

## 水团簇掺杂实验方法研究进展

黄传甫

### Experimental methodology of water cluster doping

Huang Chuan-Fu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 183601 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210478

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210478>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 基于固溶体短程序结构的团簇式合金成分设计方法

A cluster-formula composition design approach based on the local short-range order in solid solution structure

物理学报. 2017, 66(2): 026102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.026102>

#### 气体团簇离子束两步能量修形法的平坦化效应

Double-step gas cluster ion beam smoothing

物理学报. 2021, 70(5): 053601 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201454>

#### 石墨烯吸附Li团簇的第一性原理计算

The first-principle calculation on the Li cluster adsorbed on graphene

物理学报. 2017, 66(5): 057301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057301>

#### Co-Al-W基高温合金的团簇成分式

Cluster formulas of Co-Al-W-base superalloys

物理学报. 2019, 68(6): 062101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181030>

#### 气体团簇离子束装置的设计及其在表面平坦化、自组装纳米结构中的应用

Design and application of gas cluster accelerator for surface smoothing and nanostructures formation

物理学报. 2020, 69(9): 093601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191990>

#### 以团簇加连接原子模型解析Cr-C共晶成分

Explanation of Cr-C eutectic points using the cluster-plus-glue-atom model

物理学报. 2017, 66(9): 092101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.092101>

## 综述

## 水团簇掺杂实验方法研究进展\*

黄传甫†

(中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221116)

(2021 年 3 月 11 日收到; 2021 年 5 月 4 日收到修改稿)

水是空间中最常见的分子之一, 也是地球上生物赖以生存的最有价值的物质资源. 水团簇的研究对于水资源的实际利用具有重要作用, 同时水团簇还可作为理想的水微观模型, 可拓展物理化学基础科学的发展, 并为溶剂和溶质之间尺寸依赖的解离性质及相互作用等研究提供借鉴. 另外一方面, 气相酸性混合水团簇近年来引起了学界高度重视, 如实验及理论工作一直在寻求纯水团簇和掺杂酸性分子水团簇的最小能量结构等. 简而言之, 掺杂外来分子或原子可极大地扩展了水团簇科学研究范围. 目前在实验上掺杂水团簇的方法有多种, 本文对此做出简要的综述, 比较各种掺杂方法的特点, 以方便研究者在实验上更有效地应用水团簇掺杂实验方法.

**关键词:** 水团簇, 混合团簇, 掺杂方法

**PACS:** 36.40.-c, 37.20.+j

**DOI:** 10.7498/aps.70.20210478

## 1 引言

纳米团簇被认为是原子到体材料过渡的一种物质状态, 可由有限数量 ( $2-10^6$ ) 的原子或分子组成, 它们通常表现出奇异的电、磁、光、化学等性质, 因而受到物理、化学等领域科学家们的持续关注<sup>[1-4]</sup>. 根据组成元素间键合作用的不同, 团簇可分为不同的类型, 如金属团簇、稀有气体团簇、分子团簇等<sup>[5]</sup>. 水团簇属于分子团簇, 是团簇科学的重要分支, 其研究在理解当今诸多问题如酸雨形成、水滴成核及水的生化机制等方面占有不可或缺的位置. 另外, 水团簇作为重要的氢键系统, 也为解开分子相互作用特性等问题提供了新的可能<sup>[6-13]</sup>. 如近十几年来, 水团簇研究取得了多项重要的进展, 主要包括对水团簇的结构、溶解机制、电离性质、成长机制等研究<sup>[14-20]</sup>. 对于水团簇结构, 人们研究了其不同尺寸的稳定结构, 如 Shin 等<sup>[21]</sup> 利用

红外光谱探测了  $(\text{H}_2\text{O})_p\text{H}^+$  的结构, 其中水团簇尺寸  $p = 6-27$ , 并讨论了水团簇的质子结合特性. 他们认为水团簇尺寸较大时, 同时存在两种质子结合方式: Eigen 模式 ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) 和 Zundel 模式 ( $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}^+\cdots\text{H}_2\text{O}$ ). Yu 和 Bowman<sup>[22]</sup> 尝试用高能级量子计算理论澄清这两种模式与水团簇尺寸的演变关系, 并和前人研究进行了比较: Eigen 模式的水团簇异构体的计算光谱和实验结果非常吻合, 但顺式和反式的 Zundel 模式及环式水团簇异构体的计算光谱的主要特征却不符合已有的实验结果. 美国的弗吉里大学课题组<sup>[23]</sup> 利用宽频旋转光谱验证了理论预测的  $(\text{H}_2\text{O})_6$  是最小的三维氢键系统. 近来, Saykally 课题组<sup>[24]</sup> 利用太赫兹振动旋转隧道光谱, 给出了  $(\text{H}_2\text{O})_8$  具有最低能量的结构是  $D_{2d}$  对称结构, 并分析了它的扭转动力学机制.

其次, 水团簇研究还有利于理解极性溶剂的溶解机制. 水作为自然界中最常见的基本极性溶剂, 水电解酸的理论虽然在 1889 年前由 Arrhenius<sup>[25]</sup>

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12004424, 11847012) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [chuanfuh@cumt.edu.cn](mailto:chuanfuh@cumt.edu.cn)

开创性提出,并于1903年获得了诺贝尔化学奖,但科学界仍然有一个待解决的疑惑:解离一个极性分子,最少需要几个水分子?水团簇可作为一种理想的计算机模拟模型来研究分子的解离性质,以HCl为例,理论研究给出了至少需要4个水分子来电离HCl分子的结论<sup>[26]</sup>.在实验上研究HCl的解离性质,需获得水团簇和HCl组成的混合系统的稳定结构,即需要把HCl掺入纯水团簇中.通常来说,不同的掺杂方法,会影响获得的混合水团簇(mixed water clusters)的形成结构,比如通过氦团簇拾取(pickup)水团簇和外来分子(或原子)的方法,则可形成低温的混合水团簇,从而可研究其基态结构等方面性质<sup>[27]</sup>.当然,水团簇还可以与金属原子形成混合的水合离子团簇,这种水合离子团簇广泛存在于生物体及海洋中,研究其性质具有重要的作用,比如水合钠离子团簇在控制血压、细胞通透性、神经元活动和其他躯体功能中具有不可忽视的功能<sup>[28]</sup>.另外,研究者们还利用了钠掺杂水团簇方法,发展钠掺杂光电离技术<sup>[29]</sup>,通过此种手段可获得具有游离弱束缚状态的电子的混合钠掺杂水团簇,从而得到具有相对原始尺寸分布的水团簇质谱<sup>[30]</sup>.

可以看出,水团簇的掺杂可以极大地丰富水团簇的研究范围,如水团簇和外来分子(HCl, HF, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH等)混合可以研究键合、静电作用、电荷转移、交互排斥作用等性质<sup>[16,26–27,31–43]</sup>.因此在水团簇科学领域里,一个非常重要的研究分支,是通过引入外来分子掺杂纯水团簇以形成混合水团簇.不管在实验上还是理论上,都广泛地利用该方法来获得更深入的水团簇性质,有助于理解极性溶剂的溶解机制,与外来分子(如NH<sub>3</sub>和HCl)等聚合的氢键性质,及水团簇电离性质等方面的研究<sup>[31–33]</sup>.正如上文所述,混合水团簇的研究还可以加深对其结构及质子结合模式的理解.对于不同性质的研究,通常也需要依赖于产生混合水团簇的方法.本综述主要简述掺杂水团簇的方法,根据研究需要及实验特性,总结了4种主要的掺杂水团簇的方法.

## 2 掺杂水团簇的方法

为了更好地描述掺杂水团簇方法,首先简要描述获得纯水团簇的实验装置,团簇的实验制备主要

依赖于分子束流方法.根据不同的实验需求,科学家们设计了许多不同的团簇源,如超声束流膨胀源、激光蒸发束流冷凝源和磁控溅射源等<sup>[1,44]</sup>.例如,激光蒸发束流冷凝源是脉冲源,可用于制备中小型尺寸的金属团簇.通常来说,获得水团簇主要是利用超声膨胀束流源,该方法可适用于低熔点材料(如水、钠金属等),并能够产生稳定及高强度的水团簇束流信号.另外一方面,正如前文所述,研究混合水团簇可更深入地探寻水团簇的微观结构、解离、氢键性质等.目前,获得混合水团簇的方法通常基于超声膨胀束流方法<sup>[27,45]</sup>,并且根据掺杂方法的不同,可以分成两类,第一类可以称为“共膨胀”方法(co-expansion),第二类则为经典的“拾取”方法.而其中拾取方法又可以分为3种,即“拾取腔”(pickup cell)、“毛细管拾取”(capillary pickup)、“氦团簇拾取”(helium droplet pickup).下文将简要描述这4种方法的优缺点,并且结合这些特性,探讨不同掺杂方法对获得的混合水团簇的影响.

### 2.1 共膨胀方法

为了更好地阐述该内容,本文以美国南加州大学Kresin组的水团簇源腔<sup>[27,46]</sup>为例,如图1(a)所示.水团簇源腔装置包括了水装载系统、水团簇源、校准器、液氮阱、扩散泵、X-Y平台等,其中水装载系统包含可拆卸的广口瓶、水阀、1/16"不锈钢管.为了获得纯水团簇,可以仅装载纯水,然后打开阀门,通过源腔内外的压强差,使得纯水装载到水团簇源里.随后可通过比例-积分-微分(proportional-integral-derivative, PID)控制器将水团簇源的主体及其喷嘴(nozzle, 75 μm)的温度分别保持在408 K和448 K,该温度可维持源内的蒸汽压在3—4个大气压,保持喷嘴具有更高的温度从而避免其自身阻塞.因此,水蒸气可通过喷嘴超声绝热膨胀而冷凝为超音速纯水团簇束流,形成的束流会飞行经过校准器(skimmer)和准直仪(collimator)以确保其方向性.通常根据不同实验的需要,可加入不同的装置来研究水团簇的相关性质,如利用斩波器(chopper)及多通道定标器(multi-channel scaler, MCS)来测量水团簇的速度、或加入高压偏转器(high voltage deflector)以测量水团簇的有效极化率(effective polarizability)、还可加入红外光谱确定水团簇的氢键网络结构,如具体可探测氢键合的OH•的红外振动吸收光谱来确定,

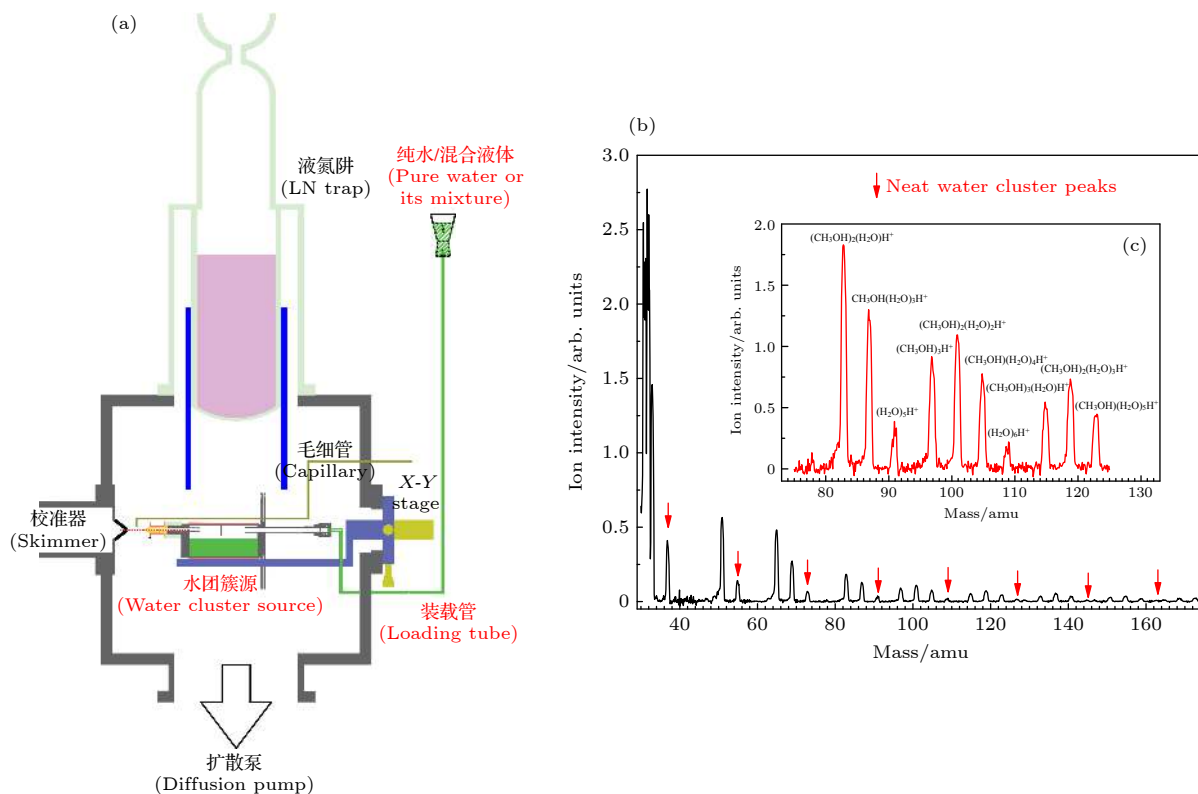


图 1 (a) 水团簇源装置图, 其中标红的 3 个部分构成了共膨胀掺杂水团簇的基本条件, 即包括可盛入纯水或混合液体的广口瓶、装载管、水团簇源; (b) 实验将甲醇和纯水以约 1:5 的体积比混合, 经过超声膨胀, 获得的水-甲醇混合团簇质谱, 尽管甲醇相比于水含量较小, 但是从图上可看出水-甲醇混合团簇的信号却远强于纯水团簇的信号 (红色箭头标记处为纯水团簇峰); 插图 (c) 是 75—125 amu 质量范围内的质谱放大图<sup>[46]</sup>, 其版权已获得 Nature Springer 的许可

Fig. 1. (a) Diagram of water cluster source chamber, in which the three parts marked in red constitute the basic conditions for co-expanding to attain doped water clusters, including a jar that can be filled with pure water or mixed liquid, a loading tube, and a water cluster source. (b) In the experiment, methanol and pure water were mixed in a volume ratio of about 1:5, and after supersonic expansion, the mass spectrum of the water-methanol mixed cluster was obtained. The content of methanol was much less than water, but the signal of water-methanol mixed clusters is much stronger than that of pure water clusters (the red arrow indicates the pure water cluster peak); The inset (c) is an enlarged drawing of the mass spectrum in the mass range of 75–125 amu<sup>[46]</sup>, which is reprinted by the permission of Nature Springer.

这些测量手段同样可应用于研究混合水团簇的性质。下一步纯水团簇将被电离器 (ionizer) 通过 70 eV 和 20 mA 的电子轰击进行电离, 再通过四极杆质量选择器 (quadrupole mass analyzer, QMA) 从 0—300 amu ( $1 \text{ amu} = 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}$ ) 进行选择, 而具体的质量选择取决于该 QMA 的模拟直流电压 (0—10 V), 其由 EG&G 5209 ( $\pm 15.00 \text{ V}$ , 1 mV 分辨率) 锁相放大器提供。最终被电离的纯水团簇离子可由脉冲计数电子倍增管 (DeTech Inc. Model 311) 和单阈值鉴别器 (ARI FT-100D) 所探测。由鉴别器形成的晶体管-晶体管逻辑电路电平脉冲输入噪声隔离器 (NVE, IL710GMR), 最终的信号可被同步检测器、MCS 及其配套软件 (MCS-32) 所记录。

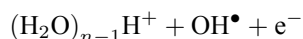
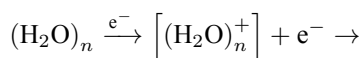
类似地, 若想获得混合水团簇, 则可装载待掺

杂物与纯水形成的混合液体进入水团簇源。利用 PID 控制器加热水团簇源, 最终温度需维持源内蒸汽压为 3—4 个大气压, 混合蒸汽则可通过喷嘴共膨胀冷凝获得混合水团簇。与探测纯水团簇的步骤相似, 混合水团簇需经过校准器、准直仪、电离器、脉冲电子倍增管、单阈值鉴别器等装置, 最终获得其质谱信号。例如, 基于共膨胀方法, 装载了甲醇和纯水溶液 (体积比为 1:5), 并使水团簇源温度保持在 448 K。随着甲醇和水混合蒸汽的共同膨胀, 获得了混合的水-甲醇团簇质谱, 如图 1(b) 所示, 其中纯水团簇峰用红色箭头标记, 而其他峰对应于混合的水-甲醇团簇。尽管甲醇所占比例只有 20%, 但是形成的水-甲醇混合团簇比纯水团簇具有更高的强度, 如质谱放大图 1(c) 所示<sup>[46]</sup>。可看出共膨胀方法适用于较高信号强度的混合水团簇

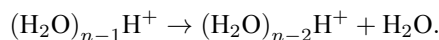


的制备, 通常被掺杂的分子或原子处于水团簇的结构内部, 适合混合水团簇的结构特性等研究, 如日本藤井小组 [47,48] 研究了共膨胀掺杂法制备的水-甲醇混合团簇的结构和质子结合性质. 类似地, 不同的研究组利用共膨胀方法还探究了  $\text{NH}_3$  [31,32],  $\text{HCl}$  [38],  $\text{SO}_2$  [49],  $\text{HNO}_3$  [50] 等极性分子及  $\text{Ar}$  [51] 与水团簇形成的混合团簇, 研究了它们的结构性质及解离的动力学机制等. 对于气体分子的混合, 首先可能需要将纯水加热获得蒸汽, 引入到一个待混合的炉子, 气压小于 12 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) 以防止凝聚, 然后通入外来气体混合膨胀获得混合团簇 [49]. 需要强调的是, 尽管共膨胀方法不需要昂贵的搭建成本, 但是其比较适用于低温或易溶解的被掺杂物质, 这样才能形成混合水团簇.

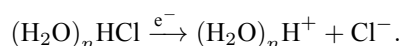
最后简要描述一下水团簇的电离, 它是探测(混合)团簇信号及其性质不可或缺的手段. 从实验团簇科学来讲, 不管是中性纯水团簇还是混合水团簇, 在超声绝热膨胀冷凝后都是中性的, 通常都需要通过电离手段才能被探测. 如中性纯水团簇在电子(或光)电离手段下, 则会形成带电荷的离子纯水团簇, 电离的过程如下:



其中  $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{H}^+$  会进一步衰减为



此处假设只有一个水分子蒸发, 目前水团簇的电离过程是否伴随水分子大量蒸发(水团簇严重分裂)存在争议 [30,52–54], 本文不作过多叙述. 所以这个  $(\text{H}_2\text{O})_{n-2}\text{H}^+$  尽管是带着  $\text{H}^+$  离子, 可仍然代表着纯水团簇质谱信号. 但是这并不影响对纯水团簇的性质进行探测, 因为可以在电离前加入测量装置, 如放置高压偏转器测量水团簇的偶极矩或利用红外激光系统测量水团簇的吸收光谱等, 然后再电离并探测其团簇信号强度, 从而可由信号强度变化来获得水团簇的有效极化率或内部氢结合键的振动模式等信息. 类似地, 这些测量手段对掺杂的水团簇同样有效, 如以  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{HCl}$  混合团簇来说, 其电离过程如下:



此处假设没有水分子蒸发, 所以  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  也是离子水团簇, 但是其反映了  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{HCl}$  的信号强度,

可以同样在电离前测量  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{HCl}$  的偶极矩等性质.  $(\text{H}_2\text{O})_{n-2}\text{H}^+$  和  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  尽管都是带电子水团簇, 却代表了不同含义. 所以此时在获得的水团簇质谱上很难区分它们, 通常可以  $\text{DCl}$  去替代  $\text{HCl}$ , 即  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{D}^+$  对应  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{DCl}$  的信号强度, 以能够在质谱上区分纯水团簇和混合水团簇的信号, 具体可参阅章节 2.2.2 中的质谱图. 可以看出, 中性纯水团簇及掺杂的混合水团簇主要在制备方法上有所不同, 如后者需结合本文的掺杂方法和超声膨胀束流方法制备获得, 而前者只需要通过超声膨胀方法获得, 但它们的性质表征在实验上具有相似的步骤.

## 2.2 拾取方法

拾取方法同样广泛地应用于分子束流方法, 其是获得混合团簇的主要实验手段, 也是丰富团簇科学研究的重要方法. 根据拾取方法的不同, 可以分为拾取腔、毛细管、氦团簇拾取这 3 种方法用于掺杂水团簇.

### 2.2.1 拾取腔

通常拾取腔可位于团簇装置差分次级真空腔, 以本文的水团簇装置为例, 如图 2 所示 [54,55]. 纯的水团簇束流通过具有低密度气体的拾取腔, 则水团簇具有一定的概率拾取外来分子或原子. 需确保拾取腔中被通入的气体流量不能超过腔内涡轮泵的负荷, 否则可能会导致团簇束流被斩断. 根据实验的需要, 可以在拾取腔内通入不同的气体, 如 Kresin 课题组 [56,57] 在拾取腔里通入  $\text{DCl}$  气体, 研究了  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{DCl}$  混合团簇在电子电离下的质谱分布. 近来, Fárník 等 [58] 利用拾取腔方法测量了水-硝酸混合团簇的拾取截面, 并且调研了与极性平流层臭氧消耗有关的卤化氢和氟利昂  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  在水团簇上的光激发及解离机制. 利用拾取腔的方法, 研究者还研究了不同的气体分子, 如  $\text{SO}_2$  [59],  $\text{NO}$  ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  等) [60], 甚至氨基酸分子 [61] 等与水形成水团簇的性质. 相比于共膨胀掺杂方法, 拾取腔方法只能让单个分子或者原子被水团簇拾取, 同时这个分子或者原子位于水团簇表面上, 例如, Fárník 课题组 [29] 发展了钠掺杂水团簇的光电离技术, 此技术手段可反映原始水团簇的尺寸分布, 金属钠放置于拾取腔内, 然后被加热以获得钠蒸汽, 被掺杂的钠原子位于水团簇的表面, 并形成一個弱束缚电子, 因此只需要非常低的光子能量就可以将水团簇电离, 从而不会导致水团簇严重分裂 [30,54]. 通常单个分子或者

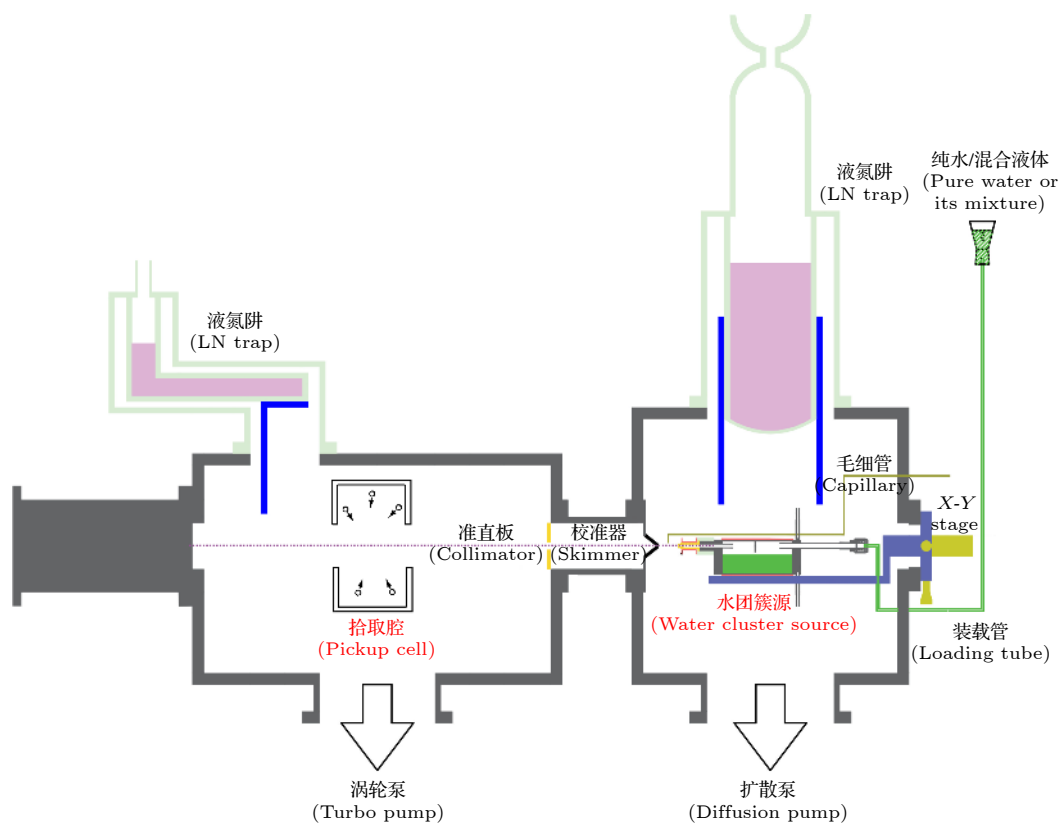


图 2 拾取腔通常放置于次级飞行腔, 如图中红色字体标注

Fig. 2. Pickup cell is usually placed in the secondary flight chamber, as marked in red fonts.

原子与水团簇碰撞, 会导致水团簇的飞行方向轻微偏转, 由于水团簇质量较大, 该偏转基本可以忽略不计. 另外由于拾取腔体积相对较大, 通常腔中的外来分子 (原子) 的密度较低, 它们与水团簇碰撞具有一定的随机性, 并只具有较小的概率被水团簇束流拾取, 而共膨胀方法的外来掺杂分子 (原子) 蒸汽, 可直接与源中水蒸气混合形成过饱和蒸汽压, 从而实现超声膨胀冷凝获得混合水团簇. 它们与水蒸气在形成混合水团簇过程中具有同等地位, 所以总体来说拾取腔方法获得的混合水团簇信号强度要远远弱于共膨胀的掺杂方法.

正如上文所述, 拾取腔放置于团簇设备差分真空中的次级飞行腔, 相比于水团簇源腔, 次级飞行腔对真空度要求更高, 在设计拾取腔时需要更高的真空技术要求, 另外考虑拾取腔由不锈钢材料及加热装置组成, 所以拾取腔的设计、搭建以及维护成本相对也较昂贵.

### 2.2.2 毛细管

本节将描述另一种水团簇的掺杂方法<sup>[46]</sup>, 即通过一根非常纤细的不锈钢管输运外来气体分子, 称之为毛细管掺杂方法, 如图 3 所示. 由于该种方

法的应用相比于前两种, 相对少见, 因此将以仪器具体描述毛细管掺杂水团簇的方法, 以 DCI 分子为例: 将一根直径为 1/16 inch (1 inch = 2.54 cm) 的不锈钢管 (类似于毛细管) 将其出口挤压成椭圆形 (半长轴 ID 约 2 mm), 并位于喷嘴前方 5 mm 处, 毛细管的方向垂直向下并指向水团簇束流飞行方向, 如图 3(a) 所示. 外来分子 DCI 会扩散流出毛细管, 流速可通过两级压力调节器进行控制, 如可利用美国 Swagelok 公司的双针阀进行精细调节. 阀门的精确调节能够获得混合簇的最大强度, 通常情况下, 如果水团簇束流信号强度因 DCI 分子的碰撞而斩波一半时, 则混合团簇的信号最强. 图 3(b) 是通过毛细管输送 DCI 分子, 使其与水团簇束流碰撞后所探测到的质谱, 对应的峰有纯水团簇  $((\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+, (\text{H}_2\text{O})_5\text{H}^+, (\text{H}_2\text{O})_6\text{H}^+, (\text{H}_2\text{O})_7\text{H}^+)$  以及与 DCI 混合的水团簇  $(\text{H}_2\text{O})_4\text{D}^+, (\text{H}_2\text{O})_5\text{D}^+, (\text{H}_2\text{O})_6\text{D}^+, (\text{H}_2\text{O})_7\text{D}^+)$ . 相比于共膨胀方法, 混合团簇的信号强度也比较弱, 并且当应用于其他外来极性分子时, 如  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$  等, 获得的质谱并没有像图 1(b) 那样发现混合团簇信号, 如图 3(c) 和图 3(d) 所示. 可以看出和 DCI 极易被水团簇拾取

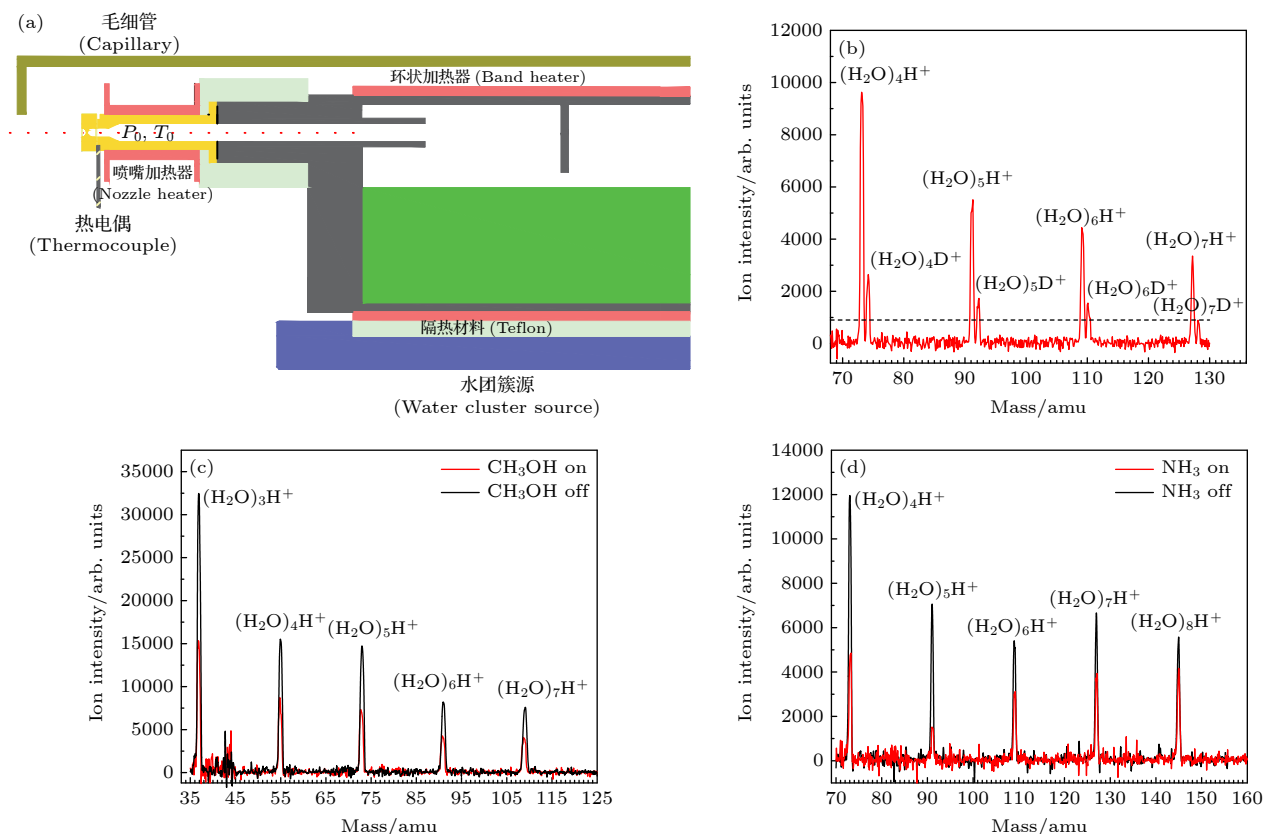


图3 (a) 是毛细管掺杂装置图; 基于毛细管方法, (b) 为获得的DCI与水团簇的混合质谱; (c) 和 (d) 分别为  $\text{CH}_3\text{OH}$  和  $\text{NH}_3$  掺杂后水团簇的质谱, 这两种分子气体似乎很难应用毛细管方法掺杂进水团簇中. 其中图 (b) 和 (c) 引自参考文献 [46], 其版权已获得 Nature Springer 的许可

Fig. 3. (a) Design diagram of the capillary with the water cluster source. Based on the capillary method, panel (b) is the obtained mixed mass spectrum of DCI and water clusters; panel (c) and (d) are the mass spectra of water clusters after doped with  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{NH}_3$ , respectively. These two molecular gases seem hardly doping into water clusters by the capillary methods. Panels (b) and (c) are cited from Ref. [46], which are reprinted here by the permission of Nature Springer.

相比, 这些分子似乎很难利用毛细管掺杂方法被水团簇拾取, 背后的物理化学机制仍待进一步研究.

在这里值得注意的是, 该方法相比于拾取腔方法, 具有一定的类似性, 同时又有所不同. 如拾取腔中的外来分子的速度方向是随机的, 因此在水团簇拾取了外来分子之后, 会给混合水团簇带来某些未知的纵向飞行速度. 换句话说, 这种不确定性会导致测量的混合水团簇的速度分布可能会相应地变宽, 水团簇在碰撞前后的速度难以应用径向动量守恒定律. 因此, 利用垂直毛细管的实验装置, 外来分子的径向速度可以忽略不计 [62], 可应用径向动量守恒来研究水团簇的性质. 如在之前的工作中, 我们利用毛细管掺杂方法研究了水团簇的电离性质, 证明了水团簇在电离时候, 母簇会存在严重分裂现象 [54]. 另外, Guggemos 等 [27] 还测量了水与 DCI 的混合水团簇的偶极矩, 他们极化值在尺寸  $n = 5$  到  $n = 6$  之间有突变, 这可能与 DCI 分

子的解离性质有关, 从侧面可能证明了最小的酸性液滴可能需要 5 个水分子.

需要强调的是, 利用径向动量守恒定律, 必须要确保 DCI 分子不能具有未知的径向速度, 即 DCI 不能被膨胀的水蒸气所加速, 进而导致径向动量守恒失效. 保守的方法就是把毛细管放得足够远, 但是研究发现这会导致混合水团簇的信号强度很低, 从而不能被探测 [54]. 所以需要找到一个折中的位置, 既确保混合团簇信号强度可以被检测, 同时 DCI 分子也不会被气体膨胀所加速. 在这里引出一个有趣的科学问题: 在何处, 水团簇束流会从连续状态变成不连续. 在空气动力学中, 定义此处为退出表面 (quitting surface) [63]. 在实验过程中对退出表面做过相关的估算, 后来建立了热力学模型, 退出表面位置距喷嘴出口处约 1 mm, 所以毛细管放在了离喷嘴 5 mm 的位置, 确保了 DCI 分子没有受到水蒸气超声膨胀的影响.



### 2.2.3 氦团簇拾取

通常在研究微观氢键系统时,研究者趋向于研究它们的势能面分布,然而对于该势能面的量子计算仍具有很大的挑战性,因此实验上获得基态的混合水团簇结构或势能面显得尤为重要,可以用来验证理论的真伪.正如前文所述,理论研究指出至少需要4个水分子来电离一个HCl分子<sup>[26]</sup>,但是实验验证却有一定的困难性,通常水团簇制备是由喷射束流产生,此方法获得的水团簇的温度通常大于100 K,热涨落将会影响水团簇和HCl分子形成结构,导致此结构难以确定.所以实验上需要极低温环境获得混合水团簇的基态,而氦团簇则可以提供理想的极低温环境<sup>[64,65]</sup>.通常来说,氦气通过超声膨胀冷凝可以形成氦团簇,尺寸通常在几千至上万以上,所以有时候又称为氦液滴,具体的装置及工作机制可参考文献<sup>[64–66]</sup>.通常外来分子(如HCl)及水分子可以在两个独立的差分真空腔中被飞行的氦团簇拾取,从而形成混合团簇,该方法可以获得极低温时的混合水团簇的分子形成结构<sup>[67]</sup>.如Gutberlet等<sup>[68]</sup>利用氦液滴(温度 $T = 0.37$  mK)拾取水团簇和单个HCl分子反应,并认为在这种超冷环境中,单个HCl分子可被4个水分子完全电离,但后来Vilesov课题组的实验却反对了此观点<sup>[69]</sup>.另外,学者们还利用了氦纳米液滴拾取技术研究了HCl<sup>[67,70]</sup>、铜团簇<sup>[71]</sup>、DCI分子<sup>[72]</sup>、金刚烷团簇<sup>[73]</sup>、氦原子<sup>[74]</sup>、氦气分子<sup>[75]</sup>、碱金属<sup>[76]</sup>等与水团簇形成的混合团簇的解离及结构方面等性质研究.可以看出氦纳米液滴掺杂技术手段相比于前3种掺杂手段应用性更强,可以说其应用可远远不局限用于水团簇的研究<sup>[77–81]</sup>.但是氦团簇制备装置的搭建需要更高昂的成本、成熟的技术及维护成本等.

## 2.3 四种方法的比较

最后将4种掺杂水团簇方法的特点汇总在表1

表1 四种掺杂水团簇方法的特点总结

Table 1. Summary of the characteristics of four water cluster doping methods.

掺杂方法	共膨胀	拾取腔	毛细管	氦团簇拾取
特性	被掺杂的原子或分子处于水团簇结构内部	被掺杂的原子或分子处于水团簇表面	外来分子或原子径向速度可忽略不计	可获得基态结构的混合水团簇
优点	信号强度高、搭建成本较低廉	适用于不同气体及具有较低熔点的金属等	设计搭建简单、维护成本低廉	应用性广,可掺杂具有较高熔点的金属等
缺点	仅适用于低温或易溶解的被掺杂物质	信号强度低、设计搭建及维护成本较高	仅适用于HCl、DCI等酸性气体的掺杂	技术要求高、设计搭建及维护成本昂贵

中,以方便研究者根据不同的实验需求,更有效地选择所需的掺杂方法.从表1可以看出,不同的掺杂方法对制备的混合水团簇的结构具有重要的影响,如共膨胀掺杂方法获得的混合水团簇,其被掺杂的原子或者分子通常处于水团簇结构内部,而拾取腔及毛细管掺杂方法获得的混合水团簇,其被掺杂的原子或者分子则通常处于水团簇表面,并且这3种方法获得的混合水团簇的温度通常大于100 K,若需研究基态结构的混合水团簇,则可利用氦团簇拾取方法掺杂外来分子或原子.

另一方面,根据表1列出的各种水团簇掺杂实验方法的优缺点,可方便研究者未来有针对性地研究掺杂水团簇的方法中可能需要解决的关键问题.比如尽管毛细管方法搭建最为方便且价格低廉,且具有可忽略的径向速度,但是根据实验尝试,目前仅可适用于卤族系列酸性气体的掺杂,在未来的实验中,可进一步优化提高掺杂效率,增加混合水团簇的信号强度,并且可推广应用于更多易溶的极性分子.类似地,可考虑在实验上增加拾取腔方法的掺杂效率,提高混合水团簇的信号强度,并且降低其设计及维护成本等.总之,未来的研究可针对性地选择掺杂方法研究,解决实验中存在的不足.

## 3 总结和展望

水不仅在我们生活中至关重要,在物理和化学等基础学科中,水具有有趣而复杂的微观性质,研究它们充满了挑战性.水分子团簇作为重要的水微观模型系统,可用于探索水在纳米尺度下的结构、键合作用、化学性质等,这对未来更好利用水资源具有指导作用.另一方面,可引入外来的分子或原子与水团簇形成混合团簇,可极大丰富水团簇的研究范畴.本文主要综述了在实验上掺杂水团簇的4种方法,分析了每种方法的特点,以期对混合水团簇实验研究具有借鉴作用.



目前水团簇的研究绝大多数还停留在实验及理论研究上, 鲜有其应用方面的报道. 在未来的研究中, 研究者亦可更专注于水团簇在水资源中的实际应用的研究, 如其在大气及环境治理中可能扮演的作用, 研究水团簇对酸的分解及催化作用等 [82–84], 从而拓展水团簇及混合水团簇在纳米科学与技术领域范畴. 另外, 混合水团簇的实验研究在国内仍然处于起步阶段, 研究者可以根据上文描述的方法, 合理地选择掺杂方法, 研究更多不同种类的外来分子或原子与水团簇的相互作用、稳定结构及化学反应等机制. 同时, 结合上述掺杂方法, 也可以考虑设计更多巧妙的掺杂装置, 从而获得更有效的掺杂效率, 对水团簇科学发展及相关问题的解决起到促进作用.

感谢美国南加州大学物理与天文系团簇物理实验室所提供的帮助.

## 参考文献

- [1] de Heer W A 1993 *Rev. Mod. Phys.* **65** 611
- [2] Brack M 1993 *Rev. Mod. Phys.* **65** 677
- [3] Wang G H 2003 *Cluster Physics* (Shanghai: Scientific and Technical Publishers) pp1–3 (in Chinese) [王广厚 2003 团簇物理学 (上海: 科学出版社) 第1—3页]
- [4] Baletto F, Ferrando R 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 371
- [5] Johnston R L 2002 *Atomic and Molecular Clusters* (London: CRC Press) pp2, 3
- [6] Kolb C E, Jayne J T, Worsnop D R, Molina M J, Meads R F, Viggiano A V 1994 *J. Am. Chem. Soc.* **116** 10314
- [7] Carlon H R 1979 *Infrared Phys.* **19** 549
- [8] Carlon H R 1984 *J. Phys. D* **17** 1221
- [9] Pugliano N, Saykally R J 1992 *Science* **257** 1937
- [10] Saykally R J, Blake G A 1993 *Science* **259** 1570
- [11] Saykally R J, Liu K, Cruzan J D 1996 *Science* **271** 929
- [12] Cruzan J D, Braly L B, Liu K, Brown M G, Loeser J G, Saykally R J 1996 *Science* **271** 59
- [13] Liu K, Brown M G, Cruzan J D, Saykally R J 1996 *Science* **271** 62
- [14] Zho C C, Vlček V, Neuhauser D, Schwartz B J 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 5173
- [15] Zhang X W, Jie J L, Song D, Su H M 2020 *J. Phys. Chem. A* **124** 6076
- [16] Miyazaki M, Naito A, Ikeda T, Klyne J, Sakota K, Sekiya H, Dopfer O, Fujii M 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 3079
- [17] Bourgalais J, Roussel V, Capron M, Benidar A, Jasper A W, Klippenstein S J, Biennier L, Le Picard S D 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 113401
- [18] Guo J, Cao D Y, Chen J, Bian K, Xu L M, Wang E G, Jiang Y 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 234301
- [19] Rognoni A, Conte R, Ceotto M 2021 *Chem. Sci.* **12** 2060
- [20] Lengyel J, Pysanenko A, Poterya V, Slaviček P, Fárnik M, Kočíšek J, Fedor J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 113401
- [21] Shin J W, Hammer N I, Diken E G, Johnson M A, Walters R S, Jaeger T D, Duncan M A, Christie R A, Jordan K D 2004 *Science* **304** 1137
- [22] Yu Q, Bowman J M 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 10984
- [23] Pérez C, Muckle M T, Zaleski D P, Seifert N A, Temelso B, Shields G C, Kisiel Z, Pate B H 2012 *Science* **336** 897
- [24] Cole W T S, Farrell J D, Wales D J, Saykally R J 2016 *Science* **352** 1194
- [25] Arrhenius S A 1889 *Z. Phys. Chem.* **4** 226
- [26] Lin W, Paesani F 2013 *J. Chem. Phys. A* **117** 7131
- [27] Guggemos N, Slaviček P, Kresin V V 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 043401
- [28] Wang P J, Shi R L, Su Yan, Tang L L, Huang X M, Zhao J J 2019 *Front. Chem.* **7** 624
- [29] Fárnik M 2011 *Molecular Dynamics in Free Clusters and Nanoparticles Studied in Molecular Beams* (Prague: ICT Prague Press)
- [30] Lengyel J, Pysanenko A, Poterya V, Kočíšek J, Fárnik M 2014 *Chem. Phys. Lett.* **612** 256
- [31] Hvelplund P, Kurtén T, Støchkel K, Ryding M J, Nielsen S B, Uggerud E 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 7301
- [32] Sundén A E K, Støchkel K, Hvelplund P, Nielsen S B, Dynefors B, Hansen K 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 184306
- [33] Samanta A K, Wang Y M, Mancini J S, Bowman J M, Reisler H 2016 *Chem. Rev.* **116** 4913
- [34] Christensen E G, Steele R P 2019 *J. Phys. Chem. A* **123** 8657
- [35] Cobar E A, Horn P R, Bergman R G, Head-Gordon M 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 15328
- [36] Li H Y, Kong X T, Jiang L, Liu Z F 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 2162
- [37] Tachikawa H 2017 *J. Phys. Chem. A* **121** 5237
- [38] Zuraski K, Kwasniewski D, Samanta A K, Reisler H 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4243
- [39] Bresnahan C G, David R, Milet A, Kumar R 2019 *J. Phys. Chem. A* **123** 9371
- [40] de Tudela R P, Marx D 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 259901
- [41] Zakai I, Varner M E, Gerber R B 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 20641
- [42] Miyazaki M, Fujii A, Ebata T, Mikami N 2004 *Science* **304** 1134
- [43] Mizuse K, Fujii A 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 929
- [44] Haberland H 1994 *Clusters of Atoms and Molecules* (Berlin: Springer-Verlag) p207
- [45] Siffert L, Blaser S, Ottiger P, Leutwyler S 2018 *J. Phys. Chem. A* **122** 9285
- [46] Huang C F 2018 *J. Clust. Sci.* **29** 959
- [47] Mizuse K, Fujii A 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 7129
- [48] Bing D, Hamashima T, Fujii A, Kuo J 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 8170
- [49] Vacher J R, Duc E L, Fitaire M 1994 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **135** 139
- [50] Pysanenko A, Lengyel J, Fárnik M 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 154301
- [51] Kočíšek J, Lengyel J, Fárnik M, Slaviček P 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 214308
- [52] Belau L, Wilson K R, Leone S R, Ahmed M 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 10075
- [53] Litman J H, Yoder B L, Schläppi B, Signorell R 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 940
- [54] Huang C F, Kresin V V, Pysanenko A, Fárnik M 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 104304
- [55] Moro R, Rabinovitch R, Kresin V V 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 056104
- [56] Moro R, Rabinovitch R, Kresin V V 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 146102
- [57] Poterya V, Fárnik M, Slaviček P, Buck U, Kresin V V 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 071101

- [58] Fárník M, Fedor J, Kočišek J, Lengyel J, Pluhařová E, Poterya V, Pysanenko A 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 3195
- [59] Zhong Q, Hurley S M, Castleman Jr A W 1999 *J. Mass Spectrom.* **185** 905
- [60] Ahmed M, Apps C J, Buesnel R, Hughes C, Hillier I H, Watt N E, Whitehead J C 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 1254
- [61] Moro R, Rabinovitch R, Kresin V V 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 074301
- [62] Pauly H 2000 *Atom, Molecule, and Cluster Beams* (Vol. 2) (Berlin: Springer-Verlag) p70
- [63] Huang C F 2018 *J. Phys. Chem. A* **122** 8998
- [64] Toennies J P, Vilesov A F, Whaley K B 2001 *Phys. Today* **54** 31
- [65] Verma D, Erukala S, Vilesov A F 2020 *J. Phys. Chem. A* **124** 6207
- [66] Vongehr S, Kresin V V 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 11124
- [67] Letzner M, Gruen S, Habig D, et al. 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 154304
- [68] Gutberlet A, Schwaab G, Birer O, Masia M, Kaczmarek A, Forbert H, Havenith M, Marx D 2009 *Science* **324** 1545
- [69] Flynn S D, Skvortsov D, Morrison A M, Liang T, Choi M Y, Doublerly G E, Vilesov A F 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2233
- [70] Raggl S, Gitzl N, Martini P, Scheier P, Echt O 2018 *Eur. Phys. J. D* **72** 130
- [71] Ren Y, Moro R, Kresin V V 2007 *Eur. Phys. J. D* **43** 109
- [72] Kranabetter L, Martini P, Gitzl N, et al. 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 21573
- [73] Doublerly G E, Miller R E, Xanthreas S S 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 4152
- [74] Mani D, Pal N, Smialkowski M, Beakovic C, Schwaab G, Havenith M 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 20582
- [75] Kuma S, Slipchenko M N, Momose T, Vilesov A F 2007 *Chem. Phys. Lett.* **439** 265
- [76] Müller S, Krapf S, Koslowski T, Mudrich M, Stienkemeier F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 183401
- [77] Ratschek M, Kocha M, Ernst W E 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 104201
- [78] Niman J W, Kamerin B S, Merthe D J, Kranabetter L, Kresin V V 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 043203
- [79] Volk A, Thaler P, Knez D, Hauser A W, Steurer J, Grogger W, Hofer F, Ernst W E 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 1451
- [80] Raston P L, Doublerly G, Jäger W 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 044301
- [81] Loginov E, Gomez L F, Chiang N, Halder A, Guggemos N, Kresin V V, Vilesov A F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 233401
- [82] Vaida V 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 020901
- [83] Inaba S 2014 *J. Phys. Chem. A* **118** 3026
- [84] Romero-Montalvo E, Guevara-Vela J M, Narváez W E V, et al. 2017 *Chem. Commun.* **53** 3516

## REVIEW

Experimental methodology of water cluster doping<sup>\*</sup>Huang Chuan-Fu<sup>†</sup>

(School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(Received 11 March 2021; revised manuscript received 4 May 2021)

## Abstract

Water is one of the most common molecules in space and is also most valuable substance resource for living activities on earth. Studying water clusters plays an important role in actually utilizing water resources. Meanwhile, water clusters can be used as an ideal water microscopic model, which can expand the development of physical and chemical basic science, for example, it can provide the reference for investigating the size-dependent dissociation properties and interactions between solvents and solutes. On the other hand, the gas-phase mixed acidic water clusters have aroused great interest in recent years. For instance, One has been seeking for the smallest energy structure of pure water clusters and doped acidic molecular water clusters, experimentally and theoretically. In short, doping with foreign molecules or atoms can significantly enlarge the scope of scientific research on water clusters. Currently, there are many approaches to doping water clusters experimentally. This review briefly summarizes these means and compares the characteristics of various doping methods to help researchers to apply water cluster doping experiments more effectively.

**Keywords:** water cluster, mixed cluster, doping methods**PACS:** 36.40.-c, 37.20.+j**DOI:** 10.7498/aps.70.20210478<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12004424, 11847012).<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [chuanfuh@cumt.edu.cn](mailto:chuanfuh@cumt.edu.cn)