

碳笼俘获钇原子的激光消融质谱研究

董国轩 王世亮 戴松涛 李春明 陈颢延

(清华大学现代应用物理系, 北京 100084)

罗初平 谭海松 甘良兵 黄春辉

(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

(1996 年 11 月 18 日收到)

将激光消融质谱技术应用于碳笼内部嵌入钇原子形成含钇碳笼包合物的研究. 实验采用石墨/ Y_2O_3 组合棒电弧蒸发法制备含钇碳笼包合物. 激光消融质谱实验结果表明, YC_{82} 存在且聚集在样品表面, 不同条件下制备的 YC_{82} 的产额不同. 此外, 还研究了 YC_{82} 在空气中稳定性的问题, 并从理论上分析了 YC_{82} 存在的原因.

PACC: 3640; 3380E; 0775

1 引 言

全碳分子 C_n 的结构为封闭而中空的多面体, 笼中可嵌入原子、离子、分子或小团簇而形成碳笼包合物 M_xC_n . 选择合适的注入原子可以调节 C_n 的性质, 使碳笼包合物 M_xC_n 成为具有某种特殊性能的材料(例如超导材料). 因此可以说, 碳笼包合物与应用有着更广泛的联系, 是全碳分子研究中最富有生机与活力的部分. 文献[1]通过激光蒸发浸有 $LaCl_3$ 的石墨棒, 获得 LaC_{82} . Gillan 等^[2]采用电弧蒸发含有稀土氧化物的石墨棒, 产生了 RC_{82} , $R = Ce, Eu, Sm, Gd, Tb, Ho, Er$. 激光解吸质谱(LDMS)及快原子轰击质谱(FAB)等方法常用于全碳分子及其包合物的质谱分析. Shinohara 等^[3]通过激光解吸质谱方法观察到 YC_{82} , Y_2C_{82} , Y_2C_{2n} ($2n = 84$ 及 $90 < 2n < 140$) 系列, 但电子自旋共振(ESR)谱仅显示 YC_{82} 的存在. 基于超导研究的需要, 这些嵌入原子主要是稀土原子和一些过渡金属原子等. 不同于简单的富勒烯, 这些包合物很难制备, 产额低且提纯难^[4, 5].

同激光解吸相比, 激光消融是一种相对软电离技术, 它把解吸和电离分成两步但在一个激光单脉冲内完成. 该方法因实验装置简单、探测灵敏度高而成为小分子簇分析中的一种十分有效的方法. 本文扩展了激光消融方法的应用范围, 尝试采用该技术开展碳笼俘获钇原子形成碳笼包合物大分子簇研究.

2 样品制备及实验装置

本文采用石墨/ Y_2O_3 组合棒电弧蒸发法制备富勒烯包合物. 具体是在长 30 cm、直径 0.6 cm 的石墨棒一端钻出一个深 17 cm、直径 0.3 cm 的洞, 然后填充纯度为 99.0% 的

Y_2O_3 、石墨粉、环糊精($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_5$)混合物(质量比为 0.9:1:0.48),制成样品 A;或者填充 Y_2O_3 、石墨粉的混合物(质量比为 2.33:1),制成样品 B. 组合石墨棒先在 200℃ 环境下烘烤 10 h, 然后在 1200℃ 氮气环境下烘烤 6 h, 电弧蒸发, 用二甲苯从烟灰中萃取出 YC_{82} 及其他富勒烯混合物. 用石墨棒代替石墨组合棒, 采用上述方法制备出 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$.

全碳分子及碳笼包合物的激光消融质谱实验装置如图 1 所示. 整个系统工作于 6.67×10^{-4} — 1.33×10^{-5} Pa 真空条件下, 其飞行时间质谱仪质量分辨率为 250—350. 溶于二甲苯中的样品涂在铜板上, 加热脱去液体, 放入高真空分析室中的样品台上. 波长为 308 nm 的 XeCl 准分子激光(model 202 EMG

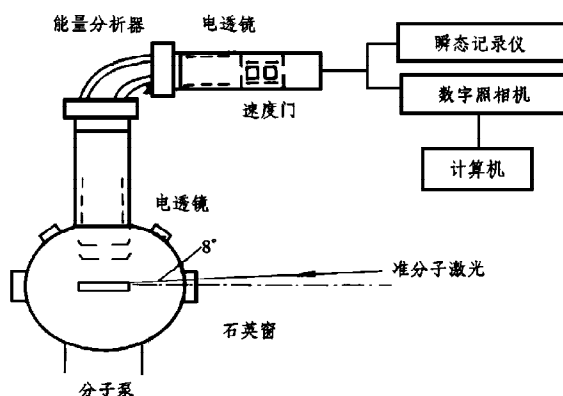


图 1 激光消融质谱实验装置示意图

lambda-Phsik, 2—5 mJ, 28 ns)经 23.5 cm 的透镜聚焦成 $3 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的光斑, 以与样品表面成 8° 掠射角入射到样品表面, 这个角度是实现激光消融的最佳角度. 消融后产生的分子离子被引入 TOF 质谱仪, 由双微通道板组成的倍增器探测. 飞行时间质谱由 100 MHz 的瞬态记录仪或 Tektronix DCS01 数字照相机记录.

3 结果与讨论

我们首先从研究中空碳笼 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 样品开始, 以检验激光消融质谱技术是否可用于

大分子簇的分析. 图 2 显示了通过上述方法制备的 C_{60} 萃取物的激光消融质谱结果. 从图中可以看出, 质量数在 200 u 以上主要是 C_{60} 离子和 C_{70} 离子的质谱峰, 几乎没有别的碎片. 该谱可能是到目前为止所获最干净的 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 谱, 其中 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 的比例大约为 3:1.

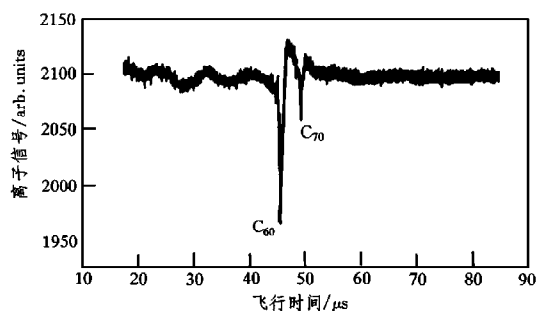


图 2 100 MHz 瞬态记录仪记录的 C_{60} , C_{70} 的飞行时间质谱

大分子簇的分析. 图 2 显示了通过上述方法制备的 C_{60} 萃取物的激光消融质谱结果. 从图中可以看出, 质量数在 200 u 以上主要是 C_{60} 离子和 C_{70} 离子的质谱峰, 几乎没有别的碎片. 该谱可能是到目前为止所获最干净的 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 谱, 其中 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 的比例大约为 3:1.

在尝试了 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 的激光消融质谱分析基础上, 我们完成了含钇碳笼包合物的激光消融质谱分析. 样品 B 的激光消融质谱结果如图 3 所示, 图中仅显示了 YC_{82} 的存在, 没有观察到别的质谱峰. 经过 1000 次激光脉冲消融后观察到的质谱如图 4 所示, YC_{82} 的质量峰消失, 而出现 C_{50} , C_{52} , C_{54} , C_{56} , C_{58} , C_{60} , C_{66} , C_{68} , C_{70} 等质量峰. 当移动样品以改变消融点位置时, 完全重复上述结果. 这说明制备的 YC_{82} 存在于样品表面, 而其

他全碳分子则位于表面之下. 对于样品 A, 实验得到类似的结果, 区别只是 YC_{82} 的峰值强度很小. 这表明同样品 A 的制备方法相比, 样品 B 的制备方法具有更高的 YC_{82} 产额. 另外, 样品 A、样品 B 在空气中暴露 30 d 后, YC_{82} 的激光消融质谱信号显著减小, 这意味着 YC_{82} 在空气中的稳定性差, 因而其应用将受到很大限制.

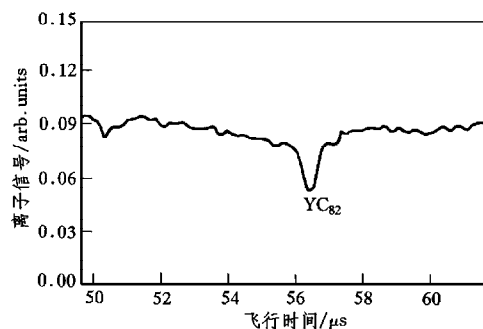


图3 Tektronix DCS01 数字照相机记录的样品 B 的飞行时间质谱

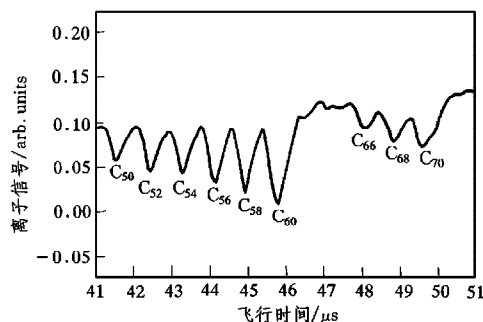


图4 样品 B 经 1000 个激光脉冲消融后的飞行时间质谱

实验仅观察到 YC_{82} , 这同 Shinohara 等报道的 ESR 谱的结果相符, 而不同于他们报道的除 YC_{82} 外还观察到 Y_2C_{82} , Y_2C_{84} 的质谱结果. 现在产生一个问题, 为什么仅有 YC_{82} 存在而没有别的含钇碳笼包合物存在? 通常对于空心的富勒烯稳定性和丰度依次为 C_{60} , C_{70} , C_{84} . 内部嵌入金属原子 Y 后, 碳笼的稳定性会发生变化. 如果金属团簇中的壳层模型仍是正确的, 则在空心的富勒烯中电子总数一定是最重要的. C_{84} 的稳定存在意味着 84 个 π 电子一定形成稳定的闭壳层. 对于 YC_{82} , C_{82} 提供的 82 个电子再加上来自 Y 原子的 2 个 5s 电子, 又重新组成 84 个 π 电子的闭壳层结构, 因而 YC_{82} 可以稳定存在. 依此类推, 似乎 YC_{58} , YC_{68} 也应稳定存在. 因为它们可形成类似 C_{60} , C_{70} 的 60 个电子、70 个电子的闭壳层结构. 但实际上它们并不存在, 这是因为它们违反了五边形只能与六边形相邻而不能与其他五边形共边的原则^[1]. 以上我们解释了 YC_{82} 的形成机制及丰度最大的原因, 而关于 Y_2C_{82} , Y_2C_{84} 的形成机制目前还不清楚, 一种猜测是, Y_2C_n ($n=82, 84$) 由 $(YC_{n_1})-(YC_{n_2})$ 聚合反应产生的. 实验中我们没有观察到 Y_2C_{82} , Y_2C_{84} 的质谱可能有两个原因: 首先, 实验中我们采用的激光脉冲能量密度聚焦后为 30 mJ/mm^2 左右, 可能略微偏大. 在这样的激光脉冲能量作用下, Y_2C_{82} , Y_2C_{84} 可能发生裂解反应而消失. 其次, 我们采用的波长为 308 nm 的 XeCl 准分子激光, 波长可能略短于碳笼包合物的双光子共振电离波长, 因而其电离效率受到一些影响, 造成 Y_2C_{82} , Y_2C_{84} 的离子产额不是特别高.

本文拓宽了激光消融质谱的研究领域, 使之用于碳笼及碳笼俘获钇原子形成碳笼包合物的研究. 证实了 YC_{82} 的存在, 并对 YC_{82} 的制备、 YC_{82} 在空气中的稳定性以及 YC_{82} 存在的原因等问题进行了初步讨论. 我们准备进一步开展碳笼包合物性质方面的研究工作. 首先拟采用 XeCl 准分子激光抽运的染料激光来完成碳笼包合物的激光消融质谱实验. 选用染料激光的好处是调谐激光波长和激光脉冲能量均非常方便, 这样我们就可以研究碳笼包合物的质谱信号随消融的激光脉冲能量及波长的变化规律, 获得最佳激光脉冲能量

及碳笼包合物的电离能.此外我们还准备研究样品制备中组合棒中不同的 Y/C 原子数比对碳笼包合物产物的影响及不同的萃取溶剂的影响.更进一步,我们准备详细探讨进入笼中的 Y 原子如何与碳原子耦合以及对团簇分子物理、化学性质的影响.

- [1] Yan Chai, Ting Guo, Changming Jin, R. E. Haufler, L. P. Felipe Chibante, Jan Fur, Lihong Wang, J. Michael Alford and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 7564.
- [2] E. G. Gillan, Chahan Yeretizian, Kyu S. Min, B. Kaner, *J. Phys. Chem.*, **96**(1992), 6869.
- [3] Hisanori Shinohara, Hiroyasu Sato, Yahachi Saito, Masato Ohkohchi and Yoshinori Ando, *J. Phys. Chem.*, **96**(1992), 3571.
- [4] A. Bartl, L. Dunsch, J. Frohner, U. Kirbach, *Chem. Phys. Lett.*, **229**(1994), 115.
- [5] L. P. F. Chibande, Andreas Thess, J. M. Alford, *J. Phys. Chem.*, **97**(1993), 8696.

A STUDY ON ENCAPSULATION OF AN YTTRIUM ATOM IN CARBON CAGE USING LASER ABLATION MASS SPECTROSCOPY

DONG GUO-XUAN WANG SHI-LIANG DAI SONG-TAO LI CHUN-MING CHEN DIE-YAN

(*Department of Modern Applied Physics, Tsinghua University, Beijing 100084*)

LUO CHU-PING TAN HAI-SONG GAN LIANG-BING HUANG CHUN-HUI

(*State Key Laboratory of Rare Earth Material Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871*)

(Received 18 November 1996)

ABSTRACT

Laser ablation mass spectroscopy (LAMS) has been used to study yttrium contained fullerenes. Yttrium contained fullerenes were prepared by arc burning of Y_2O_3 /graphite composite rods. The LAMS experimental results confirm the presence of YC_{82} . It was also shown that YC_{82} appears on the surface of the sample and that the yield of YC_{82} changes with the primitive weight ratio of Y_2O_3 to graphite in fabrication processing. In addition, the stability of YC_{82} in air was studied and the mechanism of YC_{82} formation was discussed.

PACC: 3640; 3380E; 0775