

·成果简介·

# 原子团簇科学研究进展

郑兰荪\* 黄荣彬

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门 361005)

【关键词】 原子团簇, 宏量制备, 形成机理

原子团簇科学是在化学和物理学两大基础学科交汇点发展起来的前沿学科, 正在孕育着实验和理论研究的重大突破<sup>[1]</sup>。在国家杰出青年科学基金、国家自然科学基金和原国家教委的资助下, 本项目组在国内率先开始了原子团簇的激光产生与研究, 取得了在国际上具有一定影响的研究成果, 并带动了国内该领域研究的开展。现将研究成果简介如下。

## 1 研制了多台具有特殊功能的研究装置

目前能够得到宏观量产物的原子团簇仍仅局限于  $C_{60}$  等个别碳原子簇。因此, 在原子团簇科学研究中, 必须研制具有特定功能的研究装置, 原位研究以激光等方式产生的原子团簇的结构和性质。这些自制仪器的性能和功能, 在一定程度上反映了团簇研究的水平。

(1) 完善了交叉分子-离子束串级质谱仪。该仪器能原位选出单一的团簇离子, 调整离子的动能, 在与超声分子束交叉碰撞后, 分析碰撞反应的产物。该装置主要用于团簇离子的碰撞诱导解离研究, 通过分析团簇离子的解离碎片, 研究它们的结构特性。

(2) 研制成功激光离子源射频离子阱质谱仪<sup>[2]</sup>。该仪器能原位囚禁单一的团簇离子, 与通入的气体反应, 扫描离子的囚禁时间, 原位分析反应产物, 研究原子团簇的形成、反应和解离动力学。

(3) 研制成单一团簇离子沉积与原位拉曼光谱研究装置。该仪器将经原位质量选择后的团簇离子减速后, 沉积在具有表面增强效应的固体表面, 以原位激光拉曼光谱研究原子团簇的结构特性及表征各种气体在团簇表面的吸附状态。

目前, 在研的装置还有直线型反射式飞行时间质谱计、电喷雾离子源等, 它们都具有各自独特的研究功能。

## 2 原子团簇基本性质和规律的研究

我们在自制的仪器上, 对以激光产生的原子团簇进行原位研究, 结合理论计算和分析, 深化了对原子团簇形成、结构、反应等基本性质的认识, 揭示了以下的一些基本规律:

(1) 碳原子团簇形成机理研究。通过选用不同结构和组成的样品, 发现在激光直接蒸发

\* 1994年度国家杰出青年科学基金获得者。

本文于1997年10月13日收到。

的条件下,  $C_{60}$ 的产生取决于石墨晶面的取向, 不具有石墨结构的样品, 或石墨六元环平面与入射激光束的交角太小时, 都不可能产生  $C_{60}$ 及其他富勒烯离子。然而, 当在碳粉中掺入微量的  $AgCl$ 、聚氯乙烯等添加物时,  $C_{60}$ 等富勒烯的产率将显著提高。这些添加物甚至对金刚石、玻态碳等也具有同样的效应。这一系列实验揭示了  $C_{60}$ 等的形成过程。

(2) 原子团簇的形成动力学研究。在总结实验记录的大量原子团簇质谱的基础上, 发现了原子团簇的统计分布规律。根据这一规律, 具有相同构型和相近结构稳定性的团簇离子的相对丰度, 可以用一条对数正态分布曲线来描述。为了证明这一规律, 我们进行了原子团簇形成动力学的研究, 建立了相应的动力学方程, 并以数学归纳法求解了原子团簇的分布函数。将该分布函数与实验记录的团簇离子的质谱比较, 发现实验产生并观察到的原子团簇离子产生于分子-离子反应。根据对分布函数的数学分析, 可以建立最可几分布团簇离子尺寸、平均分布等原子团簇的分布特性与反应常数之间的关系。

(3) 原子团簇离子的解离研究。在自制的仪器上研究了一系列单质与多元团簇离子的碰撞诱导解离反应, 揭示了它们的结构特性, 如磷原子团簇主要由  $P_4$  单元构成, 碳氮二元团簇的芳香性结构, 杂碳团簇中杂原子位于碳链两端等<sup>[3]</sup>。研究中还根据原子团簇不同的解离方式, 求解了相应的动力学方程, 将碎片离子的分布函数和实验记录的解离质谱相比较, 揭示了相应的解离反应机理。

(4)  $C_{60}$ 等碳原子簇聚合与坍塌反应的 STM 与拉曼光谱表征。在自制的仪器上, 选择出单一尺寸的  $C_{60}$ 等碳原子簇离子, 以不同能量撞击并沉积在高效热解石墨、金单晶等的表面, 以 STM、显微拉曼光谱、激光脱附质谱等表征沉积产物。研究发现,  $C_{60}$ 离子在以 400—1 000 eV 动能撞击固体表面时, 并未完全碎裂, 而是坍塌成平面的结构, 它们在从固体表面脱附时, 仍然构成由 60 个碳原子组成的团簇分子。我们通过紫外光的辐射, 诱导了  $C_{60}$ 分子间的聚合反应, 并以 STM、表面增强拉曼光谱等原位跟踪表征聚合产物, 发现聚合产物仍具有笼状的结构, 并最终融合成膜。图 1 显示了  $C_{60}$ 坍塌与聚合产物的 STM 图像。

(5) 结合实验结果, 对激光产生的一系列杂碳原子簇离子  $C_nX^+$  作了量子化学的从头计算, 证实了这些簇离子结构稳定性的奇偶交替变化规律等结构特性。

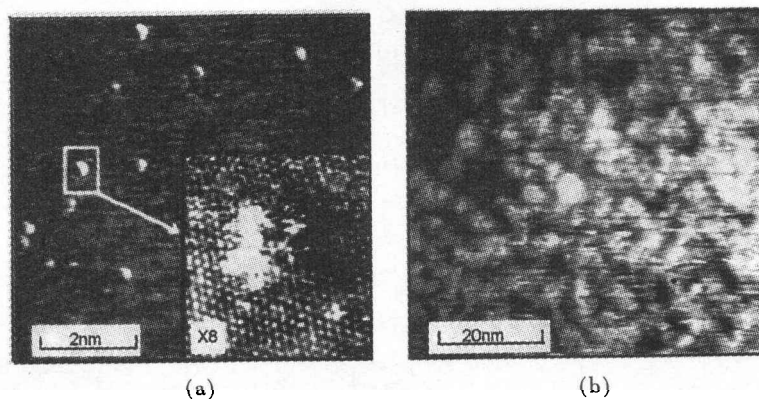


图 1  $C_{60}$ 坍塌 (a) 与聚合 (b)

### 3 原子团簇的宏量制备

随着原子团簇科学的发展，团簇的宏量制备已成为该学科发展的一个关键环节。因为只有获得的宏观量的团簇产物，才能运用各种谱学方法，全面表征它们的结构和性质，探讨它们的应用前景。这方面的工作在国际上还基本上是空白，我们率先开始了这方面的探索，已经取得了以下重要进展：

(1) 创新了多种原子团簇的合成方法。如液相电弧、辉光放电等方法，经过数年的试验，已经发展成为比较成熟的合成方法，得到了多种团簇产物，产量从几十毫克至几克不等。微波等离子体、激光固液界面溅射、等离子体气固界面溅射、溶剂热合成等合成方法也正趋于成熟，均能获得较为丰富的团簇产物。此外，催化热解、电化学还原（氧化）等合成方法也都在尝试之中。这些合成方法都是我们根据原子团簇原子化—聚合—冷凝—分散的形成规律，将激光、电弧等产生原子团簇的物理方法和溶液等化学合成的环境相结合，而创新与发展起来的，从而为实现原子团簇的宏量制备，开辟了道路。

(2) 发展了一套适合原子团簇特性的分离和表征程序。无论采用何种合成方法，所获得的团簇产物都比较复杂，其结构和性质往往十分相近，它们的分离工作具有很大的难度。另一方面，实验所合成的原子团簇都是未知的物质，对其结构表征也具有很大的难度。我们经过反复探索，根据多年研究的原子团簇的形成和结构规律，已经初步建立了团簇产物的分离和表征方法，并已成功分离和表征了所合成的若干种团簇产物。

(3) 合成、分离并表征了一系列具有特殊构型的以碳原子为骨架的二元团簇。如以氟仿、四氯化碳等仅含一个碳原子的小分子为起始物种，合成了多种  $C_nCl_{10}$  二元团簇，它们均为  $C_{60}$  的全氟代碎片，为揭示  $C_{60}$  等碳原子簇的形成过程提供了重要的实验依据<sup>[4]</sup>。

(4) 制备了多种具有特殊结构的团簇材料。如以激光液相溅射的方法，首次产生了具有金刚石结构的碳球，直径从纳米至微米不等；首次以脉冲激光束在室温下溅射浸于溶剂中的石墨或苯蒸气中的钛块，产生了碳纳米管，及以激光真空溅射产生了硫化钨纳米管。

以上研究成果已在《J. Am. Chem. Soc.》等期刊上发表了 50 余篇论文， $C_{20}Cl_{10}$  等的合成工作已引起国际学术界的重视。

### 参 考 文 献

- [1] Service R F. Small cluster hit the big time. *Science*, 1996, **271**: 920.
- [2] 陈立华, 黄荣彬, 朱海坤等. 激光离子源射频离子阱质谱仪的研制. *分析仪器*, 1997 (3): 8.
- [3] Liu Z Y, Huang R B, Zhang Q et al. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**: 4019.
- [4] Huang R B, Huang W J, Wang Y H et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**: 5954.

## PROGRESS IN THE STUDY OF ATOMIC CLUSTERS

Zheng Lansun

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Key words** atomic cluster, preparation in macroscopic quantity, formation mechanism