

原子团簇科学

The Science of Atomic Clusters

王广厚

(南京大学物理系, 教授 南京 210008)

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科学领域, 无论
从其自身的科学价值或从多方面的应用前景来看,
都有重要的意义, 应予以足够的重视。

一、团簇科学的研究对象

原子或分子团簇, 简称团簇(Cluster)或微团簇
(Microcluster), 是几个至上千个原子、分子或离子
通过物理或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
空间尺度在几埃至几百埃的范围内, 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、液
体, 也不能用两者性质作简单线性外延或内插来得
到。因此, 人们把团簇看成是介于原子、分子与宏
观固体之间物质结构的新层次, 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凝聚物质的某些性
质和规律。

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。当团簇尺寸小时, 每增加一个原子, 团
簇的结构发生变化, 称为重构。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。因此, 探知某种物质从原子、分子
长成固体过程中团簇所具有的各种结构序列, 是
团簇研究的重要问题之一。

人们关心的另一个问题是固体的电子能带结
构是如何形成和发展的。例如, 单个硅原子的电

能级是分立的, 即有 3s、3p 和 4s; 而两个硅原子
结合则出现 σ_0 、 σ_g 、 π_0 、 π_g 等若干个组态。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? 多少个金属原子构成的团簇方具有金属
性质? 金属的一个主要特性是对光的响应。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。锂晶体对光
的吸收谱则与此完全不同, 在远红外区吸收很强
、在可见光区吸收最小, 而到紫外区吸收强度又
增加, 谱峰出现精细结构, 这是带间跃迁引起的
紫外吸收。如果从锂晶上切下一小块含有数百
个锂原子的微晶粒, 对光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, 它起
源于外层电子的集体激发, 即等离子元激发, 且
具有横向耦合特征。单电子跃迁图像可以描述
单个锂原子对光的吸收谱, 但不能解释微晶的光
吸收特征。由几个到上百个原子构成的锂团簇
、其光响应特征是怎样的?

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、微团簇、超微粒和微晶, 见表 1。表中给
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
同元素可能不同; 各区间之间没有明确的界限, 即
使对于同一元素构成的聚集体, 不同性质所表现
的特征可能反映在不同的尺寸区间。况且, 产生
聚集体的方法对其结构和性质也有影响。例如,
由 8 个硫原子构成的环形分子以及由 4 个磷原子
构成的四面体形磷分子, 可在气相、液相和固相
中以稳定的单元存在。而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
。近年来, 随着实验技术的改进和研究问题的深
入, 一方面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 C_{60} 固体),
有时甚至将两者都归结为团簇科学范畴; 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 10^{11} 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甚至微米尺寸上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极不相同,表现为强烈的非定域性。因此,在研究原子团簇的产生、结构和性质时,不仅会涉及原子分子的问题,也会涉及超微粒,甚至更大尺寸的介观现象(如单电子隧穿)。

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	$\leq 10^1$	$10^2 \sim 10^3$	$10^3 \sim 10^5$	$> 10^5$
半径尺寸(埃)	> 1	~ 10	~ 100	> 100
体表比	0	$0.1 \sim 1$	$1 \sim 10$	> 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	表面等离激元激发, 非 定 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 & 介观理论

团簇科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,以及团簇同外界环境相互作用的特征和规律。团簇科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。

二、研究团簇的意义

团簇广泛存在于自然界和人类实践活动中,涉及许多过程和现象,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、凝聚态物理、表面界面物理、胶体化学、配位化学,甚

至环境和大气科学、天体物理和生命科学。例如,团簇作为介于固态和气态之间一种过渡状态,其形成、结构和运动规律的研究不仅为原子间结合理论的发展和完善,各种大分子和固体形成和结构研究提供了合理的对象,也是宇宙分子和尘埃,以及大气烟雾和溶胶、云层的形成和发展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。图 1 列出团簇科学与一些科学领域的相互关系。

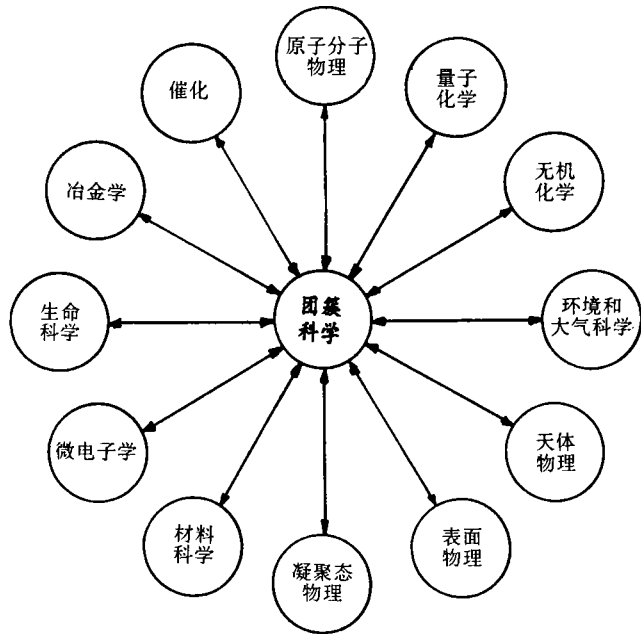


图 1 团簇科学同一些科学领域的相互关系

团簇的理论研究将促进理论物理、计算物理和量子化学的发展。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 and 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大于 6 时的电子壳层结构,为量子理论在研究趋向经典极限时的特征提供了原子和原子核系统所无法提供的依据。

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,以及某些团簇的超导临界温度大幅度提高。这些效应可用于研制新的敏感元件、储氢材料、磁性液体、高密度磁记录介质及微波和光吸收材料、超低温和超导材料、铁流体和高级合金等。在能源研究方面,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注入创造条件和提供借鉴。

由纳米尺寸团簇构成纳米结构材料有很大的界面成分(界面浓度达 10^{19}),具有高扩散系数和韧性(超塑性),展示优异的热学、力学和磁学特性,并可构成新的合金。而半导体纳米材料,则由于其在薄膜晶体管、气体传感器、光电器件及其它应用领域的重要性而日益受到重视。

离化团簇束(ICB)淀积制膜技术是近年来发展起来的新型制膜技术,不仅能生长通常难以复合的材料来构成新复合膜,还可在比分子束外延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。

团簇具有极大的表体比,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,代替过去常用的四乙基铅,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。

在微电子学方面,新一代微电子器件发展有赖于团簇性质和应用研究,即从微米和亚微米深入到纳米范围。团簇点阵构成的微电子存储器正在设计中,团簇构成“超原子”具有很好的时间特性,是未来“量子计算机”的理想功能单元。

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。

三、机遇和挑战

团簇研究可追溯到 50 年代后期用超声喷注加冷凝法产生团簇及溅射团簇的发现。但直到 70 年代仍处于零星的分散的研究状态。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所都积极地开展了团簇研究,例如瑞士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—普研究所和日本的分子科学研究所等。还召开了一系列以团簇为中心议题的国际会议。例如,今年 9 月在日本神户召开的第七届小颗粒和无机团簇国际会议和团簇动力学国际会议。近年来,获取尺寸可选择的大产额团簇束流以及逐一尺寸地研究团簇各种性质受到广泛重视并取得有意义的结果,标志着团簇科学由初创期对简单体系和单一特性的研究走向复杂体系的探索,由基础研究逐渐走向应用和开发。但是,团簇作为一门独立学科,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以及其光、电、磁等奇异性随所含原子数的变化过程,尤其是大幻数团簇的性质和转变的关节点。

2. 研究团簇的成核和形成过程及规律,探索新

的制备方法,以获取足够产额、尺寸均一、元素确定的团簇束流。

3. 探索用尺寸和性质确定的团簇(如半导体、金属及化合物团簇)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力的性质及其在光电子学中的应用。

4. 研究配位包裹团簇的价键结构和特征如何影响材料的性质,以及尺寸相当的团簇能否像蛋白质那样具有自组织性。

5. 研究 C_{60} 及其衍生物的新组构,布基球—布基管—布基洋葱的电子属性和应用前景。

6. 研究 N_{20} 、 P_{20} 、 B_{32} 金属碳球的稳定结构和性质。

7. 在理论研究方面,寻找新的理论方法或改造现有理论,使之不仅可预知团簇的结构,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。

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

从 1985 年开始,我们在团簇的结构和物理化学特性等方面进行了一定的实验和理论研究,取得一些重要结果。例如,首先发现溅射离子簇的同位素效应和异同位素团簇;获得微晶型和络合物型两类不同碱金属卤化物离子簇及其幻数特性;研究了惰性元素原子团簇的结构和几何幻数,碱金属团簇的电荷状态和稳定结构的关联;首次提出过渡金属团簇电离势的有效配位数理论,得到团簇金属—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以及团簇成膜的层状结构和孪晶界面;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,引起国际学术界的重视。我们已初步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。

在研究原子团簇过程中人们发现了 C_{60} ,引起了科学界的轰动。然而原子团簇的丰富宝藏还远不止此。人们现在议论着 N_{20} 、 P_{20} 、 B_{32} 金属碳球,半导体和大幻数金属团簇以及各种奇异的结构和性质。可以说,团簇科学处于大发展的初期和重大突破的前夕。因此,只要我们抓住历史的机遇,组织精干的力量和跨学科的协作,深入开展团簇制备、结构和性质研究,一方面向小尺度方向发展,研究团簇内部原子和电子的结构和特征,弄清物质由单个原子、分子向大块物质转变的基本规律;另一方面向大尺度方向发展,研究由团簇构成的各种材料的结构和性质。可以相信,我国科学工作者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自己的贡献。

(责任编辑 蔡德诚)