

# C<sub>20</sub>富勒烯的 Ar<sup>+</sup>离子辐照合成\*

王震遐 柯学志 朱志远 朱福英 王玟珉 俞国庆

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

阮美龄

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

陈 宏 黄荣彬 郑兰荪

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

(1999 年 6 月 15 日收到; 1999 年 7 月 20 日收到修改稿)

Ar<sup>+</sup>离子辐照聚乙烯靶表面在室温情况下合成的 C<sub>20</sub>, 已采用高分辨率透射电子显微镜/电子衍射装置、飞行时间质谱、红外和拉曼谱仪进行了研究。结果认为, 辐照诱发的微晶体由笼式 C<sub>20</sub>组成。

PACC: 6146; 7920R; 6114F; 7830

## 1 引 言

在 Kroto 发现 C<sub>60</sub><sup>[1]</sup>之后, 迅速掀起了关于以团簇(cluster)为基块组装材料的研究热潮<sup>[2,3]</sup>。但到目前为止, 绝大多数的研究工作均集中于大于 C<sub>60</sub> 的范围, 小于 C<sub>60</sub> 的团簇固体合成, 在 1998 年方见到关于 C<sub>36</sub> 结果的报道<sup>[4]</sup>。另外, 基于离子束辐照富碳材料表面生成富勒烯(fullerenes)的研究以早有所见<sup>[5]</sup>, 但是几乎所有的研究者都把注意力集中在大于 C<sub>60</sub> 的团簇, 而忽视了对于小 C<sub>60</sub> 区域的探索。由此, 自然可以认为, 由于离子轰击实验参数的可调范围很大, 这对探索小于 C<sub>60</sub> 团簇固体合成的可能性是很有利的条件, 因而利用离子辐照富碳材料, 不失为一种值得进行的合成小于 C<sub>60</sub> 团簇固体的重要方法。在此, 我们报道了关于 Ar<sup>+</sup>离子辐照超高分子量聚乙烯(UHMWPE)表面合成 C<sub>20</sub> 固体的初步结果。在激光脱附飞行时间质谱(TOFMS)、透射电子显微镜和电子衍射(TEM/ED)、红外(IR)以及拉曼(Raman)谱综合分析后, 认定在轰击样品表面层中生成的六角形密堆积结构晶体, 是由直径约 0.3 nm 的笼式 C<sub>20</sub> 团簇排布而成。

## 2 实 验

聚乙烯靶在同位素分离器靶室中用 60 keV 的 <sup>40</sup>Ar<sup>+</sup> 离子轰击, 真空度为 1.33 × 10<sup>-4</sup> Pa。轰击束流

强度 ~ 10 μA/cm<sup>2</sup>, 总剂量为 1 × 10<sup>18</sup> Ar<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>。同样实验条件下制备了数块样品(轰击表面积均 ~ 1 cm<sup>2</sup>), 以便用于不同的分析。取其中一块样品, 刮下轰击表面层的黑色较松散部分, 研细置于酒精中, 超声处理后将黑色悬浮液滴于多孔栅上供高分辨率 TEM/ED 分析。在低分辨率条件下, 可以看到样品中有不少近六边形薄片存在。用高分辨率观察显示, 这些薄片清楚地均由小颗粒组成的六角形密堆积结构, 其电子衍射斑点花纹如图 1, 由此可以计算出颗粒-颗粒中心间距为 ~ 0.45 nm。一般认为团簇-团簇空间距离约为 0.15 nm, 由此可推出, 在我们实验中所见到的组成晶体的颗粒, 其直径 ~ 0.3 nm。假设组成晶体的颗粒为 12 个五边形碳原子环组成的 12 面体<sup>[6,7]</sup>, 可以计算出这种小笼状物的直径 ~ 0.3 nm, 恰与实验值符合, 因此我们认为组成晶体的颗粒是 C<sub>20</sub>。

笼式 C<sub>20</sub> 的 IR 谱中有三个显著的特征峰, 它们分别为 2898, 1310 和 760 cm<sup>-1</sup><sup>[8,9]</sup>。我们测定的 IR 谱(图 2)在 ~ 2900, 1470 和 740 cm<sup>-1</sup> 附近也有明显的峰出现, 显然这三个主要的峰位置, 在数值上与文献<sup>[8]</sup>的计算值合理的符合。实际上, 一些 IR 峰分别与 sp<sup>3</sup> 杂化有关(2900 cm<sup>-1</sup>-sp<sup>3</sup>CH<sub>2</sub>, 2805 cm<sup>-1</sup>-sp<sup>3</sup>CH<sub>3</sub>, 2899 cm<sup>-1</sup>-sp<sup>3</sup>CH<sub>2</sub>)。具有 12 面体特征的富勒烯 C<sub>20</sub> 中每个碳原子有一个悬挂键和一个 110° 的 σ 键角, 这与金刚石极为接近, 因而可称其为纯 sp<sup>3</sup> 杂化。由此可见, IR 谱的测定结果与在样品中笼式 C<sub>20</sub> 的存在具有关联。另外, 在我们测定的 IR 谱

\* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 19735004) 和中国科学院重大项目(KJ. 952-J1-414) 资助的课题。

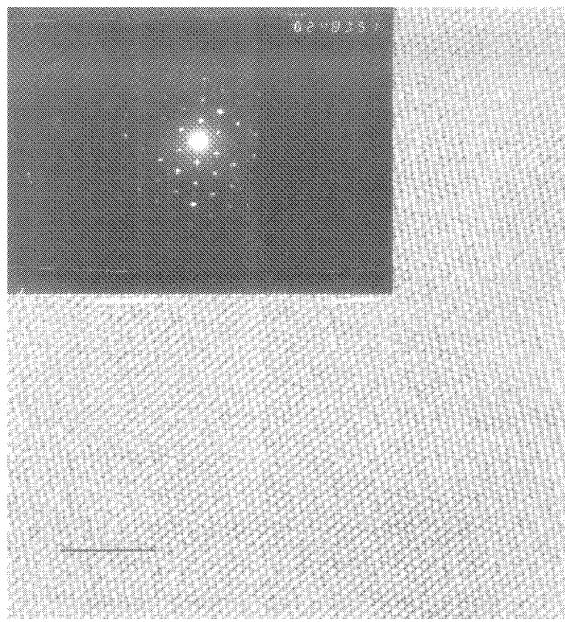


图 1  $\text{Ar}^+$  辐照在聚乙烯样品表面层中所形成晶体的电子衍射斑点花纹(标长 5 nm)

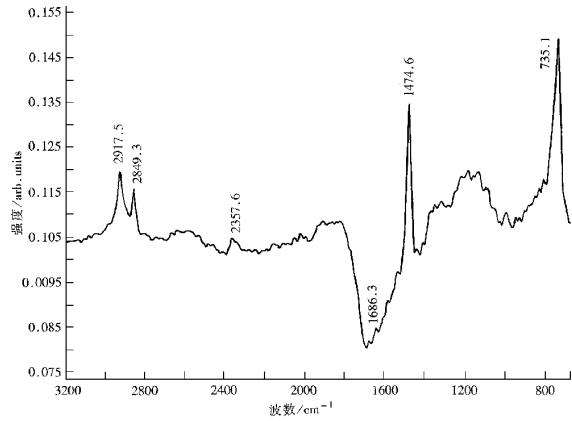


图 2 辐照后聚乙烯样品表面的 IR 吸收谱(注意在  $735, 1475 \text{ cm}^{-1}$  以及在  $2900 \text{ cm}^{-1}$  附近( $2849, 2918 \text{ cm}^{-1}$ )几个极显著的峰)

图中看到的  $2850 \text{ cm}^{-1}$  和  $2900 \text{ cm}^{-1}$  峰, 与 Paillard 等<sup>[10]</sup> 认定为由  $\text{C}_{20}$  形成的薄膜材料中所测出的 IR 特征峰( $\sim 2850, \sim 2930 \text{ cm}^{-1}$ )甚为一致. 这一比较更加说明 我们测定的 IR 谱线特征, 直接与离子轰击聚乙烯表面材料中的  $\text{C}_{20}$  富勒烯对应.

图 3 给出了样品的 Raman 谱仪测定结果. 可以看出, 在  $1300 - 1600 \text{ cm}^{-1}$  区域有两个明显的峰存在. 中心在  $1580 \text{ cm}^{-1}$  的峰是典型的石墨  $E_{2g}$  线(G 带), 它对应于  $\text{sp}^2$  键合的微晶石墨结构. 在 Raman 谱图中位于  $1383 \text{ cm}^{-1}$  的峰, 是公认为 D 带(金刚石

Raman 线, 中心在  $1305 \text{ cm}^{-1}$  ), 它对应于  $\text{sp}^3$  键合的微晶金刚石结构. 其峰的展宽可能是长程有序损失和无序度的影响, 它的存在无疑与几乎是  $\text{sp}^3$  杂化的  $\text{C}_{20}$  及其结晶体大小有关. 另外, 值得注意的是, 在文献[9]中 Pagette 等也给出了笼式  $\text{C}_{20}$  材料 Raman 谱的结果, 其中  $1324 \text{ cm}^{-1}$  峰位置与我们测定的结果合理地符合(见图 3), 而我们测定 Raman 谱中在  $3000 \text{ cm}^{-1}$  附近较宽的隆起峰, 也与文献[9]中的  $2895 \text{ cm}^{-1}$  峰相近. 这些广泛的符合支持了用高分辨率 TEM/ED 分析的结果, 使我们进一步相信所测定的样品中存在着  $\text{C}_{20}$  富勒烯及其组成的晶体.

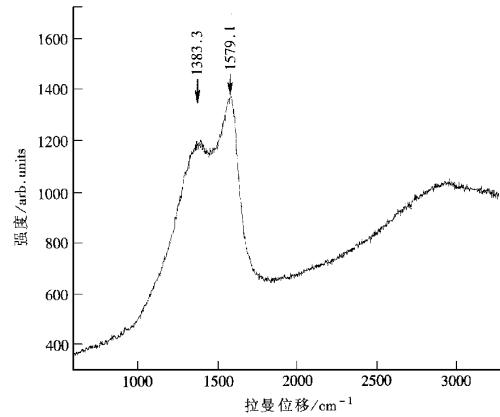


图 3 辐照后聚乙烯样品表面的 Raman 谱

激光脱附 TOF 质谱对样品所做的分析, 也有力地支持了上述结论. 由图 4 可以看出, 在质量(原子质量单位 amu) 为  $252 \text{ amu}$  处有一个明显的峰, 我们认为它与  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$  相当. 已知, 由纯碳五边形环组成的 12 面体  $\text{C}_{20}$  中, 每个碳原子都具有一个悬挂键, 它们可被氢原子(或自由基)饱和, 因此  $\text{C}_{20}$  富勒烯最多可以粘附 20 个氢原子, 形成一种人们感兴趣的  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ <sup>[9]</sup>. 在我们的情况下, 生成  $\text{C}_{20}$  的母体材料是聚乙烯( $[\text{CH}_2]_n$ ), 在激光脱附过程中大量来自 C—H 断键的氢原子可以与  $\text{C}_{20}$  富勒烯结合形成  $\text{C}_{20}\text{H}_n, n$  可以在 1 到 20 之间选择,  $n = 12$  只是在平衡状态下合适的数值.

$\text{C}_{20}$  的几何结构一直是一个有趣的问题, 它究竟是链, 是环或者是笼状物至今尚无定论, 但是我们的实验结果表明,  $\text{C}_{20}$  是稳定的 12 面体笼状物, 初步的分子动力学模拟(结果另文发表)显示, 在温度高达  $3500 \text{ K}$  时具有 12 面体结构的  $\text{C}_{20}$  仍然是较稳定空心笼状体. 目前, 进一步的研究正在进行中. 预期在其

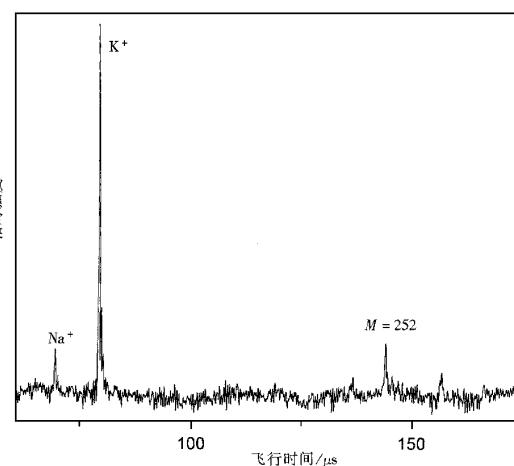


图4 辐照后聚乙烯样品表面的 TOF 质谱(一个突出的峰在  $M=252$  amu 处出现,它相当于  $C_{20}H_{12}$ )

他小团簇的存在(例如在图4 TOF MS 中可能存在 的  $C_{24}$ )  $C_{20}$ 富勒烯的生成机制  $C_{20}$ 固体物性以及作 为组成基块的新材料的应用前景探索等方面将会获 得重要的结果。

### 3 结语

1. 用高分辨率 TEM/ED, TOF 质谱, IR 和 Raman 谱, 分析了用  $Ar^+$  离子辐照的聚乙烯样品后表

明, 在离子轰击过程中生成了  $C_{20}$ 团簇晶体。这是以  $C_{20}$ 富勒烯为基块装配成六边形密堆积结构固体的首次实验结果。

2. 分析结果倾向于认为  $C_{20}$ 为 12 面体(12 个五边形环组成)笼式富勒烯。

3. 在我们的 TOF 质谱分析中未见有  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  和更大的富勒烯在样品中存在。因此,一个很自然的问题是:为何在  $Ar^+$  离子轰击聚乙烯过程中有利于小富勒烯的生成?这里可能存在一种优于形成碳五边形环的机制,值得深入探索。

- [1] H. W. Kroto *et al.*, *Nature (London)*, **318**(1985), 162.
- [2] See e. g., *Science and Technology of Fullerene Materials*, *Mrs Symposia Proceedings No. 359*, edited by D. Bernier *et al.*, *Materials Research Society, Pittsburgh*, 1995).
- [3] J. Kim, G. Galli, J. W. Wilkins, A. Canning, *J. Chem. Phys.*, **108**(1998), 2631.
- [4] C. Piskoti, J. Yarger, A. Zettl, *Nature*, **393**(1998), 771.
- [5] G. Brinkmalm, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **47**(1993), 7560.
- [6] M. Feyereisen, M. Gutowski, J. Simons, J. Almlöf, *J. Chem. Phys.*, **96**(1992), 2926.
- [7] R. O. Jones, G. Seifert, *Phys. Rev. Lett.*, **79**(1997), 443.
- [8] O. A. Ermer, *Chem. Int. Ed. Engl.*, **6**(1977), 411.
- [9] L. A. Paguet, R. J. Ternansky, D. W. Balogh, G. Kentgen, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**(1983), 5446.
- [10] V. Paillard, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(1993), A170.

# SYNTHESIS OF C<sub>20</sub> FULLERENE DURING Ar<sup>+</sup> ION IRRADIATION\*

WANG ZHEN-XIA KE XUE-ZHI ZHU ZHI-YUAN ZHU FU-YING WANG WEN-MIN YU GUO-QING

( *Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China* )

RUAN MEI-LING

( *Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China* )

CHEN HONG HUANG RONG-BIN ZHENG LAN-SUN

( *State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China* )

( Received 15 June 1999; revised manuscript received 20 July 1999 )

## ABSTRACT

Synthesized C<sub>20</sub> at the target surface of ultra high molecular weight polyethylene during Ar<sup>+</sup> ion irradiation at room temperature was studied by high resolution transmission electron microscopy/electron diffraction, time of flight mass spectroscopy, IR and Raman Spectroscopy. We believe that radiation-induced crystallites consist of caged C<sub>20</sub>.

PACC : 6146 ; 7920R ; 6114F ; 7830

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19735004) and major subject of the Chinese Academy of sciences (Grant No. KJ. 952-J1-414).