

# 紫外辐射诱导的 C<sub>60</sub> 聚合反应\*

## ——共焦显微拉曼光谱研究

唐紫超 高劲松 田中群 黄荣彬 郑兰荪\*\*

(固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系 厦门 361005)

**摘要** 以表面增强拉曼效应的金面作为基底, 用共焦显微拉曼光谱仪对 C<sub>60</sub> 在紫外光辐射下拉曼光谱的变化进行了原位的跟踪考查。结果表明, 在紫外辐射下, C<sub>60</sub> 发生了聚合, 失去了分子所固有的球形对称结构; 但聚合产物的笼状结构形式并无太大的变化, 只是结构的共轭体系增大, 整体的对称性降低。

**关键词** C<sub>60</sub> 聚合 显微拉曼 紫外辐射

## 1 引言

C<sub>60</sub> 的聚合反应研究, 尽管近年十分活跃, 但是关于 C<sub>60</sub> 的聚合过程及其产物的结构, 仍然缺少实验的证据<sup>[1-3]</sup>。最近, 我们以扫描隧道显微镜 (STM) 跟踪观察 C<sub>60</sub> 在紫外光辐射下所发生的形态变化, 发现聚合后的 C<sub>60</sub> 失去了原有的高对称结构。随着紫外辐射时间的增长, C<sub>60</sub> 先聚合成更大的碳笼, 它们在继续增大后最终联成一片, 成为完整的薄膜, 但是从膜上仍然可以依稀分辨出“簇”的轮廓, 说明这些碳膜仍由碳笼连接而成<sup>[4]</sup>。我们分别在空气和氩气氛中进行了这一实验, 得到相同的结果。

为了进一步证实 STM 的结果, 我们选择具有表面增强拉曼效应的金面作为基底, 以共焦显微拉曼光谱仪进行原位的跟踪, 进一步考察了 C<sub>60</sub> 在紫外光辐射下拉曼光谱的变化。本文的结果映证了 STM 的结果<sup>[4]</sup>。

## 2 实验

将 C<sub>60</sub> 配制成一定浓度的甲苯溶液滴在具有表面增强拉曼效应的金面上, 待甲苯挥发后制得准分子层的 C<sub>60</sub> 膜。实验所用的紫外光源是氙灯, 波长为 190 ~ 400 nm, 光强 0.5 mW, 光束以石英透镜会聚至覆盖了 C<sub>60</sub> 的金面上, 光斑直径为 2 ~ 3 mm, 反应分别在氩气和空气气氛下进行, 用拉曼光谱反应池维持氩气气氛。聚合反应以共焦显微拉曼光谱仪 (LabRam I 型) 进行原位的跟踪观察。实验时采用 10 倍物镜头, 激光波长 632.8 nm, 为避免光谱仪探测激光对 C<sub>60</sub> 的聚合作用<sup>[5]</sup>, 激光功率降至 1 mW, 会聚至样品表面的光斑直径增大至 20 μm, 空白实验表明, C<sub>60</sub> 不会因此发生聚合。

\* 国家自然科学基金与国家教委基金资助项目。

\*\* 通讯联系人。

### 3 结果与讨论

图1a是在氩气氛下紫外辐射前的 SERS 谱, 由文献可知谱带1469、493cm<sup>-1</sup>属于 C<sub>60</sub>的 A<sub>g</sub> 振动, 1564、1427、773、707cm<sup>-1</sup>等为 C<sub>60</sub>的 H<sub>g</sub> 振动<sup>[8]</sup>。由图可见, 1461cm<sup>-1</sup>的肩峰却并不能归属与 C<sub>60</sub>的特征谱带, 但谱图中1469和1461cm<sup>-1</sup>似乎都与 C<sub>60</sub>的 A<sub>g</sub> 振动模式有关, 两者在谱峰位置上又有所差别, 在文献中还未见报道。补充实验表明, 当 C<sub>60</sub>在金面上的浓度大大降低时, 只出现1461cm<sup>-1</sup>一个谱带, 由此说明本实验条件下 C<sub>60</sub>在金面上存在多层吸附形态, 1469cm<sup>-1</sup>的谱带为长程的表面增强拉曼效应的体现, 而1461cm<sup>-1</sup>的谱带与 C<sub>60</sub>与基底作用导致的对称性下降有关<sup>[6]</sup>。由于金面的作用, 金表面的 C<sub>60</sub>分子的所有谱带均有所增宽。这也与文献报道的金表面的 C<sub>60</sub>的 SERS 谱基本一致<sup>[6]</sup>, 说明此时 C<sub>60</sub>尚未发生聚合。

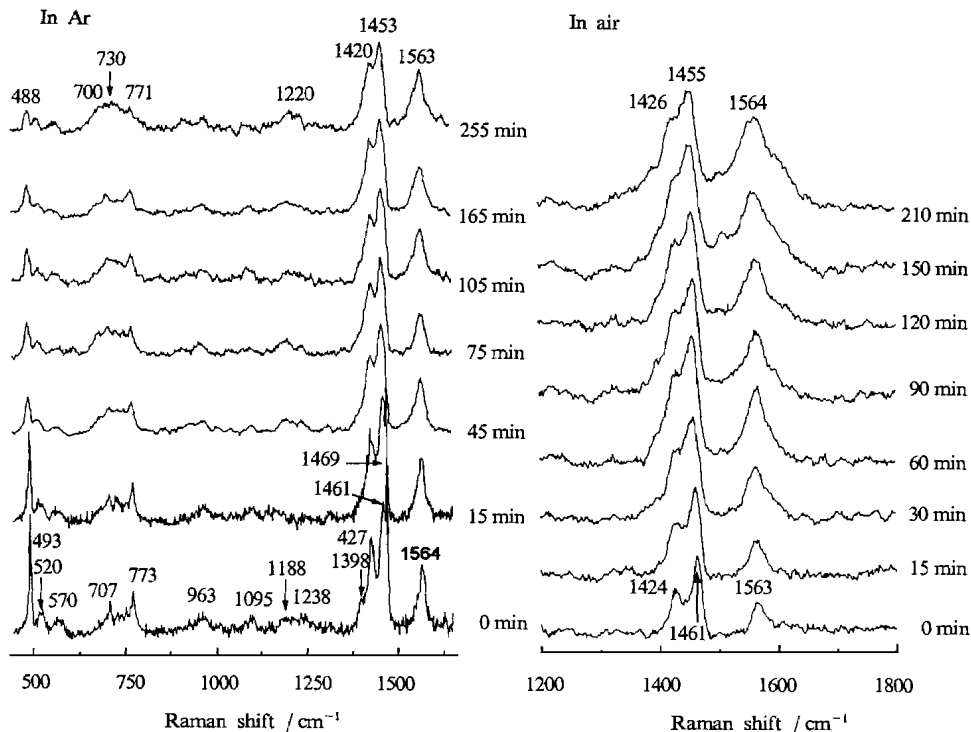


图1 紫外辐射下 C<sub>60</sub>在金面上的表面增强拉曼光谱

Fig. 1 SERS of C<sub>60</sub> on gold substrates the UV radiation

图1a中其余各幅光谱均在紫外辐射过程中采集, 各自相应于不同的辐射时间。随着辐射时间的增加, A<sub>g</sub> 振动的谱带强度显著降低, 其中位于1469cm<sup>-1</sup>的谱带最终完全消失, 位于493cm<sup>-1</sup>的谱带也大为减弱, 且红移至488cm<sup>-1</sup>。其它属于H<sub>g</sub>振动的谱带的强度变化没有那么显著, 但是也同样随着辐射时间的增加而逐渐变宽与红移。位于1461cm<sup>-1</sup>的非特征谱带也红移至1453cm<sup>-1</sup>, 而且成为图中最高的谱带。拉曼光谱的变化揭示了C<sub>60</sub>在紫外辐射下的聚合方式, 反映C<sub>60</sub>分子球形对称结构的A<sub>g</sub> 振动模式几乎完全消失, 说明C<sub>60</sub>已经聚合; 但是其余振动模式的谱带却依然存在, 一致地加宽与红移, 表明聚合产物的笼状结构形式并无太

大变化, 只是结构的共轭体系增大, 整体的对称性降低, 这也验证了STM的结果, 即C<sub>60</sub>在紫外辐射下先聚合成更大的封闭体, 它们继续增大, 最终联成一片, 成为完整的薄膜, 但是这碳膜依然保持着笼状的封闭体结构。

STM的测试结果说明C<sub>60</sub>的聚合产物与聚合时的气氛无关, 为了确证这一结果, 我们在空气中, 原位测试了C<sub>60</sub>紫外辐射聚合过程的拉曼光谱, 重点考察了1100~1600cm<sup>-1</sup>的光谱(见图1b)。由于氧气的作用, 位于1469cm<sup>-1</sup>的谱带在聚合前就没有出现, 其余谱带的变化趋势和图1a一致, 均增宽与红移, 而且变化得更快, 由此我们推测, 空气中的氧对于C<sub>60</sub>的聚合可能有一定的促进作用, 但是并不参与聚合反应。

### 参 考 文 献

- [1] Yerezian C, Hansen K, Diederich F. *Nature*, 1992, **359**XIV44
- [2] Liu Z, Wang C, Huang R, Zheng L. *Int. J. Mass Spect. Ion Process*, 1995, **144**XIV
- [3] Rao R D, Zhou P, Wang K. *Science*, 1993, **259**XV55
- [4] Tang Zichao (唐紫超), Cai Xongwei (蔡雄伟), Mao Binwei (毛秉伟), Huang Rongbin (黄荣彬), Zheng Lansun (郑兰荪), *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1997, **18**XV357
- [5] Rainer D B, Patrik W, Gotz B, Manfred M K. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**XII62
- [6] Garrell R L, Herne T M, Szafranski C A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**XVI302
- [7] Xia A, Pan H, Zhang X, Hong Y, Fu S, Shi J, Zuo J, Xu C. *J. Luminescence*, 1995, **63**XVIII01
- [8] Brockner W, Menzel F. *J. Mole. Stru.*, 1996, **378**XIV47

## Coalescence Reaction of C<sub>60</sub> Induced by UV Radiation<sup>\*</sup> ——Raman Spectroscopy Measurement

Tang Zichao Gao Jingsong Tian Zhongqun Huang Rongbin Zheng Lansun<sup>\*\*</sup>

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

**Abstract** Raman spectroscopy was applied to monitor the coalescence process of C<sub>60</sub> molecules induced by UV radiation. The C<sub>60</sub> molecules, adsorbed on the gold surface, was processed to enhance the Raman scattering effect. As shown by the recorded spectra, after the coalescence reaction, the bands corresponding to the high symmetry A<sub>g</sub> mode of the C<sub>60</sub> molecules either disappeared or became very weak, but the bands of other vibrational modes just broadened and shifted to lower wavenumbers. The spectroscopy result suggests that the products of coalescence still keep the cage structure of the pristine C<sub>60</sub> molecules.

**Keywords** C<sub>60</sub> Coalescence Raman spectroscopy UV radiation

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

<sup>\*\*</sup> To whom correspondence should be addressed. Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cip.com.cn>