

包裹团簇的纳米喷射*

王广厚 宋凤麒

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

摘要 文章报道了加热包裹团簇(结构为 Pb 芯/PbO 壳)产生纳米喷射. 随着温度升高, 熔点较低的铅核先熔化并膨胀, 冲破氧化层外壳形成蝌蚪状的纳米喷射. 温度可变拉曼谱研究表明纳米喷射形成与加热温度密切相关, 其本质是与团簇内部压力有关, 团簇内核熔融膨胀受到外壳限域而产生极高内压.

关键词 包裹团簇 纳米喷射 拉曼谱

Nanojets produced by coated clusters

WANG Guang-Hou SONG Feng-Qi

(*National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

Abstract The experimental observation of nanojets formed by heating PbO-coated Pb clusters is reported. As the temperature increases the Pb core which has a lower melting point melts first, then expands, breaks its oxide shell and finally forms a nanojet with a condensed trail in the shape of a tadpole. The temperature-dependent Raman spectrum indicates that the nanojet formation is closely related to the temperature, and essentially to the internal pressure of the coated cluster. The pressure inside the shell comes from the inner core's melting and its confined volume expansion, resulting in explosive release of the high pressure.

Keywords coated clusters, nanojet, Raman spectrum

液体在压力下从小孔中喷射不仅是常见的物理现象, 而且也有实用价值, 如喷雾、喷墨打印等. 但要应用到纳米器件的微加上, 尺寸范围则达到了喷射“微孔”的极限. 在纳米尺度下, 实现纳米喷射会遇到克服毛细管极强张力和极大粘滞度所带来的困难. 2000年 Moseler 和 Landman 报道了用分子动力学模拟, 求解三维 Navier - Stokes 方程, 假定在内径为 22nm 钝化的细长金管内装有丙烷, 管前端开一个 6nm 的小孔, 当另一端加以 500Mpa 的高压时, 管内液体将以 200m/s 的高速喷出, 形成数百纳米长的喷射拖尾.^[1]然而, 实验上却至今未能观察到.

形成纳米喷射需要有两个基本条件: (1) 能承受高压的盛装液体的容器; (2) 容器具有纳米微孔并能较长时间工作而不被堵住. 这在纳米尺度下不仅难以实现, 而且即便可以实现也很难观察到. 本工作利用包裹团簇具有特殊的热力学性质, 第一次在

实验上观察到纳米喷射.^[2]包裹团簇样品制备是在自行设计和研制成功的超高真空团簇束流装置上进行的. 用气体冷凝法产生铅团簇束流, 在超高真空条件下沉积到透射电镜用的碳膜上, 再在空气中使团簇表面形成一层氧化铅的包裹壳, 于是, 结构为 Pb 芯/PbO 壳的包裹团簇样品制备出来.

把包裹团簇样品放入透射电镜下进行原位加热和观察, 发现当温度加热到 200℃ 左右时, 即出现如图 1 所示蝌蚪状结构, 表明此时包裹团簇已经破裂, 将团簇内熔化的金属芯喷射出来, 形成长短不等尾巴(与团簇尺寸有关). 团簇尺寸一般是几十纳米, 而其喷射长尾可达 240nm[图 1(a)] 较小团簇的喷尾也短[图 1(b)]; 有的喷尾是由许多更小的微粒

* 国家自然科学基金(批准号 90206033)资助项目
2005-07-08 收到初稿 2005-09-01 修回

组成 [图 1(c)]^[2]. 令人吃惊的是这些纳米喷射的特征非常类似于 Moseler 和 Landman 模拟所得到的结果^[1]. 为了进一步考察包裹团簇纳米喷射的产生过程和机制, 利用变温拉曼谱原位检测 Pb/PbO 包裹团簇加热过程中内部压力的变化特性. 我们知道铅通常是没有拉曼活性的, 但是包裹团簇的铅内核受热膨胀对氧化壳施加张力, 在包裹氧化壳未破之前, 这个张力是由氧化层内的切向应力来平衡的, 如图 2 所示. 温度愈高, 铅核的内部张力愈大, 从而改变氧化壳中的原子位置、振动模式和激发寿命等, 导致拉曼谱发生变化^[3,4]. 图 3 给出几种情况的拉曼谱, 其中 140cm^{-1} 和 281cm^{-1} 处的峰分别对应于 A_g 模 E_u 模^[5]. 将 PbO 粉末样品从温度为 30°C 加热到 500°C , 这些峰形和峰位均没有明显变化. 图 3 上部的三条曲线分别给出包裹团簇样品在温度为 30°C 、 220°C 和 390°C 时的拉曼谱. 在 30°C 时, 团簇样品的 A_g 峰比 PbO 粉末样品要宽一些, 这是由于纳米颗粒膜的界面效应^[6]. 与 30°C 的情况相比, A_g 峰在 220°C 时变宽, 而 390°C 时又变窄. 将团簇样品从零度加温至 500°C , 逐步测量 A_g 峰宽随温度的变化. 图 4 是团簇膜拉曼谱 A_g 峰的 FWHM 随温度增加的非线性变化特征. 由图可以看出, 峰宽从 0°C 时的 6.3cm^{-1} 缓慢地增加到 100°C 的 6.8cm^{-1} . 然后迅速增大直到 220°C 时达到 11.8cm^{-1} , 之后又快速下降至 9cm^{-1} (300°C), 最后又缓慢上升.

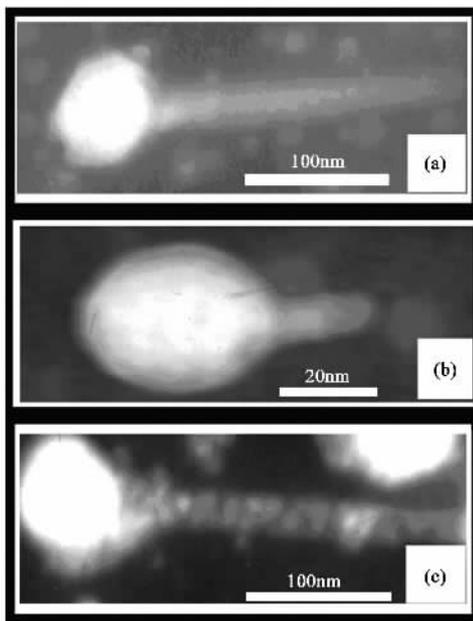


图 1 加热包裹团簇形成纳米喷射的 TEM 像

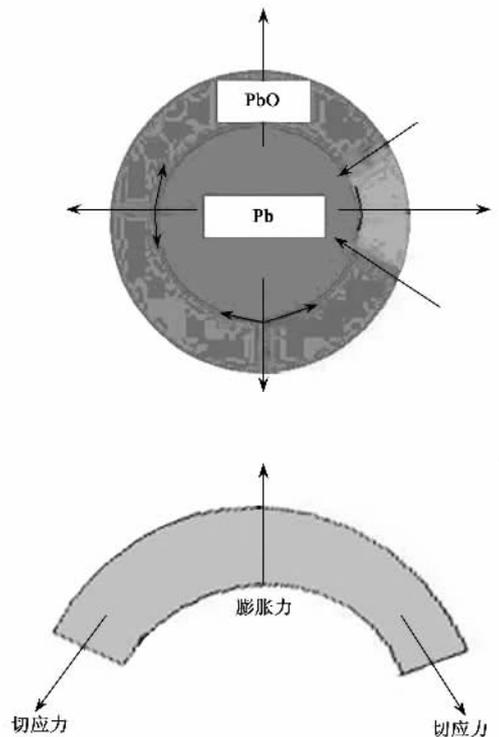


图 2 结构为 Pb 芯/PbO 壳的包裹团簇加热时产生力的平衡示意图

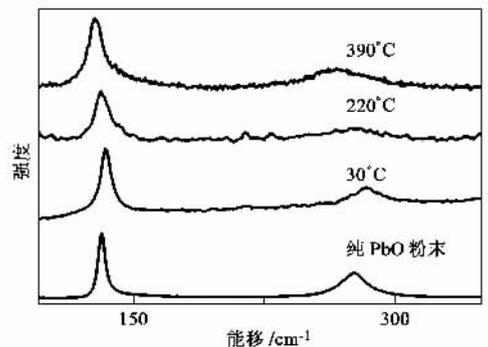


图 3 不同温度下团簇样品的拉曼谱, 最下部的曲线为纯 PbO 粉末的拉曼谱

实验观察拉曼谱峰展宽有三部分组成: 自然展宽、尺寸无序展宽以及压力引起的展宽. 一般来说, 自然展宽是不变的, 而尺寸无序展宽是随温度增高而增加的^[6]. 除了这两部分外, 在图 4 峰宽随温度变化的曲线中, 在 120°C 至 300°C 范围有一个尖锐的凸起, 与团簇内部应力的变化相关. 根据图 2 所示, 在 Pb 芯/PbO 壳结构中, 受力应该是平衡的. 当温度升高时, 包裹团簇的 Pb 芯先熔化并开始膨胀. 外部 PbO 壳受到切向应力的拉伸, 温度愈高, 内核体积膨胀愈大, 切向拉伸应力也愈强, 故引起拉曼谱峰增宽也愈大, 表明

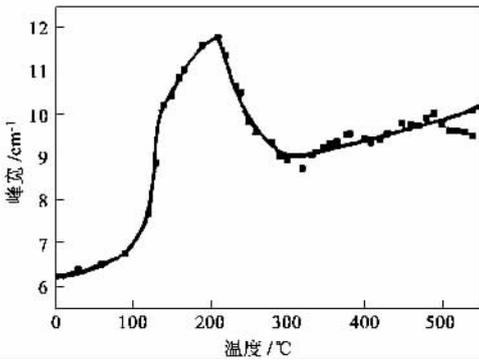


图4 A_g 拉曼峰 FWHM 随加热温度的变化

团簇内部应力逐步达到最大,而随后突然下降,则意味着团簇外壳破裂,融熔的金属铅从包裹团簇中喷出,形成纳米喷射,应力也随之得到释放。

另外,实验上还发现氧化层厚度相同的包裹团簇,尺寸愈大愈易破裂,例如,尺寸约 50nm 的团簇在 180°C 左右即发生喷射,而尺寸为 15nm 的团簇喷射温度则需 240°C。

总之,上述实验表明加热包裹团簇可以产生纳米喷射,而且纳米喷射不仅与团簇尺寸有关而且与加热温度密切相关,其本质是与包裹团簇内部的压力有关。虽然加热低熔点的包裹团簇不仅可以产生纳米喷射,而且可能在未来纳米器件加工中有所应用。但是,制备均匀构型的喷射单元和喷射有规则的纳米图案仍然面临巨大的挑战。

参 考 文 献

- [1] Moseler M, Landman U. *Science*, 2000, 289 :1165
- [2] Song F Q, Han M, Liu M D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94 :093401
- [3] 方容川. 固体光谱学. 合肥:中国科技大学出版社, 2001 [Fang R C. *Light Spectroscopy of Solid State*. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2000(in Chinese)]
- [4] 程光照. 拉曼布里渊散射. 北京:科学出版社, 2000 [Cheng G X. *Raman and Brillouin Scattering*. Beijing: Science Press, 2000(in Chinese)]
- [5] Adams D M, Stevens D C. *J. Chem. Soc. Dallon Trans.*, 1977, 1196
- [6] Konstantinovac M J, Bersier S, Wang X *et al.* *Phys. Rev. B*, 2002, 66 :161311(R)

中国物理学会赴南非参加

“第 25 届国际纯粹与应用物理联合会全体会议”简讯

2005 年 10 月 26—28 日,杨国桢理事长率领中国物理学会代表团赴南非开普敦市出席了“第 25 届国际纯粹与应用物理联合会全体会议”(The 25th IUPAP General Assembly)。出席大会的来自 IUPAP 各成员组织的代表大约 130 人,其中 1/4 左右为女性。中国物理学会代表团成员共 4 人,他们是杨国桢理事长、王恩哥秘书长、陈正豪研究员(中国科学院物理研究所)以及学会办公室主任谷冬梅。

按照惯例,会议听取了三年来 IUPAP 各项事务、各部门的工作汇报,其中包括“2005 - 世界物理年”活动的汇报;之后,讨论通过了一系列决议。

由于准备充分,大会顺利通过了各项选举议程。Alan Astbury 教授(加拿大)接任 IUPAP 主席职务, Sukekatsu Ushioda(日本)入选下一届 IUPAP 主席。中国物理学会推荐的陈佳洱当选 IUPAP 执行委员会副主席;推荐的聂玉昕、马宇倩、吕力、金晓峰、王恩哥、李卫国、沈文庆、罗星凯、詹明生、李定、张杰、朱少平等 12 位科学家分别在 IUPAP 的 12 个专业委员会担任委员,其中王恩哥当选 C10 专业委员会副主任。需要特别说明的是,此次中国物理学会推荐的专业委员会委员候选人依然是 14 位,与上一届相同,但是入选人数增加了 2 人(上一届入选委员共 10 位),而且其中一人还担任专业委员会副主任职务。更为重要的是,中国物理学会在本届执行委员会中增添了一位副主席职位。本届 IUPAP 执行委员会共有 8 位副主席,但是只有 3 位是从 IUPAP 的成员组织中推选出来的,其余五位产生自 IUPAP 各个委员会主任。

大会讨论决定,今后三年(2006—2008 年)的会费份额保持不变,仍为每个份额 1850.00 欧元。中国物理学会共有 8 个份额,因此,每年应交纳会费 14800.00 欧元。

会议期间,中国物理学会代表团成员积极地与美国、南非、英国、德国、日本、韩国、巴西、塞浦路斯、塞内加尔、加纳、挪威、法国、爱尔兰、埃及、加拿大、西班牙、尼日利亚、伊朗、新加坡、孟加拉等众多国家(地区)的代表进行了广泛交流,增进了相互了解,为今后开展多边合作建立了良好的基础。

这次大会是 IUPAP 三年一度的最重要的会议。中国物理学会自加入该组织以来,每届都派出重要代表(团)参加。

(中国物理学会办公室 谷冬梅)