

簇 离 子 物 理

张 志 三

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

本文对由一次电离的原子簇形成的簇离子作了扼要的叙述,其中包括簇离子的结构及其物理与化学性质的分析。它们的形状、各种性质、电子结构等明显地不同于由相同原子形成的块状物质。簇与簇离子为一种新型的物质状态。最后,简述了产生簇离子的各种方法。

簇为原子或分子的聚集体。它包含着几个到几百个粒子。簇是在不同条件下由不同的力结合起来的一种新型的物质状态。受到电子束碰撞或激光束照射,簇可以失去一个或几个电子而成为簇离子。近年来,簇与簇离子的研究发展很快,内容丰富,新的现象不断发现。本文着重叙述原子簇一次电离后的簇离子的若干性质。

当前的实验技术已能够有效地选择出含有一定数目原子的簇离子进行定量研究;同时,大量的理论工作对于一些实验资料作出了合理解释,加深了对各种性质的理解。其中一个重要结论是:簇与簇离子不是宏观物质,即使其中包含着几百个原子也罢。这意味着簇与簇离子的各种参量不是随着它们含有的原子数目单调地变化^[1,2]。由于它同宏观物质有这种区别,过去曾经用来描述簇离子性质及其参与的物理、化学过程的某些论述应有所修正。因此,需要对各种不同类型的簇离子进行系统的研究,包括结构、稳定性、电子性质等,以了解其特有的规律。此外,对其在催化化学、光学、微电子学、材料科学等方面的实际应用的可能性似应进行探索。簇离子的研究可以说已进入了一个新阶段。

一、簇与簇离子的结构

在讨论簇离子结构之前,先简单地谈谈簇的结构。为了确定簇的质量分布,最简单、最常

用的技术是质谱测定法。质谱给出的分析结果为簇的丰度随它们所含原子数目而变的质谱图。图1是铅簇的质谱图。从图1中可以看出:簇中含有原子数目为7和10时,其丰度是大的,大的丰度的簇可以认为是稳定的簇;含有14个原子的簇的丰度很小,这些数字称为幻数^[3];当丰度大的簇中多一个原子或少一个原子时,其丰度明显下降。稳定的簇中原子数目幻数化与原子核量子模型十分类似。从中性簇产生簇离子的方法是:利用激光光子或电子的碰撞使中性簇失掉一个电子,从而形成了簇离子。任何元素都可以形成簇与簇离子,并具有它们各自的幻数。以稀有气体为例,氦簇离子 He_n^+ 的幻数为 $n = 7, 10, 14, 30$;氖簇离子 Ne_n^+ 的幻数 $n = 13, 21, 55, 75$;氙簇离子 Xe_n^+ 的幻数 $n = 13, 16, 19, 25, 55, 71, 87, 147$ 。在由这些稀有气体原子组成的簇中,原子之间的作用为范德瓦耳斯力。理论计算表明:

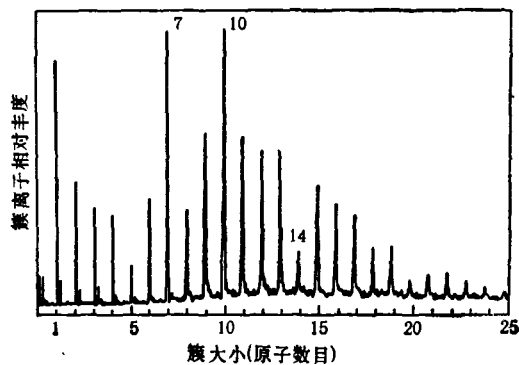


图1 铅簇的质谱图^[3]

这种簇的幻数为 $n = 7, 13, 16, \dots, n = 13$ 对应于二十面体 (icosahedron) 结构, 可能是最容易产生的稳定结构。二十面体结构近似于具有面心立方晶格的晶体。稀有气体晶体往往具有这种结构。二十面体可以看作壳层结构系统, 其幻数相应于填满各相继壳层的原子数目。这个数目可表示为

$$n = \frac{1}{3} (10N^3 - 15N^2 + 11N - 3),$$

其中 N 为壳层的数目。这个式子给出幻数 1, 13, 55, 147, 309 与 567^[4]。

在稀有气体晶体中还有体心立方晶格结构, 它相似于十二面体 (dodecahedron), 其幻数由下式给定^[4]:

$$n = \frac{1}{2} (15N - 1)N,$$

这个式子给出的 $n = 7, 29, 66, 118$ 与 185。

这些简单式子给出的结果可以解释稀有气体簇及簇离子的一些实验数据。

簇与簇离子的幻数分析提供的知识在很大程度上能够判断哪些原子集聚系统可以看作是簇而不是宏观粒子。宏观粒子的参量随着它所包含的原子数目单调地变化, 而簇中的较大幻数却使它具有较高的稳定性, 这一特点是宏观粒子所没有的。实验测量证明, 结合在一起的气氙原子系统的幻数可高达 500。可见, 原子簇包含的原子数目可达几百个!

半导体材料的原子 (C, Si, Ge 等) 所形成的簇的稳定结构相应于相邻原子的 s^2p^2 价电子之间的饱和键。在这类簇中, 研究得较详细的为碳簇。在它的结构中, 几乎所有碳原子都位于球面上, 每一个原子都同其最近邻的四个原子之间有强的结合力。最稳定的碳簇为 C_{60} , 计算出来的结构为平截的二十面体, 状似足球, 如图 2 所示。这在实验中已有所证明^[5]。就大的原子簇而论, 可以不必区分簇与簇离子之间的差别, 因为在探测中性簇时, 簇总是被电离了的, 因而实际上处理的是簇离子。另外, 当簇中的原子数目很大时, 例如 C_{60} , 簇与簇离子的结构性质是相同的。但是, 就小的原子簇而

言, 区别簇与簇离子是必要的, 因为在某些条件下, 小簇与相应的小簇离子的结构有所不同。例如, Vala 等人对氙基质中的 C_3^+ 进行了傅里叶红外吸收光谱的分析^[6], 认为 C_3^+ 为平面环形五角形结构。其他半导体如硅、锗等小的簇离子具有类似的结构性质, 但是相应的小簇结构并不同于此。

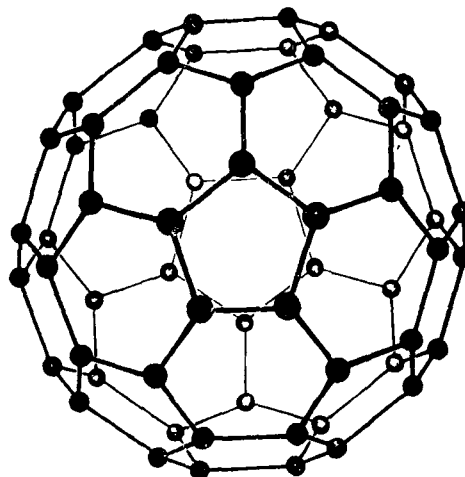


图 2 簇 C_{60} 的理论结构^[5]

从幻数的性质的分析中, 得知簇中的粒子之间有两种不同的相互作用。不同的相互作用可产生不同结构的簇, 因而具有不同的幻数组。在相互作用的模型中有一种模型称为软球模型, 它适用于描述原子紧密组合的原子簇, 例如稀有气体形成的簇。它们的幻数 $n = 1, 13, 55, 147, 309, 501, \dots$, 其中最稳定的结构为二十面体壳层结构。另一种模型称为硬球模型, 它适用于描述具有固定的平衡核间距的簇。这类簇为稳定的多面体壳层结构的簇, 它们的幻数 $n = 2, 8, 20, 40, 58, 90, \dots$ 。同已有实验结果相比, 软球模型可以用来描述由气体原子组成的簇; 而硬球模型更适用于描述金属簇。例如, 钠簇离子 Na_n^+ 的幻数 $n = 2, 8, 20, 40, 58$ 与 92, 这同硬球模型所预言的幻数是一致的。在 Cu_n^+ 中, 观测到的一组幻数也类似于此。有些簇离子的结构同时具有两种模型的特征, 其幻数组明显不同于以上所述。这表明可

能还有其它结构模型需待探讨。半导体材料的原子所形成的簇离子的幻数不同于上面两种模型所预言的值。例如, Si_8^+ , Si_{10}^+ 等具很高的稳定性。此外, 产生簇与簇离子的实验方法也对幻数有影响。例如, Sn_n^+ 的幻数依赖于中性簇的电离条件: 以短波长激光辐射来电离中性簇时, Sn_n^+ 的幻数 $n = 7, 10$; 而以电子碰撞来电离中性簇时, 若 $n \leq 16$ 时, 则根本就观测不到 Sn_n^+ 的幻数。由此可见, 最稳定的簇离子结构的分析是一个颇为复杂的问题, 看来需要深入研究其结构特性、形成机理及同实验条件之间的关联等。

二、簇离子的若干参量的性质

簇离子的研究表明: 簇离子的性质明显不同于宏观粒子。例子之一是钠簇离子的分离能的研究^[4]。所谓分离能就是从钠簇离子中拿掉一个钠原子所需的能量。人们知道, 金属钠的升华能为一常量。但是, 在钠簇离子中拿掉一个钠原子所需的能量则随簇离子中的原子数目而变, 并且这种变化是无规律的。当簇中的原子数目 n 逐渐增加时, 也看不出分离能趋于某一极限值。

例子之二是中性簇经电离而成为簇离子的情况。在分子中, 电离能由电离势来描写, 在固体中, 则由功函数来描写。但是, 在原子簇中, 其电离能均不能由上述方式来描写。在钾簇 K_n 中, 在 $n \leq 100$ 的情况下, 测量电离能随 n 的变化所得的结果表明, 完全不能利用簇中的原子数目 n 的简单的单调函数来描写电离能。这再一次说明: 簇及簇离子不是宏观粒子。首先, 钾簇 K_n 的电离能不同于金属钾的功函数 (2.4 eV)。其次, 在各壳层相继逐渐填满的过程中, 电离能近似为一常数; 而当一个壳层填满之后, 电离能便出现一次突变。后一种情况却证实了这种簇的壳层结构的模型。

例子之三为 $\text{H}_{n-2}-\text{H}_2$ 系统的结合能、 D_n 与焓 ΔH_f° 的测量与计算。在不同温度下以 n 为函数的能量参数 (单位为 eV) 列于表 1。

表 1^[11,12]

参数*	$n = 5$	7	9	11	13
D_n	4.5	3.0	2.6	0.8	0.7
ΔH_f°	9.6	4.1	3.8	2.4	—

* 不同的作者所得结果有所差异, 但是随 n 变化的趋势是相同的。

这些结果不能由 n 的简单函数来作出满意的解释。事实上, 任何给定的簇离子 (与簇) 的参量都是它所含有粒子数目的非单调的函数。它们属于新型的物理实体。

三、簇离子的离解

簇离子中原子之间的结合能比较小, 其范围从一个电子伏特的分数到几个电子伏特, 随簇离子的类型及其结构性质而变。结合能很小的簇离子在实验室条件下可以自发地发生离解。这种离解的过程可用能量观点来加以解释: 优先的离解通道相应于结合能最小的键, 对于一些金属簇离子, 这一论点已得到了证明。同时, 这种离解与簇离子的幻数很有关系。例如对 Ar_n^+ ($30 \leq n \leq 200$) 的测量表明, 最稳定的结构相应于 $n = 81, 87, 96, 105, 117, 120$, 这些离子的离解速率远小于具有居间数目原子的簇离子的离解速率^[6]。与此相似, 在 Kr_n^+ ($n = 10-340$) 的自发离解中, 簇离子的丰度有很大差别, 其中许多与在大的氩簇离子中所观测到的是一致的。特别稳定的 (丰度最强的) 幻数 n 为 111, 120, 147, 309^[9]。

簇离子的光离解主要是借助于激光的辐照而发生的离解过程。离解的主要机理可能是统计机理。簇离子所吸收的光能在其内部各自由度之间为统计分布。某一键的断裂取决于该键的结合能的大小。因此, 不同的簇离子光离解的通道之间的关系即为离子的不同碎片的结合能之间的关系。以 Ag_n^+ 为例, 当用氩离子激光器的激光 (488 nm) 进行辐照时, 几率最大的离解通道为从原始簇离子中去掉一至三个原

子。但是,这种数据并不能给出结构的信息,不知道哪些键被光能断开了。人们所知道的只是裂解碎片中所包含的原子数目,从其中推断出原始簇离子失掉的原子数目。例如,当 $n = 6$ 时,主要的碎片包含着三个原子;当 $n = 9$ 时,主要的碎片包含着七个原子与八个原子。例外的是, $C_n^+(n < 80)$ 的光离解则提供了有关簇离子的结构信息^[10]。利用准分子的激光波长来照射 C_n^+ 时,当 $n < 32$ 与 $n > 32$ 时,簇离子的离解产物大不相同。当 $n > 32$ 时,离解中伴随着产生 C_3 碎片;而 $n < 32$ 时,离解中伴随着产生 C 原子 (n 为奇数时),或者随伴着 C_2 分子 (n 为偶数时)。 C_n^+ 离子则离解成质量相似的两个碎片。这一情况意味着大簇与小簇的结构有所不同。一般认为小的碳簇为线形结构或环形结构,而大的碳簇则为球形结构。最近,在研究范德瓦耳斯簇的光离解时,观测到一个令人惊奇的新现象,称为拉曼散射引起的光离解^[11]。如果这种论点得到确认,则这种新技术同样可以用来研究簇离子的离解过程。

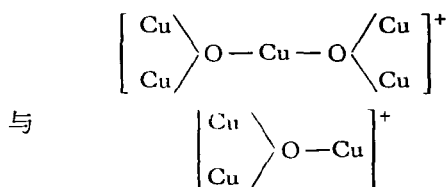
除了激光可以引起簇离子的离解外,原子或分子的碰撞也可以引起簇离子的离解。一般说来,碰撞引起的离解的结果取决于簇的大小与类型,碰撞能量以及与之碰撞的原子或分子的性质。以 Cu_n^+ 为例,当同氩原子与氧分子碰撞时,如以 n 为函数,则铜簇离子的离解截面清楚地显示出非单调的变化,离解截面随 n 的变化呈现出随机的分布。这一情况反映出,具有不同 n 的铜簇离子的稳定性是不同的。从碰撞离解截面可以导出有关簇的结合能。利用碰撞效应还可研究簇离子与中性原子之间的电荷交换现象^[12]。最近,有人细致地研究了碱金属簇离子 $Na_n^+(n = 2-12)$ 与 $K_n^+(n = 2-14)$ 同 Cs 原子碰撞中的电荷交换截面。研究结果表明,截面的大小依赖于能量亏损、簇的大小以及碰撞能量。实验结果用耦合的两态密度矩阵模型作了分析,证明所观测到的截面的变化不同于原子之间的碰撞电荷交换过程中的截面变化。这可能是首次对簇离子与中性原子之间的碰撞电荷转移的定量研究。

物理

四、簇离子的化学反应性

簇离子有许多重要性质,主要是因为它为表面结构,就是说,它的大多数原子位于表面上或者位于表面附近。簇离子的重要性质之一是它能够吸附(化学地或物理地)化学活性原子与分子。簇离子的大小及其成分对于这种性质的强弱极有关系。最近,有人测量了一氧化碳分子在铜簇离子 ($Cu_n^+, n = 2-14$) 上的结合速率常数^[13]。当铜簇离子较小 ($n < 7$) 时,观察到低气压下的三分子状态;当铜簇离子大于 Cu_7^+ 时,观察到了双分子吸附,并且吸附速率与气压无关 (> 0.3 Torr)。利用 RRKM 理论对所观察结果作了解释。在考虑到表面座位固有的反应性时,计算结果同实验测量符合得极好。

铜簇离子 Cu_n^+ (n 的值为 3, 9, 21, 41) 与氧的化学反应是一个饶有兴味的问题。当加入氧以后碰撞引起了簇离子的离解,并同时发生氧化作用。不管母离子的大小如何,离解与氧化过程中都有共同的产物: $Cu_3O_2^+$ 与 Cu_3O^+ , 并且是高度稳定的,很相似于水化质子 $H_{2n}^+ + O_2^+$ 。产物的可能结构为



这项研究采用了有一定特点的实验技术,避开了中性簇的电离与离解中任何人为的方法,并且能够把簇离子储存一定时间,使之与所加气体发生反应。

铌簇离子 ($Nb_n^+, n \leq 25$) 的表面对氢分子的化学吸附也反映出铌簇离子的结构信息。测得的吸附常数 (cm^3/s) 随着簇离子的大小的变化完全不是单调的依赖关系,而是无规的。例如,在 $n = 10$ 时,只要在铌簇里加入一个或减少一个原子(即 $n = 11$ 或 $n = 9$) 时,吸附常数可以有几个数量级的变化。从吸附常数的实验数据中可以看出,有两组很不相同的吸附常

数,这也许表示铌簇离子有两种不同的结构形式。从铌簇离子吸附氢原子的实验结果,也能得出类似的看法。铌簇离子所能吸附的氢原子的最大数目同簇离子的大小很有关系。实验中测量了这种关系。实验数据的分析表明,铌簇离子 Nb_n^+ 与 Nb_n^0 为两种不同的结构。

在簇离子的离解的过程中,不只发生簇离子的离解,同簇离子发生化学反应的粒子也发生离解。对这类化学性质进行研究,对于许多应用科学技术领域如催化作用、蒸气沉积、微电子学等都有重要意义。

五、簇离子的产生方法

近几年来,我们有可能成功地来研究各种簇离子的性质,主要是由于产生与探测簇离子的实验技术有了很大进展。

产生簇离子的主要困难在于其中粒子间的结合能较小,因而不是不稳定的、短寿命的。只有在较低温度下,簇离子才有较长的寿命。现在已经发展出多种产生簇离子(与簇)的技术,如离子溅射、激光蒸发、气动技术、离子回旋共振、气体放电等。

离子溅射技术多用来产生金属簇离子:用一个稀有气体离子束来轰击干净的金表面,离子束的能量为几十 keV。在产生金属簇离子的同时,还产生中性金属簇。利用质谱探测术作质量及电荷的选择。这个方法的优点是能够在真空中研究簇离子,从中可以得到不同大小的簇离子参与下的基本过程中的特有知识,例如在无碰撞条件下的簇离子的稳定性、离解过程,在有碰撞的条件下的离解速率、离解产物的性质以及碰撞中发生的其它物理过程等。

激光蒸发技术是以强激光辐射来照射固体表面。可用的激光器为 YAG:Nd 激光器,以其基频的倍频 ($\lambda = 532 \text{ nm}$) 来照射物质。倍频的功率一般为几个到几十个 mJ。激光光束的焦点的直径 $\sim 100 \mu\text{m}$ 。被照射的固体表面置于磁场中,场的强度为几个 T。这种装置实际上是装有激光器的质谱仪。利用这种设备可

以产生金属的正簇离子与负簇离子。不过,这样产生的簇离子均为小的簇离子,只含有几个原子。最近,Pradel 等人利用激光直接蒸发石墨来产生大的碳簇离子 (C_n^+ , $30 < n \leq 150$)^[4]。这种方法可用于其它固体材料产生各种大小不同的簇离子。

离子回旋共振技术可以用来选择出给定的 Zc/M 的簇离子,其中 Zc 为簇离子电荷, M 为簇离子质量。用一高强度激光光束照射固体表面,并在缓冲气体中通过喷嘴使加热的蒸气快速膨胀,在碰撞中所生成的具有不同电荷及质量的各种簇离子都混在喷流中。用偏转板分离各不同电荷的簇离子,再用回旋共振室选择出具有特定质量的簇离子。于是,便可分别对特定的簇离子进行了研究。

气动方法常用来从气相中产生簇,因此多用于研究正常条件下的气体原子所形成的簇。用电子束或紫外辐射可以使这些中性簇发生光电离而成为簇离子。这种方法不只可以产生各种气体原子簇,也可以产生金属簇。金属蒸气在缓冲气体中作气动膨胀,可以形成金属簇。这时仍然可以利用紫外辐射来照射超声喷嘴以产生簇离子。具体工作条件是膨胀时的气动喷嘴中的气压为几百 Torr 或几千 Torr。电离中性簇的激光器可使用调频脉冲染料激光器。然后利用飞行时间质谱仪来选出所需的簇离子。

气体放电是产生含有气体原子的簇离子的一种有效方法来,并且适用于模拟大气闪电过程中簇离子的生成。用这种技术产生的簇离子往往是稳定的,但却是小的簇离子,一般一个簇离子只有几个原子。例如,利用放电产生的氢簇离子最大的为 H_n^+ 。因此,在产生大的簇离子方面,其用途是有限的。

目前,簇离子的种类很多,对它们的结构、性能等的研究也积累了丰富的资料,但较分散,所以仍有许多问题尚待解决。例如,当簇与簇离子变得很大时,是否会过渡成宏观粒子?如果有这种过渡,那么过渡的条件是什么?为了生长出极大的簇将会遇到什么样的困难?由此

材料物理的新进展——纳米固体材料

朱 星

(北京大学物理系, 北京 100871)

纳米固体材料 (nanometer sized materials) 的出现, 引起了国际上物理、材料、化学及工程科学家们的很大兴趣。这是由晶粒或颗粒尺寸为 1—15 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$) 的超细金属、陶瓷、高分子组成的固体材料。与固体中传统的晶体、非晶体不同的是, 纳米晶体材料中存在着既无长程序、又无短程序的新的固态结构。由于其特殊的原子组态, 已观察到一系列不寻常的物理学和力学效应。同时也为制备相图限制之外的合金或具有特殊结合键的新型材料提供了可能性。

十年前的一天, 一位德国物理学家驾驶着一部租来的汽车, 独自跨越横穿澳大利亚的大沙漠。寂寞和孤独使他的头脑格外活跃。正像他在生活中充满冒险和创新精神一样, 在科学上他同样不停地创新, 开辟新的领域。他就是德国萨尔州材料物理研究所所长格莱特教授 (H. Gleiter)。作为一位在晶界和相界的结构与物理性能方面很有成就的科学家, 他对完整晶体、双晶以及晶体的界面重合点阵提出过许多重要模型。此时, 他苦苦地思索着一个问题: 在材料物理高度发展的今天, 如何能脱凡超俗, 制备出具有不同寻常性能的新材料呢?

在发展新型材料中, 如果要使材料具备不寻常的性能, 人们的注意力集中在两方面: 改变材料的微结构, 使其具有新的原子组态; 或设计新的化学成分。在原子组态方面, 现有的材料可以大致分为晶态或非晶态。后者以其具有短程序而无长程有序而区别于前者。然而, 一种甚至连短程序都不具备的材料则更有吸引力。在化学成分方面, 不同的化学组分在原子尺度的合金还仅限制在相图上所允许的范围

内。因而, 至今还不能制备出金属和离子材料或金属和高分子化合物的合金。

格莱特想到, 在研究晶体时, 人们把空位、间隙原子、位错、晶界和相界看作缺陷, 而视完整晶体为主体。而结果我们从完全相反的方向来思考问题, 即把缺陷作为主体, 制备出一种缺陷 (如晶界) 占相当大的体积百分比, 而晶体部分处于从属地位, 世界会变成什么样子呢? 换言之, 如果制成具有大量晶界的多晶体, 以至晶界所占的体积百分比与晶体相当, 从而产生一种新的无序组态, 会是一个新材料研究的突破口吗? 是否能解决上面两个难题呢?

一、最初的尝试

格莱特教授回到德国后, 立即组织了一个精干的研究小组, 着手试制“含有大量晶界的新材料”。最初的设想变成现实用了三、四年时间^[4]。我们研究组在自己设计的设备上用惰性气体沉积法制备了一系列金属黑粉 (任何金属颗粒在几个 nm 以下都呈黑色)。尽管经测定

可见, 未来的研究任务是艰巨的。

- [1] B. K. Rao et al., *Phase Transition B*, 24—26 Pt 1 (1990), 39.
- [2] A. B. Елецкий и Б. М. Смирнов, *Успехи Физических Наук*, 159 (1989), 45.
- [3] M. A. Duncan and D. H. Rouvray, *Scientific American*, 261—12 (1989), 111, 114.
- [4] J. H. Futress (ed), *Gaseous Ion Chemistry and Mass Spectrometry*, Wiley Interscience, N. Y., (1986), 259.

- [5] S. C. O'Brien et al., *J. Chem. Phys.*, 88(1988), 1588.
- [6] M. Vala et al., *J. Mol. Structure*, 222 (1990), 209.
- [7] A. W. Castleman et al., *Z. Phys. D*, 3(1986), 323.
- [8] P. G. Lethbridge et al., *J. Chem. Phys.*, 89 (1988), 4062.
- [9] *ibid*, 91(1989), 7685.
- [10] S. C. O'Brien et al., *Chem. Phys. Lett.*, 132(1988), 99.
- [11] A. Stamatovic et al., *Z. Phys. D*, 12(1989), 229.
- [12] C. Bréchnignac et al., *ibid* 17 (1990), 61.
- [13] R. E. Leuchtuer et al., *J. Chem. Phys.*, 92(1990), 6527.
- [14] P. Pradel et al., *Chem. Phys. Lett.*, 158(1989), 412.