

# 无定形碳的激光等离子体质谱\*

黄荣彬 庄马展 李文莹 丁少平 郑兰荪

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

**关键词** 无定形碳、碳原子簇、飞行时间质谱

自 Smalley 等人发现  $C_{60}$ , 并根据质谱研究, 认为它具有足球形的完美空心结构以来<sup>[1]</sup>, 碳原子簇的激光产生与研究已成为化学界一个十分热门的研究课题。我们在自建的脉冲激光离子源飞行时间质谱计上, 观察到碳原子簇正负离子的质谱, 而且也发现  $C_n^+$  在原子簇正离子中具有突出的信号强度<sup>[2]</sup>。然而以上研究都以石墨为样品, 而石墨本身就具有十分有序的六边形层状结构。因而, 由激光作用于石墨产生的碳原子簇, 可能主要是石墨的碎片。为了更深入地了解碳原子簇的生成情形并探索其结构, 我们选择无定形碳为样品, 观察其由激光蒸发和电离而产生的碳原子簇的正负离子质谱。

实验在自制的脉冲激光离子源飞行时间质谱计上进行。该装置完全以微机控制, 所用激光是  $Nd^{3+}:YAG$  激光器的调  $Q$  基频输出, 功率密度  $10^8 W/cm^2$ 。激光蒸发样品产生的等离子体沿与加速电场垂直的方向飞行 8cm 后进入质谱计的第一加速区, 以 1000V 的脉冲电场加速后, 在无场区中漂移了 1.15m 至离子探测器, 所得信号经一取样频率为 10MHz 的瞬态记录仪处理, 输入微机即得到飞行时间质谱图。

实验所用的无定形碳是精馏处理后的木炭。无定形碳实际上是各种石墨微晶的集合体, 由此想像所生成的各种大小的碳原子簇应当有比较均匀分布。然而如图 1 所示, 实验中观察到的正离子只有  $C_2O^+$ 、 $C_{25}O^+$  两种氧化物与少量量的  $C_n^+$  和  $C_n^+$ 。负离子的情形则很不同, 当  $n < 40$ , 各种大小的  $C_n^-$  都曾观察到。图 2 所示的是一幅比较典型的负离子质谱图, 其中  $C_{13}^-$  的信号强度显得十分突出; 在  $6 \leq n \leq 12$  时, 含有偶数个碳原子的簇负离子的信号显得略强一些。图 2 中  $C_6^-$  右边的小峰是  $C_6H_5^-$ ,  $C_{14}^-$  左边的谱峰 ( $m = 164$ ) 在对葱的激光质谱测试中是最主要的负离子峰, 它们是由木炭中所含的芳香烃杂质引起的。实验中有时还出现了一些较高核的碳原子簇负离子, 如  $C_{170}^-$ 、 $C_{178}^-$ 、 $C_{184}^-$ 、 $C_{225}^-$ 、 $C_{259}^-$ 、 $C_{364}^-$  等的信号强度较突出。

由于木炭具有很强的吸附能力, 纯度又不很高, 因而在激光作用下产生的正离子主要是碳的氧化物。尽管各种大小的簇氧化物应当都有可能产生, 而实验中所记录到的几乎都是  $C_2O^+$  及少量的  $C_{25}O^+$ 。在我们对石墨样品的类似研究中, 除了各种大小的原子簇外,  $C_2O^+$  也经常出现在质谱中出现, 而且是所检测到的唯一氧化物离子<sup>[2]</sup>。由此可以认为, 在碳原子簇氧化物中, 氧原子均插入碳原子之间形成  $-C-O-C-$  键, 而与氧原子相连的碳原子的  $C-C$  键均较

本文 1989 年 12 月 21 日收到, 1990 年 3 月 20 日收到修改稿。

\* 国家教委优秀青年教师基金资助项目。

1) 研究结果将在《化学通报》上发表。

2) 结果已寄《化学物理学报》。

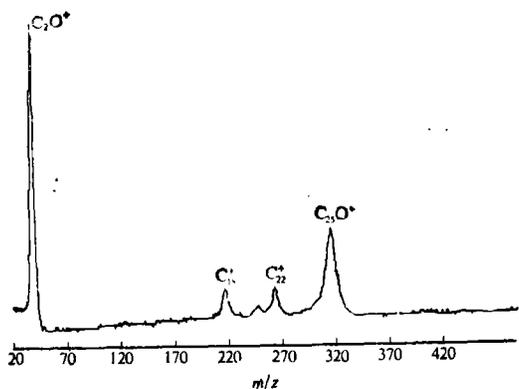


图1 无定形碳的正离子质谱

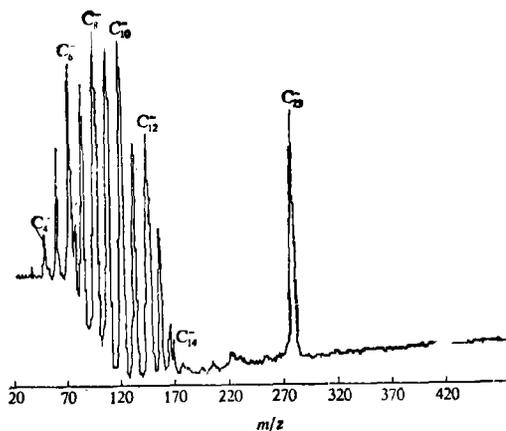
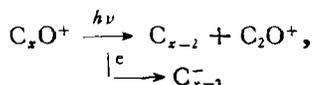


图2 无定形碳的负离子质谱

易断裂,断裂后母体离子的正电荷留在含氧的碎片中,不含氧的中性碎片则与激光等离子体中的电子结合成原子簇负离子,即



这就解释了为什么正离子质谱通常只观察到  $C_2O^+$ ,而在负离子质谱中各种大小的碳原子簇均有出现。有意思的是,夹心石墨氧化物的基本组成也是  $C_2O^{[2]}$ 。

$C_{25}O^+$  是除  $C_2O^+$  外唯一观察到的氧化物离子,这既可能由于  $C_{25}O^+$  具有特别稳定的结构,也可能由于  $C_{25}O^+$  在激光等离子体占有很大的优势,因而即使在随后进入加速区的过程中有广泛的离解发生,仍能有部分离子保存下来而得到检测。我们的实验结果更倾向于后者,因为在图2的负离子质谱中,  $C_{23}^-$  具有很突出的信号强度,而  $C_{23}^-$  恰恰是  $C_{25}O$  与  $C_2O$  之差。由此可以推论:  $C_{25}$  或者反映了样品的基本结构组成,或者本身具有比较特殊的稳定构型,这还有待于进一步的研究来证明。

Smalley 等在以脉冲激光结合超声分子束所产生的碳原子簇中观察到  $C_{60}$ , 并根据其突出的质谱信号强度,认为它可能具有足球形的超稳定结构。我们在这台自制的装置上以激光直接作用于高真空中的石墨样品,也能反复观察到具有突出强度的  $C_{60}^-$  及其他一些高核碳原子簇,说明它们的产生可以无需依赖于充分的碰撞与反应。而在由无定形碳产生的激光等离子体中,却仅检测到  $C_{16}^-$ 、 $C_{12}^-$  等较低核的离子,这说明要产生大量的高核碳原子簇,样品表面必须具有石墨那样层状有序的结构。因而这些高核碳原子簇不可能是实心的。

我们的研究已经揭示:碳原子簇的产生情形与样品本身的构型有关,所以下一步的研究还将以焦炭、乙炔碳黑、玻璃态碳等其他构型的单质碳为样品,为了解碳原子簇的结构提供新的信息。

### 参 考 文 献

- [1] Kroto, H. W. et al., *Nature* **318**(1985), 6042—6044.  
 [2] Clauss, A., *Proceedings of the 3rd Conference on Carbon*, Pergamon Press, New York, 1959, 321—324.