

激光法产生球烯负离子

0644.18

60-62

黄荣彬 刘朝阳 郑兰荪*

高振 孔繁敦

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室,361005 厦门) (中国科学院化学研究所,北京)

关键词 球烯负离子,形成激光溅射,质谱

C_{60} 及其他具有封闭结构的球烯(Fullerene)的产生与研究是当今化学界的热门课题^[1,2].我们在自制的仪器上,以脉冲激光束在高真空中溅射单质碳样品,产生球烯的正负离子^[3,4].最近又在相同条件下记录了煤、稠环芳香烃等10余种有机物的负离子质谱,发现其中许多物质均能产生球烯负离子,且质谱特征十分相似,与以往观察的正离子质谱^[3]有明显不同.实验结果揭示了球烯负离子的激光产生与样品组成和结构的关联.

实验装置另文介绍^[5].激光波长532nm,脉冲7ns,功率密度接近 $10^{10}W/cm^2$.实验中通过改变激光束聚焦透镜与样品表面的距离调节激光功率密度.激光产生的等离子体由原位的飞行时间质谱仪检测.实验所用的高纯煤样品由防化兵研究院提供.其他试剂均为分析纯,实验时压成2mm厚的图片.样品架与质谱计在同一真空腔中,真空度在 $2.67 \times 10^{-4}Pa$.

结果与讨论

图1是激光作用于蒽、煤和蒹醌产生的负离子的飞行时间质谱.在蒽和蒹醌的负离子质谱中,信号强度最突出的均是样品的准分子离子峰.然而激光产生的负离子远不只是样品分子的碎片离子,通过激光等离子体中的离子-分子反应,还产生许多新的物种,其中质量较高的负离子(所含的碳原子数 $n \geq 46$)均为仅有偶数个碳原子组成的裸碳原子簇离子.这是球烯的主要特征,因而图1出现的这些高质量的碳原子簇负离子很可能都是球烯负离子.尽管这3种样品的组成很不相同,其中煤实际上是无定形碳,蒽的分子式是 $C_{18}H_{12}$,蒹醌中甚至还有2个氧原子,但是它们在适宜的实验条件下均能产生球烯负离子,这显然是由于球烯具有十分稳定的结构.

同样条件下能产生球烯负离子的有机物还有:各种稠环芳香烃如菲、苯并非等;有杂原子的芳香烃衍生物,如三苯基膦、二苯呱等;某些杂环芳香烃如咪唑等.这些有机物都有一个共同点即含有六元芳环,体系中即使有杂原子的话,也都不在六元环上.而不具有上述结构特征的有机物如蒽清、邻菲咯啉、嘌呤、三唑等有机物在相同条件下很难产生出球烯负离子.

煤由于完全由碳原子组成,所以产生的只能是各种大小的碳原子簇.图1中煤的负离子质谱的中部有一片明显的“空白”,也就是说, $26 \leq n \leq 46$ 的 C_n^- 基本上观察不到.蒹醌的负离子质谱也有类似的特征.这些事实也证明了球烯的稳定性,因为碳原子簇如果成环,环周边上的碳原子各有1个悬挂键而较不稳定.蒽大概因为较多的氢原子可使环边的碳原子饱和,情形有所不同,但是当体系中的碳原子数足够多时,仍然选择了球烯的构型.

1992-07-07 收稿;1992-11-26 修回.

固体表面物理化学国家重点实验室开放课题项目.

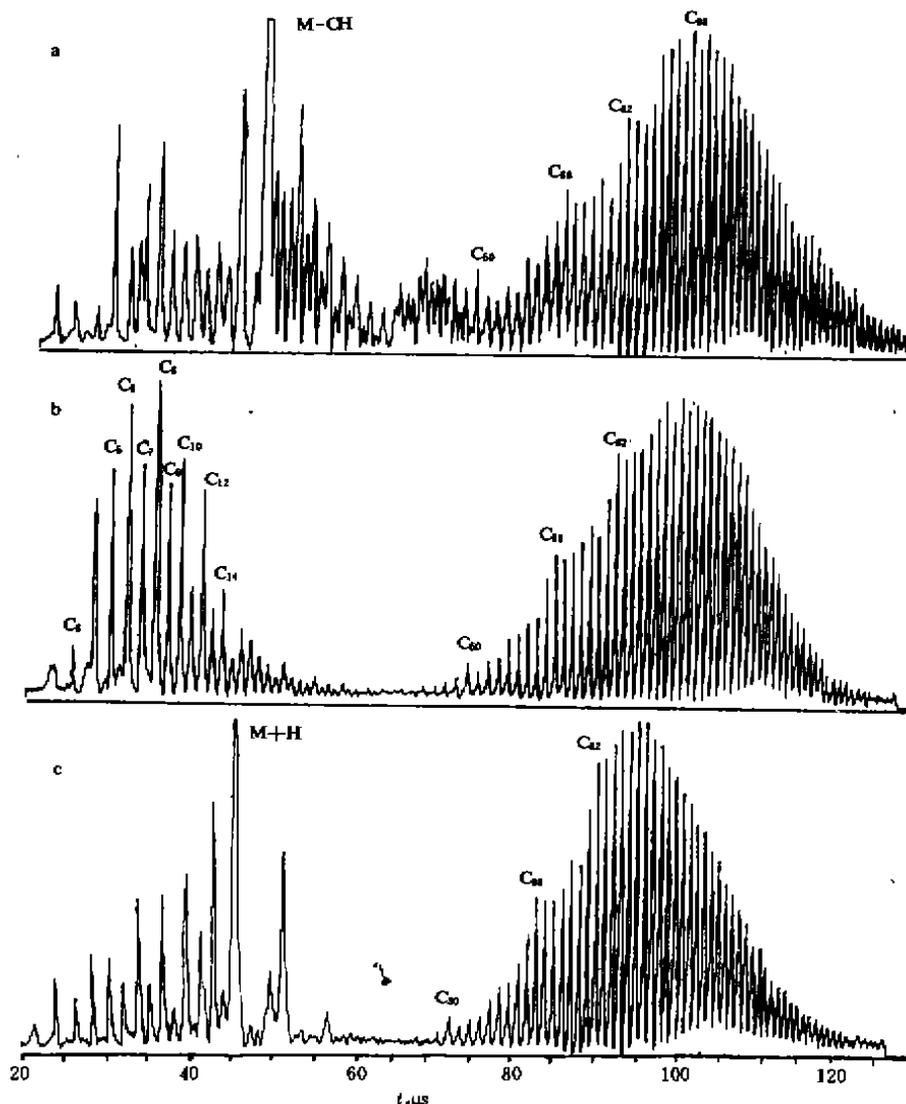


图1 激光作用石墨(a)、煤(b)和萘醌(c)产生的负离子的飞行时间质谱

图1中各样品产生的球烯负离子的信号强度变化也十分相似,即这些不同组分与结构的样品不仅都能产生球烯负离子,所产生的各种大小的球烯负离子的相对含量也基本相同,反映出这些球烯负离子各自结构的稳定性.图1中信号强度较突出的球烯负离子是 C_{50} 、 C_{52} 与 C_{54} ,这与中性球烯分子与正离子的情形十分不同^[1].尽管 C_{50} 等少数几种簇离子的信号强度相对突出些,但是这些负离子的信号强度的总的变化趋势是随着成簇碳原子数的增大而增高,在质谱中构成一个“山包”,其“山顶”对应的碳原子数接近100,这个数目正好是 C_{50} 的成簇原子数的2倍,为了较为全面地了解这方面的情形,实验中也曾记录了一些样品的正离子质谱.图2的正离子质谱对应的样品是掺有少量铝粉的石墨,尽管图中出现了十分突出的 C_{60} 及 C_{70} 、 C_{84} 的谱峰,但是这些正离子的信号强度总的来说也是随着离子的增大而增加,同样出现了负离子质谱中那样的“山包”,只是“山顶”所对应的球烯离子的质量还更高一些,接近120个碳原子,正好是60这个“奇幻数”的2倍,这些事实说明球烯正负离子在激光等离子体中可能有很强

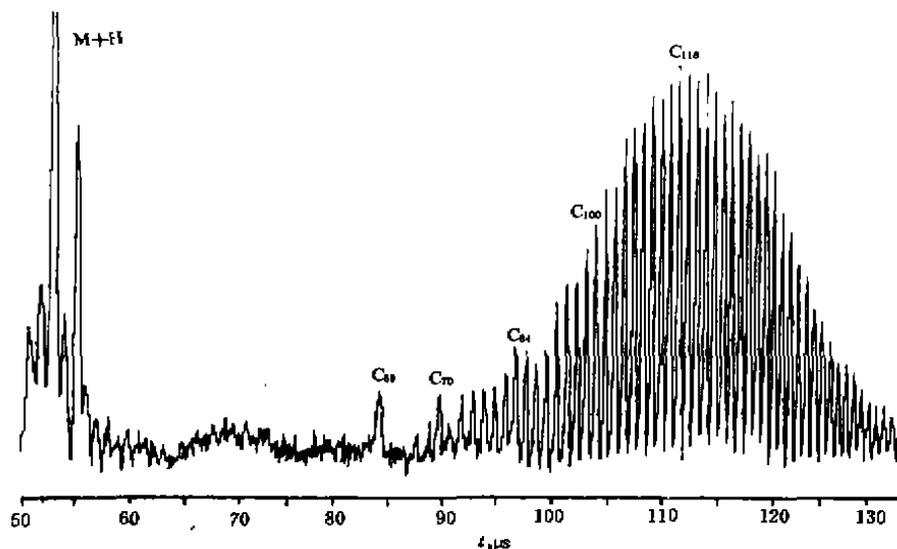


图2 激光作用产生的正离子的飞行时间质谱(局部)

“二聚”的倾向,而从图1中的98与50及图2中118及60的关系不难推测,二聚后的原子簇有可能是共边的双“球”。

参 考 文 献

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. *Nature*, 1985, **318**:162
- 2 Krätschmer W, Fostiropoulos K, Huffman D R. *Chem Phys Lett*, 1990, **170**:167
- 3 黄荣彬,李文莹,庄马展等. *化学物理学报*, 1990, **3**(6):409
- 4 黄荣彬,郑兰荪. *物理化学学报*, 1992, **8**(4):436
- 5 郑兰荪,黄荣彬,李文莹等. *分析仪器*, 1991, (3):37

GENERATION OF FULLERENE ANIONS BY LASER ABLATION

Huang Rongbin, Liu Zhaoyang, Zheng Lansun*, Gao Zhen, and Kong Fanao

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

Abstract Coal, pitch, polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds, anthraquinone, triphenylphosphine, carbazole, purine, diphenylguanidine, phenanthroline, triazole were ablated by pulsed laser beam in high vacuum, and their products were monitored with negative ion mass spectrometry. The results showed that many organic species can generate fullerene anions, even though they consist of other non-carbon atoms such as H, O, N, P, but with at least one six-member aromatic ring. The structures and compositions of the organic species showed a certain effect on the generation of the fullerene.

Keywords fullerene anion, formation laser ablation, mass spectrometry