

C₆₀ 的激光产生与聚合*

—— II. 微量掺杂物对 C₆₀ 形成的促进作用

唐紫超 黄荣彬 黄伟杰 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 在自制的仪器上, 用高能量密度的脉冲激光束, 在高真空中直接溅射各种掺杂了微量有机、高分子与无机化合物的单质碳样品. 根据原位记录的飞行时间质谱, 发现其中某些掺杂物对 C₆₀ 的形成具有显著的促进作用. 实验结果证实, 这些掺杂物的促进作用与掺杂物本身的结构无关, 掺杂物并不提供生成 C₆₀ 的碳源, 起促进作用的是其中的某些能与碳原子成键的原子(或基团), 其中氯原子的效果最为显著. 实验结果揭示了激光溅射下 C₆₀ 的生成机理.

关键词 C₆₀ 激光溅射 掺杂 生成机理

C₆₀ 作为 90 年代的“明星分子”, 是化学与物理学界研究的热点. 尽管现在以电弧放电等方法, 已经可以较大量地合成出 C₆₀ 及其他富勒烯^[1], 但是对 C₆₀ 的生成机理却一直众说纷纭, 至今仍然没有定论^[2]. 这方面工作的滞后, 影响了 C₆₀ 的合成与研究的进一步开展, 也间接地影响了 C₆₀ 的应用.

C₆₀ 的产生与发现始于 1985 年, Kroto 等以脉冲激光束在超声分子束喷口的喉道处蒸发石墨, 产生了 C₆₀ 及其他尺寸的碳原子簇^[3]. 他们还发现 C₆₀ 的产生与作为载气的氦气的碰撞有密切的关联, 激光蒸发时样品周围氦气的密度越高, C₆₀ 在所产生的碳原子簇中的相对含量也越高^[3]. 但是, 我们在随后的实验中发现, 如果选择合适的样品与激光密度, 即使不引入任何气源, 以激光真空溅射的方式也有可能产生 C₆₀ 的离子束^[4]. 当我们以高序裂解石墨(HOPG)作为激光溅射的样品时, 发现 C₆₀ 的形成与 HOPG 晶面相对于激光束的取向有密切的关联: 当入射的激光束垂直于 HOPG 的(0001)晶面时, 所产生的主要是 C₆₀ 与 C₇₀; 如果该激光束与(0001)晶面相平行的话, 则只能产生少数较小的碳原子簇. 如以玻璃态碳、金刚石等其他构型的单质碳为样品, 则无法产生 C₆₀ 及其他富勒烯离子. 这些结果揭示了在激光溅射的条件下, C₆₀ 的产生与样品表面结构的关联, 说明 C₆₀ 等可能是由石墨的六元环平面自兜形成的^[5].

然而, 许多实验现象又显示, 在一些条件下, C₆₀ 的生长可能经历了 C₂ 等较小的碳原子簇及碳原子的聚合过程, 而与样品的结构不一定有密切的关系^[6]. 为了继续探讨 C₆₀ 的形

1997-07-14 收稿, 1997-09-22 收修改稿

* 国家杰出青年科学基金(批准号: 29425003) 和国家教育委员会“跨世纪人才计划”基金资助项目

** 联系人

成机理,近来我们拓宽了样品的范围,尝试将单质碳与其他化合物混合,以原位的飞行时间质谱,观察了这些样品的激光溅射的产物,进一步探讨了 C₆₀的生成机理。

1 实验

本文所描述的激光溅射实验均在自制的仪器上进行^[7]。实验所用的激光束是 Nd: YAG 激光器的倍频输出,波长 532 nm,脉宽 7 ns,激光束通过长焦距透镜的会聚后,作用至样品表面的平均功率密度在 $10^7 \sim 10^8$ W/cm² 左右。在实验中,溅射激光的功率密度可以调节。

实验时,脉冲激光束垂直入射于距质谱计加速区 8 cm 处的样品表面,溅射产生的等离子体凭着自身的动能,沿着与激光束相反的方向,经 100 μs 左右的漂移后进入加速区。在经 1 kV 脉冲电场加速后,离子飞渡了 2.5 m 长的无场漂移管,最终为离子检测器所检测。检测的离子信号经前置放大与高速模数转换后,输入微机分析与处理。仪器的样品系统与飞行时间质谱计位于同一真空腔中,实验时体系的真空接近 1×10^{-4} Pa,在整个实验过程中,系统没有引入任何气源。

实验所选择的样品包括各种结构形式的单质碳与多种有机高分子以及无机化合物。其中最主要的是光谱纯的碳粉,他们的结构形式是无定形碳。其他样品除 C₁₂Cl₈ 外均为分析纯的化学试剂。C₁₂Cl₈ 是我们自己的合成产物,已经光谱、高效液相色谱等的表征^[8]。

2 结果与讨论

与文献[5]的实验相比,本文选择的样品的范围更为丰富。实验中将单质碳(主要是光谱纯的碳粉)与各种化合物混合,比较了在相同的激光溅射的条件下,质谱所反映的各种大小的碳原子簇的相对丰度,尤其是 C₆₀ 等富勒烯离子在实验记录的质谱中的相对信号强度。

2.1 某些掺杂物对激光溅射下 C₆₀ 的形成有显著的促进作用

图 1 中显示了由激光溅射碳粉产生的碳原子簇离子的飞行时间质谱。根据谱图中各碳簇离子的尺寸及其相对信号强度以 4 为周期的交替变化^[9],可以肯定他们主要是平面单环的构型。我们在实验中曾反复尝试各种可能的溅射激光的功率密度,只要作为样品的碳粉保持纯净,都无法产生 C₆₀ 及其他富勒烯离子。然而,只要在碳粉中掺入少量的屈(C₁₈H₁₂)或全氯代萘烯(C₁₂Cl₈),在原位记录的正离子质谱(见图 1)中就可以观察到 C₆₀⁺ 及一系列的富勒烯离子。在实验中,这些混合样品在头几个激光脉冲的作用下就能产生出 C₆₀,因此可以排除样品受激光束作用发生变化的可能性。

C₁₈H₁₂ 或 C₁₂Cl₈ 的分子骨架均由碳原子构成,它们自身在激光溅射下是否可能产生 C₆₀ 等富勒烯离子?我们在实验中也记录了它们自身的激光等离子体质谱(见图 1),其中并未出现 C₆₀ 及其他质量较高的碳原子簇离子。因此可以肯定,只有将碳粉与它们相互混合后,才有可能在激光溅射的条件下产生 C₆₀ 等。为了进一步确定 C₆₀ 的成簇碳原子的来源,我们在实验中又将碳粉与 C₁₈H₁₂ 以各种比例混合,比较了它们在相同的激光溅射条件下所记录的正离子质谱。由图 2 可以看出,只有当 C₁₈H₁₂ 在样品中的分量较少时,才有可能产生 C₆₀ 等,而且 C₁₈H₁₂ 掺入的量越少,图 2 中 C₆₀ 的信号强度越突出。C₁₂Cl₈ 的情形也与此相同。显然,生成 C₆₀ 的碳源来自碳粉,C₁₈H₁₂ 或 C₁₂Cl₈ 只能看作是样品中掺杂物,但是它们对 C₆₀ 的形成起了显著的促

进作用. 由于它们所需掺杂的量极少, 在 C_{60} 的形成过程中实际上起着催化剂的作用.

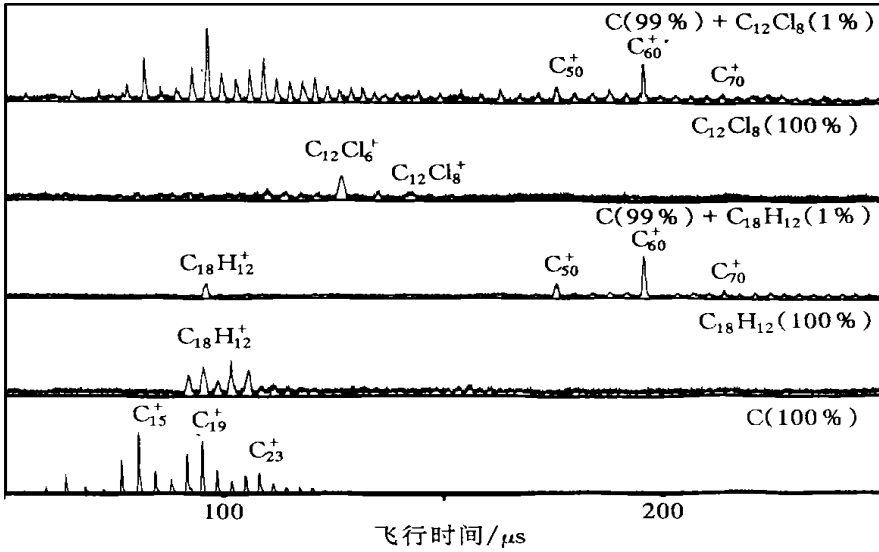


图 1 掺杂 $C_{12}Cl_8$, $C_{18}H_{12}$ 的碳正离子飞行时间质谱

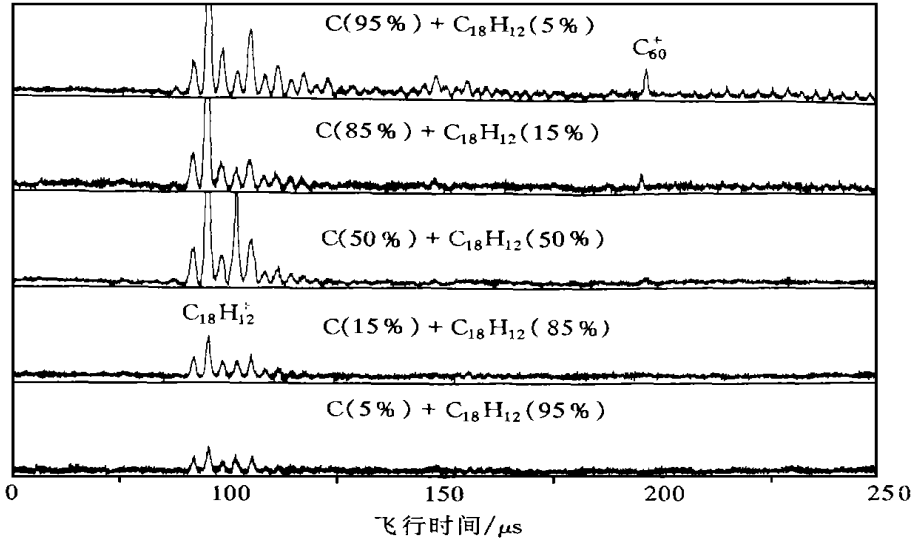


图 2 掺杂不同量 $C_{18}H_{12}$ 的碳正离子飞行时间质谱

2.2 掺杂物的促进作用与掺杂物的结构无关

$C_{18}H_{12}$ 或 $C_{12}Cl_8$ 分子的骨架都是 C_{60} 结构的一部分, 后者还有一个五元环, 因此有理由猜测他们在 C_{60} 的形成中起了“模板”的作用. 为了验证这一设想, 我们在实验中又将其他构型的化合物与碳粉掺杂, 尝试他们对形成 C_{60} 的促进作用. 这些掺杂物包括: 同样为稠环芳烃但是其分子骨架不构成 C_{60} 碎片的苯并芘 ($C_{20}H_{12}$), 只有一个六元环的六氯苯 (C_6Cl_6), 以及直链构型的高分子化合物聚丙烯与聚氯乙烯. 它们的掺杂量都是 1%, 实验中以相同能量密度的

激光束溅射, 图 3 是这些混合样品所产生的正离子的飞行时间质谱, 其中都能观察到 C_{60} 及一系列的富勒烯离子.

图 3 的结果说明, 在激光溅射的条件下可以促进 C_{60} 形成的化合物很多, 但是它们不仅不提供形成 C_{60} 的碳源, 它们自身的结构也与它们的促进作用没有任何关联.

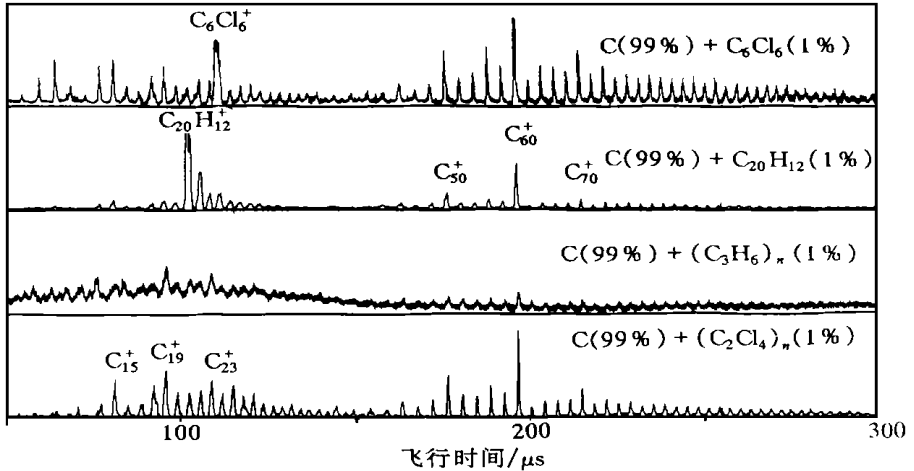


图 3 不同有机物掺杂物的碳正离子飞行时间质谱

2.3 对 C_{60} 形成起促进作用的是掺杂物中的某些非碳原子(或基团)

上述对 C_{60} 形成有促进作用的掺杂物都是含氢或氯的有机化合物, 而 H 和 Cl 与碳原子都只能形成单键, 在有机化合物中有相似的化学特性. 然而进一步的实验发现, 在碳粉中掺入同样含有 C, H 两种元素的草酸, 在激光溅射下并不能产生 C_{60} , 而不含 H 或卤素原子的有机化合物如四氰基乙烯(C_6N_4)等, 含 Cl 原子但不含 C 原子的无机化合物如 $AgCl$ 等, 以及既不含 H, Cl 又不含 C 的单质硫等, 却都能对 C_{60} 的形成起促进作用. 图 4 显示了碳粉中掺入 1% 的上述掺杂物后, 在相同激光溅射条件下产生的正离子的原位质谱, 其中均能观察到 C_{60} 离子.

至此, 我们的一系列实验结果终于揭示, 对 C_{60} 形成起促进作用的并不是掺杂物中的碳原子, 而是其中的某些非碳原子(或基团). 虽然能起促进作用的原子(或基团)较多, 但是据我们已有的实验结果, 效果最为显著的是 Cl 原子, 在比较图 4 中的各幅质谱后也可以看出这一点.

2.4 掺杂物的促进作用取决于其组成原子(或基团)与碳原子成键的能力

在激光溅射下能对 C_{60} 形成起促进作用的虽然远不止 1~2 种原子(或基团), 但是仍然具有一定的局限性. 我们在实验中也曾将 Ag, Fe 等金属的粉末掺入碳粉, 发现他们对 C_{60} 的形成都没有任何促进作用. 即使是效果最为显著的 Cl, 也不是所有含 Cl 的化合物都能起到促进作用, 如纯粹的离子型化合物 $NaCl, KCl$ 等对 C_{60} 的形成也不起促进作用. 图 5 比较了碳粉中杂入各种含氯化物后, 由激光溅射所产生的正离子的飞行时间质谱. 比较后可以看出, 掺杂物中 Cl 原子的共价性越强, 所形成的 C_{60} 的相对信号强度就越突出. 而掺杂物中 Cl 原子共价性的强弱, 实际上反映了它和碳原子的成键能力. 其他能对 C_{60} 形成起促进作用的掺杂物, 也同样是他们的组成原子(或基团)能和碳原子形成比较稳定的共价单键.

在上述实验中, 提供碳源的都是光谱纯的碳粉, 它们实际上是石墨的微晶. 我们还在其他结构形式的单质碳(如金刚石、玻璃态碳、石墨等)的粉末中掺入 1% 的聚氯乙烯等掺杂物, 发

现它们对 C_{60} 的形成都具有同样的促进作用.

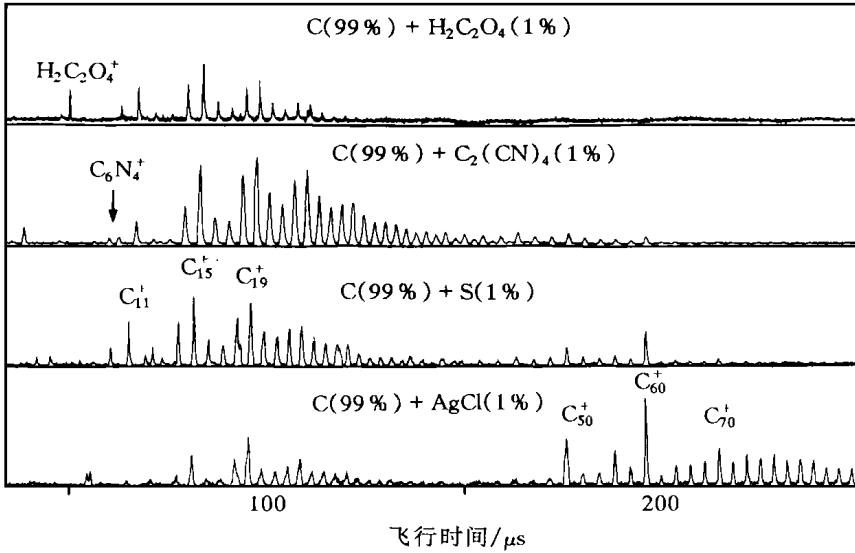


图 4 各类掺杂物的碳正离子飞行时间质谱

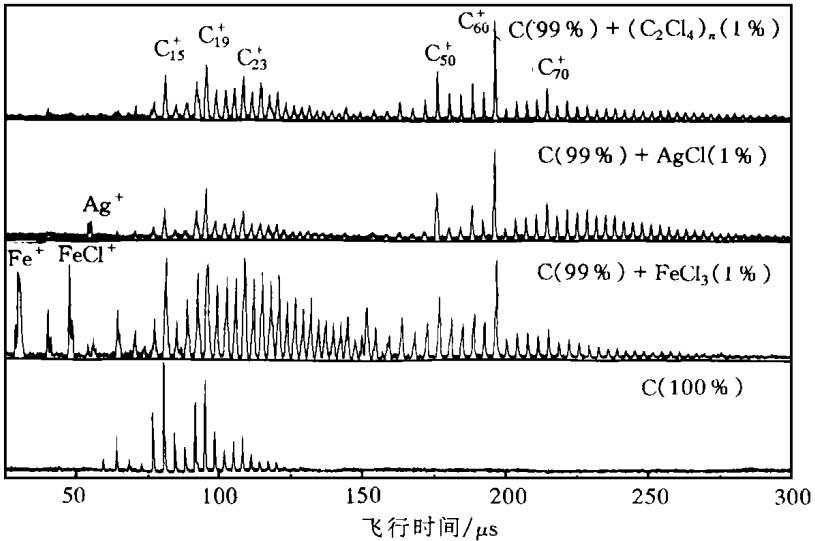


图 5 掺杂含氯化合物的碳正离子飞行时间质谱

2.5 掺杂物促进作用所揭示的激光溅射下 C_{60} 的生成机理

由本文所描述的实验结果,可以勾划出激光溅射下 C_{60} 的形成过程:在无载气碰撞、冷却的情况下,激光溅射单质碳(不包括 HOPG)产生的主要是较小的碳原子簇,其中的正离子主要是平面单环的构型.将聚氯乙烯掺入样品后,其中的氯原子可以被激光束解离,它们中的一部分将与这些碳原子簇反应,使其周边的部分悬挂键得到饱和,使其相对稳定,不致发生解离,并且有选择地向形成 C_{60} 的途径生长.当它们形成 C_{60} 及其他封闭体结构的富勒烯分子时,生长反应即告终止,在生长过程中所结合的氯原子又将重新释放出来.如果碳粉中掺杂的聚氯乙烯

烯的量过多,他们在激光溅射下释放的氯将可能饱和碳原子簇的所有悬挂键,使他们无法生长.图6描绘了上述C₆₀的生长过程,不难看出,氯原子在这过程中实际上起了催化剂的作用.

该反应式也同样可以描述上述其他掺杂体系的反应过程.但是从实验结果看,氯原子对形成C₆₀的促进作用最为显著,这大概是由于C-Cl的键强比较适宜:碳氯原子间既具有一定的结合力,但是又不至于太强而难以离解.

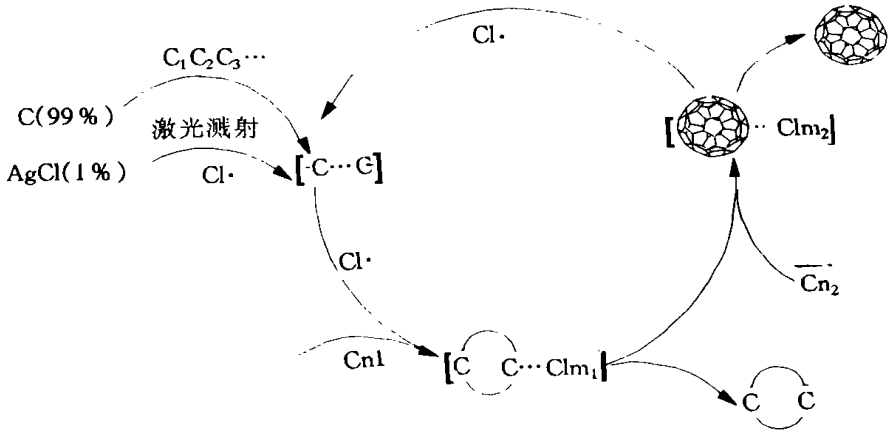


图6 C₆₀生成机理

综合本文与文献[5]的实验结果,我们认为C₆₀可能具有不止一种生成机理.它既可以由一个足够大的六元环平面自兜而成^[5],经历一个“由大往小”的形成过程;又可以如本文所描述的那样,从较小的碳原子簇“由小往大”生长.在实际的合成反应中,后一种历程可能更为普遍.在这一“长大”的过程中,作为中间产物的碳原子簇的相对稳定,可能是最终形成C₆₀的一个重要条件,它们既可以借助于氦气等缓冲气体的碰撞,也可以借助于与氯、氢等原子的结合与解离.值得注意的是,在以上的各幅质谱中,C₅₀的峰高都比较突出,它们虽然还不及C₆₀,但是往往超过了C₇₀.而在激光溅射HOPG产生的富勒烯离子中,C₇₀的峰高却很突出,C₅₀却完全观察不到.此外,在激光溅射HOPG的产物中,可以观察到质量在C₆₀两倍左右的碳原子簇离子^[5],而在本文的实验中,却无法产生这样大的碳原子簇.这些现象从一个侧面显示了C₆₀的两种生长机理.

应当说明,上述实验结果仅仅是关于正离子的情形,因而由此所讨论的生成机理具有一定的局限性.但是,我们在实验中也记录了相同激光溅射条件下的负离子质谱,图7就是其中的一部分.比较这些负离子质谱后可以看出,虽然在实验中没有检测到C₆₀等富勒烯的负离子,但是在碳粉中掺入聚氯乙烯、氯化银等以后,所生成的碳原子簇负离子明显增大,而且他们的信号强度以4为周期变化,说明它们已是平面环的结构^[9],而由未掺杂的碳粉只能产生直链的碳原子簇负离子.因此,尽管激光溅射产生的碳原子簇的正负离子质谱有明显的差异,但是他们都揭示了氯原子等对碳原子簇生长的促进作用.

上述实验结果说明:C₆₀的形成可以经历一个从小到大的过程,即由链状至环状再至笼状的碳原子簇(C₆₀及其他富勒烯)的过程.在激光溅射的条件下,如果在体系中没有引入氦气等缓冲气体,在单质碳样品中掺杂的某些化合物可以对C₆₀的形成起到关键的作用.这些掺杂

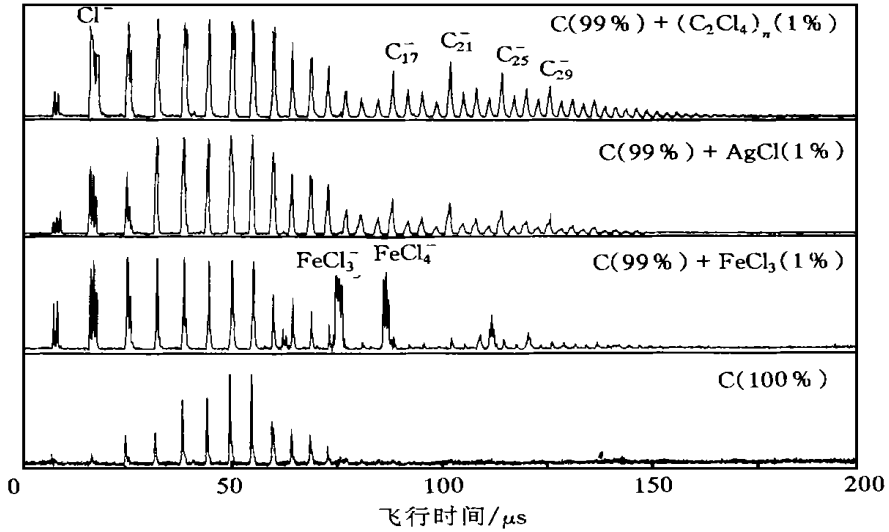


图 7 掺杂含氯化合物的碳负离子飞行时间质谱

物在激光作用下解离出能与碳原子成键的原子或自由基, 通过他们与碳原子簇部分悬挂键的结合与解离, 可以促进碳原子簇向 C_{60} 生长。根据已有的实验结果, 含有共价态氯原子的掺杂物的促进作用最为显著。

目前我们正在根据上述机理, 设法提高以电弧等方法合成 C_{60} 的产率, 有关工作正在进行之中, 并已有了初步的进展。

参 考 文 献

- 1 Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K, et al. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the sixty-atom carbon (C_{60}) molecule. *Nature*, 1990, 347: 354
- 2 Cur R F. Fullerenes collapse and growth. *Nature*, 1993, 363: 14
- 3 Kroto H W, Heath J R, O' Brien S C, et al. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, 318: 162
- 4 郑兰荪, 李文莹, 黄荣彬. C_{60} 的激光产生与质谱研究. *化学通报*, 1990, 6: 39
- 5 刘朝阳, 谢兆雄, 王春儒, 等. C_{60} 的激光溅射产生与聚合. *中国科学, B 辑*, 1995, 25(8): 810
- 6 Nancy S G. Mechanism of fullerene formation. *Acc Chem Res*, 1996, 29: 77
- 7 Huang Rongbin, Liu Zhaoyang, Liu Haifeng, et al. Collision-induced dissociation of mass-selected phosphorous cluster cations. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1995, 151: 55
- 8 Huang Rongbin, Huang Weijie, Huang Yuhuang, et al. Preparation of decachlorocorannulene and other perchlorinated polycyclic compounds by electrical discharge in liquid chloroform. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 5 954
- 9 郑兰荪, 李文莹, 黄荣彬, 等. 碳原子簇的结构与质谱关联. *结构化学*, 1991, 10(4): 252