

由激光蒸发石墨产生的 碳原子簇等离子体的质谱研究*

黄荣彬 李文莹 庄马展 丁少平 郑兰荪**

(厦门大学化学系)

摘 要

以脉冲激光蒸发石墨样品, 可以产生含有多至 1200 个碳原子的原子簇正负离子。根据不同大小的碳原子簇离子的相对信号强度在质谱中的变化, 可以分析出碳原子簇构型随着簇原子数的增加, 所发生的从链状至平面环状再至空间封闭体的转化。

1 引言

早期在石墨的蒸气中曾观察到含有多至 20 个碳原子的原子簇分子。近几年来, 通过脉冲激光在超声分子束喷口喉道蒸发石墨样品的方法, 可以产生各种大小的碳原子簇, 并对其结构与性质展开了广泛的研究^[1,2]。而 C_{60} 的发现及其足球形构型的提出, 吸引了更多化学家对碳原子簇研究的兴趣^[3]。最近, 我们以飞行时间质谱计直接观察由激光蒸发石墨产生的碳原子簇等离子体, 通过对其质谱的分析, 对碳原子簇的结构规律进行了比较全面的研究。

2 实验

实验在自制的激光离子源飞行时间质谱计上进行, 该装置的结构已有另文详细介绍^[4]。实验所用的激光是 Q-开关 YAG 激光器的基频与倍频输出, 作用在样品表面的激光功率密度控制在 10^8 W/cm^2 左右。飞行时间质谱计以双电场加速来改善其质量分辨, 总加速电压为 1000V。离子的无场飞行距离为 1.15 米, 以增益为 10^7 的双微通道板离子检测器接收, 并以取样速度为 10^7 次/秒的瞬态记录仪对信号进行模数转换与存储, 最后输入微机进行处理, 显示与输出。微机并通过一台 8 通道的程控脉冲发生器对仪器的各部分实现同步控制。

样品置于加速区外, 距第一加速区的出口约有 9cm。这样, 激光等离子体因其初始能量不同(0-80eV)和质量不同, 进入加速区的时间也不相同, 调整触发激光与触发脉冲加速电场的

1990年3月3日收到

* 国家教委优秀青年教师研究基金资助课题

** 通信联系人

时间差，可以在一定程度上对所检测的离子的质量与能量加以选择。

3 结果

实验样品是高纯度的石墨，在其被激光蒸发产生的正负离子中，均能观察到各种大小的碳原子簇，其中最大的含碳原子数多达 1200 个，这些不同大小的碳原子簇离子的信号强度在质谱中呈现明显的有规律的变化。

3.1 正离子质谱

图 1 所示的是含有 32 个以下碳原子的原子簇的正离子质谱，图 2 则是 C_{28}^+ 至 C_{98}^+ 的质谱。除了图 1 中的 C_2O^+ 外，质谱中的各谱峰都分别相应于不同大小的一价碳原子簇正离子。在图 1 中 C_3^+ 与 C_4^+ 几乎观察不到，而且在 C_2 与 C_{10} 之间含有奇数个碳原子的原子簇正离子的信号强度高于偶数的原子簇离子；而当碳原子数 $n > 10$ 时，离子强度相应于成簇碳原子数，以 4 为周期发生变化，其中 $n = 4m + 3$ 的离子信号相对最强， $n = 4m + 1$ (m 为整数) 的信号最弱， $n = 4m + 2$ 的离子信号往往也较强。而从图 2 的质谱可以看出， C_{30}^+ 与 C_{50}^+ 间的原子簇离子几乎观察不到，且当 $n > 50$ 后，一般只能观察到偶数的碳原子簇正离子，其中 C_{60}^+ 的信号最突出，其次为 C_{70}^+ 等，当 $n > 100$ 时，仍有一些碳原子簇正离子具有较突出的信号强度，但从尚未分析出较有规律性的变化。

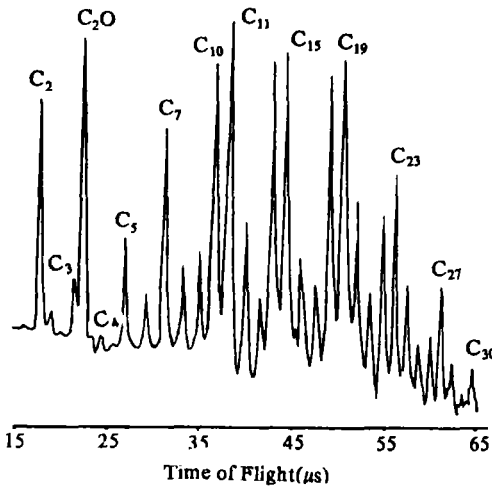


Fig.1 Time-of-flight mass spectrum of C_{2-31}^+

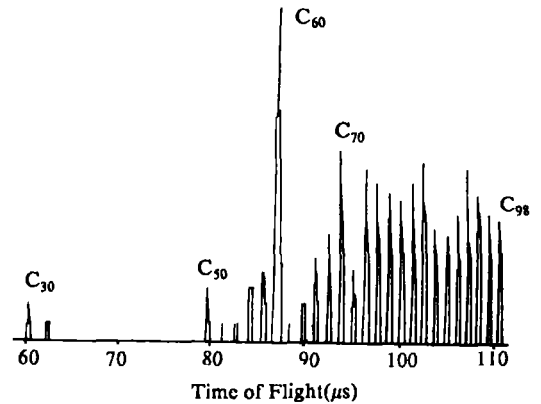


Fig.2 Time-of-flight mass spectrum of C_{28-98}^+

3.2 负离子质谱

由负离子质谱所观察到的各种大小的碳原子簇负离子的信号强度变化情形也与正离子相似。图 3 所示的是 C_3^- 至 C_{41}^- 的飞行时间质谱。图中 $n < 13$ 的原子簇负离子是偶强奇弱，而当 $n > 13$ 时，又出现以 4 为周期的变化，但信号最强的是 $n = 4m + 1$ 的原子簇负离子，其中 C_{15}^- 、 C_{19}^- ($n = 4m + 3$) 的信号处于“谷底”，而从 C_{23}^- 开始， $n = 4m + 3$ 的离子信号反而强于相邻的偶数的原子簇负离子。当 $n > 41$ 后，只能观察到比较零星的碳原子簇负离子。

3.3 由不同波长激光产生的碳原子簇的质谱

上述实验结果都是以波长为 1064nm 的红外激光获得的。我们也曾将该激光输出倍频后作用于样品，这时的激光功率密度只有原来的 10% 左右，在所测得的正离子质谱中， C_{17}^+ 占有非常显著的优势，而该离子在图 1 的质谱中的信号强度却相对较弱。可以判断，波长为 532nm 的光子与 C_{17} 的某一能级差发生共振，由此增强了其电离效率。

3.4 不同晶面石墨的等离子体质谱

石墨为层状结构。在上述实验中，我们都使石墨的层面垂直于入射的激光束。如果将样品转 90°，即将石墨的层与激光束平行时，其正离子质谱中除了 C_2^+ 与 C_2O^+ 外，几乎观察不到其他更高核的原子簇离子，但这时的负离子质谱却几乎没有变化。

3.5 热解石墨的等离子体质谱

将有机物热解沉积，可以得到结构有序化较高的石墨。在由热解生成的石墨的激光等离子体质谱中，负离子质谱仍与图 3 所示的基本相同，而在正离子质谱中， $n < 14$ 的 C_n^+ 除 C_{11}^+ 外几乎都观察不到，其他较高核的簇正离子的信号强度仍呈现前述的有规律的变化。

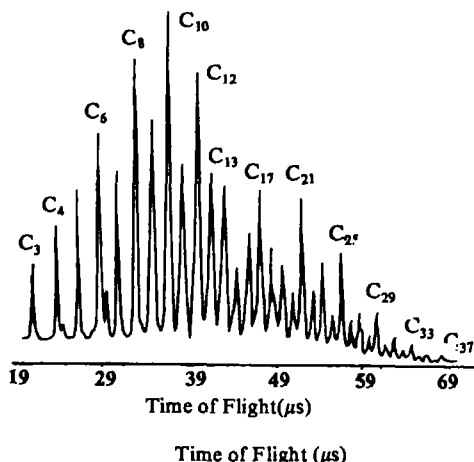


Fig.3 Time-of-flight mass spectrum of C_{3-37}^-

4 讨论

近年来，关于由激光产生的碳原子簇的质谱已有多次报导^[1,5]。一般认为，在碳原子簇信号中正离子奇强偶弱，负离子偶强奇弱的情形是由于原子簇采取链状构型的结果，但对较高核的原子簇离子信号强度相应于成簇碳原子数以 4 为周期的变化却没有作充分的分析。我们在分析碳原子簇的正负离子质谱中发现：正离子中 C_{4m+3}^+ 的信号较强，而负离子中 C_{4m+1}^- 的信号较强，这显然都是由于它们结构上的稳定性，如果考虑到它们所带的电荷，其 π 电子数都是 $4m+2$ ，恰恰符合 Huckel 规则关于芳香性的要求。也就是说，这时的碳原子簇应当具有 Huckel 规则所要求的平面环状构型，其离子信号强度的变化才可能与 Huckel 规则所指示的一致。如此，从质谱中不同大小的碳原子簇离子信号强度变化规律的改变，可以判断其构型从链状至环状的转变。

根据 Huckel 规则， π 电子数为 $4m$ 的碳原子簇具有反芳香性，其离子信号应当相对较弱，这也与我们所观察到的 C_{13}^+ 、 C_{17}^+ 、 C_{21}^+ 、 C_{15}^- 、 C_{19}^- 等的情形一致。但是 π 电子数同样为 $4m$ 的 C_{23}^- 、 C_{27}^- 等的信号反而强于相邻的簇负离子。应当说明，Huckel 规则仅适用于单环体系，一些稠环化合物如蒽、芘等，虽然其总的 π 电子数为 $4m$ ，却都具有芳香性，所以可以推测，随着碳原子簇的增大，其构型可能已从单环转化到了多环。

我们所观察到的高核碳原子簇正离子质谱与 Smalley 等发表的十分相似^[3]。而他们由此推断 C_{60} 具有足球形的完美构型，并进而推论其他高核碳原子簇如 C_{70} 等也都具有类似的封闭式的空心结构。这一研究结果尽管得到化学界的广泛兴趣，但至今尚未得到更直接的证明。我们

所得到的质谱尽管与他们的相似,但实验方法却差别很大。在 Smalley 等人的实验中,激光蒸发产生的高温等离子体在周围高密度氦气载气的碰撞下中和成中性分子,并经三体碰撞“凝聚”成 C_{60} 等碳原子簇分子,而质谱观察到的原子簇离子是以紫外激光电离产生的。他们还发现:实验中激光蒸发时样品表面的氦气密度越高,则 C_{60}^+ 的信号在质谱中越为突出。而在我们的实验中并没有提供氦气等碰撞的介质,激光等离子体在高真空中产生后直接扩散进入质谱计的加速区加以分析。显然, C_{60} 等的产生并不一定依赖于充分的碰撞,但在其产生的过程中,可能进行了结构上的重组。我们在实验中测试了不同晶面的石墨及实际上是石墨微晶的无定形碳等,而只有层状晶面与人射激光垂直的石墨才能产生一定数量的 C_{60}^+ 等高核原子簇离子,这说明 C_{60}^+ 等的产生要求样品表面具有一个以六边形格子组成的较大面积的有序结构。由此产生的高核碳原子簇不太可能是实心的,而可以想象,在激光的作用之下,石墨六边形晶格中的一些键会发生断裂而成为五边形,使平面翻卷,最终可能形成 Smalley 等推测的六边形和五边形构成的封闭形结构,其中 C_{60}^+ 由于具有比较突出的信号强度,很可能采取了对称性最高的足球形构型。从图 2 的质谱分析,碳原子簇结构从平面环状至空间封闭形的转化可能发生在 $n=30$ 处。当 $n>98$ 时,所得到的碳原子簇的质谱较为复杂,可能又已形成了更为复杂的构型。

应当指出:上述的构型转化并不是绝对的。由负离子质谱可以明显看出:当 $n=13$ 时,碳原子簇的构型从链状转为平面环状,然而仔细观察还可以发现: C_{14}^- 的信号强度仍显得较高,说明可能仍有部分大于 C_{13} 的簇负离子以链状构型存在;而 C_5^- 的信号强度尽管低于 C_6^- 却明显高于 C_4^- ,在记录的其他一些负离子质谱中, C_9^- 的信号也常常高于 C_{10}^- ,这是 C_5^- 、 C_9^- 的 π 电子数都是 $4m+2$,说明有部分小于 C_{13} 的簇负离子仍可能保持环状的构型。根据以往的研究和我们的实验观察,当碳原子簇取链状构型时,正离子不及负离子稳定,且易于与吸附在样品表面的氧结合最后碎裂成 C_2O^+ ,因而常常不易观察到,这使得链-环构型转化在正离子质谱中不那么明显。从热解石墨的质谱看,这一构型转化约发生在 $n=14$;而由图 1 分析,则在 $n=10$ 时可能就已发生,而且从 C_7^+ 较突出的信号强度看,一些更小的簇正离子(不包括 C_3 、 C_4)可能也具有环状构型。至于为什么 $n=4m+2$ 的簇正离子的信号强度都与 $n=4m+3$ 的相近,则还有待于进一步的理论与实验研究来证明。

由以上的分析已经可以看出,我们实验所观察到的碳原子簇离子已不仅仅是石墨样品的碎片而已。在实验中,我们不仅研究了不同晶面及以不同方式产生的石墨,研究了多种形式的无定形碳,而且还研究了其基本构型完全不同的玻璃态碳,而它们的负离子质谱却基本上相同,都在 $n=13$ 时,离子信号强度的变化规律发生明显的改变。显然,在高能量密度的脉冲激光的作用下,碳原子簇等离子体在产生的过程中会发生广泛的结构重组。这些高温等离子体在自由扩散进入质谱计加速区的过程中(时间在 2 微秒以上,因离子的质量与初始能量不同而有很大的差异),还会继续发生离解,在最终以质谱计检测到的碳原子簇离子中,大部分都已采取了能量最低的构型,使得不同大小的碳原子簇的结构稳定性可以在质谱中反映出来。在实验中,我们很少观察到 C^+ ,说明 C_2^+ 的 C-C 键能特别高,因而成为碳原子簇离子最终离解可能达到的离子碎片。而研究这一离解过程的时间尺度,将是一个非常有意义的分子动力学的课题,这方面的工作已在安排之中。

参 考 文 献

- [1] Bloomfield, L. A., *et al.*, *J. Chem Phys.*, **85**, 3258(1986).
- [2] Geusic, M. E., *et al.*, *J.Chem.Phys.*, **84**, 2421(1986).
- [3] Kroto, H. W., *et al.*, *Nature*, **368**, 6042(1985).
- [4] 郑兰荪等, *分析仪器*, **2**,12(1990).
- [5] Furstenau, N., *Int.J.Mass Spectrum*, **37**, 155(1981).

Mass Spectrometry of Carbon Cluster Plasma Produced with Laser Vaporization of Graphite

Huang Longbing Li wenyong Zhuang Mazhan Ding Shaoping Zheng Lansun
(*Department of Chemistry, Xiamen University*)

Abstract

Using pulsed laser vaporization of graphite sample, both positive and negative ions of carbon clusters with cluster size up to 1200 can be generated routinely. The cluster ions were then analyzed on a time-of-flight mass spectrometer. It is found from the mass spectra that those cluster ions no longer keep their original structure of bulk sample. Extensive structure re-organization might occur in the laser vaporization process, and fragmentations followed as they diffused into the acceleration region of the spectrometer. By studies of the ion intensity as a function of cluster size, a structure conversion of carbon cluster from chain to planar ring with cluster size of 13 can be inferred from the mass spectra. For clusters containing more than 30 carbon atoms, they may have closure structures. Among them, C_{60} was previously proposed to have a perfect football structure. Studies reported in this paper support the presumption, but also showed that this super-stable cluster can be generated in a laser plasma instead of a supersonic molecular beam.