

系统中物理思想的重要性,同时也说明了非线性生长理论在不同生长体系中应用的广泛性。

参 考 文 献

- [1] D. J. Robinson and J. C. Earnshaw , *Phys. Rev. A* , **46** (1992) ,2045 ,2055 ,2065.
- [2] Q. H. Wei , C. H. Zhou and N. B. Ming , *J. Cryst. Growth* , **130**(1993) ,447.
- [3] Q. H. Wei , X. H. Liu , C. H. Zhou et al. , *Phys. Rev. E* , **48**(1993) ,2786.
- [4] X. Y. Lei , Q. H. Wei , P. Wan et al. , *Phys. Rev. E* , **52** (1995) ,5161.
- [5] T. Vicsek , *Fractal Growth Phenomena* , Second Edition , World Scientific , Singapore , (1992) .
- [6] P. G.J. van Dongen and M. H. Ernst , *Phys. Rev. Lett* . , **54**(1985) ,1369.
- [7] Mathias Thorn , *Phys. Rev. Lett* . , **72**(1994) ,3622.
- [8] S. F. Edwards and D. R. Wilkinson , *Proc. Roy. Soc. Lond. A* , **381**(1982) ,17.
- [9] M. Kardar , G. Parisi and Y. C. Zhang , *Phys. Rev. Lett* . , **56**(1986) ,889.
- E. Medina , T. Hwa , M. Kardar et al. , *Phys. Rev. A* , **39** (1989) ,3053.
- [10] P. Wan , X. Y. Lei , C. H. Zhou et al. , (submitted to *Phys. Rev. E*) .
- [11] Q. H. Wei , M. Han , C. H. Zhou et al. , *Phys. Rev. E* , **49** (1994) ,4167.

注入离子漂移管技术测量原子团簇结构 *

赵 利 朱 雷

(复旦大学物理系,上海 200433)

摘 要 团簇结构测量是团簇科学研究中的一个重要课题,文章对近几年发展的注入离子漂移管技术进行了详细介绍与分析,该技术是目前测量团簇结构近似程度最高的技术,已在 C, Si, Ge 及 Al 等原子团簇的结构研究中获得广泛应用,并取得了许多重要结果。

关键词 气相原子团簇,注入离子漂移管,团簇结构,异构体。

Abstract The recent developed injected ion drift tube technique, which can be used to assign particular cluster geometries or isomers, was described and analyzed. This technique has been applied to study the structural properties of carbon, silicon, germanium, and aluminium clusters. Some significant results were observed from these studies.

Key words gas phase atomic cluster, injected ion drift tube, cluster structures, isomers.

团簇科学研究在近十几年受到了广泛重视,通过对团簇的研究,人们可以了解块状物质在接近原子尺度时,其物理和化学性质随尺寸的变化,同时也可探讨团簇的独特性质及其潜在的应用特性。团簇的研究目前主要受如下两个因素的限制:其一,除个别情况(如 C_{60} , C_{70} 等富勒烯分子)外,宏观数量的单一尺寸的团簇无法产生;其二,测量团簇结构的技术很有限。在团簇研究中,获得包含几个原子以上的原子团

簇的结构信息非常困难。对于气相或基质内的原子团簇的特性研究,一种可选择的方法是采用配合体使团簇表面钝化,结合微结构分析技术。其优点是可进行宏观量测量,并可在空气中操作,其缺点是改变了团簇的内禀特性^[1]。

Bower 等人^[2]在几年前首先利用注入离子

* 国家自然科学基金资助项目。

1995年11月22日收到初稿,1996年7月24日收到修改稿。

漂移管技术,通过测量离子迁移率获得团簇结构信息,对碳团簇进行了大量研究.之后,人们利用这种技术对 Si, Ge 和 Al 原子团簇进行了研究,结果表明,利用注入离子漂移管技术可以方便地得出原子团簇几何结构变化及同质异构体的信息,是到目前为止获得团簇离子结构的近似程度最好的方法.

近几年,国内在团簇的结构及性质研究中取得了很大进展,许多单位开展了气相团簇、嵌入团簇及纳米团簇材料的研究工作,并已取得许多重要结果.在团簇结构测量方面,南京大学、北京大学等单位已利用扫描隧道显微镜、高分辨电镜等微结构分析技术对嵌入金属、半导体团簇的结构进行研究工作,并在嵌入金、铜团簇的研究中取得了较好的结果^[3].但据我们所知,国内其他单位尚没有开展气相自由团簇的结构测量工作,主要困难在于缺少有效的测量技术.我们单位在国家自然科学基金的支持下,从 1995 年起,开始建立注入离子漂移管技术,开展气相原子团簇的结构特性研究工作,目前实验技术的建立工作已取得可喜的进展.利用注入离子漂移管技术不仅可获得气相原子团簇离子的结构图像,同时也可研究团簇随尺寸变化的物理和化学性质,是气相原子团簇研究的强有力手段.本文对这种技术进行了详细的介绍和分析.

1 基本原理

注入离子漂移管技术测量团簇结构的基本原理,是通过将经过质量选择的团簇离子注入到含有惰性气体的漂移管中,在弱电场作用下,具有不同几何结构的团簇离子由于其与惰性气体的碰撞截面不同,在漂移管中具有不同的迁移率.例如,结构紧凑的团簇具有较大的迁移率.测量团簇离子在漂移管尽头的时间分布,可得出团簇离子的迁移率,将测得的迁移率与由几何模型或结构理论计算得到的迁移率进行比较,就可得到有关团簇的几何结构及结构异构体的信息.

利用电阀门允许一个经过质量选择的团簇离子脉冲(常为 50μs 左右)进入漂移管,分别测量漂移管中加缓冲气体与不加缓冲气体条件下团簇离子的到达时间分布,漂移时间由二者之差决定.则迁移率 K 可用下式表示^[4]:

$$K = \frac{L}{t_D E}, \quad (1)$$

式中 t_D 为漂移时间, E 为电场, L 为漂移管的长度.测量的迁移率反比于缓冲气体粒子数密度.按惯例,测量的迁移率可写成:

$$K_0 = K \frac{P}{760} \frac{273.2}{T}, \quad (2)$$

式中 P 为压强, T 为温度.根据以上两式可得出迁移率.

1.1 不同尺寸团簇的结构

团簇结构随尺寸的变化可用如下方法测量:选择不同质量的团簇离子依次注入到漂移管中,分别测量其到达时间的分布,按(1)式和(2)式计算迁移率.具有类似结构的团簇随尺寸的变化应为光滑的曲线.如果在某一团簇迁移率发生突然变化,则说明该团簇几何结构有很大变化.由此,可以按由小到大的顺序选择单一质量的团簇离子进行测量,根据迁移率的变化情况,就可得知团簇结构随尺寸的变化情况.

1.2 同质异构体团簇的结构区分

迁移率变化较大的异构体,其到达时间谱将分裂,如果单一团簇具有几个时间分布峰,则该团簇对应几个结构变化较大的异构体形式;但迁移率相近的异构体将给出一个包络分布.此时,是否含有两个或两个以上异构体可按如下方法确定:如果离子只具有单一的异构体形式,在弱电场条件下(此时漂移速率小于平均热速率),对于不反应离子,出射漂移管的离子流通量可表示为时间的函数^[4]:

$$I(t) = dt_p (t_p) \frac{C}{(DT)^{1/2}} (V_D + L/t) \cdot [1 - \exp(-\frac{r_0^2}{4Dt})] \exp[-\frac{(L - V_D t)^2}{4Dt}], \quad (3)$$

r_0 为入射孔栏的直径, V_D 为漂移速率, C 为

常量, $(t_p) dt_p$ 为进入漂移管的离子脉冲的分布函数, $D = Kk_B T/e$ (弱电场条件下) 为发散常数. 为拟合实验时间分布, 在表述中只有一个参量 (V_D) 可变, 此函数通常与测量的分布吻合得相当好, 比较测量与计算分布, 如果测量分布明显宽于计算分布, 则说明该分布对应两个或更多的结构异构体.

具有相近迁移率的异构体的区分, 受穿过漂移管的离子包的发散程度的限制. 在弱电场条件下, 横向弥散与纵向弥散具有相同的常数, 此时, 时间分辨率为

$$\frac{t_D}{t_D} = \left(\frac{16 k_B T}{e L E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

从(4)式可以看出, 有三个参量将影响分辨率, 即漂移管的长度、电场和温度. 因此, 为提高分辨率, 漂移管的长度应尽量长, 并工作在较大的电场和较低的温度条件下. 但当电场增加时, 缓冲气体的压力必须增加, 以保证漂移速率满足弱电场条件, 缓冲气体的压力过高将使离子无法进入漂移管. 此外, 漂移管的长度过长, 由于离子包的膨胀, 通过出射孔栏的离子数将减少, 将对探测器的分辨率提出过高的要求. 在目前技术条件下 (例如, 文献 [5] 中所述的 $L =$

7.6cm, $E = 13.12\text{eV/cm}$), 时间分辨率为 1.1×10^{-2} , 分辨率相对仍不很高.

2 实验装置及方法

实验测量装置一般由以下几个部分组成: 团簇离子源、质量选择、漂移管、质量过滤及探测器. 为方便讨论, 我们选取一种典型的实验装置.

图 1 为利用注入离子漂移管技术测量团簇离子结构的典型实验装置框图^[6]. 利用激光蒸发样品介质, 结合载气产生团簇离子源, 为增加团簇离子的浓度, 一个高能电子束被注入到载气流中; 从离子源中出射的团簇离子由离子透镜聚焦进入四极质谱进行质量选择, 获得具有特殊质量的团簇离子; 然后, 经过质量选择的团簇离子被聚焦成为一个低能离子束, 注入离子漂移管中. 离子漂移管的结构如图 2 所示, 可采用抗氧化高电导率的铜制成, 中间插入若干个绝缘环, 漂移管轴线附近的电场应保持均匀. 关于漂移管的细节可参考有关文献. 从漂移管中出射的离子经聚焦进入第二个四极质谱进行分析, 再由探测器接收信号.

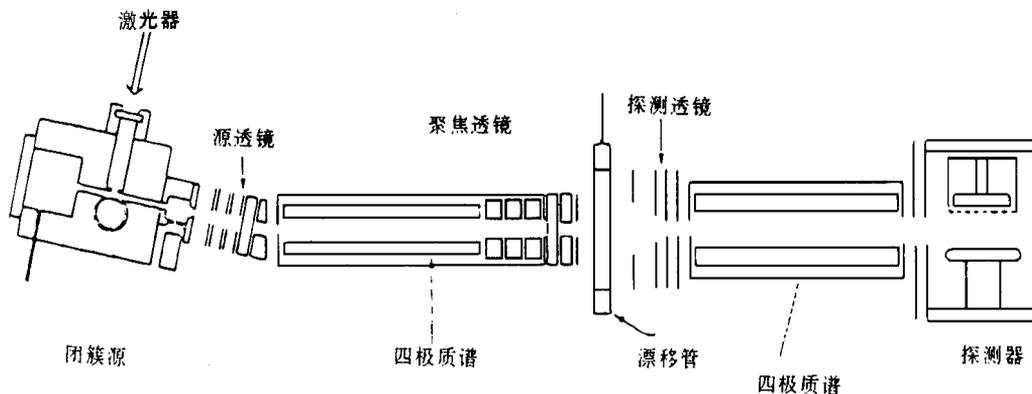


图 1 注入离子漂移管技术实验装置结构示意图

分别测量漂移管中加与不加缓冲气体离子的到达时间分布, 以二者之差决定迁移率. 通过与计算得到的迁移率进行比较, 可获得团簇几何结构的信息.

激光蒸发团簇源为团簇生长提供了一个非

平衡环境, 产生的团簇可能并不具有最低能量的结构. 为获得最低能量的结构, 可采用退火技术. 方法是提高注入漂移管的团簇离子的能量, 团簇离子进入漂移管后, 与缓冲气体进行大量碰撞, 直到完全停止 (团簇离子的动能减至零).

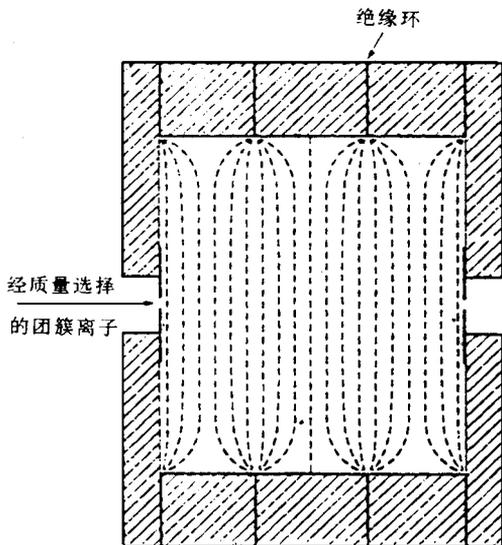


图2 漂移管结构示意图

经过这个过程,团簇的动能被部分转化成内能,即团簇由于与缓冲气体碰撞而被激发.此后,进一步的碰撞将使团簇离子冷却下来,因此团簇离子进入漂移管后经历一个瞬间加热与冷却周期,碰撞激发的程度可通过调整注入能量而改变.在高注入能量下,可以将团簇激发到退火点,甚至可以导致碎片的产生.这种现象发生在团簇离子进入漂移管不远的距离,漂移管的余下部分将用来探测退火团簇的几何结构,并且通过测量团簇结构随注入能量的变化函数,可估算团簇退火和解离发生的激活能.但由于注入能量转变成了内能的部分很难确定,不能得到激活能的精确值.此外,将化学反应研究与迁移率测量相结合,可以确定哪一种异构体具有活性,进行详细的动力学研究后,可以确定个别异构体的反应速率常数.

3 对碳团簇结构的研究

对碳团簇人们曾以极大的兴趣和努力进行研究,但除了 C_{60} , C_{70} 及其他几个可以合成宏观数量的团簇外,人们关于碳团簇的结构一直并不清楚,而且关于富勒烯分子的异构体形式也不得而知,直到 Bower 等人利用注入离子漂移管技术对碳团簇离子进行了研究,才使得对碳

团簇的结构有了清晰的物理图像.

C_{60} 具有人们所熟知的笼形富勒烯结构,对其用注入离子漂移管技术研究发现,它同时具有稳定的单环结构.图3为测得的退火实验漂移时间分布^[7],注入能量较低时(100eV),除对应笼形结构的锐峰外,在其后到达的较宽的包络对应混合的平面双环结构,当注入能量增加时,该包络逐渐消失,而在其前到达的富勒烯峰的丰度增加,并且在稍后的位置出现一个锐峰,计算表明该峰对应单环结构.

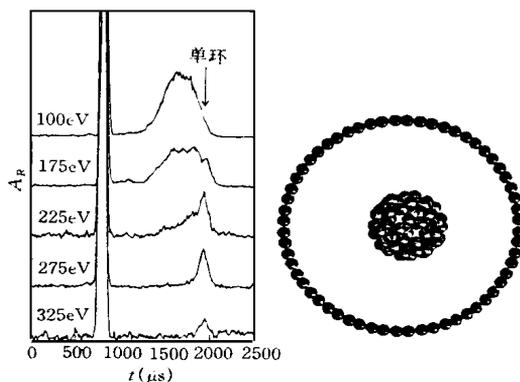


图3 C_{60}^+ 离子到达时间分布
(注入能量:100,175,225,275及325eV)

在实验中也发现诸如 C_{58}^+ , C_{56}^+ 等成分,但 C_{60}^+ 的直接解离需要比实验中更高的注入能量,增加的富勒烯丰度来自于平面双环结构的退火过程,这可能成为合成富勒烯的又一途径^[7].

图4为测量的迁移率随团簇尺寸的变化.对 C_3^+ , C_4^+ , C_5^+ 及 C_6^+ , 只有单一的到达时间分布峰.但对 C_7^+ 至 C_{10}^+ , 则有两个不同的迁移率,分别对应于环形及链形结构,较高的迁移率对应环形结构.对 C_{11}^+ 到 C_{20}^+ , 只有单一的峰被观察到,其迁移率与 C_7^+ 到 C_{10}^+ 的环形结构异构体迁移率相对应,即这些团簇只有单环结构是稳定的.

当团簇尺寸为21个原子时,与另一种异构体对应的稍高的迁移率出现,其迁移率与单环结构的迁移率很接近,应为一种平面双环结构:从 C_{29}^+ 开始出现第三种异构体,从 C_{30}^+ 开始探

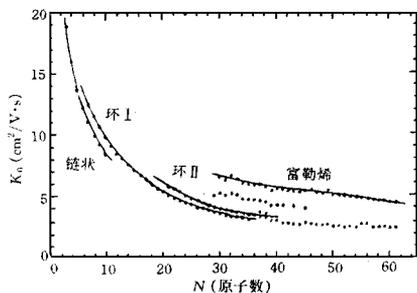


图4 C_n^+ 离子迁移率随团簇尺寸的变化

测到第四种异构体的信息. 在 C_{36}^+ 单环结构消失, 而在 C_{37}^+ 出现另一种异构体, 具有比双环结构稍高的迁移率, 猜测为平面三环结构. 从 C_{30}^+ 开始, 最高的迁移率对应于类似富勒烯的结构形式, 从 C_{29}^+ 开始的第二高迁移率可能对应于 Smally 等人假设的非封闭富勒烯形式.

4 对硅、锆及铝等原子团簇离子结构的研究

Jarrold 等人利用注入离子漂移管技术对硅、锆、铝等原子团簇进行了结构、化学活性及解离研究^[8-11], 研究发现, 中等尺寸的硅和锆团簇离子具有很特殊的几何结构, 并且硅团簇对许多反应物具有很低的化学活性. 铝团簇的结构主要由价电子数目决定.

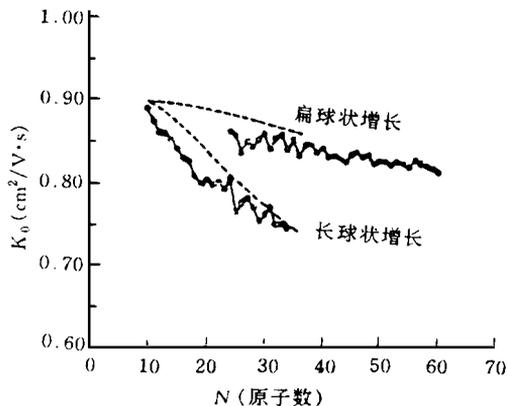


图5 Si_n^+ 离子迁移率随尺寸的变化

图5为硅团簇离子的迁移率测量值. 从图5可清楚地看到, 对硅团簇, 从24—35个原子尺度, 团簇结构发生了转变. 通过与计算迁移率

比较(采用硬球类型), 对小的硅原子团簇, 其几何结构符合一维增长模型, 类似开口“香肠”. 而24—35个原子尺度团簇, 其结构转变源于团簇向球形化结构的重造.

块状 Ge 与块状 Si 具有极其相似的结构, 但 Ge 团簇与 Si 团簇的结构变化却很不相同. 图6为测得的 Ge 团簇离子迁移率, 直到35个原子尺度时 Ge 团簇的迁移率近似直线下降, 与一维增长模型计算近似吻合, 与小 Si 团簇具有类似的结构, 但没有 Si 原子团簇的24—35个原子尺度的结构转化现象. 对 Ge_n^+ , 当 $n > 35$ 时, 相对迁移率开始与一维增长模型计算值相背离, 当 $n > 45$ 后直到64, 相对迁移率近似常量, 对应于扁长的几何结构. 从 $n = 64$ 开始, 另一种具有较高迁移率的异构体开始出现, 对应于结构紧凑的几何形式, 两种异构体同时出现直到78个原子. 多于78个原子的 Ge 原子团簇只有更加紧凑的异构体形式保留下来.

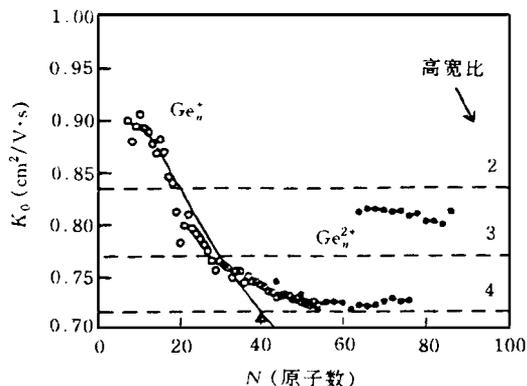


图6 Ge_n^+ 离子迁移率随尺寸的变化

迁移率和解离能的测量对小的 Si 与 Ge 团簇具有相同的变化趋势, 即小 Si 团簇与小 Ge 团簇具有相似的几何结构. 但为什么 Si 团簇的重造发生于 ~27 个原子, 而 Ge 团簇发生于 ~70 个原子, 表现如此不同, 是有待进一步研究的问题.

图7示出了对 Al_n^+ ($n = 5-73$) 及 Al_n^{2+} ($n = 20-142$) 的相对迁移率测量值, 单电荷与双电荷团簇具有基本相同的迁移率, 说明电荷对

团簇的形状没有明显的影响. 相对迁移率表现出局域最大最小变化, 其最大位置与球形 Jellium 模型的电子壳层拟合计算给出的位置 (如箭头所示) 基本相符, 表明这些团簇有更加球形化的结构. 但这种符合并不完全, 对双电荷团簇, 其局部最大位置向较大团簇尺寸有轻微移动, 说明是价电子的数目而不是原子的数目决定团簇的形状, 证明了价电子对团簇形状的调制. 迁移率的振荡变化形式随着团簇尺寸的增加而消失, 这是由于当团簇畸变时填充壳层的总电子能量增加, 仅仅最高填充的壳层可以降低其能量, 而具有几个较低位壳层的较多填充更加不易变形所致.

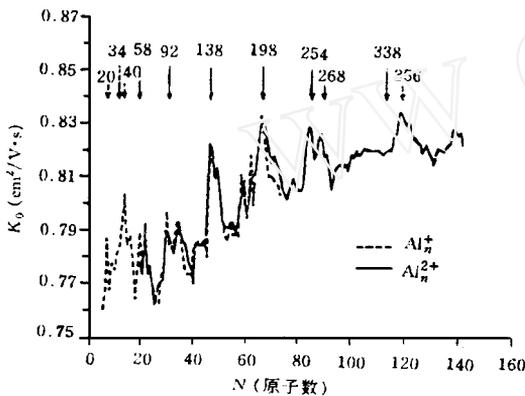


图7 Al_n^+ ($n = 5 \sim 73$) 及 Al_n^{2+} ($n = 20 \sim 142$) 离子的相对迁移率

以上简单介绍了利用注入离子漂移管技术测量团簇离子迁移率对 Si, Ge 及 Al 等原子团簇离子结构的研究结果, 正如前面所讲, 利用该技术可进行化学活性、解离能等研究, 由于篇幅所限, 本文对这些方面研究的原理、方法和结果没有进行介绍, 读者可参阅有关文献.

5 结束语

本文介绍了国外最近几年发展的注入离子漂移管技术及利用该技术对 C, Si, Ge 及 Al 等团簇离子的结构进行研究, 这种技术不仅向人们展示了较清晰的相应团簇离子的结构图像, 同时也可研究团簇随尺寸变化的物理化学性质. 如果没有团簇结构的知识, 想充分了解原子团簇的性质并指导组装团簇材料是不可能的. 结构也是自由团簇研究中最重要和最困难的课题之一. 注入离子漂移管技术通过对团簇离子迁移率的测量, 可以提供有关团簇结构的信息, 是团簇研究中一个新的进步, 但它尚不能提供完整的几何结构特征, 在这个领域要取得大的进步, 可能需要对这种技术进一步完善.

参考文献

- [1] K. A. Littau et al. , *J. Phys. Chem.* , **97**(1993) ,1224.
- [2] G. Von Helden, M. T. Fisu, P. R. Kemper et al. , *J. Chem. Phys.* , **95**(1991) ,3835.
- [3] J. X. Ma et al. *Appl. Phys. Lett.* , **65**(1994) ,1513; G. H. Wang et al. , *Phys. Lett. A* , **189**(1994) ,218.
- [4] E. W. Mcdaniel, E. A. Mason , *The Mobility and Diffusion of Ions in Gases*, Wiley ,New York ,(1973) .
- [5] J. M. Hunter et al. , *J. Phys. Chem.* , **98**(1994) ,1810.
- [6] M. F. Jarrold J. E. Bower and K. Creegan , *J. Chem. Phys.* , **90**(1989) ,3615.
- [7] J. Hunter ,J. Fye ,M. F. Jarrold , *Science* ,**260** (1993) , 784.
- [8] M. F. Jarrold and J. E. Bower , *J. Chem. Phys.* , **96**(1992) ,9180.
- [9] M. F. Jarrold and J. E. Bower , *J. Chem. Phys.* , **98**(1993) ,2399.
- [10] M. F. Jarrold and V. A. Constant , *Phys. Rev. Lett.* , **67** (1991) ,2994.
- [11] M. F. Jarrold , *J. Phys. Chem.* , **99**(1995) ,11.