

然将瓶子倒过来,则溶液会像粘的胶体沿瓶壁慢慢向下流动。最近的研究认为,这种切变作用致稠是由于单个聚合物分子自组织行为引起的。

表面活性剂是另一类复杂液体。最常见的是洗涤剂,它可使油和水相溶。具有极性的表面活性剂分子链在油和水的界面上使界面能降低,而这些分子在油中或在水中则有不同的集聚行为。图8示意表面活性剂分子的这种分布图象。研究这些分子的集聚、分散及相互作用规律也是目前活跃的课题。

上面所述各种复杂液体,各自具有特殊的结构和性质,有与简单液体不同的相互作用和变化规律。对复杂液体,在有些情况下甚至难以区分是液体还是固体,它和时间有关,和外加作用有关,而不像简单液体在一定温度、压力下就转变为固体。这些区别的基本因素是,简单液体中的作用单元是原子或小分子,而复杂液体中则是较大尺度的分子或颗粒。

凝聚态物理过去只包含简单液体的研究,尚有许多问题没有解决。液晶、聚合物、悬浮液等复杂液体的结构、性质、变化规律和机理的研究更丰富了我们对物质世界的认识,扩大了研

究领域。我国在液态物理方面的研究还很薄弱,很多基本的物理问题正敞开其门,等待我们去解决。

- [1] J. E. Enderby, *J. Phys.: Condens. Matter*, **5** (1993), B99.
- [2] W. Götzlaff, G. Schönherr & F. Hensel, *Z. Phys. Chem., NF*, **156**(1988), 219.
- [3] R. Schmutzler et al., *Phys. Chem.*, **80**(1976), 107.
- [4] A. F. Ioffe and A. R. Regel, *Prog. Semicond.*, **4**(1960), 238.
- [5] J. E. Enderby and A. C. Barnes, *Rep. Prog. Phys.*, **53**(1990), 85.
- [6] J. Franken and J. van der Veen, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 134;
E. G. McRae and R. A. Malic, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1437;
J. W. Herman and H. E. Elsayed-Ali, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 2952;
L. Kuipers and J. W. M. Frenken, *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 3907.
- [7] E. A. Stern and K. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988), 1872.
- [8] C. H. Martin and S. J. Singer, *Phys. Rev. B*, **44**(1991), 477.
- [9] X. Z. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **70**(1993), 958.
- [10] J. N. Israelachvili et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**(1990), SA89.
- [11] T. A. Witten, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2** (1990), SA1.
- [12] 陆坤权, *物理*, **22-7**(1993), 411.

一种新的笼形分子 M_5C_{12}

吴自勤

(中国科学技术大学,合肥·230026)

团簇(cluster)物理的研究对象是由几个到几百个原子组成的聚集体。这是一门新兴的分支学科。它处于传统的原子分子物理和凝聚态物理之间,不久前还是空白的领域。 C_{60} 等笼形分子^[1]的发现是团簇物理的一大进展,它推动人们去探索新的笼形分子。

另一方面材料物理也在扩展它的研究领域,它的一个新领域是纳米材料^[2]。常规材料是多晶体,材料中晶粒的尺寸约为 $10\mu\text{m}$ 。纳米材料中的晶粒可以小到几个nm。如尺寸为

3nm时,小晶粒包含的原子数约1000个,因此纳米材料的研究领域已和团簇物理衔接起来。纳米材料是由纳米颗粒组成的。预期不久的将来,纳米材料可以由笼形分子的小晶粒组成。

团簇和纳米颗粒可以有一个物理上的界线:团簇的性质(如结构稳定性)不随原子数的增加而单调地变化,即存在所谓结构最稳定的幻数,而纳米颗粒的性质随原子数的增加而单调地变化。

由此可见,笼形分子是一种近年来引起广

泛重视的特殊的团簇，而新的笼形分子的探索可以为纳米材料提供新的原料。

一、 M_8C_{12} 的结构

图 1(a) 是 M_8C_{12} 的结构^[3,4]，这里的 M 代表 Ti, Zr, Hf (均为 IV 族) 和 V (V 族) 等过渡金属原子，在图中用黑色球表示 M 原子。为了比较，图 1(b) 给出了 C_{60} 笼形分子的结构。 M_8C_{12} 的 20 个原子核组成 12 面体，每个面都是相同的五边形，但它们不是正五边形，因为其

中的 C—C 键长(二个白色球之间的距离)并不等于 M—C 键长(黑、白球之间的距离)。假如 C—C 键和 M—C 距离相等，则 20 个原子核连接成正 12 面体。几何上的正 12 面体具有 $m\bar{3}5$ 的点群对称性 (m 表示镜面反射， $\bar{3}$ 和 $\bar{5}$ 分别表示三重和五重反演轴)。由于 M_8C_{12} 结构中的五边形上具有二种不同的原子，C—C 边长和 M—C 边长也不一样，因此 $\bar{5}$ 对称素不再存在，但 m 和 $\bar{3}$ 仍可保留，当然对称素的数目会相应减少。

正 20 面体也具有 $m\bar{3}5$ 点群对称性，这 20 个

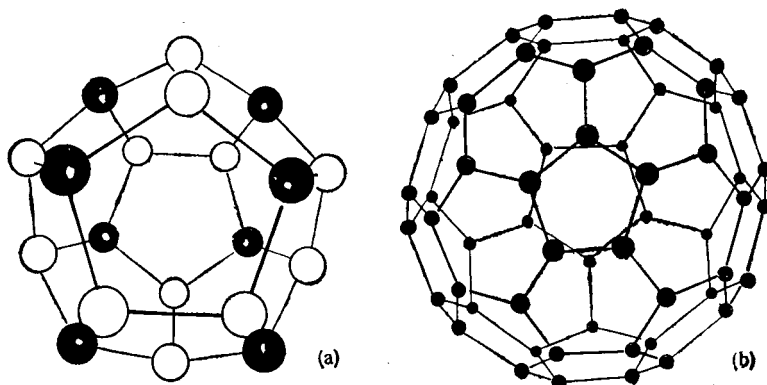


图 1 M_8C_{12} (a) 和 C_{60} (b) 的团簇结构(把 C_{60} 的正五边形延伸可以得到正 12 面体，把 C_{60} 的正六边形延伸可以得到正 12 面体)

面均为等边三角形(正三角形)。正 12 面体和正 20 面体可以组合起来(组合时保持二者的 $m\bar{3}5$ 对称性不变)，形成由 12 个正五边形和 20 个正六边形组成的足球状结构，这就是图 1(b) 上的 C_{60} 结构。由此可见， C_{60} 的点对称性包含了 M_8C_{12} 的点对称性。如果 M_8C_{12} 中的八个 M 原子换成八个 C 原子，几何上可以形成具有 $m\bar{3}5$ 对称性的 C_{20} 分子，但实际上它很难制备出来，也就是说它比 C_{60} 的稳定性差得多，要说明这一点需要从电子结构出发进行计算。

M_8C_{12} 还可以看成是由六个 C_2 二聚体和八个 M 原子构成的团簇。这八个金属原子近似处在立方体的顶角，而六个 C_2 处在此立方体六个面的上方(如果八个 M 原子处于立方体顶点，六个 C_2 位于立方体六个面上，也就是 βW 结构，超导材料 Nb_3Sn 等就具有这种结构)。

二、 M_8C_{12} 的制备和检测

M_8C_{12} 由金属离子和 $CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_3H$ 或 C_6H_6 分子反应生成。金属离子由激光照射 Ti, Zr, Hf 或 V 金属棒产生，强激光引起的高温使金属原子蒸发出来并且电离，形成等离子体。B. C. Guo 等利用质谱仪将金属离子引入反应室^[5]和碳氢化物反应，其生成物用另一个质谱仪检测，所以他们将制备系统称为双质谱系统或质谱/质谱系统。双质谱仪均为四极质谱仪。四极质谱仪由四根对称放置的圆电极杆构成，两对电极加上同步扫描的直流和高频电场，离子在电极间沿中心轴运动的同时随高频电场作横向振荡，只有一定质荷比的离子才能不撞向四根电极杆走向探测器^[5]。

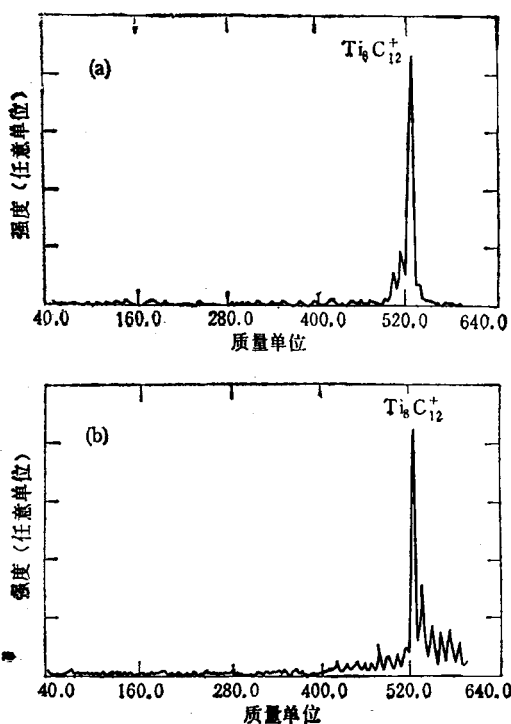


图2 Ti 和 CH_4 (a), C_2H_2 (b) 反应生成物的质谱

图2是检测到 Ti_8C_{12} 的质谱图, 其中图(a)和(b)是分别由 Ti 和 CH_4 , C_2H_2 反应生成的产物的质谱。在 528 原子质量单位 (amu) 处出现很高的“幻数”。

他们还用飞行时间质谱仪(在同一电势加速下重团簇飞行速度小、飞行时间长)检测了 Zr, Hf, V 和碳氢化物的反应产物的质谱, 其中 M_8C_{12} 峰明显, 但还有明显的 M_7C_{12} , M_7C_{11} , M_6C_{10} , M_6C_9 等峰, 这说明这三种元素的 M_8C_{12} 不如 Ti_8C_{12} 那样稳定。

由于反应过程中有 H 元素参与, 为了检验 M_8C_{12} 是否还带有 H, 他们还用 D 替换 H, 重复实验后得出 M_8C_{12} 不带 H 或 D. 用 ^{13}C 替换 ^{12}C 后进一步肯定 M_8C_{12} 团簇中包含 12 个 C 原子。

M_8C_{12} 可以和氨分子 ND_3 结合, 质谱分析显示: V_8C_{12} 和八个 ND_3 形成的 $\text{V}_8\text{C}_{12}(\text{ND}_3)_8$ 离子产生很强的质谱峰。这一实验说明八个 V 原子处于等价位置, 它们都要和 ND_3 分子结合。这一事实进一步支持他们提出的 M_8C_{12} 结构模型[图 1(a)]。

物理

在负离子质谱中也发现了 M_8C_{12} 峰。可以认为: M_8C_{12} 中性团簇也有很大的丰度。

M_8C_{12} 的发现无疑是一个重要成果。重要成果的获得一要靠创新, 二要有积累。Guo 等取得的进展来自探索 C_{60} 以外的新的笼形分子, 他们具有创新的精神。他们原来从事金属原子、离子及团簇使碳氢化物脱氢的研究, 积累了成熟的实验经验和良好的实验条件。

三、 M_8C_{12} 的电子结构

M_8C_{20} 团簇只有 20 个原子, 可以容易进行从头算起的量子化学计算。在 M_8C_{12} 合成结果发表之后不久, 就有人对它的电子结构和键的本质进行了计算^[6]。他们在计算中也把八个 Ti 原子看成立方体的顶角, 六个 C_2 二聚体放在六个面上方, 20 个原子核的位置先放在理想 12 面体的顶角上, 为了得到能量再低的组态, C—C 键收缩为 2.63 玻尔(1 玻尔等于 0.0529nm), 而 Ti—C 键扩展为 3.76 玻尔。但 Ti 和 C 原子离团簇中心的距离十分相近, 它们分别是 4.95 玻尔和 4.92 玻尔。计算得到每个原子的平均结合能是 6.61eV。而具有 NaCl 结构的 TiC 难熔碳化物的相应值是 7.16eV, 比 Ti_8C_{12} 团簇的结合能大得甚小。因此这项理论计算肯定具有畸变 12 面体结构的 Ti_8C_{12} 有着很高的稳定性。

图 3 是他们计算得到的 Ti_8C_{12} 的电子态

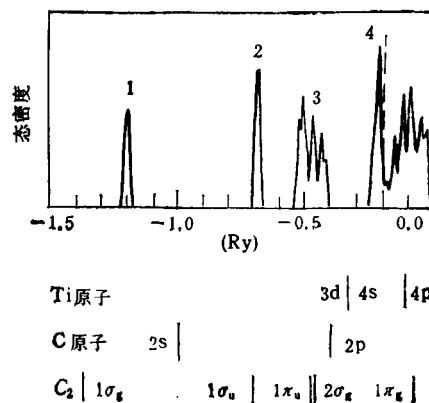


图3 Ti_8C_{12} 的态密度(下方是 Ti, C 原子和 C_2 的能级)

密度。横坐标能量以 Ry 为单位 (1Ry 等于 13.6eV)。在费米能 (图中的虚线约为 $-0.2Ry$) 以下有四个“能带”,分别和 C_2 二聚体的各能级对应,但有 Ti 的电子填入, Ti 原子内剩余 3.46 个电子 (孤立 Ti 原子有四个价电子)。Ti₈C₁₂ 的费米能级处于“导带”的谷内,因此结构很稳定。他们从计算结果得出: C_2 二聚体的和 Ti 的 d 电子云形成团簇的成键波函数。这和 C_{60} 的成键机制不同, C_{60} 中 C 原子以类似于石墨中的 sp^2 杂化轨道成键,因此 Ti₈C₁₂ 等团簇是一种新型的笼形分子。

显然 M_8C_{12} 笼形分子的探索工作将蓬勃开展下去。目前的方法还处于 C_{60} 合成的早期阶

段, M_8C_{12} 的产率很低,由此首先要在合成方法上有所突破。其次需要有提纯 M_8C_{12} 的方法,估计其难度将大于 C_{60} 的有机溶剂提纯方法,因为前者常伴随有好几种组分相近的团簇。如能获得大量 M_8C_{12} , 下一步显然将它制成薄膜以至单晶,以进一步探索其新的特性。

- [1] 张志三,物理, 20(1991),198.
- [2] 朱 星,物理, 20(1991),203.
- [3] B. C. Guo et al., *Science*, 255(1992), 1411.
- [4] B.C. Guo et al., *Science*, 256(1992),515.
- [5] 王华徽、吴自勤主编,固体物理实验方法,高教出版社,(1990),141.
- [6] M. Methfessel et al., *Phys. Rev. Lett.*, 70(1993), 29.

有机和高分子光子学

彭 景 翠

(湖南大学应用物理系,电子材料研究所,长沙 410082)

介绍有机和高分子光子学的研究现状和发展前景。和电子学相比较,光子学有着突出的优越性,如信息载量大、速度增益高和不受外界电磁场的干扰等。由于有机物和高分子具有良好的非线性光学特性,如它们的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 可达 10^{-9} esu, 响应时间接近飞秒 (10^{-15} s) 级,使得这类物质成为制造全光学器件如混频器、调制器、开关、逻辑光路、存储器、限幅器等理想材料。最后还提出了目前光子学研究中急待解决的某些问题。

关键词 光子学,三阶非线性极化率,响应时间,全光学器件

Abstract

In this article, the status of present research and the development trend of organic matter and polymer photonics are introduced. Compared with electronics photonics has a series of advantages such as enormous information capacity, large velocity gain, being interference-free from extra electromagnetic field, and so on. Since the magnitude of their third-order nonlinear susceptibilities $\chi^{(3)}$ can be 10^{-9} esu, and that of response time approaches to femtosecond (10^{-15} s), the organic matter and polymers have become ideal candidates for developing all-optical devices, such as mixers, modulators, switches, logical optical circuits, and storage and limiter, etc. Some problems, that are needed to solve urgently at present in this field are also discussed.

Key words photonics, third-order nonlinear susceptibility, response time, all-optical device

80年代,凝聚态物理、有机化学、高分子材料科学、生物物理等学科相互结合,创立了一门