

微团簇的立体化学结构 及与固体相互作用研究

缪竞威

(四川大学原子核科学技术研究所)

[摘要] 本文简略介绍在离子微团簇立体化学结构及与固体相互作用领域,我国取得的一系列达到国际领先或国际先进水平的科学成果及其意义,并简介了实验装置、技术特点、发展方向和应用。这些都是国家自然科学基金在十年内资助下完成的。

一、前 言

离子微团簇立体化学结构的实测及离子微团簇与固体相互作用的研究,是70年代末期才发展起来的一个非常重要的新领域,是涉及多门学科的交叉学科,是新材料(功能膜、超导、隐形材料、催化剂)、新能源(受控聚变)、新武器(离子束武器)、团簇物理、分子工程、表面物理、凝聚态物理、原子分子物理、固体物理、重离子物理、天体物理、化学、天体化学等高技术、新科学及众多基础学科发展的基础。

利用小型加速器及核技术,通过 MeV 量级离子微团簇在固体极表层‘库仑爆炸’产生的时空关联粒子与固体相互作用,能观测到一些从前用其它方法不能得到的离子与固体相互作用产生的新现象、新效应和新信息,可更精细地阐明离子穿越固体碰撞的微观过程和运动规律,为其它方法所不能代替。更重要的是,利用单色性平行度极好的 MeV 量级的离子微团簇束,在仅100个原子层厚的无衬超薄固体薄膜前表层产生的‘库仑爆炸’,由超高分辨的带电粒子能谱仪测量 0° 方向碎片的能谱,可以实现对离子微团簇的形状、结合能、键长和键角的测量。这是目前测定离子微团簇立体化学结构唯一有效的方法。由于涉及的技术面广、精度很高、设备复杂、难度很大,国外仅美国、法国、以色列等国少数先进实验室开展此类研究。我国至今仅四川大学原子核科学技术研究所固体中原子碰撞实验室在此领域工作。

我们从1980年开始建立实验室。从1982年至今,在国家自然科学基金项目连续资助下,在国家科委、国家教委和核工业部的支持下,在国内首先开展了这方面的研究,取得了一系列成果,获得两个部级一等奖和一个省级二等奖。经国内著名专家鉴定,认为“经过十年努力,已使我国在此领域的研究从无到有并跻身于国际少数先进实验室的行列”“获得一批重要成果”“使该实验室成为国内外有影响的单位,得到国内外同行专家的称赞”。“ H_n^+ , D_n^+ 微团簇立体化学结构”成果,经鉴定,“具有国际领先水平”“在国内基础研究与应用基础研究中是杰出的,不多见的”。并认为,“快分子离子束箔碰撞实测分子离子立体化学结构,是继获诺贝尔奖的单能分子束研究微观反应动力学之后,核技术应用的又一重大成就”。“快分子离子与固体相互作用”成果,经鉴定“已达国际先进水平”“在国内基础研究与应用基础研究中是比较突出的,不多见

本文于1992年8月24日收到

的”。“高分辨多功能原子碰撞装置”成果,经鉴定“已达国际同类装置先进水平”。值得一提的是:这些国外仅少数先进实验室才能开展的高难实验研究是在国产静电加速器和自行设计建立的装置上完成的。

二、国内外概况

离子微团簇立体化学结构的理论研究(如 H_3^+)始于30年代。自那以后整整40年间,人类找不出测定它们的方法。虽然分子的立体化学结构已用常规方法测定了成千种,但却不能将这些方法用于离子微团簇立体化学结构的测定,因为人们尚无法提供这些测定方法所需的离子微团簇的体密度。1978年用加速器和库仑爆炸技术实测 H_3^+ 立体化学结构成功,第一次实现了人类对离子微团簇立体化学结构的测量。国际上普遍认为:这是核技术应用近十多年来最重大的成就之一。“世界上从事这项困难精细的实验室并不多”,国外主要有三家。法国里昂由于不能测量团簇崩裂形成碎片的高分辨能谱,仅对 H_3^+ 一种微团簇的立体化学结构进行过测量。但他们在北大西洋公约组织支持下,开展离子微团簇与固体相互作用研究最早,对 H_n^+ 的透射、 H^- 产生的机制、 H_n^+ 在 n 较大时的形成等方面进行了深入的研究。由于不能获得高分辨的能谱,也影响他们在相互作用领域内一些现象和碰撞微观过程的深入研究。以色列雷沃霍特在美、以科学基金资助下,利用核乳胶对 H_3^+ 立体化学结构进行过测量,在以他们为主和阿贡合作研制的多维多丝正比计数器用于多原子组成的离子微团簇形状的测量方面具有特色,但对相互作用的研究甚少。美国阿贡国家实验室在美国能源部支持下,花了大量经费建立了庞大精密的设备,对较多种类离子微团簇的形状进行过研究,但只有4种离子微团簇同时给出了键长、键角和形状的实测结果。通过碎片能谱和角分布的结果对相互作用中微观过程进行了一些研究,但由于他们不能测量各种反应道产物的分产额和总产额,因而限制了他们对相互作用中的一些现象、效应和规律的研究。中国四川大学已对立体化学结构和相互作用进行了深入的研究。预计,在此领域的研究将向更多种类、更复杂的结构、更精细的微观过程、更精确的方法和更系统的方向发展。

三、科研成果

在离子微团簇立体化学结构、MeV 量级离子微团簇与固体相互作用领域,我国已取得的主要成果有^[1-18]:

1. 实测了 H_2^+ , D_2^+ , H_3^+ , D_3^+ 的键长、键角和形状。至今,世界上总共只实测了23种离子微团簇的形状,准确给出实测键长、键角的仅6种。在这6种中,美国阿贡国家实验室和中国四川大学各给出4种。这些离子微团簇的实验结果,是进一步研究至今尚无法测定的复杂团簇的基础和依据。

2. 在国际上,首次实验证实 D_3^+ 为正三角形结构,而不是直线结构;首次实验测定 D_2^+ 和 D_3^+ 的键长分别为 $1.32 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 和 $0.93 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 。

3. 在国际上,首次实验发现分子离子立体化学结构中存在同位素效应。“这是当前 B. O. 近似理论无法解决的”,“这种同位素差异可能对揭示离子与碳膜相互作用以及分子离子的振荡行为有重要价值”。我们已从能级寿命差异给予了初步可信的解释。

4. 在国际上,首次实验发现: H_2^+ 和 D_2^+ 键长 ($1.19 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 和 $1.32 \pm 0.03 \text{ \AA}$) 与 H_3^+ 和 D_3^+ 键

长($0.98 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 和 $0.93 \pm 0.02 \text{ \AA}$)相比,可能存在与常规设想的反常。这“在分子结构理论和分子振动激发等基础研究工作中有重要意义”。

5. 将 H_3^+ 键长测量精度的世界水平提高到 0.02 \AA 。从而使我国在测定离子微团簇立体化学结构精度方面达到世界最先进水平。 H_3^+ 共有 4 家测量,以色列雷沃霍特为 $1.2 \pm 0.2 \text{ \AA}$;法国里昂为 $0.96 \pm 0.06 \text{ \AA}$;美国阿贡为 $0.97 \pm 0.03 \text{ \AA}$;中国川大为 $0.98 \pm 0.02 \text{ \AA}$,彼此在误差范围内符合,但中国的精度高于美国,比法国高 3 倍,比以色列高 10 倍。

6. 用与国外不同的方法和装置在中国首次证明 H_3^+ 是正三角形结构。 H_3^+ 是直线还是三角形结构的理论分歧,经过了 40 年争论,到 1978 年用库仑爆炸技术才实验证实。我国以更精确的测定,再次证实 H_3^+ 是正三角形结构。

7. 将 H_2^+ 的键长实测值更新为 $1.19 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 。 H_2^+ 的键长共有两家测量值,从前美国阿贡国家实验室的实测值为 1.17 \AA (未给出测量误差)。

8. 在国际上,首先提出并进行了快分子离子与电子交叉碰撞,这是一种更精确测定离子微团簇立体化学结构的新方法,已用这种方法对 H_2^+ 的结构进行了初步研究。此外,通过交叉电子束和膜致库仑爆炸的结果比较,能发现一些只用离子与固体相互作用不能发现的新现象和新规律。用这种对比法我们首次发现:在离子微团簇进入固体后,先于库仑爆炸前可能存在一个从前被人忽视的离子微团簇的激发过程。此项工作被作为固体中原子碰撞领域最前沿的研究,特邀在西德召开的第十届固体中原子碰撞国际会议开幕式上报告。

9. 在国际上,首次研究了快 D_2^+ 通过碳膜的透射率随停留时间变化的规律,发现在所研究的停留时间范围内,这些离子微团簇不是原始的离子微团簇,而是在碳膜中经过库仑爆炸后,又俘获一个电子重新建立的。首次测定了 D_2^+ 通过不同厚度碳膜的透射率。并为加速器质谱计提供了有用的基本实验数据。

10. 在国际上,首次研究了 D_2^+ 在碳膜中崩裂后,由于双电子俘获形成 D^- 的几率及其在碳膜中停留时间的规律。发现 D^- 形成与离子速度、膜中电子俘获和损失截面、崩裂后形成裸核团簇内的电荷交换有关。提出了 D^- 负离子产生的机制。研究了 D_2^+ 产生 D^- 的团簇效应。为串列加速器剥离膜的研究提供了基本数据和研究方法。

11. 通过 MeV 量级相同速度 H^+ 和 H_2^+ 在碳膜中能损的比较,发现在所研究能区的能损比低能区存在更强的团簇效应。

12. 用实验证实了尼尔斯·玻尔于 1949 年从理论上预言的尾流效应的存在。用比国外分辨本领高一倍的谱仪测量库仑爆炸谱,并和电子束模拟固体中的库仑爆炸的能谱比较,都证明尾流效应是正离子穿越固体的特有效应。

13. 用比国外更高分辨的能谱实验证实了库仑爆炸现象的存在。

14. 通过快分子离子与固体相互作用产物的质量、质量分布、电荷、电荷态分布、能量、能量分布、角度、角度分布、分产额、总产额、靶厚、靶中停留时间等多种物理量的精确测量,已对库仑爆炸、尾流效应、团簇效应、电子损失截面、电子俘获截面、能损、能损的团簇效应、能损歧离、多次散射、电荷交换、团簇内的电荷交换、负离子产生的几率和机制、中性粒子产生的几率和机制、透射几率和机制、分子离子在固体中的寿命、分子离子进入固体后与核外电子的碰撞时间、分子离子的振动周期、分子离子的转动周期、多次散射和能损歧离与入射团簇速度的关系等微团簇进入固体后的诸多微观碰撞过程、现象和效应进行了深入地研究。

四、实验装置和技术

利用库仑爆炸技术研究离子微团簇立体化学结构及离子微团簇与固体相互作用,首先,必须获得 MeV 量级的离子微团簇束,这就涉及到团簇的形成、电离、引出、加速、分离(质量和速度)、准直、纯化等。其次,必须分辨 10eV 量级的离子微团簇势能经库仑爆炸后转化成动能在入射束方向对 MeV 量级碎片造成的能量差异,这又涉及到要求获得的团簇束具有异常小的能散度、异常高的平行度、以及异常薄的无衬固体靶和异常高分辨的带电粒子的探测系统。第三,由于离子微团簇与固体碰撞的反应道很多,因此涉及到复杂的粒子鉴别和上述诸多物理量的精密准确测定。所有这些都与我国的加速器技术、核探测技术、核靶技术、真空技术、微机在线数据获取和控制技术、电气工程技术、机械加工技术的水平有关,涉及到我国的工业基础和科技水平。经过 12 年努力,我们改进提高了国产静电加速器的功能和指标,设计建立了高分辨多功能原子碰撞装置及相应的实验室。通过无数实验,掌握了如下主要高难技术:

1. 改进国产静电加速器,将其束流能散度由国内外通常的 $1-3 \times 10^{-3}$ 的水平提高了一个量级,达到小于 $\pm 1.5 \times 10^{-4}$ (FWHM: 509eV; 对 E_0 为 1.9338MeV H_2^+ ; 这是鉴定会上测试组测量的数据)。

2. 改进国产静电加速器,将原设计的只能加速 3 种离子 (H^+ , D^+ , He^+), 增加到可能多于 60 种; 被加速离子的质量由原设计的 $M < 4$ (在 2.5MeV 时), 提高到 $M < 47$ (2.5MeV 时), 甚至 $M < 58$ (2.0MeV 时)。可获得多于 50 种以上的离子微团簇, 而所有小型串列加速器经过剥离器后都难于获得团簇束。

3. 获得了角分散小于 $\pm 4.5 \times 10^{-5}$ 弧度的平行离子微团簇束, 好于美国阿贡国家实验室的 $\pm 9 \times 10^{-5}$ 弧度。

4. 系统总的能量分辨率达 $\pm 1.5 \times 10^{-4}$, 比国外最佳的美国阿贡国家实验室的 $\pm 3 \times 10^{-4}$ 高一倍。这涉及到静电分析器 1.6 米直径的电极加工精度要达到 $7\mu m$; 静电分析器 $\pm 40kV$ 高压电源的稳定度要达到 $10^{-5}/8$ 小时; 静电分析器高压的微机在线控制和调节。所有这一切都是相当困难的, 但在正式实验前都已达到。

5. 掌握了离子微团簇 H_n^+ , D_n^+ 的形成条件及形成机理, 这些机理和条件是随 n 不同而变化的。

6. 在 10 米束流线上束流通过 12 个直径为 $20\mu m-1mm$ 孔阑的微束调束技术。

7. 100 个原子层或更薄厚度的无衬超薄靶的制备、装架、防粘污、厚度变化的在线监测技术。

8. 粒子种类、质量、电荷态的鉴别技术。

9. 10 米长束流线上复杂系统真空度好于 2×10^{-7} 托的高真空技术。

10. $1-10^{-3}$ 托的无窗气体靶闭环自动稳定压力及测量技术。其压力测量精度可达 2×10^{-3} , 仪器零点随温度的漂移为 $1 \times 10^{-5}/^\circ C$ 。

11. 10mA 量级低能强流电子束技术。

12. 四参数微机在线数据获取及实验条件微机在线控制技术。

五、近期方向

近年,我们在加速器和原子碰撞装置上进行的几项重大改进,为今后我国在此领域的扩展

和深入创造了条件,近期拟在以下几个方向发展:

1. 离子微团簇的立体化学结构 拟向更多种类、更复杂结构、更精确测量方向发展。由于建成一台新的 90° 加速器重离子磁分析器,重10吨的分析器中心轨道半径850mm,经测试:磁场强度在400—18300高斯可变,磁场稳定度 $1.5 \times 10^{-5}/8$ 小时,配合离子源研究,可获得 H, D, ^3He , ^4He , B, C, N, O, P, Si 等单一种类原子或不同种类原子组成的离子微团簇,团簇束的能量为2.5MeV时,团簇的总质量可达 $M < 47$,在能量为2.0MeV时质量数可达 $M < 58$ 。利用现有高分辨的静电分析器,可对一些简单结构的离子微团簇的立体化学结构进行实测,并开展相应的理论研究。这些种类的微团簇大量存在于受控聚变等离子体、星际空间和一些新材料的研制过程中。对它们构形的实测必将促进有关新能源和新材料的研究。

2. 离子微团簇与固体相互作用 重点研究碰撞微观过程中出现的新现象、新效应和新规律,以及各种碰撞机制。

3. 离子微团簇与气体相互作用 利用无窗气体靶,研究相互作用机制。

4. 离子微团簇束与电子束交叉碰撞

5. 能损、阻止本领及能损歧离 由于有单色性很好的入射束,可比国外研究更高分辨的探测系统,以及固体和气体靶厚的精确测量系统,因而可得到比国外更精确的数据。还可进行能损中团簇效应的系统研究。

6. 电荷交换效应和电荷交换截面

7. 微团簇束箔光谱学 利用离子微团簇束与薄膜相互作用产生的光谱及碎片能谱比较可进行星际分子离子的实验室研究。

8. Convoy 电子和 Rydberg 原子 通过库仑爆炸产生的电子能谱的测量进行研究。

9. 离子微团簇的形成机理 拟对形成机理、离子源种类、结构、参量以及它们的关系进行研究。

10. 超高分辨背散射分析及界面的精细结构 卢瑟福背散射(RBS)能直接分析表层浓度及杂质沿深度的分布,并有无损、快速的特点,已成为一些研究领域和工业部门不可缺少的常规分析工具。随着高科技的发展,大规模集成电路飞速进步,各种功能薄膜日益增多,以及多层膜新材料的广泛应用,一些材料要求薄膜之间有分明锐利的界面,而一些则要求互相扩散混合成模糊的界面。我们将利用已掌握的高分辨技术,开展超高分辨的背散射分析及超高精细的界面结构研究,争取使RBS分析沿深度的分辨提高1—2个量级,由国内外一般的 330 \AA 降到 $< 10 \text{ \AA}$ (对Si),和 110 \AA 降到 $< 4 \text{ \AA}$ (对Au)。这不仅使此方法可和国外同类先进技术相竞争,而且对相关新材料的研究和生产也是一极大的推动。

感谢 我们过去能取得一点成绩,并能不断提出新方法,不断改进增加新设备,不断提出新课题,从而能在此领域不断扩展,不断深入,不断开发其应用,是与国家自然科学基金会、国家科委、国家教委、核工业部及所有支持我们工作的兄弟单位以及中外专家和科技工作者的合作、支持和鼓励分不开的。对此我们向大家真诚地表示谢意。

参考文献

- [1] Miao Jingwei et al., Internuclear Separation from Foil Breakup of Fast H_2^+ , H_3^+ , D_2^+ and D_3^+ , *Nucl. Instr. and Meth.* B13 (1986), 181
- [2] 缪竞威等, H_2^+ 立体化学结构的测量, *物理学报*, **34**, 10(1985), 1315
- [3] 缪竞威等, D_2^+ 和 H_2^+ 立体化学结构的测量, *四川大学学报(自然科学版)*, 2(1985), 98.
- [4] Miao Jingwei et al., Fragmentation of Fast H_2^+ by Crossed Electron Beam and Thin Carbon Foils, Invited Report of 10th International Conference on Atomic Collisions in Solids, 6(1983).
- [5] 缪竞威等, 交叉电子束引起快 H_2^+ 的崩裂, *四川大学学报(自然科学版)*, 2(1983)107.
- [6] 缪竞威等, 快分子离子与固体相互作用研究, *原子与分子物理学报*, 1(1984), 27.
- [7] Miao Jingwei et al., Some Application of an Electronstatic Accelerator in Reasearch on Atomic and Molecular physics, Proceedings of the Second China-Japan Joint Symposium on Accelerator for Nuclear Science and Their Applications (1983), 93.
- [8] 缪竞威等, 1.7MeV H_2^+ 在碳膜中的库仑爆炸, *四川大学学报(自然科学版)*, 1(1985), 60.
- [9] 陈显邦等, 快 H_2^+ 与碳膜相互作用的各种产物测量, *四川大学学报(自然科学版)*, 3(1982), 52.
- [10] 杨百方等, 固体中氢、氘负离子形成和电荷交换截面测量, *四川大学学报(自然科学版)*, 26(1989), 312.
- [11] 师勉恭等, 快分子离子通过碳膜产生负离子的研究, *核技术*, **11**, 5(1988)6.
- [12] 郝士琢等, 快 D_2^+ 通过碳膜透射率的测量, *四川大学学报(自然科学版)*, 1(1984), 112.
- [13] 陈显邦等, 快 H_2^+ 通过碳膜的透射率测量, *四川大学学报(自然科学版)*, 1(1983), 60.
- [14] Yang Baifang et al., Energy Loss, Coulomb Energy and Internuclear Separation of H_2^+ , Proceedings of the 4th China-Japan Joint Symposium on Accelerator for Nuclear Science and Their Applications, (1990), 251.
- [15] 蒋增学等, 原子碰撞装置研究及应用, *原子核物理*, 3(1987), 271.
- [16] 蒋增学等, 高分辨静电分析器, *核技术*, **10**, 2(1987), 7.
- [17] 郝士琢等, 原子碰撞四参数获取及高压控制微机在线系统, *原子与分子物理学报*, 2(1985), 90.
- [18] 杨百方等, 四参数在线数据获取与静电分析器高压控制程序, *核仪器与方法*, 5(1985), 51.

STEREOCHIMICAL STRUCTURES OF ION MICROCLUSTERS AND THEIR INTERACTION WITH SOLIDS

Miao Jingwei

(*Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University*)

Abstract

This paper described the major achievements and their scientific significance of the stereochemical structures of ion microclusters and their interaction with solids which supported by NSFC, introduced features of experimental equipment and technology, pointed out the development directions and applications of the area.