



科学前沿丛书

团簇物理学

Cluster Physics

王广厚 著



上海科学技术出版社

科学 前沿丛书

团簇物理学

王广厚 著

上海科学技术出版社

图书在版编目 (C I P) 数据

团簇物理学 / 王广厚著. —上海: 上海科学技术出版社, 2003.11

(科学前沿丛书)

ISBN 7-5323-7192-1

I. 团... II. 王... III. 物理学 IV. 04

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 073975 号

责任编辑 赵玲丽 王桂华 段 韬

上海科学技术出版社出版发行

(上海瑞金二路 450 号 邮政编码 200020)

上海新华印刷有限公司印刷 新华书店上海发行所经销

2003 年 11 月第 1 版 2003 年 11 月第 1 次印刷

开本 787×1092 小 1/16 印张 40 插页 4 字数 600 千

印数: 1—1 500 定价: 80.00 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题,

请向本社出版科联系调换

出版说明

科学技术是第一生产力。21 世纪,科学技术和生产力必将发生新的革命性突破。

为贯彻落实“科教兴国”和“科教兴市”战略,上海市科学技术委员会和上海市新闻出版局于 2000 年设立“上海科技专著出版资金”,资助优秀科技著作在上海出版。

本书出版受“上海科技专著出版资金”资助。

上海科技专著出版资金管理委员会

内 容 提 要

本书以理论与实验密切结合的方式总结当今团簇物理最活跃的领域和优秀研究成果。首先讨论团簇物理学的研究范畴和意义,给出团簇产生和检测的一些主要方法、技术及适用条件。第3至第6章从实验和理论两方面,讨论了团簇的结构和各种物理性质及其随尺寸演变规律。第7章讨论团簇在固体表面的运动特征。这是以团簇为基元研究新材料和量子器件时必然遇到的问题。第8章和第9章分别对 C_{60} 和纳米 C 管及其衍生物的形成、电子结构和输运性质及物性的最近进展进行了重点讨论。第10章涉及到超短脉冲激光与团簇相互作用过程和机制研究。

本书可作为高等院校物理、化学和材料等学科相关专业高年级学生、研究生的教学用书,也可作为有关科技人员和师生的参考书。

《科学》前沿丛书》序

人类文明发展的长河正浩浩荡荡地流向又一个千年,在世界格局的综合国力竞争中,基础研究的发展水平已经成为一个民族的智慧、能力和国家科学技术进步的基本标志之一。

基础研究是人类对未知世界的探求,它在各门学科的前沿上展开,以认识客观世界的物质结构、各种基本运动形态和运动规律为己任,它的重大发现常常带来社会生产的革命性变化。

基础研究在科学前沿向未知领域迈进的每一步,都有赖于创新,创新是基础研究的灵魂,而创新需要很高水平的理论思维。正如 19 世纪的一位伟人所说,一个民族想要站在科学的最高峰,就一刻也不能没有理论思维。

自然科学的理论来自关于自然现象和探索实践认识的总结。这种总结通过去粗取精、去伪存真、由此及彼、由表及里的过程,实现关于自然规律认识的飞跃,在人类认识自然的知识体系上编织出新的结点。这样的结点往往又是在新的高度编织下一个结点的支撑点。一个民族想要攀登到科学的最高峰,进行高水平的理论思维,既需要一批批科学家不懈地在科学前沿上探索,也需要他们不断地进行这种实现认识上飞跃的总结。

著书立说,对一个专题或一个领域的研究成果,进行去粗取精、去伪存真、由此及彼、由表及里的总结,使之系统化、理论化,是提高理论思维水平和持续创新能力的必需。在攀登科学高峰的历程中,一部好的基础科学学术著作常常能为众多继续向上攀登的人们提供一块坚实的平台。因此,出版好基础性研究领域的学术著作,是一件十分有意义的工作。

《科学》杂志的编者和出版者,自 1915 年《科学》创刊以来,始终以传播科学为己任,在办好刊物的同时,积极地参与出版科学著作这件有意义的工作。在 20 世纪的最后五年,《科学》的出版者——上海科学技术出版社推出了一套《科学专著丛书》,出版了 14 部专著,受到了科学界和出版

界的欢迎和好评。

我高兴地看到,在迎来 21 世纪之时,作为上述努力的继续,该社又推出这套《**科学**前沿丛书》,着重于从基础性研究的前沿交叉领域选题,出版学术著作。我期望,这套丛书的编者、作者和出版者能通力合作,通过自己的辛勤劳动,以一部部精心选题、精心著述、精心编辑、精心出版的著作,参与铺筑通向中国科学再度辉煌的大道!

周光召

(《**科学**》杂志编委会主编)

2001 年元旦

本书序

原子分子团簇(简称团簇)是由几个乃至数千个原子或分子(国际上多数定义含原子数在 $10 \sim 10^5$ 范围)通过一定的物理或化学结合力组成的相对稳定的微观或亚微观聚集体。它所具有的许多与尺寸相关的奇异结构和性质,是联结微观与宏观之间物质结构的新层次。团簇研究处于多学科交叉领域,是物理学和化学两大学科的交汇点,又是材料科学新的生长点。在应用上,团簇的制备、测控、修饰和组装将为按照人们意愿设计和制备从零维到三维的具有量子性质的纳米材料和超微器件提供物理基础和技术准备,成为推动 21 世纪的高科技产业——纳米科学技术发展的动力之一。

国际上,团簇研究兴起于 20 世纪 70 年代。1976 年在法国召开了第一届小颗粒与无机团簇国际会议(ISSPIC),现在,它已发展成为当今团簇和纳米科学最主要的国际会议之一。20 世纪 80 年代,团簇研究有了突破性进展,其中代表性工作有:1984 年奈特(W. D. Knight)等用超声膨胀观察到碱金属团簇具有电子壳层结构的幻数特征;1985 年克罗托(H. W. Kroto)和斯莫利(R. E. Smalley)等在激光蒸发和脉冲分子束系统上发现 C_{60} 并获得 1996 年诺贝尔化学奖。之后,各种不同团簇体系奇异的电、磁、光及化学反应特性相继发现,引起了凝聚态物理、原子分子物理、材料科学、化学乃至核物理学界的共同关注。这种飞速发展的态势一方面得益于实验技术的不断提高,使得产生不同尺寸的团簇并研究其物理化学性质变得方便,另一方面,计算机和计算技术的迅速发展,对团簇结构和性质从第一性原理出发进行从头计算和动力学模拟成为可能。进入 20 世纪 90 年代,团簇科学进一步向纵深发展,并与纳米科学技术、介观物理等新兴学科相互融合和渗透,使得团簇科学由初创时期的分散孤立状态向有目的地组织跨学科协作,以便向建立新型科学体系方向发展,由简单体系和单一特性的纯基础研究向复杂系统和综合性质的基础研究与

应用开发密切结合的方面开拓。

1984年,南京大学在冯端先生的倡导下,开始了团簇物理的理论和实验研究。之后,在国家自然科学基金的支持下,中国一些单位自行设计研制了多台各具特色的团簇实验装置,发展了具有中国特点的实验和理论研究方法,取得了一批引起国际学术界重视的研究成果。1995年9月中国还成功地召开了首届团簇科学和原子工程国际研讨会。一大批年轻学者和研究生也积极投入这一领域的研究工作。为了适应学科发展和人才培养的需求,1993年起,笔者在南京大学开设了一门“团簇物理学”的研究生课程。1995年应上海科学技术出版社之约,着手撰写《团簇物理学》书稿。

本书第1章讨论团簇物理学的研究范畴和团簇研究的意义。第2章给出团簇产生和检测的一些主要方法和技术,并指出了它们各自的优缺点。第3至第6章从实验和理论两方面,重点讨论团簇的结构、热、光、电、磁等物理性质及其向大块凝聚物质的演变规律。第7章研究团簇在固体表面的聚集、扩散等运动特征及受外界环境的影响,这是在研制新材料和量子器件时必须考虑的。 C_{60} 和纳米C管的研究在20世纪90年代达到高潮,目前亦正方兴未艾,不断地开拓新的研究方向,本书第8和第9章对 C_{60} 分子和纳米C管及其衍生物作了较为详细的介绍。第10章讨论的是超短脉冲强激光与团簇的相互作用,这是一个崭新的科学领域。鉴于这种研究和发 展有可能应用于小型X射线激光和激光核聚变,引起人们的注意是可以预料的。

本书以实验事实为基础,以原子团簇的结构和性质及其随尺寸演变为主线,较系统地讨论了团簇物理学的基本概念、实验和理论研究方法以及该学科最新发展方向和最活跃的研究课题。笔者希望本书一方面可以使新学者对该领域有一个较为完整和清晰的了解,另一方面对感兴趣的读者寻找自己的研究课题有所帮助。

然而,团簇物理学是一门迅速发展的新型交叉学科,涉及的内容十分丰富和广泛,用日新月异来形容是毫不为过的。因此,本书不仅不可能包括所有的理论和实际问题(如本书很少涉及团簇化学方面的内容),而且就在书中所提到的许多问题也属于探索性的,有待今后实践的进一步验证。加之时间紧迫和笔者知识水平所限,书中一定存在不少缺点和错误,

望读者批评指正。

在本书撰写过程中,作者不但从历次 ISSPIC 会议文集,特别是近期文集得到大量信息,而且从阅读许多著名学者编集的著作或评述性论文中受益,例如:H. Haberland 教授编集的 *Clusters of Atoms and Molecules* (I, II)(Berlin: Springer-Verlag, 1994); T. P. Martin 教授编集的 *Large Clusters of Atoms and Molecules* (Netherland: Kluwer Academic Publisher, 1996); R. Saito、G. Dresselhaus 和 M. S. Dresselhaus 撰写的 *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press, 1998); W. A. de Heer 撰写的 *Physics of Simple Metal Clusters: Experimentals* (*Rev Mod Phys*, 1993, **65**: 611); M. Brack 撰写的 *The Physics of Simple metal Clusters: Self-consistent Jellium Model and Semiclassical Approach* (*Rev Mod Phys*, 1993, **65**: 677); P. Moriarty 撰写的 *Nanostructured Materials* (*Rep Prog Phys*, 2001, **64**: 297)等。另外,本书也反映了本实验室的教师和学生在团簇研究中所取得的部分成果。本书出版还得到上海科学技术出版社同志的大力支持、鼓励和帮助,笔者在此一并表示衷心感谢。

笔者

2003 年 5 月

目 录

《科学前沿丛书》序	1
本书序	1
第 1 章 绪论	1
§ 1.1 团簇物理学研究范畴	1
§ 1.2 研究团簇的意义	7
第 2 章 团簇的合成和检测	10
§ 2.1 真空合成	10
2.1.1 溅射和二次粒子发射	10
2.1.2 液态金属离子源	15
§ 2.2 气相合成	17
2.2.1 蒸发和气体冷凝法	17
2.2.2 激光蒸发和激光热解	21
2.2.3 磁控溅射	28
2.2.4 超声膨胀	30
§ 2.3 凝聚相合成	30
2.3.1 胶体团簇	31
2.3.2 包裹团簇和团簇阵列	33
§ 2.4 团簇的表征和检测	35
2.4.1 微探针	36
2.4.2 衍射和散射技术	40
2.4.3 谱学方法	42
第 3 章 团簇的稳定结构和幻数	47

§ 3.1	位置序和动量序·····	47
§ 3.2	惰性元素团簇·····	49
3.2.1	麦凯二十面体·····	49
3.2.2	He 团簇·····	55
§ 3.3	碱金属卤化物团簇·····	60
3.3.1	质谱和幻数·····	60
3.3.2	密堆积结构·····	61
§ 3.4	半导体团簇·····	69
3.4.1	Si 和 Ge 团簇的稳定性·····	69
3.4.2	sp^3 杂化的共价键合·····	73
3.4.3	悬挂键与重构·····	81
§ 3.5	金属团簇·····	87
3.5.1	幻数和壳结构·····	87
3.5.2	克莱门格-尼尔逊壳模型·····	93
3.5.3	凝胶模型·····	98
3.5.4	超壳层和向晶体结构演变·····	105
附录 3A	平均场理论·····	108
第 4 章	团簇的电离和相变·····	116
§ 4.1	团簇电离的尺寸效应·····	116
4.1.1	电离势·····	116
4.1.2	“带”结构的形成·····	123
4.1.3	金属-非金属转变·····	127
4.1.4	过渡金属团簇的有效配位数理论·····	134
§ 4.2	晶格动力学和相变·····	138
4.2.1	晶格动力学·····	138
4.2.2	振动谱·····	140
4.2.3	表面模·····	143
4.2.4	团簇的“相”和相变·····	146
4.2.5	团簇与表面相互作用·····	159

第 5 章 团簇的光吸收和光致发光	167
§ 5.1 吸收谱	167
§ 5.2 扬-特勒效应	174
§ 5.3 偶极巨共振	179
5.3.1 共振吸收截面	179
5.3.2 共振吸收的微观理论	185
5.3.3 广义米氏理论	190
§ 5.4 半导体团簇的量子尺寸效应	198
5.4.1 量子约束效应	200
5.4.2 斯托克斯位移	203
5.4.3 非线性光学性质	207
§ 5.5 间接带隙半导体团簇的荧光辐射	210
5.5.1 纳米 Si 团簇的荧光辐射	211
5.5.2 声子助跃迁	214
5.5.3 团簇对光响应的结构效应	218
§ 5.6 团簇尺寸分布对发光的影响	220
附录 5A 线性响应理论	223
 第 6 章 电磁性质	233
§ 6.1 磁性	233
6.1.1 过渡金属团簇的磁矩	233
6.1.2 磁性-非磁性转变	242
§ 6.2 掺杂团簇的磁性	250
§ 6.3 巨磁阻效应	261
§ 6.4 单电子隧穿和库仑阻塞效应	269
§ 6.5 支撑金属团簇的电导特性	276
§ 6.6 团簇阵列——二维超晶格网络	286
附录 6A 颗粒膜电导和磁阻	297
附录 6B 二维量子点的电导	303
 第 7 章 团簇的凝聚、分形和组装	313

§ 7.1 密堆积型团簇膜	313
§ 7.2 团簇的扩散和分形聚集	324
§ 7.3 自组装和有序结构	337
7.3.1 团簇在表面的有序排布	337
7.3.2 团簇阵列的自组织生长	340
7.3.3 模板作用	345
附录 7A 扩散置限聚集	354
第 8 章 C₆₀ 分子及其衍生物	365
§ 8.1 C 团簇的形成	365
§ 8.2 C ₆₀ 分子和 C ₆₀ 固体	375
8.2.1 C ₆₀ 分子的结构	375
8.2.2 C ₆₀ 固体	387
8.2.3 C ₆₀ 与固体表面相互作用	406
§ 8.3 掺杂富勒烯和衍生物	423
8.3.1 替代式掺杂	423
8.3.2 金属 C 烯	425
8.3.3 内嵌原子的富勒烯	429
8.3.4 富勒烯表面配合物	439
§ 8.4 掺杂 C ₆₀ 固体	444
第 9 章 纳米 C 管	471
§ 9.1 纳米 C 管的生成和结构	471
§ 9.2 单壁纳米 C 管的电子结构	480
§ 9.3 电子输运性质	492
§ 9.4 其他物理特性和可能的应用	502
9.4.1 纳米 C 管的隧道结	502
9.4.2 声子谱量子化	510
9.4.3 拉曼和红外活性	516
9.4.4 光吸收和光学非线性	521
9.4.5 超导电性	530

附录 9A 紧束缚近似	536
第 10 章 强激光与原子团簇相互作用	543
§ 10.1 激光场与物质作用	544
§ 10.2 强激光脉冲与团簇作用机制	549
10.2.1 电离	550
10.2.2 团簇加热	553
10.2.3 库仑爆炸	555
10.2.4 膨胀动力学	561
§ 10.3 实验研究	572
10.3.1 大尺寸惰性气体团簇和瑞利散射	572
10.3.2 X 射线和高电荷态离子	577
10.3.3 超热团簇爆炸和高能离子	594
§ 10.4 激光核聚变和 X 射线激光	597
索引	608

第 1 章 绪 论

§ 1.1 团簇物理学研究范畴

原子或分子团簇(简称团簇或微团簇)是由几个乃至上千个原子、分子或离子通过物理或化学结合力组成的相对稳定的微观或亚微观聚集体,其物理和化学性质随所含的原子数目而变化。团簇的空间尺度是几埃至几百埃的范围,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,又不同于固体和液体,也不能用两者性质的简单线性外延或内插得到。因此,人们把团簇看成是介于原子、分子与宏观固体物质之间的物质结构的新层次^[1],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。正像胚胎学以其特殊的、许多情况下甚至是唯一的方式说明生物学规律一样,团簇研究有助于认识大块凝聚物质的某些性质和规律^[2, 3]。

团簇科学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^[4]。若干个原子可以一定的方式构成分子,但不一定是团簇,例如,八个 S 原子构成的环形分子和四个 P 原子构成的四面体 P 分子可在气相、液相和固相中以稳定的单元存在^[5]。团簇作为原子聚集体往往产生于非平衡条件,却很难在平衡的气相中产生。对于尺寸较小的团簇,每增加一个原子,团簇的结构就会发生变化,此所谓重构。而当团簇大到一定尺寸时,变成大块固体的结构,此时除了表面原子存在弛豫外,增加的原子不会使整体结构发生变化,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。这种关节点对于不同物质可能是不同的,即使是相同的物质也可有不同的生长序列,如图 1.1-1 所示。

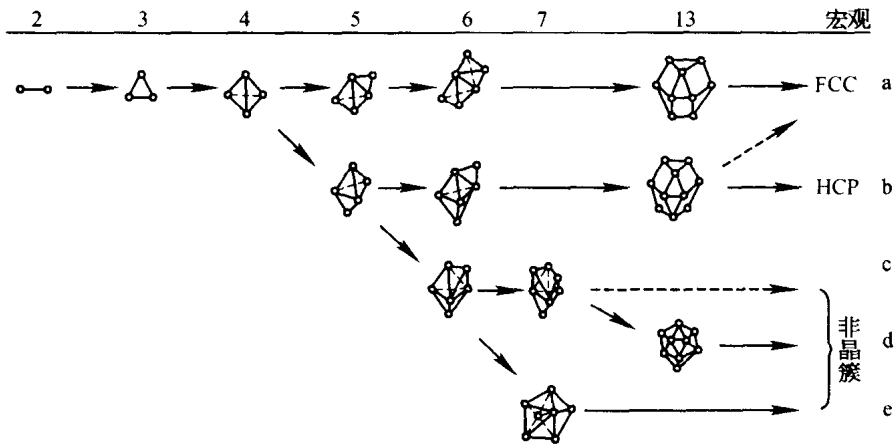


图 1.1-1 原子团簇结构随尺寸的演变^[5]

探讨某种物质从原子分子生长成固体的过程中,团簇所具有的各种序列是团簇研究的主要问题之一。理论上常通过原子对相互作用来讨论团簇中的原子排列及其稳定性问题。一般来说,能量最低的组态尽可能趋于密堆积排列。假定从双原子聚合出发,逐步增大其原子数目,则可构成等边三角形和正四面体的团簇。当增到第五个原子时,可能存在两种组态:一是共面的双四面体,一是新增加的原子只和四面体的两个角键合。前者是宏观密堆积六角结构的核心,后者则可能发展为宏观的面心立方结构。双四面体键数较多,因而较为稳定,此时尺寸增大可以通过孪生来转变为面心立方结构,使所有的表面都呈 $\{111\}$ 型,从而降低其表面能。但当增大到六个原子时,向密堆积六角形结构演变的组态也遇到类似的困难。新增加的原子总是以和原有四面体共面的方式键合,因为这样在能量上更为有利。按照这种方式所形成的团簇不可能具有长程序,但由于键数较多,故其稳定性高。例如,用伦纳德-琼斯(Lennard-Jones)势^[6]或莫尔斯(Morse)势^[7]计算团簇的稳定性时可以看出,当原子数目不大时,团簇以正二十面体和双五角锥体组构的能量最低。当原子数目较多时,这类无长程序的团簇则由于其键长不相等,稳定性将比正常密堆积结构的晶体低,从而发生弹性应变,并向正常晶态结构转变。实验上观察到,用惰性气体冷凝法淀积于衬底表面的金属团簇常呈现五角形、六角形和二十面体外形。虽然这类团簇尺寸较大,但电镜和衍射研究表明,它