨原子,它的电子能级具有壳层结构。团簇的壳层模型结构与原子核的壳层模型类似。团簇物理可从原子核物理的类比中得到很多启发。

一、团簇是原子和晶体之间的桥梁

团簇或微团簇通常用来表示原子的团聚物。它比分子大;而比小片的晶体小。团簇的结构和固体的结构完全不同。随着一个原子或数个原子的加入,团簇的结构不断改变,最后达到晶体结构。这时,新的原子加入不再会改变块状晶体结构。具有增原子(adatom)的晶体

表面会发生原子的重排,但是块状晶体结构的变化绝不会象团簇结构那样,随原子加入而发生急剧变化。

凝胶模型不能描述所有的团簇。组成团簇的原子特性决定了团簇的许多特性。例如,Ne是具有闭壳层的原子,原子间只有弱的各向同性的相互作用,所以Ne的团簇和其他稀有气体的团簇是刚性球组成的二十面体。相反,Na原子倾向于由巡游电子组成金属键。球形凝胶模型适宜于描述Na团簇,即正离子实被分散成均匀的正电荷背底,而负电子被认为和背底的正电荷势有量子力学作用。近自由电子被最大程度地局限在具有正电势的凝胶球内,仅在边缘处有少许的溢出。

考虑到Si原子易于形成共价键,不能把Si中的电子看成是局域电子(如Ne)或巡游电子(如Na),而应把Si原子看作是牛顿原子——带钩的原子。Si原子团簇可用球-杆模型描述,其中Si原子是球,共价键是杆。

Mg和Al原子(处于Na和Ar之间),在较大的团簇中巡游电子占主导地位,适宜用凝胶模型来描述。在小团簇中,定向价键更为重要,结构效应更为明显。

二、向超小型化进军

研究团簇的目的之一是了解在原子→分子→团簇→颗粒→大块晶体演变过程中物理性

译者注:

1) 近来,人们发现60个C原子可以形成一个笼形分子,分子的形状象一个足球。每一个C₆₀巨分子具有12个五边形和20个六边形。这些巨分子按fcc排列生长成团簇和晶体。它们具有若干奇异的物理性质,已成为固体物理的一个新的热点。

2) 团簇(cluster)又称簇,为与化学上的簇化物区别,故暂命名,中国物理学会物理名词审定委员会尚未定名。

质的变化。另一目的是在技术上应用越来越小的固体结构，如应用到微电子学。研究进展表明，当达到量子点尺寸时（如沉积在表面上的小团簇），电子运动的局域性导致了团簇效应。在催化领域内，预先知道有关具有高比表面积的小颗粒和团簇的知识也是至关重要的。同时，这也可用来说明表面科学和团簇科学有着紧密的联系。

目前，人们试图用类似计算分子性能的电子结构的方法来计算团簇的性能。团簇的总能量的计算可用来揭示小团簇的结构，它对含 C 和 Si 的纳米团簇特别有效。与此不同，我们将集中应用的凝胶模型也是凝聚态物理中用于金属的一种方法。它在研究 Na 团簇的丰度谱时特别有效。它解释了某些尺寸的团簇更为稳定，对应这些稳定团簇的原子数目可称为幻数。幻数是壳层模型直接的结果，对于具有近自由电子的金属团簇，巡游电子的能量是主要的，决定了团簇的稳定性。

三、什么原因使金属团簇保持金属性

团簇按组成的原子可分为金属和非金属。在从小团簇到大块固体的演变中，一般保持了某些金属特征。这里只讨论金属团簇。作为团簇研究的最基本的问题之一，我们要问在从团簇到块状晶体的进化过程中，哪些金属特点被保留下来。这一问题的关键在于电子波函数的行为。但是，细推敲一下，所谓金属性的含义是什么呢？特别是团簇的金属性有什么意义呢？可以单纯依据大块材料的电离势来区分金属、非金属和半导体。在团簇的研究中发现，当用电离势来描述金属性时，电离势是团簇内原子数目的函数，也就是说金属性随原子数目而改变。在实验室内，金属团簇用蒸发固态金属和喷射减压的方法制取，用玻璃片或稀有气体作为载体收集和贮存金属团簇。这些方法难以获得含同样数目原子的团簇，也不能除去团簇和载体的相互作用。由此可见，了解自由团簇的行为就特别重要了。

物理

四、制备团簇的设备

典型的设备与传统的离子束设备在原则上相同。柏克利的试验装置是一个很好的例子。目前已可得到含 10000 个原子的金属团簇。中性团簇和带正、负电荷的团簇的主要性能取决于团簇内含有的非局域电子数目。这一结论仅适用于简单金属团簇而不完全适应于高价元素和过渡族元素的情形。

五、金属团簇的测试

1. 稳定性和幻数

丰度谱显著地反映出闭合球壳层的存在。当能级全满时，团簇为球形；当一些子壳层被部分充满时，团簇具有椭球畸变，在谱上有新的特点。丰度谱的实验数据指出束缚能的大小和其他电子性质。应该指出，丰度谱受仪器因素如喷嘴形状和温度等的影响，冷喷嘴可以减少激发态数目，主要反映出基态行为。近来发展的新设施可以把制备过程中各个阶段分别研究，即可以分别研究金属蒸气的产生，团簇的生长和在喷射过程中的冷却。当这些过程或多或少地同时发生时，质量丰度谱也许并不能反映出准平衡态的性质，例如液态金属离子源常给出不同的丰度谱，这是由于团簇生成时没有达到热平衡。高温下，壳层效应减弱。如同核物理的情况一样，在高温下产生的超壳层结构可以扩展到 1000 个原子组成的团簇。超壳层的产生来自能级聚束效应——不同经典轨道间的相干效应。在原子数为 100 左右时，壳层结构中具有能隙，成为谐振能级的精细结构。

2. 稳定性的其他测试手段

离解能可以反映出团簇的稳定性，团簇的光离解能表示亚稳团簇的寿命。当激发到高于离解阈值能态时，团簇变为亚稳的，这一现象在稀有气体离子的团簇中得到证实。尽管离解的动力学过程很复杂，实验结果却与丰度谱十分吻合。金的团簇的裂变实验加深了对稳定性问

题的认识。

3. 电离势

对于碱金属团簇，电离势阈值随球形或椭圆形闭壳层的形成有急剧的变化。早期研究者担心在电离过程中的离解会影响丰度谱。实际上，在团簇温度不过高，电离辐射不太强的情形下，这一担心是多余的。电离势的阈值具有一定的宽度，一般而言，它和温度有关。电离势的壳层效应与离子团簇的尺寸有关($N^{-1/3}$ 关系)，它多半来自于静电荷效应。丰度谱与电离势的密切相关说明观察到的壳层结构来源于电的效应和凝胶模型可用于简单金属的团簇。最近的有关 Al 团簇的试验表明可能存在更为复杂的电子结构。

4. 光电子谱

团簇的光电子谱可给出团簇的电子亲和性和能级，其结果与其他手段测得的壳层结构相一致。铜的团簇中 d 带能级随原子数目变化的实验曲线代表了从团簇到固体的电子结构研究中的巨大进展。实际上，固体的金属性在很小的团簇中也存在。从团簇到固体的演变中，物理性质是逐渐变化的。

5. 静电极化

静电极化是电子屏蔽的直接测量。有关小团簇的屏蔽减少和金属到绝缘体转变的预言至今未被证实。弥漫的凝胶意味着传导电子的非局域化并且说明小团簇就有金属性。壳层模型告诉我们在激发谱的闭壳层的能级之上存在一较大的能隙，所以球团簇的极化很小。

6. 等离子谐振频率

团簇的等离子谐振类似于原子核内的特大偶极子谐振。使用极点近似可得到等离子体共振频率。光子吸收峰波长可用以确定极化张量。团簇束的耗散试验直接给出绝对光吸收截面，也提供了对吸收动力学、热激活和碎片的蒸发过程的有用的知识。已有的实验数据促进了弛豫机制的理论研究。一系列的 Na 团簇的光电子吸收提供了壳层结构的信息，表明了从单个粒子的行为到具有 $N = 3, 4, 5$ 的 Na 团簇的集体运动，也指出了 $N = 6, 7$ 的圆盘状团

簇， $N = 8$ 的球状团簇， $N = 9, 10$ 的长椭球结构和 $N = 11, 12$ 的椭球的行为。对于原子数大于 12 的团簇，存在峰的分裂。在等离子谐振曲线上，某些谐振峰消失表示可能存在未观察到的吸收峰。谐振峰的宽度反映出团簇的零点能和热振动的相互作用。等离子体谐振阻尼和电阻的起因有关。

CsO 团簇的集体行为揭示出它具有金属性。

7. 磁矩

早期斯特恩-盖拉赫实验表明 Na 的三原子团簇束的偏转与具有三倍质量单个原子的行为相同。然而，自旋-轨道耦合和能级的超精细结构使偏转谱大为复杂。结果表明大的团簇不能显示出可分辨的斯特恩-盖拉赫峰。近来， $N = 500$ 的铁团簇的实验表明存在单边的偏转峰，说明了存在自旋弛豫。还观察到铁团簇的磁矩与温度有关，且随 N 增加而增加。它的磁矩约为 1 玻尔磁子，比固体铁的磁矩小。

8. 化学反应

化学反应的活性反映了团簇的相对稳定性。如 CsO 团簇的生成研究可探查它的稳定性。实验数据还指明理论发展的方向，如凝胶模型可用于单电子原子的团簇，而不能用于 Al 团簇，因此要求我们对理论进行修正。

六、凝胶模型

适用于固体的凝胶模型是一种简化的单电子模型。即假设电子运动在由其他电子和离子提供的平均场中，电子的总能量被认为是各个电子的能量之和。用赝势描述电子-离子和用局域密度近似计算电子间相互作用，可直接地计算已知电子结构的总能量，这一方法对固体和金属团簇的结构模型都适用。

从赝势模型到凝胶模型的演变要求将正离子的势变得十分平坦。固体中，电中性条件保证了正电荷背景被相等的负电荷抵消，因此其物理性质不是结构敏感的。总能量可表达如下：

$$E_e = \frac{2.2099}{r_e^2} - \frac{0.9163}{r_e} - [0.094 - 0.0622 \log(r_e)],$$

其中 r_e 为每个电子的体积半径, 以玻尔半径 a_0 为单位, E_e 以里德伯为单位。

当 r_e 趋向零以及对大块固体上式均成立。考虑到电子在固体表面可逸出到凝胶的边外, 对电子密度必须进行自洽计算。对团簇而言的小结构的情况, 表面限制的几何因素将起重要的作用。

团簇的凝胶和电子都被局限在很小的球或椭球内是壳层模型的根源。它可用简单的量子力学原理加以说明。用三维谐振子模型得出能级是等间隔的, 考虑了能级的简并度, 简并的能级被能隙隔开。在三维方势阱模型中也有类似的结果, 但能级分布不均匀。势阱形状处在谐振子和方势阱之间的模型对应于自洽凝胶模型。在这一模型中, 特征参数为主量子数和角动量量子数 (n, l)。对团簇而言, n 与 l 无任何关系, 不同于原子的 l 和 n 的限制。这是由于相互作用具有库仑势的形式。其简并度为 $1s(2), 1p(6), 1d(10), 2s(2), 1f(14), 2p(6), 1g(18), 2d(10), 3s(2), 1h(22), 2f(14), 3p(6), 1i(26), 2g(18) \dots$ 。在电子依次填充能级时, 闭壳层相应的电子数为 $2, 8, 18, 34, 40, 58, 68, 70, 92, 106, 112, 138, 156$ 等。在碱金属和贵金属团簇中, 每一原子只贡献一个电子, 原子数目自然与电子数目相等。具有幻数个原子的团簇, 其总能量较低, 从而也较稳定。在丰度谱中, 相应于幻数的团簇较多。还可从头计算方法研究团簇, 如赝势法, 自洽场分子轨道法, Hückel 分子轨道法和扩展的价键法等, 但这些方法仅适用于小团簇的情况。估算总能量时, 还要考虑几何因素。当原子数目增加时, 计算变得异常困难。对球形凝胶而言, 因为没有晶体结构优化的问题, 团簇的大小不受任何限制。设每一原子的种类的特征数为 r_i , 自洽计算对原子数 N 进行。对非球形凝胶, 为寻找最佳形状就需要作若干次迭代。在用凝胶模型计算出的总能量与 N 的关系曲线上, 当 N 为幻数时, 出

现了凹坑。为与丰度谱比较, 计算了总能量对 N 的二阶导数 $\Delta_2(N)$ 。

设在喷嘴区内, 团簇处于近似的细致热平衡状态, 那么团簇的密度分布在自由膨胀区和电离过程中保持不变。经证明, 温度 T 时的丰度与 $\Delta_2(N)$ 有如下关系:

$$\log \frac{I_N^2}{I_{N-1} \cdot I_{N+1}} \propto \frac{\Delta_2(N)}{kT},$$

其中 I_N 是含 N 个原子的团簇在丰度谱中的强度。实验表明, $\Delta_2(N)$ 的峰与质量丰度谱的峰相一致。这一结果也被认为是壳层模型的直接证据。非闭合的电子组态引起杨 (John)-泰勒 (Taylor) 形变, 即非闭合壳层往往导致椭球状团簇, 变形量 $\eta = \frac{2(a-b)}{a+b}$ (a, b 分别为长、短轴)。对碱金属团簇, $N \leq 100$ 时, η 可达 0.5。用这一模型可解释能量移动与 η 成比例以及丰度谱的精细结构。用电子波函数的对称性可简单地估算团簇的形状。

在凝胶模型中, 价电子被认为是巡游电子, 它们和球对称分布的正电荷有相互作用。然而, 除去屏蔽效应后, 在单元素金属团簇中所有正离子的静电势不是球对称的, 所以对球状凝胶模型的能量壳层和简并度必须加以修正。考虑晶体场效应, 把自洽局域密度赝势法应用于 $N = 13$ 的 fcc 结构和 $N = 15$ 的 bcc 结构后, 计算出的电子密度分布较为平坦, 对离子场有较强的屏蔽, 而离散的离子成键能力较弱。电子的非局域化增加了凝胶模型的可信度, 可以看到, 晶体场修正不改变基态能量本征值, 而只改变了能级简并度。

把自洽赝势和简单金属的立体结构的凝胶模型相比较的另一实例是 Na_6Mg 和 Na_8Mg 团簇。电子在团簇内分布也是非局域性的, 但也显示出方向价键的能力。中心的 Mg 原子主要影响 s 态, 对幻数有所修正。Mg 原子降低了能级, 使两种化合物都有闭壳层结构。当 Mg 原子从中心向外层移动时, 并不影响团簇的能级。这说明 Mg 原子的掺杂电子已经公有化。计算的壳层结构可具有三种形式, 且在团簇内存在

非局域化电子。当团簇内的非碱金属原子数增加时,价键成份增加,如 Mg, Al 掺杂原子的 P 电子杂化使方向价键增强,凝胶模型仍适用于这一小团簇的场合。

七、计算观察到的值

激发态研究在团簇物理中格外重要,因为它们的大多数物理性质都要用激发态描述。而激发态的计算值与实验值相差甚远。

因中性团簇只有在电离后才能被检测,所以团簇的电离势十分重要,其重要性如同单原子的电离势和固体的功函数一样。用计算单原子的电离势的方法不能用来计算团簇的电离势,考虑了交换势和相关势后,情况稍有好转。另一改进方法是用 N 团簇和 $N-1$ 团簇的能量差和电离势联系起来。以上两种方法彼此符合甚好,也都可给出实验上观察到的壳层结果。不过,计算值都大于观察值。

团簇的极化的经典极限理论计算表明极化率与 r (r 为团簇半径) 的三次方成正比,但数值偏小。若用凝胶模型,即使有效半径较大,极化率的计算值仍小于观察值。考虑到电子密度可以逸出到团簇外面,凝胶的弹性形变及非球形贡献等因素后,虽然有效半径和极化率都相

应增加,但仍低于观察值约 20%。这可能是由于很难精确地确定激发态的缘故。由此可知,光学特性和等离子体共振频率就难于用上述方法计算了。

八、团簇研究的发展

从 1976 年以来,团簇物理已有飞速的发展。团簇研究是一交叉学科。它综合了分子物理、凝聚态物理、化学、核物理和材料科学。壳层结构的发现大大推动了金属团簇理论。新开发的装置已能制备出高达 20,000 个原子的团簇,使得有可能对大团簇进行研究,也可研究超壳层结构。更进一步,也可研究由原子组成的二十面体或立方八面体,大团簇的研究可能意味着进入了从 Na 的小滴状凝胶到大块的 bcc 晶体结构演变过程的最后阶段。

团簇的研究对固体结构的理解的影响是显而易见的。它对磁学、超导、核科学以及其他领域均有影响。微电子学如量子点、光探测器和表面器件的研究也进入了团簇物理的王国。它对基础研究和应用的进一步影响正指日可待。

(解思深根据 Physics Today 1990 年第 12 期第 42—50 页编译)

要想了解微观世界的奥秘,请您选择:

科学普及杂志——《现代物理知识》

- 中国科学院高能物理研究所主办,科学出版社出版,国内外发行,各地邮局均可订阅,国内邮发代号 2-824,国外代号 BM 609。
- 1992 年扩大版面,由 32 页增至 48 页。双月刊每期订价 1.50 元,全年 9.00 元,本刊编辑部办理邮购。
- 编辑部地址:北京 918 信箱,邮政编码 100039,电话:8213344 转 782。
- 1992 年本刊继续办好以下栏目:《中国物理学家》、《今日中国物理》、《今日国外物理》、《现代物理信

- 息》、《物理前沿》、《中青年物理学家论坛》、《物理学史》、《基础物理知识讲座》、《物理信箱》、《国家重点实验室》、《国外物理实验中心》、《物理的魅力》、《物理学家名言录》、《我的物理世界》、《高科技博览》。
- 1992 年推出以下新栏目:《与科学家对话》、《寄语我的学生》、《导师纵横录》、《博士学位论文摘要》、《国内物理杂志精文提要》、《百位学者评〈现代物理知识〉》、《物理学史上的今天》、《物理画廊》、《新语林》。