

$C_{59}N$ 和 $C_{19}N$ 晶体的合成*

王震遐¹⁾ 竺建康¹⁾ 任翠兰^{1,2)} 张 伟¹⁾

1) 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2008 年 9 月 17 日收到, 2008 年 11 月 20 日收到修改稿)

通过溶解 C_{60} 的 CCl_4 溶液在大气中的慢蒸发可以合成 $C_{59}N$ 和 $C_{19}N$ 晶体, 这项实验结果为 C_nN ($n \leq 59$) 晶体研究开辟了一种简单而有效的途径.

关键词: 富勒烯晶体, 飞行时间质谱, 透射电子显微镜, X 射线光电子能谱

PACC: 8120V, 0775, 6116D, 6470F

1. 引 言

Hummelen 等人曾经合成了一种“混杂富勒烯 (heterofullerenes) $C_{59}N^{[1]}$, Hirsch 和 Drewello 等人利用激光脱附/电离质谱发现了 $C_{59}N$, 而 Clipston 等人还研究了 $C_{59}N$ 经激光烧蚀形成的混杂富勒烯 (C_n ($n \leq 59$) N) 系列^[2]. 这些研究工作的发展无疑是产生气态混杂富勒烯的重要方法. 但是, 关于固态混杂富勒烯晶体的研究, 就我们所知, 此前尚无论文发表.

已知 C_{60} 晶体可以通过溶解于各种各样溶液 (例如氯仿、苯、甲苯和二甲苯等溶液) 中的慢蒸发形成晶体结构^[3], 是否可能存在着, 在慢蒸发过程中, 由大气环境中氮原子对 C_{60} 氮化引起 C_{60} 蜕变, 从而形成 $C_{59}N$ 甚或更小的 C_n ($n \leq 59$) N 产物及其晶体结构, 无疑是一个值得研究的有趣问题. 在这一设想的推动下, 我们进行了把 C_{60} 溶于 CCl_4 , 然后在大气和室温条件下进行慢蒸发的实验研究.

2. 实 验

纯度为 99.5% 的 C_{60} 粉溶于 CCl_4 溶液, 约 2 h 之后, 稍加超声处理, 取适量 $C_{60}-CCl_4$ 溶液分别滴于透射电子显微镜微栅 (覆多孔碳膜) 和 Si 片表面, 在室温和大气环境情况下使微栅和 Si 片表面的溶液慢蒸发, 微栅表面慢蒸发后的产物用于晶体结构分析, Si 片表面慢蒸发后的产物则用于飞行时间质谱 (time-

of-flight mass spectrometry, TOF 质谱) 测定. 与此同时, 为了验证在晶体形成过程中是否发生了氮原子取代碳原子而形成 $C_{59}N$ 晶体, 我们还进行了 X 射线光电子谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 测量.

3. 结果与讨论

对实验样品进行了仔细地观测和分析之后发现, 在溶液慢蒸发之后, 原来的 C_{60} 材料转变成晶体结构, 其形状多为多面体, 大小约在次 μm 和数十 μm 之间, 表面平整且不粘连任何杂物, 但常见有大小晶体颗粒相聚现象 (见图 1).

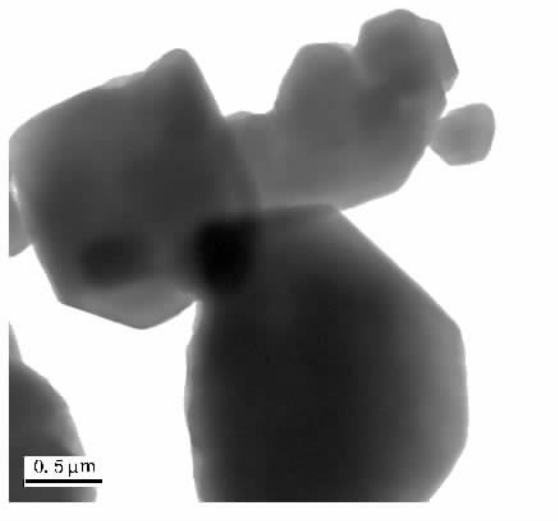


图 1 $C_{60}-CCl_4$ 溶液在大气室温条件下慢蒸发形成的晶体结构, 典型的低放大 TEM 像

* 国家自然科学基金 (批准号: 10575128) 资助的课题.

3.1. 晶体的透射电子显微镜分析

为具体研究晶体产物的微结构,我们对各类大小不一的晶体颗粒进行了高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)分析.图 2(a)给出一个典型的晶体颗粒边缘区域的 HR-TEM 像,由此,获得测定的晶格常数 d 等于 8.6\AA .已知 C_{60} 的直径为 7.1\AA ,从而推出这种晶体应当为 C_{60} 分子或相似尺寸的 $C_n(n=59)$ N 分

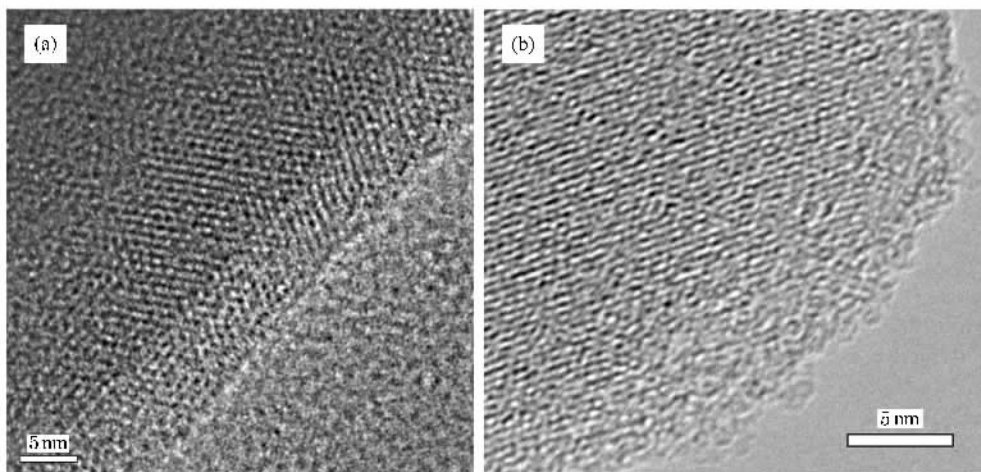


图 2 (a)一种晶体颗粒(部分)的典型 HR-TEM 放大像,其紧密排列的距离 $d \approx 8.6\text{\AA}$ 相当于 $C_{59}N$ 晶体的数值 (b) 另一种晶体颗粒(部分)的典型 HR-TEM 放大像, $d \approx 4.6\text{\AA}$ 相当于 C_{20} 或 $C_{19}N$ 晶体

3.2. 晶体的质谱测定

为了确定 HR-TEM 分析结果的准确性以及可能存在的混杂 C_{60} 和 C_{20} 结构,我们对晶体产物进行了飞行时间质谱测定.图 3 给出的结果表明,质谱中除了在质量/电荷(M/Z)比 = 720 处出现一个很强的峰,表明 C_{60} 确实存在之外,在 $M/Z = 240$ 位置处还有一个较弱的峰出现.这些结果与 HR-TEM 的分析结果完全符合,说明 C_{60} 和 C_{20} 或者 M/Z 数与其相当的晶体在样品中的存在.

另外,对 $M/Z = 720$ 和 240 二个峰进行高分辨分析之后(见图 3 中插图(a)(c))发现, C_{60} 区域除了在 $M/Z = 721$ 处的 C^{13} 同位素峰之外,在 $M/Z = 722$ 处还有一个明显的峰出现,而 C_{20} 区域在 $M/Z = 242$ 处也存在一个小峰,这有可能是由于有一个氮原子(N 的质量数等于 14)在 C_{20} 和 C_{60} 笼状结构中取代一个碳原子造成的结果.如果这一分析属实,HR-TEM 结果中晶格常数为 8.6\AA 和 4.6\AA 的结构应当是混杂富勒烯 $C_{59}N$ 和 $C_{19}N$ 晶体.据我们所知,这种 $C_{59}N$ 和

子晶体构成,它们之间的间距数值,约为 1.5\AA .显然这是一种强键结合形成的分子晶体.图 2(b)是样品中另外一种晶体产物的 HR-TEM 像.同样的测定发现 $d \approx 4.6\text{\AA}$,估计这可能是 C_{20} 分子或 $C_n(n=19)$ N 分子形成的晶体,因为 C_{20} 笼状结构的直径为 3.1\AA ^[4,5],它们之间的距离($\sim 1.5\text{\AA}$)远小于范得瓦尔斯力作用距离(3.4\AA),也是一种强键结合形成的分子晶体.

$C_{19}N$ 固态晶体的合成是前所未有的结果.另外,值得注意的是,图 3 中插图(b)给出的质谱中在 $M/Z = 696$ 处还有一个 698 的峰出现,但是在我们的 HR-TEM 检查分析时,始终未发现与此峰对应的 $C_{57}N$ 晶体结构,因此质谱中的 $C_{57}N$ 的存在只能作为气态混杂富勒烯分子结构解释.

3.3. X 射线光电子能谱分析

为了对这种混杂富勒烯晶体的进一步表征,我们进行了产物样品与 C_{60} 原材料样品相对照的 XPS 分析.从图 4(a)中我们清楚地看到,在 XPS 谱中有 $N1s$ 峰出现,这表明 $C_{60}-Cl_4$ 溶液在大气和室温条件下的慢蒸发引起了 C—N 键合.而原始的 C_{60} 粉虽然一直暴露于大气之中,却与空气中的 N 毫无反应,因而没有 $N1s$ 出现(见图 4(b)).另外,一般而言 XPS 谱中的 $N1s$ 位置可能出现 $P_i(i=1,2,3,4)$ 个峰. P_1 来自 N—O 键, P_2 峰对应于 sp^2 碳键合的 N, P_4 峰与碳的三重键合有关,而 P_3 峰的出现则表明

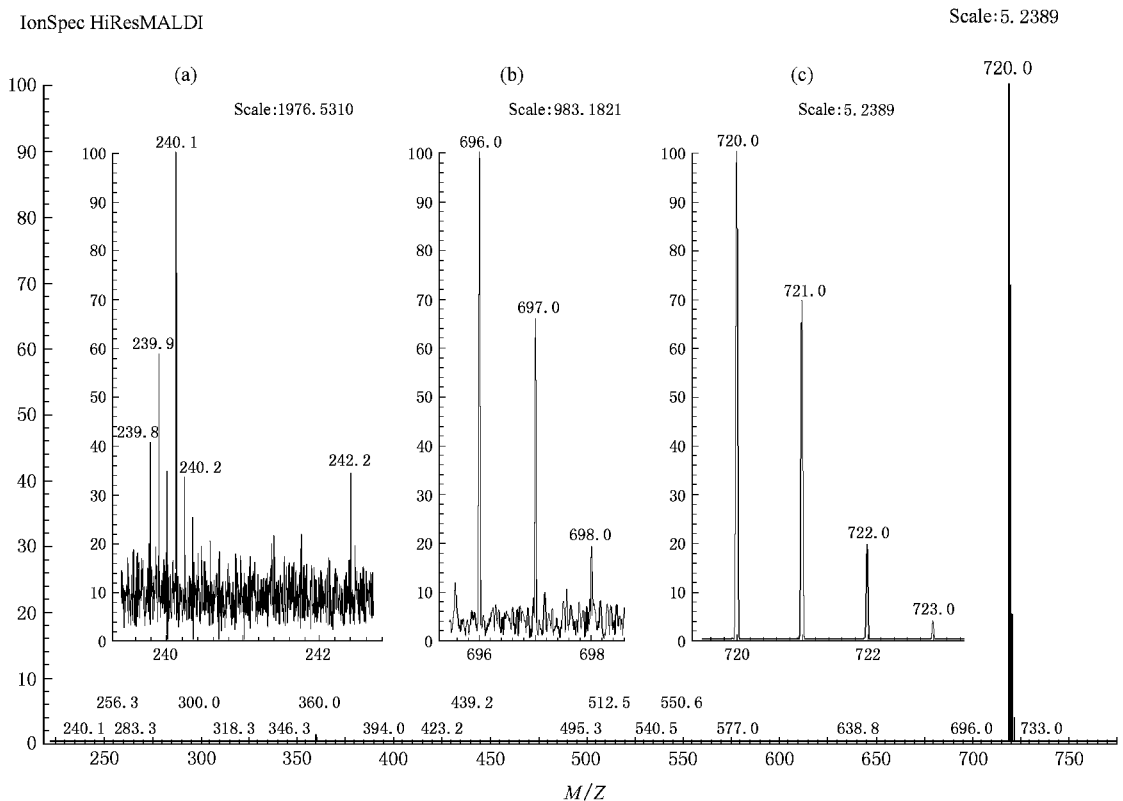


图3 实验产物的 TOF 质谱 图中 $M/Z = 720$ 附近的峰强度很高, $M/Z = 240$ 附近是一个较弱的峰. 插图 (a) 给出了 $M/Z = 240$ 处峰的高分辨放大处理, $M/Z = 242$ 处有一个相当于 $C_{19}N$ 的峰出现 (b) 给出的 $M/Z = 698$ 峰 表明 $C_{57}N$ 气态分子的存在 (c) 测清楚地给出了 720.0 (C_{60}) 721.0 (C^{13} 同位素) 和 722.0 ($C_{59}N$) 峰 表明 $C_{59}N$ 的存在)

与 SP^3 杂化碳结构键合的 N 的出现^[6,7]. 特别有趣的是, 在我们样品的 XPS 谱中 N_{1s} 峰仅有 P_3 峰 (位置约在 397 eV) 出现, 其他 P_1, P_2, P_4 峰几乎并不存在. 由于 C_{60} 是一种具有 SP^3 特性的扭曲 SP^2 碳结构, 因而这种仅有 SP^3 杂化 N 出现的结果是可以理解的. 这充分证明, 在慢蒸发过程中 N 原子取代了 C_{60} 中的 C 原子, 从而形成了混杂富勒烯 $C_{59}N$ 和 $C_{19}N$ 晶体. 但是原始 C_{60} 也是由同样具有这种 SP^3 特性的扭曲 SP^2 碳网络构成的, 为何与空气中的 N 原子没有发生类似的反应, 看来特定条件之下的溶液蒸发, 可能起了关键作用.

另一个有趣的现象是 $C_{19}N$ 晶体的出现. 在图 3 的插图 (a) 中可以看到, 在 $M/Z = 240$ 的位置附近, 还出现了一个由 N 原子取代 C_{20} 中 C 原子 ($M/Z = 242$) 的 C 团簇峰. 换言之, 实验结果表明了 $C_{19}N$ 混杂富勒烯晶体的存在. 已知 C_{20} 是由 12 个 5-原子环组成的最小的富勒烯, 与 C_{60} 一样, 在一些特定的实验条件下, 也可以结成晶体^[4,8]. 但是, 在我们现在的

实验中, $C_{19}N$ 晶体结构也已出现, 这一现象似乎说明 $C_{60}-CCl_4$ 溶液在空气中的慢蒸发过程中发生了蜕变, 但是其蜕变方式及最终 $C_{19}N$ 的出现值得关注.

3.4. 讨论

人们熟知, 溶剂 (solvent) 可以强烈地影响溶剂化物的结晶能力^[9], 一般认为在固态 C_{60} 溶解物中, 溶液的蒸发可以促使溶剂原子 (C_{60}) 在衬底表面或两种溶液界面形成晶体结构^[10]. 从本质上讲, 晶化过程是一种非平衡过程, 其晶体形态受生长动力学控制. 但是在原子级别上了解这种晶体生长动力学过程的研究眼下尚十分欠缺^[11,12]. 另外, 研究表明, 强氢化 (hydrogenation) 能使 C_{60} 转变为更小的氢化富勒烯 (hydrofullerene)^[13]. 我们的实验结果表明, 氮化 (nitrogenation) 也可以把 C_{60} 转变成更小的 C_n ($n \leq 59$) N. 当然, 从实用观点出发, 我们已获得了一项重要的成果. 通过溶液慢蒸发简单的方法可以用目前已能大量生产的 C_{60} 固体原料来生产大量的 $C_{59}N$ 和

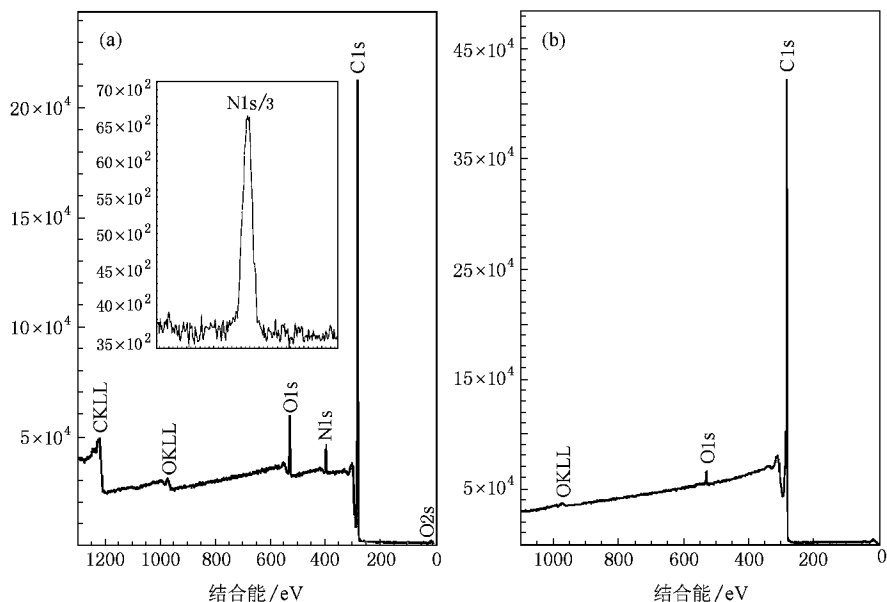


图4 样品和原始 C_{60} 材料的 XPS 谱比较 (a) $C_{60}-CCl_4$ 在空气中蒸发形成的晶体有明显的 N_{1s} 峰的存在 ; (b) 原始的 C_{60} 材料虽然也处于大气之中,但没有出现 N_{1s} 峰

$C_{19}N$ 固体晶体,从而有利于对这些新材料的基础的以及各方面可能应用的研究^[14,15]。但是,在我们的实验结果中还有一些很有趣的现象,应当进行更深入的探讨。例如,已知在 C_{60} 分子蜕变过程中,通过一种 C_2 (二个碳原子) 碎片连续损失方式, C_{60} 可以分裂从而蜕变为更小的富勒烯^[16],如 C_{60} 分裂为 C_{58} , C_{56} , ... C_{20} 等稳定的分子结构,因为一般认为 C_{20} 是最小的富勒烯碳笼结构。在我们的实验中, C_{60} 的分裂可能是由氮化引起的,因而可以有理由认为分裂是从 $C_{59}N$ 开始的。如果分裂遵循 C_2 碎片连续损失方式进行,那么最终应当以 $C_{19}N$ 的出现而结束。有人认为, $C_{59}N$ 先以 CN 碎片损失之后再遵循 C_2 损失方式进行蜕变。这样一来,蜕变的终点应当是 C_{20} 而不是 $C_{19}N$ 结构。但是我们认为这个问题尚值得进一步研讨,因为这样的结论实际上否定了在氮化的慢蒸发过程中 $C_{59}N$ 分裂产生 C_n ($n < 59$) N 系列结构的可能性。实际上,在我们的实验过程中,除了生成 $C_{59}N$ 之外,还有 $C_{19}N$ 晶体存在,说明在氮化过程中 C_{60} 出现了类似于 C_2 连续损失的蜕变。另外,在质谱测量中,我们还发现在与 $C_{57}N$ 对应的 $M/Z = 698$ 位置处有一个峰存在(见图3插图(b))。虽然在 HR-TEM 分析时未找到其晶体存在的证据,但是不排除这种 $C_{57}N$ 分子是以气态结构存在的可能性,当然也不能

排除另外一种可能性,即这种 $C_{57}N$ 也是固态的,但由于数量较少,因而在我们的实验过程中尚未被发现。由此可见,进一步研究(包括实验和理论,例如分子动力学研究)这种在我们实验条件下 C_{60} 的氮化分裂规律是需要的。

4. 结 论

1. 通过溶解 C_{60} 材料的 CCl_4 溶液在室温和大气条件下的慢蒸发,可以合成 $C_{59}N$ 晶体,以及 $C_{19}N$ 晶体。但是,直到目前为止,在关于 C_{60} 分裂形成小富勒烯研究方面,只发现 C_{44} 为最小的产物^[17]。至于为什么经过 C_{60} (或 $C_{59}N$) 分裂,未发现连续蜕变产物(例如 C_n ($n = 57, 55, \dots$) N),而只有 $C_{19}N$ 出现的原因,是一个尚待进一步研究的有趣问题。

2. 除了对我们已经获得的第一批 $C_{59}N$ 和 $C_{19}N$ 晶体的形成机理,物性以及其可能的应用继续进行研究之外,我们还对 $C_{59}N$ 有可能在继续分裂所生成的 C_n ($n \leq 59$) N 系列晶体以及蜕变规律感兴趣,并且已经确定为我们下一个研究目标。

感谢上海大学测试和分析中心李强老师在 HR-TEM 分析方面所给予的大力帮助。

- [1] Hummelen J C , Knight B , Pavlovich J , Gonzalez R , Wudl F 1995 *Science* **269** 1554
- [2] Clipston N L , Brown T , Vasil 'ev Y Y *et al* A 2000 *J. Phys. Chem.* **104** 9171
- [3] Marappan Sathish , Kun 'ichi Miyazawa 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 13816
- [4] Wang Z X , Ke X Z , Zhu Z Y , Zhu F Y , Wang Z M , Yu G Q , Ruan M L , Chen H , Huang R B , Zheng L S 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 939 (in Chinese) [王震遐、柯学志、朱志远、朱福英、王政珉、俞国庆、阮美龄、陈宏、黄荣彬、郑兰荪 2000 物理学报 **49** 939]
- [5] Wang Z X , Ke X Z , Zhu Z Y , Zhu F Y , Ruan M L , Chen H , Huang R B , Zhang L S 2001 *Phys. Lett. A* **28** 351
- [6] Baker M A , Hammer P 1997 *Surf. Interface Anal.* **25** 629
- [7] Hellgren N , Johansson M P , Broitman E *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5162
- [8] Iqbal Z , Zhang Y , Grebel H *et al* 2003 *Euro. Phys. J. B* **31** 509
- [9] Lahav M , Leiserowitz L 2001 *Chem. Eng. Sci.* **56** 2245
- [10] Marappan Sathish , Kun 'ichi Miyazawa 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 13816
- [11] Stefano Piana , Julian D , Gale 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 1975
- [12] Stefano Piana , Franca Jones , Julica D , Gale 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 13568
- [13] Y. u. M. Shul 'ga , Tarasov B P *et al* 2003 *Carbon* **41** 1365
- [14] Simon F , Kuzmang H *et al* 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 136801
- [15] Zhao J , Zeng C *et al* 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 45502
- [16] Nakai Y , Kambara T , Itoh A , Tsuchida H , Yamazaki Y 2001 *Phys. Rev. A* **64** 043205
- [17] Wörgötter R , Dünser B , Scheier P , Märk T D , Foltin M , Klots C E , Laskin J , Lifshitz C 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 1225

Synthesis of $C_{59}N$ and $C_{19}N$ crystals

Wang Zhen-Xia¹⁾ Zhu Jian-Kang¹⁾ Ren Cui-Lan^{1,2)} Zhang Wei¹⁾

¹⁾ Shanghai Institute of Applied Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China)

²⁾ Department of Graduate Student , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

(Received 17 September 2008 ; revised manuscript received 20 November 2008)

Abstract

We find that $C_{59}N$ and $C_{19}N$ crystals can be synthesized by slow evaporation of C_{60} solvent in the atmosphere. It opens up a new and efficient route for the preparation and study of various kinds of C_n ($n \leq 59$) N crystals materials.

Keywords : fullerene crystal , TOF-mass spectrometry , HR-TEM , XPS

PACC : 8120V , 0775 , 6116D , 6470F