

· 知识介绍 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201609025

www.dxhx.pku.edu.cn

原子团簇

郑兰荪*

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 原子团簇与无机纳米材料一样, 可以看作是纳米尺度的无机物质形态, 但是具有确定的结构和组成, 因此可以成为认识和研究纳米乃至大块固体表面结构的分子模型。由原子团簇组装的材料, 有可能兼具纳米材料和分子材料的特性。

关键词: 原子团簇; 纳米材料; 结构

中图分类号: G64; O6

Atomic Clusters

ZHENG Lan-Sun*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Atomic clusters can be considered as inorganic substances in nano-scale like inorganic nanoparticles, but with well-defined structures, sizes and compositions. Hence, atomic clusters are molecular models to study and to understand the surface structures of nano-materials as well as bulk solids. The functional materials assembled from the clusters may combine the advantages of both nano-materials and molecular materials.

Key Words: Atomic clusters; Nano-materials; Structure

原子与分子, 是物质结构的基本单元。分子由原子组成。一般情况下, 分子是指由确定种类和数目原子组成的、具有确定结构的稳定物种。人类已知的物质, 许多是由分子构成的, 其中包括各种有机化合物, 也包括有些无机单质及其化合物, 如氮、氧、氯、溴、碘等单质(氮、氧、氩等稀有气体也可以看作是单原子分子), 水、氨、二氧化碳等较简单的无机化合物。当它们凝聚成固体时, 彼此通过较弱的分子间作用力结合在一起。但是, 我们所熟悉的大多数单质元素和无机化合物, 却并不是由分子构成的。例如, 石墨和金刚石是由碳原子通过共价键构成的晶体, 各种金属是由相应的金属原子通过金属键构成的晶体, 氯化钠等离子化合物是由相应的正负离子通过离子键构成的晶体(当它们溶解时则成为分离的溶剂合离子)。这些物质都是由其组成原子、离子或其他结构单元近乎无限地周期性重复(晶态)或无序延伸(非晶态)构成的, 其间不存在“分子”这样一个中间的物质层次或单元。

原子团簇的发现和认识, 恰恰填补了这类“非分子”物质中, 介于单个原子与其大块固体之间的物质层次上的空缺。如在铁原子与铁块之间, 存在 Fe_2 、 Fe_3 、 Fe_4 …… Fe_n ……一系列的铁原子团簇^[1]; 在碳原子与石墨、金刚石等之间, 存在 C_2 、 C_3 …… C_{60} …… C_n ……一系列的碳原子团簇^[2]; 作为离子团簇, 如 $(\text{NaCl})_n$ 及其正负离子 $\text{Na}(\text{NaCl})_n^+$ 和 $(\text{NaCl})_n\text{Cl}^-$ 也均已被发现和观察到^[3]。虽然各种原子团簇的组

*通讯作者, Email: lszheng@xmu.edu.cn

基金资助: 国家基础科学人才培养基金(J1310024)

成与结构都非常丰富与复杂, 有关的研究还很初步, 但是每一个原子团簇各自具有确定的组成与独特的结构。根据这样的定义, 有些原子团簇其实早已发现和存在, 如 P_4 、 S_8 等^[4]; 有些原子团簇则是近年才被合成与发现的, 如 C_{60} 等富勒烯^[5]。当然, 大多数原子团簇的表面都分布着数量不等的“悬键”, 因此它们只能在一些特定的环境下(惰性气体的隔离或是在真空中高度分散时)才能稳定存在。但是, 它们的悬键可以通过外加其他基团来加以饱和而得以稳定。人们更早合成与研究的金属原子簇化合物, 就是这样一类物质, 只是其中一些化合物中的配体也参与了成簇过程, 使得其中金属“簇核”的结构有别于不带配体的“裸簇”的结构。在有些簇合物中, 其中的金属原子(离子)仅是通过配体桥连在一起, 金属原子之间甚至没有成键^[4]。这些配体也可以是单个的非金属离子, 如氧、硫、卤素元素等的离子。其中的金属-氧簇就是已经研究了一百多年的“多酸”, 它们也是原子团簇这个家族中的成员。

较大一些的原子团簇已经达到了纳米的尺度^[6]。但是如果将它们简单地称之为“纳米团簇”, 则在概念上比较含糊, 因为原子团簇的科学意义不仅在于它的尺度, 还在于它具有确定的结构和组成。尺寸达到纳米尺度、结构相对稳定的原子团簇(化合物), 实际上是一种“纳米分子”, 更确切地应称之为“无机纳米分子”, 以有别于许多其他种类的也达到了纳米尺度的分子, 如各种有机和生物的大分子等。它们作为一个分子, 必然具有确定的分子结构; 当它们聚集成固体时, 即使是相同的团簇分子, 也可能因为分子的聚集方式不同, 而具有不同的物相或晶态。因此, 它们必然体现出结构上的多样性。

现在广泛研究的纳米材料, 主要指的是外形为纳米尺度(可以体现在一维、二维以至三维)的固体材料。虽然它们在尺度上、形态上、特别是在性能上有各种分布和变化, 它们的结构仍然与其相应的大块晶体相同, 其组成原子或基团仍按相同的规律周期性地重复, 不同尺寸的纳米晶体仍然具有相同的晶态。因此, 纳米材料虽然在形态与性能上体现了多种特性, 与宏观晶体相比可能有相对较多的结构缺陷, 但是基本的结构并没有变化。

与团簇一样, 从纳米材料乃至大块固体(非分子固体)的表面也都分布着“悬键”, 由此导致了固体表面的化学活性, 而纳米材料由于具有较高的比表面, 化学活性更为突出, 因此可以应用于多相催化等体系。然而, 目前还缺乏表征固体表面结构的有效方法。在原子团簇这个体系上, 实验测量与理论计算却都可以得到准确的结果并且完美地结合起来, 因此能够建立明确的构效关系, 并将这些关系及其规律推广到更大的体系, 使之成为认识和研究纳米乃至大块固体表面结构的理想的分子模型。

原子团簇既然是在纳米尺度, 也有可能体现出纳米材料的量子效应等特性; 与纳米材料相比, 又具有确定的结构(包括表面结构)与组成, 可以制备得到纯净的产物, 不仅本身就可能具有独特的性能, 而且还易于进一步的功能化与器件化, 具备分子材料及其器件的一些优点。每一种新团簇的发现, 都将展现一种新的独特的结构; 而以不同方式组装成的团簇材料, 都有可能展现出不同的性能。因此, 原子团簇及其组装成的团簇材料, 有可能兼具纳米材料与分子材料的特性, 对它们的制备与研究, 可以为相关学科的发展带来新的生长点。

参 考 文 献

- [1] Billas, I. M. L.; Chatelain, A.; de Heer, W. A. *Science* **1994**, 265, 1682.
- [2] Weltner, W., Jr.; van Zee, R. J. *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1713.
- [3] Yang, Y. A.; Conover, C. W. S.; Bloomfield, L. A. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 158, 279.
- [4] 项斯芬, 姚元庆. 中等无机化学. 北京: 北京大学出版社, 2003.
- [5] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162.
- [6] Yang, H. Y.; Wang, Y.; Chen, X.; Zhao, X. J.; Gu, L.; Huang, H. Q.; Yan, J. Z.; Xu, C. F.; Li, G.; Wu, J. C.; Edwards, A. J.; Dittrich, B.; Tang, Z. C.; Wang, D. D.; Lehtovaara, L.; Häkkinen, H.; Zheng, N. F. *Nature Commun.* **2016**, 7, 12809.