

· 研究简报 ·

玻璃态碳的激光质谱研究^①

庄马展 李文莹 黄荣彬 郑兰荪

(化学系)

碳原子簇的结构多年来吸引着理论与实验化学家的兴趣. 我们以脉冲激光作用于石墨和主要为石墨微晶的无定形碳(木炭, 焦炭等), 对所产生的碳原子簇离子的质谱加以分析, 发现当碳原子数 $n=13$ 时, 碳原子簇的结构从链状向环状转化. 为了进一步确定碳原子簇的结构规律, 又选取了晶体构型不同的玻璃态碳为样品, 以相同的方法研究.

玻璃态碳是构型介于石墨与金刚石之间的单质碳, 其微晶相呈螺旋条带状, 并互相缠绕^[1]. 有关的研究仍在自制的激光等离子体源飞行时间质谱计^[2]上进行. 所用的激光波长 1.06 nm, 脉宽 18 ns, 聚焦后作用在样品表面的激光功率密度约 10^8 /cm². 离子加速电压 1 kV, 无场漂移距离 1.15 m, 离子检测器增益 10^7 , 离子信号的模数转换速度为 10^7 次/s.

Fig. 1, 2 分别显示了由脉冲激光作用于玻璃态碳表面得到的正负离子质谱. 正离子质谱的左边有较大的“空缺”, 当 $n < 10$ 时, 观察到的正离子物种只有 C_2^+ 与 C_2O^+ , 后者是各种碳原子簇氧化物正离子离解后的最终产物; 而当 $n \geq 10$ 时, 各种大小的碳原子簇正离子都能观察到, 其中 $n = 4m + 3$ 离子的信号较强 (C_{15}^+ 最强), C_{10}^+ 、 C_{12}^+ 、 C_{13}^+ 的信号则较弱. 在负离子质谱中, 当 $n < 13$ 时, 基本上是偶强奇弱的情形, C_6^- 的信号最强, 但除较弱的 C_2^- 与 C_3^- 外, 强度较平均, 没有“空缺”; 而当 $n \geq 13$ 时, $n = 4m + 1$ 的信号明显突出. 图中 C_6^- 右边的小峰是 $C_6H_5^-$.

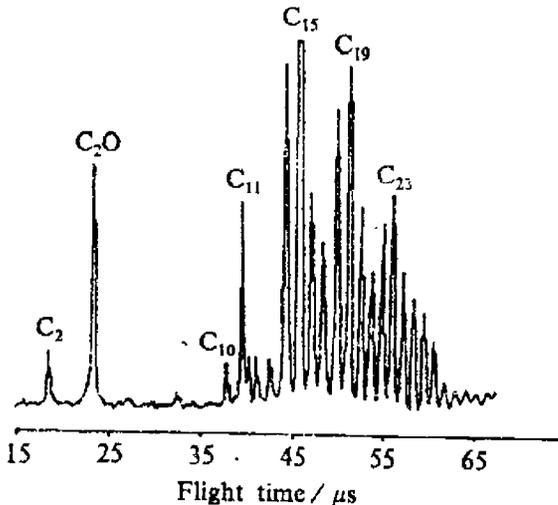


Fig. 1 Time-of-flight mass spectrum of positive carbon cluster ions

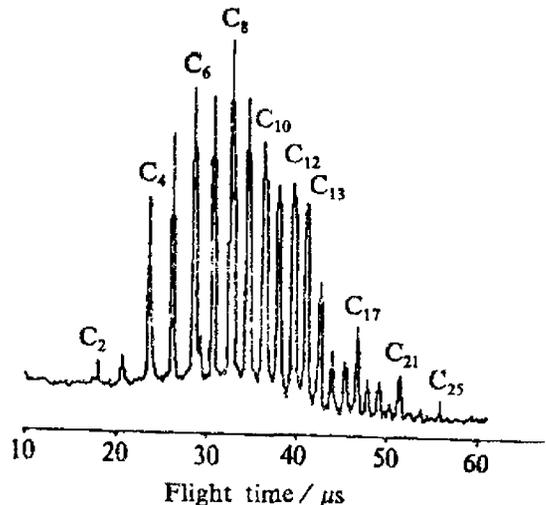


Fig. 2 Time-of-flight mass spectrum of negative carbon cluster ions

① 1990-02-20 收到

我们对石墨等样品的研究表明,当碳原子簇采取链状构型时,正离子往往较不稳定,易被吸附在样品表面的 O_2 氧化,最终碎裂成 C_2O^+ ;而在负离子中,含有偶数个碳原子的簇的离子信号相对较强.碳原子簇的其他研究也证明了这些情形^[3].所以,正离子质谱左边的“空白”与负离子质谱 $n < 13$ 时偶强奇弱的情形,都说明这些原子簇离子为链状构型.而在正负离子质谱的右边,即当成簇碳原子数为 10 或更多时,不同大小的原子簇离子的信号强度都以 4 为周期而变化,只不过正离子中信号较强的是 C_{4m+3}^+ ,负离子中则为 C_{4m+1}^- ,但考虑到它们所带的电荷,它们的成键 π 电子数都恰好为 $4m+2$! 这正符合 Hückel 规则关于芳香性的判据.由此可以推论这时的碳原子簇应当具有 Hückel 规则所要求的平面环状构型,即随着原子簇的增大,玻璃态碳产生的碳原子簇由链状转变为环状的构型.

以上分析可见,尽管玻璃态碳与石墨的晶体构型不同,它们所产生的碳原子簇的结构变化规律都很一致,在成簇碳原子数达到一定数目时,其几何构型都从链状向环状转化.在我们的实验中,碳原子簇正负离子都是由高能脉冲激光在高真空中直接作用于样品产生的,尽管它们在高真空中缺少碰撞与反应的机会,但它们能在样品表面发生结构重组,并在随后进入离子加速区的途中(路径 8cm)发生离解,而最终采取能量较低的构型,适合碳原子簇本身的结构规律.

仔细分析正负离子质谱还可以看出,上述关于构型转变的结构规律并非适用于所有碳原子簇离子.从负离子质谱看,构型转变明显发生在 $n=13$,但是 C_5^- 与 C_9^- 尽管含奇数个碳原子,强度却略高于相邻的 C_4^- 与 C_{10}^- ,而它们的 π 电子数也是 $4m+2$,说明即使在 $n < 13$ 时,仍可能有部分碳原子簇负离子取环状构型;而 C_{14}^- 的信号尽管比 C_{13}^- 弱,仍显得比较突出,表明仍有部分大于 C_{13} 的簇负离子是链状的.在正离子质谱中,尽管 $n \geq 10$ 的 C_n^+ 都能观察到,且具有 $4m+2$ 个 π 电子的 C_{11}^+ 的信号相对较强,说明在当 $n \geq 10$ 时,已有部分正离子为环状,但是 C_{10}^+ 、 C_{12}^+ 、 C_{13}^+ 的信号都很弱,即使 C_{11}^+ 的信号强度也低于 π 电子数并不为 $4m+2$ 的 C_{14}^+ ,因此可以认为,大部分正离子是在 $n=14$ 时,才采取环状的构型.

杨其原博士引起我们对玻璃态碳研究的兴趣及他与杨勇同志分别提供样品,谨此感谢!

参 考 文 献

- 1 郎润蓉等.无机化学丛书,第三卷,北京:科学出版社,1988:24
- 2 李文莹等.厦门大学学报(自然科学版),1990,29:282~285
- 3 Geusic M E et al. *Z. Physik D.* 1986,3:309~317

Laser Plasma Mass Spectroscopy of Glassy Carbon

Zhuang Mazhan Li Wenying Huang Rongbing Zheng Lansun
(Dept. of Chem.)

Abstract Study of carbon clusters is one of the current interests in chemical research. With pulsed laser focused on a glassy carbon sample, the mass spectra of both positive and negative carbon cluster ions were observed. Analysis of the mass spectra shows structural configuration conversion from chain to ring with cluster size of 13, which is similar to the carbon clusters generated from graphite and other carbon samples. Those experimental results indicate that the structural configuration of carbon cluster depends on its size instead of the structure of bulk sample.

Key words Glassy carbon, Carbon cluster, Mass spectrometry