

C_{20} 富勒烯的 Ar^+ 离子辐照合成*

王震遐 柯学志 朱志远 朱福英 王玖珉 俞国庆

(中国科学院上海原子核研究所, 上海 201800)

阮美龄

陈 宏 黄荣彬 郑兰荪

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

(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^+ 离子辐照聚乙烯靶表面在室温情况下合成的 C_{20} 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_{20} 组成.

PACC: 6146; 7920R; 6114F; 7830

1 引 言

在 Kroto 发现 C_{60} ^[1] 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^[2,3]. 但到目前为止, 绝大多数的研究工作均集中于大于 C_{60} 的范围, 小于 C_{60} 的团簇固体合成. 在 1998 年方见到关于 C_{36} 结果的报道^[4]. 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^[5], 但是几乎所有的研究者都把注意力集中在大于 C_{60} 的团簇, 而忽视了对于小 C_{60} 区域的探索. 由此, 自然可以认为, 由于离子轰击实验参量的可调范围很大, 这对探索小于 C_{60} 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_{60} 团簇固体的重要方法. 在此, 我们报道了关于 Ar^+ 离子辐照超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 表面合成 C_{20} 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_{20} 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 $^{40}Ar^+$ 离子轰击, 真空度为 1.33×10^{-4} Pa. 轰击束流

强度 $\sim 10 \mu A/cm^2$, 总剂量为 $1 \times 10^{18} Ar^+/cm^2$. 同样实验条件下制备了数块样品 (轰击面积均 $\sim 1 cm^2$), 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 $\sim 0.45 nm$. 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 $\sim 0.3 nm$. 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^[6,7], 可以计算出这种小笼状物的直径 $\sim 0.3 nm$, 恰与实验值符合, 因此我们认为组成晶体的颗粒是 C_{20} .

笼式 C_{20} 的 IR 谱中有三个显著的特征峰, 它们分别为 2898, 1310 和 760 cm^{-1} ^[8,9]. 我们测定的 IR 谱 (图 2) 在 ~ 2900 , 1470 和 740 cm^{-1} 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 [8] 的计算值合理的符合. 实际上, 一些 IR 峰分别与 sp^3 杂化有关 (2900 cm^{-1} - sp^3CH_2 , 2805 cm^{-1} - sp^3CH_3 , 2899 cm^{-1} - sp^3CH_2). 具有 12 面体特征的富勒烯 C_{20} 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^3 杂化. 由此可见, IR 谱的测定结果与在样品中笼式 C_{20} 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.

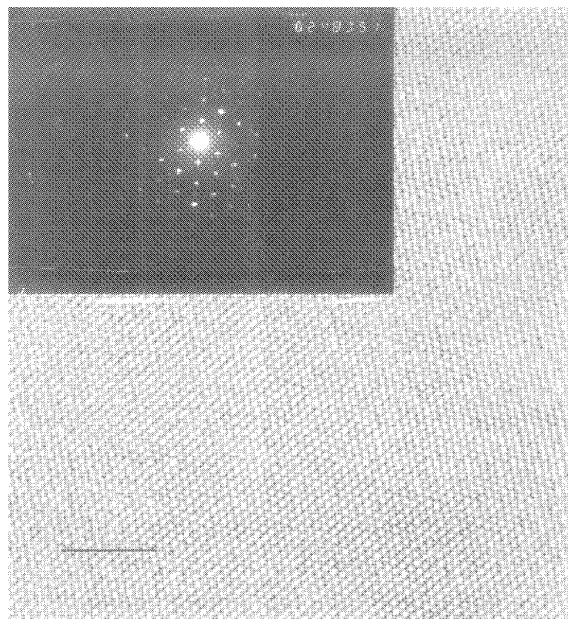


图1 Ar^+ 辐照在聚乙烯样品表面层中所形成晶体的电子衍射斑点花纹(标长 5 nm)

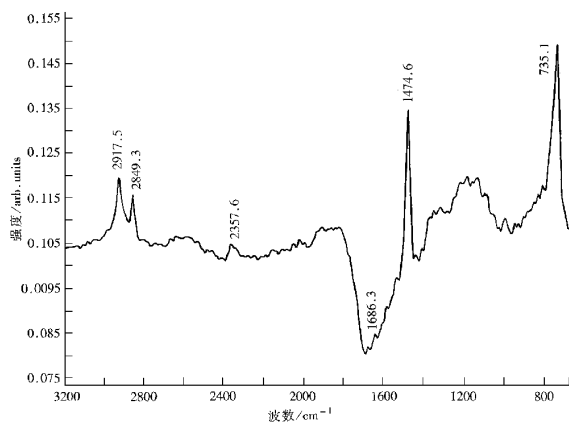


图2 辐照后聚乙烯样品表面的 IR 吸收谱(注意在 735, 1475 cm^{-1} 以及在 2900 cm^{-1} 附近(2849, 2918 cm^{-1}) 几个极显著的峰)

图中看到的 2850 cm^{-1} 和 2900 cm^{-1} 峰, 与 Paillard 等^[10] 认定为由 C_{20} 形成的薄膜材料中所测出的 IR 特征峰(~2850, ~2930 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 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 cm^{-1} 区域有两个明显的峰存在. 中心在 1580 cm^{-1} 的峰是典型的石墨 E_{2g} 线(G 带), 它对应于 sp^2 键合的微晶石墨结构. 在 Raman 谱图中位于 1383 cm^{-1} 的峰, 是公认为 D 带(金刚石

Raman 线, 中心在 1305 cm^{-1}), 它对应于 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 sp^3 杂化的 C_{20} 及其结晶体大小有关. 另外, 值得注意的是, 在文献 [9] 中 Paguette 等也给出了笼式 C_{20} 材料 Raman 谱的结果, 其中 1324 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 cm^{-1} 附近较宽的隆起峰, 也与文献 [9] 中的 2895 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 C_{20} 富勒烯及其组成的晶体.

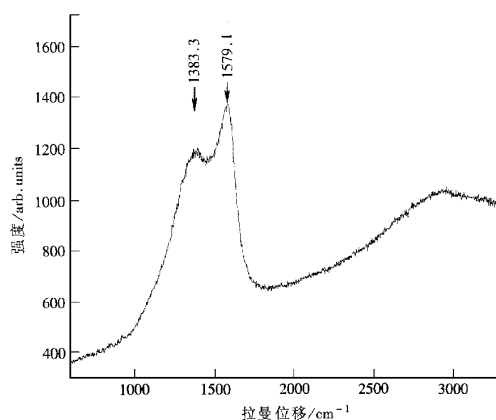


图3 辐照后聚乙烯样品表面的 Raman 谱

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 252amu 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 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 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 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$ ^[9]. 在我们的情况下, 生成 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 C_{20} 富勒烯结合形成 C_{20}H_n , n 可以在 1 到 20 之间选择, $n = 12$ 只是在平衡状态时的合适数值.

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, 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 3500K 时具有 12 面体结构的 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

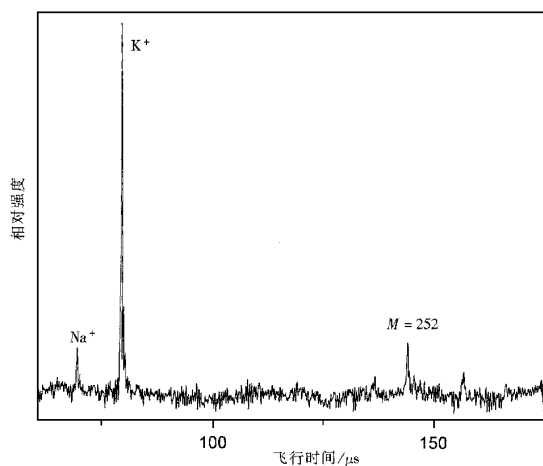


图4 辐照后聚乙烯样品表面的 TOF 质谱(一个突出的峰在 $M = 252$ amu 处出现,它相当于 $C_{20}H_{12}$)

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? 这里可能存在着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.*, **B47** (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.*, **16** (1977), 411.
- [9] L. A. Paguette, 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), 4170.

SYNTHESIS OF C₂₀ FULLERENE DURING Ar⁺ 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 C₂₀ at the target surface of ultra high molecular weight polyethylene during Ar⁺ 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 C₂₀.

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).