

团簇物理学¹⁾

王 广 厚

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210008)

摘要 近年来,在物质结构的原子分子和凝聚态两层次之间出现了原子团簇这一重要的学科领域。本文结合本实验室在团簇实验和理论等方面的研究工作,论述了团簇物理学的研究对象和目的,分析了团簇研究的意义、现状和存在的问题,并对团簇研究的发展方向作一展望。

关键词 原子团簇, 团簇物理学

Abstract Recently, an important new subject — atomic clusters — has been developed rapidly in-between atoms (molecules) and condensed matter, and here the clusters may be considered as the embryos of the condensed matter. In this paper we give a brief introduction to the basic concepts and inclusions in cluster physics, as well as current problems and future developments in cluster research.

Key words atomic cluster, cluster physics

1 团簇物理学的范畴

原子分子团簇,简称团簇 (clusters) 或微团簇 (microclusters) 是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理和化学结合力组成相对稳定的聚集体,其物理和化学性质随所含的原子数目而变化。团簇的空间尺度是 1 nm 至几十 nm 的范围,用无机分子来描述显得太大,用小块固体描述又显得太小。许多性质既不同于单个原子分子,又不同于固体和液体,也不能用两者性质作简单线性外延和内插来得到。因此,人们把团簇看成介于原子分子与宏观固体之间的物质结构的新层次,是各种物质由原子分子向大块物质转变的过渡状态,或者说,代表了凝聚态物质的初始状态。正象胚胎学以其特殊的、许多情况下是唯一的方式说明生物学规律一样,团簇的研究有助于我们认识大块物质的某些性质和规律^[1,2]。

团簇研究的基本问题是:弄清团簇如何由原子、分子一步一步发展而成,以及随着这种发展,团簇的结构和性质如何变化,当尺寸多大

时,发展成宏观固体^[3]。对于尺寸较小的团簇,每增加一个原子,团簇结构发生变化,即所谓重构。而当团簇的大小达到一定程度时,则变成大块固体的晶格结构,此时除了表面原子存在弛豫外,增加原子则不再发生重构,其性质也不会发生显著改变,这就是临界尺寸,或叫做关节点。这种关节点对于各个不同物质可能是不同的。即使相同的物质也可有不同的生长特征,如图 1 所示。若从两个原子聚合出发,逐步增大其原子数,将构成等边三角形和正四面体的原子团簇。当增加到五个原子时,则可能存在两种组态:一是共面双四面体,另一是新加原子只和四面体的两个角相键合。前者是宏观密集六角结构的核心,而后者有可能发展为宏观的面心立方结构。双四面体键数较多,因而更为稳定。此时尺寸增大,则可以通过孪生来转变为面心立方结构,使所有的表面都是 {111} 型的,从而降低其表面能。但当增大到六个原子时,向密集六角结构演变的组态也遇到类似的困难。新增的原子总是和原有四面体共面的键

1) 国家自然科学基金资助项目。
1994 年 8 月 2 日收到。

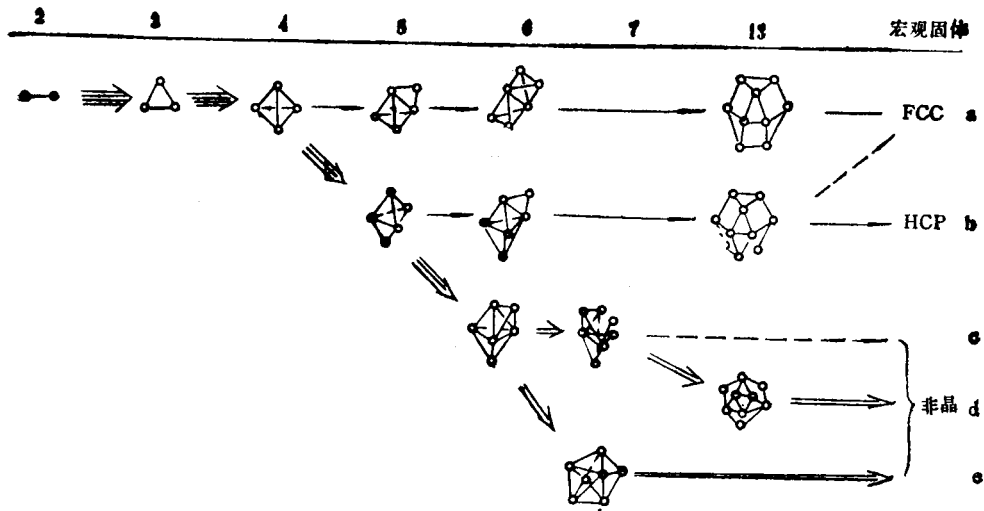


图1 团簇结构随尺寸的可能演变^[4]

合方式在能量上更有利。按照这种方式形成的团簇,不可能具有长程序,但由于键数较多,故稳定性高。采用 Lennard-Jones 势^[5]或 Morse 势^[6]计算团簇的稳定性,表明当原子数不大时,团簇以正二十面体和双五角锥体组构的能量最

低。但当原子数较大时,这类无长程序的团簇,则由于其键长不相等,稳定性将比正常密堆结构的晶体低,从而发生弹性应变,向正常晶态结构转变。实验观察到用惰性气体冷凝法淀积于基底上的金属团簇,常出现五角形、六角形和二

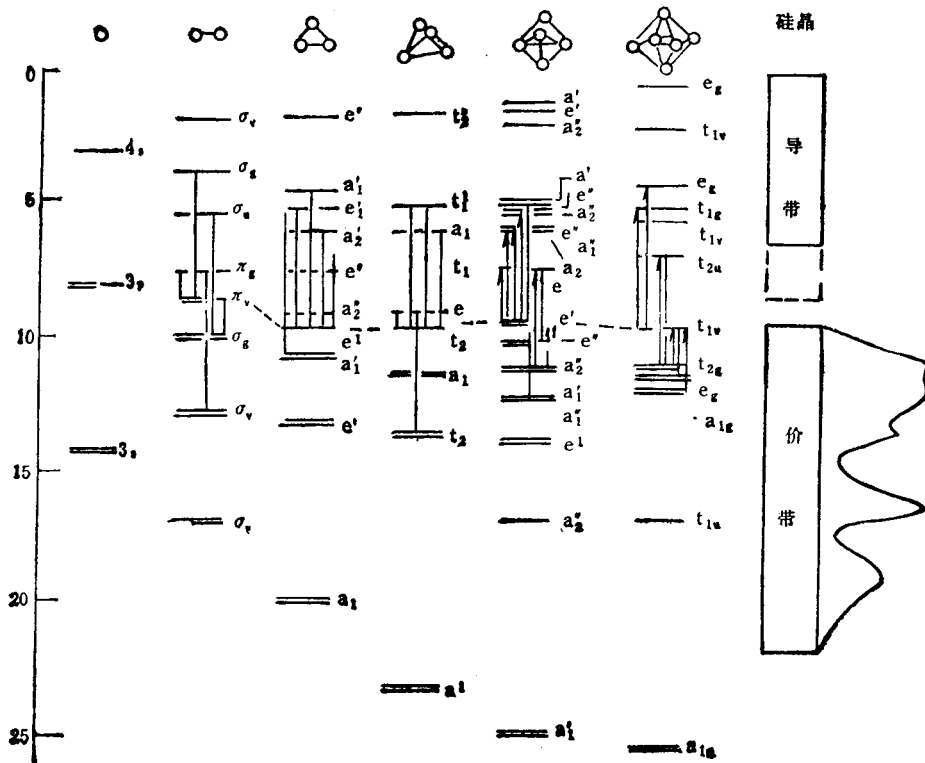


图2 电子能级随硅团簇尺寸和结构的演变图
(理论计算采用 Hückel 近似^[17])

十面体外形,虽然这类团簇尺寸较大,且电镜和衍射研究表明,它们多为面心立方结构的多重孪晶组态,与前面无长程序的团簇有相似之处,但与大块晶体的平衡态是不同的。当尺寸大于15nm时,这种多重孪晶结构消失而变成单晶颗粒^[7]。因此,知道某种物质在不同条件下从原子分子长成固体的结构演变是团簇研究的重要问题之一。

另一个人们关心的是固体的电子能带结构是怎样形成和发展的。图2示出硅电子能级随团簇尺寸的演变。单个硅原子的电子能级是分立的,由3s, 3p和4s组成;而两个硅原子结合则出现 $\sigma_u, \sigma_g, \pi_u, \pi_g$ 等若干组态。随着原子数目的增多,分立能级结合成能带,出现满带和未满带以及两者之间的能隙,这种转变出现在何处?最近研究表明,出现分立能级的尺寸不仅与团簇的原子组构有关,而且与载流子空

间三维约束的状况有关。尽管有些半导体团簇的尺寸已达几至十几纳米(如直径为7nm的CdS和14nm的GaAs),团簇内部已是晶体结构,仍然会出现分立能级的特征,这就是量子尺寸效应^[9]。

对于金属团簇,多少个金属原子构成的团簇具有金属性质?金属的一个主要特征是对光的响应。单个锂原子仅在可见光区有一个尖锐的吸收峰,是一个电子从2s态跃迁到2p态产生的[图3(a)]。锂晶的光吸收谱则完全不同,如图3(b)所示。在远红外区吸收很强,到可见光区出现最小,而到紫外区吸收强度又增加,并存在精细结构,这是由带间跃迁引起的紫外吸收增强。如果从锂晶上切下一小块含有数百个原子的微晶粒,对光的吸收与大块锂晶又不同,这时在可见光区出现一个较宽的单峰,如图3(c)所示。它起源于外层电子的集体激发,即

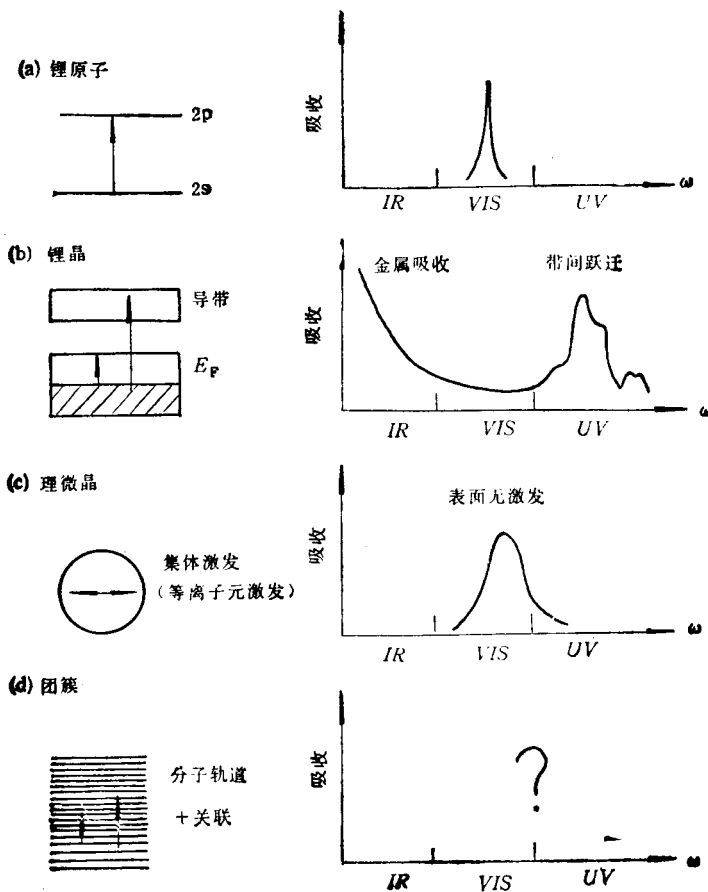


图3 锂在各种不同聚集阶段对光的吸收特征

等离子元激发,具有横向耦合特征。晶体中的元激发具有纵向特征,不会与光的横波耦合。单电子跃迁图像可以解释单个锂原子对光的吸收谱,但不能解释微晶的光吸收特征,至于由几个至上百个锂原子构成的团簇,其光响应特性是怎样的呢?用光吸收谱和喇曼散射研究嵌埋于介质中的铜团簇的性质,在可见光区观察到增强的光学共振,当团簇尺寸小于 2nm 时,表面声子模起着重要作用,此时嵌埋金属铜团簇的量子约束特征类似于半导体的量子点^[10]。

为了便于理解这些与尺寸有关的现象,我们把从原子到固体之间大致分为四个尺寸区间,即分子、团簇、超微粒和微晶,表 1 给出金属原子聚集体不同尺寸区间的主要特征,应当指出,这里关于尺寸区间的划分不是绝对的,不同

的元素可能不同;各区间没有严格的界限,即使对于同一元素构成的聚集体,不同性质所表现的特征也可能反映在不同的尺寸区间。况且,产生聚集体的方法和条件,对其结构和性质也有很大影响。人们知道,由八个硫原子构成的环形分子以及由四个磷原子构成四面体磷分子,可在气相、液相和固相中以稳定的单元存在。团簇作为原子聚集体往往产生于非平衡条件,很难在平衡的气相中产生。随着实验技术的改进和研究问题的深入,一方面,大分子、团簇和超微粒的研究正在相互接近、融合和渗透(如大幻数金属团簇和 C₆₀ 及其衍生物),有时甚至将它们都归结为团簇科学的研究范畴;另一方面,超微粒和微晶以及更大尺寸的体系(约是微观尺寸的 100—1000 倍,可包含多达 10¹¹

表 1 金属原子各种尺寸聚集体的特征

聚集体分类	分子	微团簇	超微粒	微晶
原子数	$\leq 10^1$	$10^2 - 10^3$	$10^3 - 10^5$	$> 10^5$
半径尺寸(Å)	> 1	~ 10	~ 100	> 1000
体表比	0	0.1—1	1—10	> 10
原子排布	原子结合和能量由价态电子决定	体内和表面原子排布均与大块不同,与尺寸密切相关	体内部原子排布与大块类似,但其性质具有尺寸效应	具有大块固体的原子组构,但表面受极化效应影响
电子性质	价键结合,具有分立的电子能谱	价电子呈壳层结构,具有幻数特征	量子尺寸效应和宏观量子隧道效应	表面等离子元激发,非域性
理论描述	遵从量子力学规律,分子轨道理论	分子轨道理论加关联效应,固态理论并考虑尺寸效应和表面效应	固态理论及与尺寸相关的效应	能带理论和介观理论

个原子),正在作为介观系统为人们关注。虽然介观系统的物理量是大量微观粒子性质的统计平均,但粒子波函数相位的相干叠加并没有被统计平均掉,量子力学规律在纳米(nm)甚至微米(μm)尺度上仍显示其一定的支配作用,使介观系统的某些物理性质与宏观系统极不相同,表现为强烈的非域性。因此,在研究原子团簇的产生、结构和性质以及讨论其应用前景时,不仅会涉及到原子分子的问题,也会涉及到超微粒,甚至更大尺寸的介观现象(如单电子隧穿)。

团簇物理学是研究团簇的原子组态和电子

结构、物理和化学性质及其向大块物质演变过程中与尺寸的关联,以及团簇同外界相互作用特征和规律的科学。团簇物理学处于多学科交叉的范畴,从原子分子物理、凝聚态物理、量子化学、表面物理和化学、材料科学甚至核物理学引入的概念和方法交织在一起,构成当前团簇研究的中心议题,并逐渐发展成一门介于原子分子物理和固体物理之间的新型学科。

2 研究团簇物理的意义

团簇广泛存在于自然界和人类实践活动

中,涉及到许多过程和现象,如催化、燃烧、晶体生长、成核和凝固、临界现象、相变、溶胶、照相、薄膜形成和溅射等,构成物理学和化学两大学科的一个交汇点,成为材料科学一个新的生长点。不仅如此,还出现一些新的现象,如团簇中的电子壳层结构和能带结构并存,气相、液相和固相并存和转化,幻数和同位素效应、团簇引起聚变等,涉及到原子分子物理和凝聚态物理等许多基础和应用学科(如图4所示),甚至涉及

环境和大气科学、天体物理和生命科学。例如,团簇作为介于固态和气态之间的一种过渡状态,其形成、结合和运动规律的研究不仅为发展和完善原子间结合的理论、各种大分子和固体形成理论提供了合理的对象,同时也是宇宙分子和尘埃、大气烟雾和溶胶、云层的形成和发展等在实验室条件下的一种模拟,可能对天体演化、大气污染控制和气候人工调节的研究提供线索^[11]。

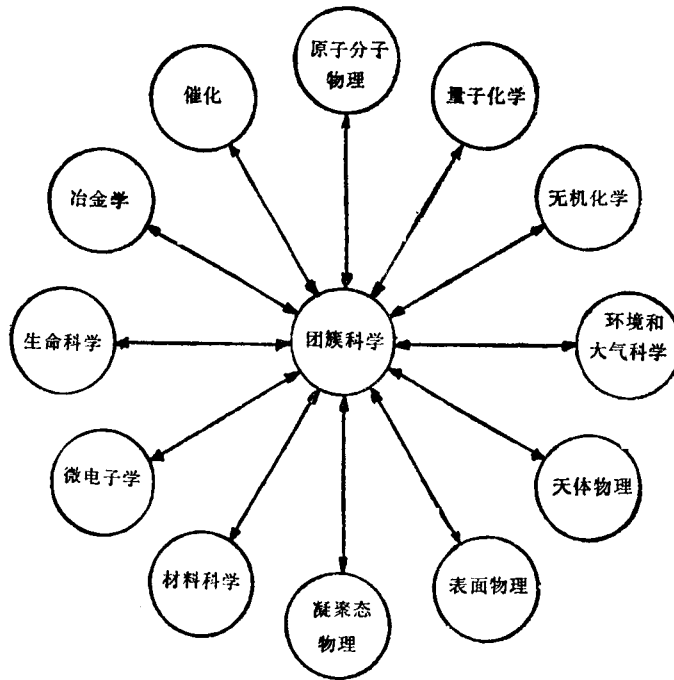


图4 团簇科学同一些科学领域的相互关系

团簇的理论研究将促进理论物理、计算数学和量子化学的发展。团簇是有限粒子构成的集合,其所含的粒子数可多可少,这就为量子理论和经典理论研究多体问题提供了合适的研究对象。由于团簇在空间上都是有限尺度的,通过对其几何结构的选择,可提供零维至三维的模型系统。最近,在碱金属及其化合物团簇中测得轨道量子数 l 大于 6 时的电子壳层结构^[12],为量子理论趋向经典极限时的特征提供原子和原子核系统所无法提供的条件。

团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了另一条途径。例如,团簇的红外吸收系数、电导特性

和磁化率的异常变化,以及某些团簇超导临界温度的提高,可用于研制新的敏感元件、贮氢材料、磁性液体、高密度磁记录介质、微波及光吸收材料、超低温和超导材料、铁流体和高级合金。

在能源研究方面,团簇可用于制造高效燃烧催化剂和烧结剂。通过超声喷注方法研究团簇形成过程,为未来聚变反应堆等离子体注入提供借鉴。

用纳米尺寸团簇构成纳米结构材料,有很大的界面成分(界面浓度高达 10^{19}),具有高扩散系数、韧性(超塑性),展示了优异的热学、力学和磁学特性,并可形成新的合金。对于半导

体纳米材料,则由于其在薄膜晶体管、气体传感器、光电器件及在其他应用领域的重要性而日益受到重视。

离子团簇束(ICB)淀积制膜技术是近年来发展起来的新型制膜技术,不仅能生长通常方法难以复合的材料来构成新的复合膜,还可在比分子束外延方法低得多的温度下进行。目前已用来制备高性能金属、半导体、氧化物、氮化物、硫化物和有机薄膜等。

团簇具有极大的表面-体积比,催化活性好。金属复合原子簇和化合物原子簇在催化科学占有重要地位。例如,Pt-Ir复合团簇已应用于石油加工工业,有效地制取高辛烷数的汽油,代替过去使用的四乙基铅,从而使生产无铅汽油成为可能,有助于提高内燃机的功率输出和减少大气污染。

在微电子学和光电子学方面,新一代微电子器件发展有赖于团簇性质和应用研究,从微米和亚微米尺度向纳米范围深入。团簇点阵构成的微电子存储器正在设计之中,团簇构成的“超原子”具有很好的时间特性,是未来“量子计算机”较理想的功能单元。

可以预见,随着团簇研究的深入发展、新现象和新规律的不断揭示,必然出现更加广阔的应用前景。

3 机遇和挑战

团簇研究可追溯到50年代后期,那时用超声喷注加冷凝法产生团簇,并发现了溅射团簇。但直到70年代仍处于零星分散的研究状态。自80年代起,国际上团簇研究发展极为迅速,一些发达国家的著名大学和研究机构都在积极开展团簇研究,例如瑞士的无机分析和物化研究所、美国能源部、阿贡国立实验室、海军研究所、德国的马-普研究所和日本分子科学研究所、东京大学等,召开了一系列以团簇为中心议题的国际会议(例如,历届小颗粒和无机团簇国际会议以及团簇动力学国际会议等)。近年来,获取尺寸可选择、大产额团簇以及逐一尺寸地研究

团簇的各种性质,受到广泛的重视并取得了一系列重要进展^[15],标志着团簇研究已由初创期对简单体系和单一特性的考察向复杂体系的探索,由基础研究逐渐走向应用和开发^[16]。但是,团簇物理作为一门独立学科,还处于发展阶段,很不完善。从当前团簇研究深入发展和开拓应用的角度看,下列问题值得重视:

(1) 澄清团簇的结构和力学、光学、电学、磁学等性质随所含原子数的变化规律。

(2) 研究团簇成核和形成过程及其规律,探索新的制备方法,以获得足够产额、尺寸均一和元素确定的团簇束流。

(3) 探索用尺寸和性质确定(若结构也能确定)的团簇,作为单元,在基体上组成团簇点阵的新型一维、二维和三维结构,研究束缚这些结构单元的量子特性及其在光电子学中的应用。

(4) 配位包裹团簇的价键结构和方式如何影响材料的性质?尺寸相当的团簇能否像蛋白质和病毒那样具有自组织性?

(5) C_{60} 及其衍生物的新结构,布基球-布基管-布基洋葱的电子属性和应用前景。 N_{20} , P_{20} , B_{32} 和金属碳球的稳定结构和性质。

(6) 在理论研究方面,要找寻新的理论方法或改造现有理论,使之不仅可预知团簇结构,模拟团簇动力学性质,而且能在实验中观察到,指导实验,研制新材料。

(7) 在实验技术上,不仅要发展有效的鉴定方法,直接确定小团簇($n < 100$)中的原子位置,而且能对团簇表面进行控制、修饰、装配和裁剪。

从1985年开始,我们在溅射团簇、自由团簇、支撑团簇以及团簇构成材料等结构和性质方面进行了一定的理论和实验研究,取得了一些重要结果^[17-20]。例如,发现溅射离子簇的同位素效应和异同位素离子簇;获得微晶型和络合物分子型两类不同碱金属卤化离子簇及其幻数特性;得到惰性元素团簇的幻数结构及内外键长随尺寸变化的不同规律;给出了碱金属团簇的电荷状态与稳定结构的关联;提出过渡金

属团簇电离势的有效配位数理论,得到这类团簇的金属-非金属转变的临界尺寸;观察到嵌埋金属团簇的量子点效应,Ge 团簇和 LiF 团簇的量子尺寸效应,发现电导共振与嵌埋团簇尺寸和结构的关联;在研究团簇凝聚规律时,发现团簇结集形成孪晶的界面结构、超团簇形成规律、LiF 团簇巨型形体的三维转动特性,以及团簇成膜所形成的层状密堆结构;在由金属团簇构成三维结构材料中,发现晶界动力学迁移和结构重排现象,引起了国际学术界的重视^[20]。并已建成具有一定水平和自己特色的实验研究基地和人才培养中心。因此,只要我们抓住机遇,组织跨学科协作,深入开展团簇制备、结构和性质研究,一方面向小尺度发展,研究团簇内部原子和电子的结构和特性,弄清物质由单个原子分子向大块物质过渡的基本规律;另一方面向大尺度方向发展,研究团簇构成各种材料的结构和性质。我们将不仅在完善和发展团簇科学理论,而且在促进团簇基础研究向应用转化方面作出应有的贡献。

参 考 文 献

[1] S. Bjørnholm, *Comtemp. Phys.*, **31**(1990), 309.
 [2] 冯端,金国钧,凝聚态物理学新论,上海科学技术出版社,(1992),286.
 [3] G. H. Wang, Proc. of 3rd Asia Pacific Phys. Conf., eds. Y.W. Chen, A.F. Leung and C.N. Yang et al., World Scientific, Singapore, (1988), 1004.

[4] J. Friedel, *Ann. de Phys.*, **1**(1976), 257.
 [5] J.Z. Pang, G.H. Wang and L. Dou, *Phys. Lett., A*, **117** (1986), 115.
 [6] 韩民,龚艳春,王广厚,南京大学学报(自然科学), **30-2**(1994),238.
 [7] 张海默,韩民,王广厚,第七届原子与分子物理会议论文集,中国科技大学出版社,(1994),373.
 [8] T.P. Martin, *Elemental and Molecular Clusters*, eds. G. Benedek, T.P. Martin and G. Pacchioni, Springer-Verlag, Beilin, (1989), 2.
 [9] L.E. Brus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **41** (1990), 477.
 [10] 王广厚,物理学进展,**14**(1994),121.
 [11] 王广厚等,物理学进展,**7**(1987),1.
 [12] S. Bjørnholm et al., *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 1627.
 [13] B.K. Becker et al., *Z. Phys.*, **146**(1956), 333.
 [14] G. Hortig et al., *Z. Phys.*, **221**(1969), 119.
 [15] S. Bjørnholm et al., (eds.) *Z. Phys. D*, **20-1-4**(1991),465.
 [16] L.E. Brus and R.W. Sieger, *J. Maser. Res.*, **4** (1989), 704.
 [17] G.H. Wang et al., *Phys. Rev. B*, **37**(1988), 9093.
 [18] J.J. Zhou and M. Han and G.H. Wang, *Phys. Rev. B*, **48**(1993), 15297.
 [19] J.J. Zhou, X.S. Chen and G. H. Wang, *Phys. Lett. A*, **189**(1994), 223.
 [20] G.H. Wang et al., *Phys. Lett. A*, **189** (1994), 218.

[我刊发表的有关团簇物理方面的文章有:《簇离子物理》(1991年 No. 4)、《材料物理的新进展——纳米固体材料》(1991年 No. 4)、《金属团簇物理》(1991年 No. 11)、《纳米科学技术——面向21世纪的新科技》(1992年 No. 2)、《开拓原子和物质的中间领域——纳米微粒与纳米固体》(1992年 No. 3)、《半导体超晶格和微结构》(1991年 No. 6)、《半导体纳米结构中的库仑阻塞现象》(1982年 No. 11)、《纳米级磁性材料的进展与展望》(1993年 No. 1)、《纳米磁性多层膜研究进展》(1993年 No. 9)、《纳米固体的界面效应和结构重排》(1993年 No. 12)等,可供读者参考。——编者注]

欢迎订阅《物理》

《物理》是中国物理学会主办的物理学方面的综合性学术期刊。其宗旨是深入浅出地介绍现代物理学及其交叉学科、前沿领域的新知识、新进展和新动态,介绍有应用开发前景的物理学研究最新成果和物理学方面的高新技术,介绍物理学史、物理学家和国内外学术会议动态等。读者对象包括物理学及其交叉学科的科研和教学人员,高新技术应用开发人员,科研管理人员以及物理专业的大学生和研究生等。

《物理》荣获1992年中国科学院优秀期刊奖。它在按引文数列出的100名中文核心期刊中名列第18位,这在物理类和通报类期刊中皆名列第二。又据

1991年3月6日中国新闻出版报头版头条报道,全国有15个自然科学期刊受到世界六大检索系统中的四个以上所检索,《物理》是其中之一。

《物理》为月刊,全年订价36元。科学出版社出版,国内外公开发售。国内邮发代号为2-805,国外邮发代号为M51。欢迎各科研单位、学校、省市物理学会和高新技术领域的广大科技工作者及时到当地邮局订阅。

逾期漏订的读者可与本刊编辑部联系。地址:北京603信箱《物理》编辑部。邮政编码:100080。电话:2553154。