



团簇的奇异特性和研究方法

冯翠菊 丁东

原子或分子团簇，简称团簇，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，例如，云、烟雾、大气、宇宙尘埃、催化、燃烧、晶体生长、成核和凝固、临界现象、相变、凝胶、照相、溅射等，构成物理学和化学两大学科的一个交汇点，涉及原子分子物理和凝聚态物理等许多基础和应用学科，甚至涉及环境和大气科学，天体物理和生命科学等，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，幻数和同位素效应等，涉及原子分子物理、表面界面物理、胶体化学、配位化学。例如，团簇作为介于凝聚态和气态之间的一种过渡状态，其形成、结构和运动规律的研究不仅为原子之间结合理论的发展和完善，各种大分子和固体形成和结构提供了合理的对象，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等提供线索。

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原子数目而变化。团簇的许多性质既不同于单个原子(分子)，也不同于宏观固体或液体，也不是两者性质通过简单的线性外延或内插得到，因此，有人把团簇看作是介于微观原子分子与宏观固体之间而存在的物质结构新层次，是各种物质由原子分子向大块物质转变的过渡状态，代表了凝聚态物质的初始状态，称之为物质的第五态。

一、团簇的分类

根据团簇中原子键合的类型和强度，可将团簇大致分为：范德瓦尔斯团簇、氢键团簇、离子键团簇、共价键团簇和金属键团簇。根据团簇的结构和性质随尺寸变化趋势的不同，可大致分为小团簇($2 < N \leq 20$)、中等团簇($20 < N \leq 500$)和大团簇($500 < N \leq 10^7$)，其尺寸范围为 $0.1\text{nm} < 2R < 100\text{nm}$ (R 为团簇

半径)。图 1 给出不同尺寸的麦凯 20 面体团簇模型。根据团簇中元素的组分可分为单质团簇和混合/掺杂团簇。另外，团簇从形态上还可分为气相中独立存在的自由团簇、沉积于载体表面的支撑团簇和镶嵌于其他材料内部的嵌入团簇等三种类型，其中自由团簇是研究其他两种团簇的基础。

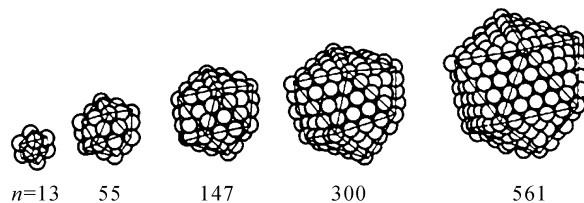


图 1 不同壳层数的麦凯 20 面体团簇 (n 为原子个数)

二、团簇理论的发展

对团簇的应用由来已久，例如，早在中世纪人们已经认识到在玻璃中适当掺入金属微粒便能产生华丽的色彩，随后，理论上人们也认识到这是由于嵌入玻璃内部的金属微粒对日光的散射所造成的。对自由团簇的研究可追溯到 20 世纪 50 年代贝克尔首次用超声喷注加冷凝方法获得团簇。随后法国科学家在研制溅射过程中发现各种带电荷团簇。但是直到 20 世纪 80 年代，该领域所发生的两件突破性事件才极大地促进了团簇科学的研究：(1)1984 年美国加州大学伯克利分校的研究者发现超声膨胀产生 Na_N 团簇的质谱具有电子壳层结构的幻数特征，即在质谱分析中，含有某些原子数目的团簇，其强度呈现峰值，这些团簇特别稳定，从而这些原子数目被称为幻数，相应团簇称为幻数团簇，此性质与其价电子结构呈壳层分布相对应。随后的研究进一步发现团簇的幻数序列有两类，一类是位置序起主要作用的麦凯壳层结构，大多数惰性气体元素构成的团簇粒子的位置序占主导地位， Xe_N 团簇在 $N=13, 19, 25, 55, 71, 87, 147$ 等处出现显著增强，这些幻数与原子按壳层堆积的方式有关；另一类是电子序占主导地位的电子壳层结构，绝热超声膨胀法产生的金属 Na 团簇的丰度谱在 $N=8, 20, 40, 58, 92$ 等处出现峰值，而比它们多一个原子的团簇质量丰度则大大减弱，这些幻数与 Na 价电子在有效势

阱中运动具有壳层结构的特征有关；而对于大多数团簇，位置序和电子序是共同起作用的。对于金属团簇，超壳层结构也被发现。(2)1985年，美国化学家史莫利与英国化学家科尔托利用激光照射石墨，使其蒸发而成碳灰。质谱分析发现，这种碳灰中含有两种不明物质，其分子量分别是碳的60倍和70倍，故将它们分别命名为C₆₀和C₇₀。C₆₀中有20个正六边形和12个正五边形构成圆球形结构，共有60个顶点，分别由碳原子所占有（图2），经证实它们属于碳的第三种同素异形体，命名为富勒烯，由此产生了一门全新的学科——富勒烯科学。之后，碳纳米管的实验合成与研究更加丰富了这门学科的内容。碳纳米管是由多个碳原子六方点阵（石墨层）的同轴圆柱面套构而成的空心小管，其中石墨层可以因卷曲方式（如图3所示的坐标轴）不同而具有手性。碳纳米管可以因直径或手性的不同而呈现很好的金属导电性或半导体性。这些发现促使人们在实验、理论和计算三个方面对团簇开展了广泛的研究。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，乃至核物理学家的共同关注。

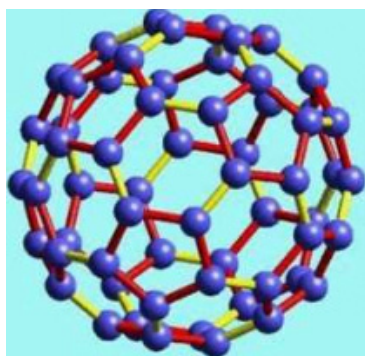


图2 C₆₀的结构：球是空心的，两个六边形的共同边是双键，五边形和六边形的共用边为单键

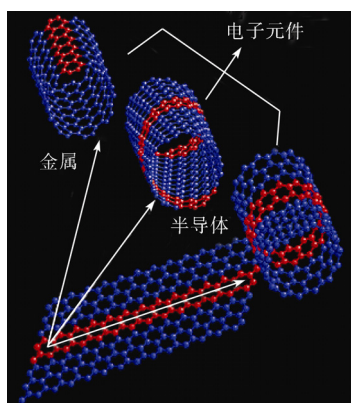


图3 碳纳米管的结构模型

三、团簇的奇异特性和应用

作为尺寸介于宏观与微观的新型体系，团簇具有许多独特的性质。这些特性，最主要的是来自于团簇体系的两个典型效应——尺寸效应和表面效应。

尺寸效应：因为团簇的尺寸很小，所以晶体的周期性边界条件被破坏。金属在费米能级附近的连续能带，随着团簇尺寸的减小，将逐渐变为准连续直至离散能级，使得金属变为准金属或半导体。对于半导体材料，随着尺寸的减小，能隙也将变大。这被称为团簇的量子尺寸效应。尺寸效应的一个表现就是随团簇原子数目的增加，团簇的一些性质并不是呈单调的变化趋势。对于尺寸较小的团簇，每增加一个原子，团簇的结构都可能会发生重构，其他一些性质，比如电子亲和能、电离能、结合能、反应活性等，也可能会或变大、或变小，甚至奇偶振荡。

表面效应：团簇具有很高的比表面积，当原子数目较大时，采用液滴模型，表面原子与体原子的数目比为 $F = \frac{n_s}{n} = \frac{4}{\frac{1}{n^3}}$ 。显然，随着 n 的减小，数目

比 F 将会迅速增大。当 $n=1000$ 时， $F=0.4$ ，已有近半的原子是表面原子了。当团簇半径降到1nm时，表面原子的比例将达到90%以上，原子几乎全部集中到团簇的表面。这些表面原子的配位数不足，具有较高的能量，容易与其他原子相结合，所以具有很高的化学活性，因此，团簇在吸附、表面催化等方面，都表现出完全不同于体相的性质，具有很好的应用前景。

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了另一条途径，团簇科学的一个重要的任务就是探索和寻找高稳定性的团簇作为基元组装新型材料，随着科技的发展，微电子器件的尺寸会越来越小，而其极限值可能会达到数十个或数百个原子团簇的纳米量级。另外，团簇红外吸收系数、电导特性和磁化率的异常变化以及某些团簇超导临界温度的提高等特性可用于研制新的敏感元件、储氢材料、磁性元件和磁性液体、高密度磁记录介质、微波及光吸收材料、超低温和超导材料、铁流体和高级合金等。可以说研究团簇的电子结构和物理化学特性将是研究未来的功能性器件的关键环节。

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中占有重要的地位。例如：Pt-Ir 复合团簇已应用于石油加工业，以有效地制取高辛烷数的汽油，代替过去使用的四乙基铅，生产无铅汽油，这有助于提高内燃机的功率输出和减少大气污染。又如中国武汉大学的研究人员合成了 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{C}_{60}$ (PPh_3 为三苯基膦)，对于硅氢加成反应具有很高的催化活性。离子团簇束沉积技术是近年发展起来的新型制膜技术，它不仅能生长通常方法难以复合的薄膜材料，而且还能在比分子束外延法所需温度低得多的条件下进行，目前这一技术已被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。

在微电子学和光电子学方面，更高集成度微电子器件的发展意味着从微米和亚微米尺度向纳米尺度的深入是必然的趋势，依赖于团簇性质及其应用研究，团簇点阵构成的微电子存储器正在设计之中，团簇构成的“超原子”具有很好的时间特性，是未来“量子计算机”较理想的功能单元。在能源研究方面，团簇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，可望对未来聚变反应堆等离子注入提供借鉴。用纳米尺寸的团簇原位压制成的纳米结构材料具有很大的界面成分、高扩散系数和韧性（超塑性），显示出优越的力学、热学和电磁特性，展示了新型合金的特点。团簇构成的半导体纳米材料也由于其在薄膜晶体管、气敏器件、光电器件以及在其他领域的重要性而日益受到重视。

四、团簇结构的研究方法

团簇科学结构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。若干个原子可以以一定的方式构成分子，但不一定是团簇，例如，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，而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，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，即使是相同结构的物质也可有不同的生长序列，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。

当然在团簇生长过程中，每一固定原子数的稳态结构不止一种，每种原子数都分别对应着多种稳态结构，但其中有些是亚稳态，通过对它们的能量比较，我们可以找到最小能量结构，即最稳态结构。理论上常通过原子间相互作用势能来讨论团簇中的稳定性问题，而在实际计算中，判断系统能量最小化后的构型是局域极小还是全域极小是一个难以回答的问题，因为团簇的势能面上存在随团簇尺寸指数增长的局域最小，因此势能面全局最小的搜索涉及两个问题：一是如何计算体系的能量，即如何处理组成团簇的原子或分子之间的相互作用；二是在给定的能量计算方案下，如何有效地实现对势能面上全局最小点的搜索等。

近几十年来，对于团簇的结构、生长以及电子性质的理论研究方法有了长足的发展，从基于原子间等效的相互作用势的经典力学，逐步发展到基于赝势技术的卡-帕里内洛 (Car-Parrinello) 方法和基于局域密度近似的从头计算方法，计算精度和研究的层次不断地提高。而对团簇势能面全局最小的搜索主要方法有：分子动力学、蒙特卡罗方法、人工智能算法、模拟退火方法、遗传算法、经典力学的方法（如共轭梯度法、最陡下降法、牛顿-拉弗逊方法以及三种方法相结合的方法）等。目前，对团簇的理论研究已发展为将各种方法相结合，如从头计算分子动力学、分子动力学模拟退火方法、各种经验势与共轭梯度法相结合、基于密度泛函的紧束缚近似与遗传算法相结合等。

下面我们给出寻找团簇的稳态结构即团簇的能量最小化过程实现的方法。根据对体系原子间相互作用的处理，团簇总能量的计算方法可分为：经验势方法、半经验势方法、从头计算法。

经验势方法 经验势方法是通过拟合实验数据以获得势能函数中需要的参数，来描述原子间相互作用，常用的势能函数有：摩尔斯 (Morse) 对势、伦纳德-琼斯 (L-J) 对势、贝克汉姆 (Buckingham) 对势、鲍姆-迈耶 (Bom-Mayer) 对势、库帕 (Gupta) 多体势，等等。

经验势方法可结合分子动力学或蒙特卡罗等

方法研究体系的结构、扩散等动力学过程以及相变等热力学过程。由于不能描述电子的行为，所以对电学性质、光学性质和磁学特性等与电子结构有关的性质无法获得。对于块体材料，应用这一类势得到的结果同实验符合得很好。而块体的这些参数，一般来讲，不能很好地描述团簇原子间的相互作用。但由于实验条件的限制，目前对于团簇的认识还极为有限，尤其是对于小尺度团簇，很难从实验上进行较为准确的测量，因此很难得到适合描述团簇体系的参数，所以一般直接借用块体材料的参数。

半经验势方法 近年来人们更多地是通过基本电子结构的理论计算，再结合可得到的实验数据通过拟和获得势参数，从而发展了一些合适的半经验的“有效势”，例如，从有效介质方法发展起的原子间相互作用势计算方法——有效介质理论和嵌入原子模型势、基于能带理论的紧束缚模型的紧束缚方法及其二阶动量近似等。半经验方法还包括半经验量子化学方法以及胶体模型等。

半经验势方法是一种将哈密顿矩阵元参数化的方法，主要是来自固体理论的紧束缚近似和来自量子化学理论的半经验方法。紧束缚近似的出发点是，电子在一个原子附近时，将主要受到该原子中场的的作用，把其他原子的作用看成微扰，由此可以得到电子的原子能级与体系中能带之间的相互联系。紧束缚哈密顿仍然是量子力学的方式，而由于选取了最小原子基轨道的线性组合作基函数（Wannier 函数），并参数化矩阵元，因此它既可以比较准确地描述系统的相互作用，又使计算量大大减小。这种方法在无机材料特别是半导体和过渡金属材料结构和电子性质及其表面、缺陷等的研究中发挥了重要的作用。后人又将紧束缚近似推广到过渡金属、过渡金属合金等体系，根据最小团簇的从头计算得到的结果，通过拟合来确定其参数，研究了多种团簇分子体系(Ni_N、Ni-Al、Ni-C、Fe 等等)，成功地研究了几十到几百个原子的结构性质。

从头计算方法 从头计算一般是指各种分子轨道方法和密度泛函方法，根据对电子相关的不同处理有：哈特里-福克方法、组态相互作用方法、微

扰理论，耦合簇方法等。对于小团簇人们最为信赖的就是从头计算方法，因为这种方法除了物理模型的三个基本近似（非相对论近似，波恩-奥本海默近似和轨道近似）以外，不再引入物理上其他的近似处理。在计算过程中只利用原子序数、普朗克常数、电子质量和电量四个基本物理常数，而不借助任何经验常数。在求解的过程中，只要适当地选择基函数和叠代的次数足够多，就一定能够得到接近自洽场极限的任意精确解，因此，它在理论上和方法上都是比较严格的，大大优于一切半经验的计算方法。但是从头计算的计算量与基函数数目的 5 次方或 6 次方成正比，这就限制了它的应用体系只能是一、两个原子的体系，例如过渡金属的电子特征主要是由非填满的价 *d* 轨道决定的，这些 *d* 轨道具有很强的局域性、很高的能态密度和成键取向，这些使计算极为复杂。目前对于过渡金属团簇的从头计算只限于一、两个原子的团簇，这显然不能满足理解小尺寸团簇奇异特性的需要。

密度泛函理论是近年兴起的一种理论计算方法，由于密度泛函包含了电子相关，所以它的计算结果比半经验方法好，甚至优于哈特里-福克方法，而且计算速度比从头计算方法快。密度泛函理论已经成为电子结构理论中解决许多难题的有效而且有力的工具，并已扩展到激发态以及与时间有关的基态性质等方面的研究。

总之，由于团簇特殊的几何尺寸，使其具有许多不同于块体材料的特殊性质，一旦确定了团簇的最稳定结构，便可根据第一性原理方法计算得到团簇的各种性质，并进行裁剪设计出性质优良的新材料，所以团簇研究既有其学术上的研究价值，又有现实的必要性。另外，团簇研究飞速发展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和研究其物理化学性质更为方便，另一方面计算机和计算技术的迅速发展，使团簇结构和性质从第一原理出发进行从头计算和分子动力学模拟成为可能。可以预见，随着团簇研究的不断深入，新现象和新规律将不断地被揭示，必然出现更加广阔的前景和深远的意义。

（北京华北科技学院基础部 101601）