

文章编号: 0258-7025(2001)05-0426-03

蒸发激光和载气强度对 C_n^- 质谱特征的影响*

刘丙辰^{1,2} 翟华金^{1,2} 周汝枋^{1,2} 倪国权^{1,2} 徐至展²

(¹中国科学院量子光学开放实验室,²中国科学院强激光光学开放实验室,中国科学院上海光机所 上海 201800)

提要 用激光蒸发石墨靶棒,脉冲载气(carrier gas)冷却的方法产生碳团簇,由飞行时间质谱仪测得碳团簇负离子的飞行时间质谱。通过对质谱的研究,揭示出随着尺寸的增长,碳团簇的结构由环状为主变为由笼状占大多数。进一步讨论了脉冲气体与蒸发激光的强弱对实验结果的影响。

关键词 碳团簇负离子,飞行时间质谱,奇偶交替

中图分类号 O 657.63 **文献标识码** A

Influence of Intensities of the Vaporizing Laser and Carrier Gas on Features of C_n^- Mass Spectra

LIU Bing-chen^{1,2} ZAI Hua-jin^{1,2} ZHOU Ru-fang^{1,2} NI Guo-quan^{1,2} XU Zhi-zhan²

(¹Laboratory for Quantum Optics, ²Laboratory for High Intense Optics,

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract Carbon cluster anions are generated by a standard laser vaporization/pulsed molecular beam scheme and detected with a time of flight mass spectrometer. Through the study of mass spectra, it is revealed that the structure of most carbon clusters transforms from rings to cages as the cluster size grows up. The discussion is focussed on how the intensities of the vaporizing laser and carrier gas influence the characteristics of the C_n^- mass spectra.

Key words carbon cluster anion, time of flight mass spectrum, odd-even alternation

迄今为止,已有大量的工作对碳团簇进行研究。实验方面,质谱、光电子谱^[1~3]、漂移率测量^[4]、离子色谱法^[5]等方法用于研究碳团簇的结构和性质。理论方面,对小尺寸的碳团簇和由更多原子组成的富勒烯的研究,也已有大量的工作。

质谱始终是碳团簇研究中一个重要的实验方法。用激光蒸发/脉冲分子束的方法产生碳团簇,由飞行时间质谱仪探测则是此类实验中一个常见方案^[6~8]。而有些实验直接用激光蒸发石墨或其他靶棒来产生碳团簇^[9],有些则加入一个退火过程^[10]。在用不同方法获得的众多碳团簇负离子质谱中,碳团簇的尺寸一般由数个一直到上百个原子或更大,都已得到展示。这些质谱大多数具有相类似的特征:即在尺寸较小范围内, C_{10}^- 、 C_{12}^- 、 C_{16}^- 和 C_{18}^- 较为突出,而在尺寸较大的范围内, C_{30}^- 、 C_{60}^- 和 C_{70}^- 则通常可

显示出它们的特殊稳定性。有的质谱的特征较为特殊,出现了 C_{13}^- 、 C_{15}^- 等奇数的极大^[11]。对于碳团簇的构造提出了链状、环状和其他结构模型。对于碳团簇产生的过程,人们的认识仍有待深入,实验条件对团簇负离子产生过程的影响值得进一步探讨。本文报道通过改变蒸发激光强度和脉冲载气的背压和流量(conductance)获得不同特征的碳团簇负离子质谱,并对其形成机理和结构转变作了讨论。

1 实验与结果

实验装置已在以前文章中作过详细描述^[12],主要由真空系统、飞行时间质谱仪、数据采集和处理系统组成。用Nd:YAG脉冲激光的二倍频光束(532 nm,15 ns)聚焦到转动、平动的碳靶棒上(在靶棒上的焦斑尺寸约0.5 mm),使靶棒表面的石墨被蒸发为气态。同时,与蒸发激光同步的高压(2.5~10 atm)He气脉冲使碳等离子体冷却。在喷嘴管道中经过碰撞过程凝聚成团。团簇在He载气向真空的

* 国家自然科学基金(No.29890210)资助项目。

收稿日期 2000-02-14

绝热膨胀中深度冷却,负离子碳团簇经 Skimmer 后,由一加速电场为 -2 kV ,自由飞行区长度为 115 cm 的 Wiley-McLaren 飞行时间质谱仪探测,信号输入数字存储示波器(LeCroy 9350AL),经 200 次平均和计算机处理,获得质谱。

实验获得的质谱示于图 1,其中质谱 *a* 包括尺寸范围在 $5 < n < 56$ 内的碳团簇负离子 C_n^- 。它是在 He 气背压为 2.5 atm ,每个气体脉冲气量较小,蒸发激光强度为每个脉冲 45 mJ 的条件下获得的。可以看出在 $11 \leq n \leq 25$ 范围内,质谱存在着明显的奇强偶弱特征, $n \geq 32$ 后,奇偶现象反转过来,变成了偶强奇弱。而质谱 *b*,尺寸范围为 $n = 10 \sim 70$,在 He 气体背压为 10 atm ,每个气体脉冲的气量较图(*a*)有数倍增大,同时激光脉冲能量降为 23 mJ 的条件下获得。展示的特征与质谱 *a* 有明显不同, C_{12}^- , C_{16}^- , C_{18}^- 为极大值。质谱 *b* 中也存在奇偶交替现象,然而没有出现奇偶的反转,始终是偶强奇弱,即便在 $11 \leq n \leq 25$ 范围内也明显是偶强奇弱,不同于质谱 *a* 的奇强偶弱特征。这后一种结果(图 1(*b*))与大多数同类实验的结果相类似。这一结果表明,实验条件的改变可以实现碳团簇质谱特征的反转。

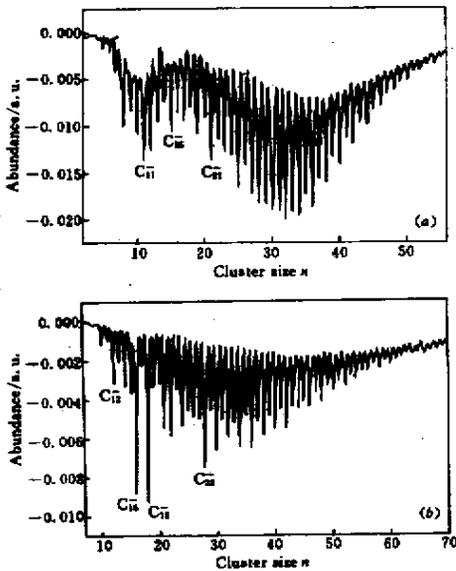


图 1 碳团簇负离子飞行时间质谱

(*a*) 在较强的蒸发激光(45 mJ)和较弱的气体脉冲(背压 2.5 atm)条件下获得的质谱 *a*; (*b*) 在较弱(23 mJ)的蒸发激光和较强的气体脉冲(背压 10 atm)条件下获得的质谱 *b*

Fig. 1 Time of flight mass spectra of carbon cluster anions C_n^- obtained at

(*a*) the vaporizing laser fluence of 45 mJ and the helium backing pressure of 2.5 atm ; (*b*) the vaporizing laser fluence of 23 mJ and the backing pressure of 10 atm

2 讨论

理论研究表明,当单个碳团簇只包含数个碳原子时, C_n 通常以链状结构存在^[13]。团簇尺寸增加到 10 以上后,环状结构成为最稳定的结构^[13]。随着尺寸的进一步增加,当 $n \geq 28$ 时,笼形结构成为可能并逐渐取代环状结构而占主导地位。光电子谱研究和漂移管实验也证实了以上结论^[4,10]。链状结构的碳团簇 C_n ,当 n 为奇数时有闭合的电子壳层,具有较低的电子亲和势,不易于形成负离子,却具有较高的结合能,较为稳定;当 n 为偶数时, C_n 具有打开的电子壳层,电子亲和势也较高,有利于形成负离子^[1,14]。而环状碳团簇的情况正好相反, n 为奇数时电子亲和势较大,为偶数时电子亲和势较小^[1]。因为碳团簇的上述性质,在质谱 *a* 中出现的团簇相对强度奇偶反转,可以归因于团簇结构的转变。环状时,包含奇数碳原子的团簇因具有较高的电子亲和势,容易形成负离子,因此在负离子质谱中会出现奇强偶弱的现象。而笼形碳团簇由于其结构特点,很难生成 n 为奇数的团簇,因此,无论是在正离子、离子还是中性团簇光电离的质谱中, n 大于 40 后总有明显的偶强奇弱现象^[6,9]。质谱 *a* 中奇偶现象在 n 为 30 处发生反转,说明在此实验条件下, n 大于 30 后,已经有大量的笼形碳团簇负离子产生,并逐渐占据主要地位。而在 $11 < n < 28$ 范围内的奇强偶弱说明此范围是环状结构的碳团簇占大多数。

质谱 *a* 与质谱 *b* 的不同特征说明脉冲气体的体积流量和蒸发激光的强度都是影响实验结果的关键因素。

一些研究表明,负离子团簇可以由中性团簇吸附蒸发中产生的自由电子而生成^[3,11]。因各团簇有不同的电子吸附截面(cross section of electron attachment),负离子团簇丰度分布与中性团簇的有差异。中性团簇的稳定性以及其吸附电子的能力都是影响负离子质量分布的重要因素。强烈的 He 气体脉冲可以冷却靶棒蒸发过程中产生的自由电子,使它们的能量降低,而吸附它们的团簇并不要求有较高的电子亲和势。所以,当自由电子处于低能状态时,负离子团簇的丰度分布应与中性团簇相似。质谱 *b* 是在 He 气体背压为 10 atm 的强气体脉冲的条件下获得的,因而反映了中性碳团簇的质量分布,又因为偶数的环状碳团簇较为稳定,因此会出现 C_{12}^- , C_{16}^- , C_{18}^- 的极大。由于电离势的不同,中性团簇光电离质谱所反映的团簇丰度分布同实际的中性团

簇的丰度分布有偏差 特别在多光子电离的条件下, 会由于不同团簇电离所需光子数和中间态寿命的不同, 导致电离几率的不同, 使团簇光电离质谱与中性团簇实际的丰度分布产生很大的差别。很多中性碳团簇光电离质谱显示 C_{11}^+ , C_{15}^+ 及 C_{19}^+ 为极大峰^[7,9] 这主要归因于它们较小的电离势使它们更容易被低能光子电离, 有更大的电离产额。在弱能量流 (fluence) 下单光子电离获得的质谱能较好地反映中性团簇的真实分布。文献 [7] 中的单光子电离碳团簇质谱与质谱 b 很相似, 也有偶强奇弱的特征, 表明质谱 b 的产生和中性团簇与低能电子的碰撞吸附有关。另外, 不把质谱 a 中出现的奇强偶弱特征归因于中性链状团簇的分布是因为质谱 a 是在激光强度较大冷却气体脉冲弱, 即 2.5 atm 的低背压和小的气量的条件下获得的, 不能反映中性团簇的分布。

蒸发激光的强弱对生成的碳团簇结构的影响已有报道。如 S. A. Yang 等提出: 在强蒸发激光导致的高温条件下, 容易生成 $n > 10$ 的链状碳团簇, 尽管理论上环状的更稳定^[1]。M. Kohno 等改变蒸发激光强度获得碳负离子质谱并与光电子谱相结合, 也得出相同的结论^[2]。他们得到的质谱也显示弱光条件下偶强奇弱, 强光条件下奇强偶弱的特征。T. Moriwaki 等的工作则主要集中于研究蒸发激光的强弱对产生的 C_n^- 的尺寸范围的影响。对于链状结构的碳团簇 C_n , n 为奇数的团簇较 n 为偶数的更为稳定, 尽管较小的电子亲和势使它们不太容易吸附电子生成负离子团簇。在足够强的气流条件下, 自由电子将被充分冷却, 这时获得的链状碳团簇负离子质谱会在很大程度上反映中性团簇的尺寸分布^[11], 可能表现出奇强偶弱。另一方面, 当 He 气体脉冲较弱不足以冷却自由电子时, 蒸发激光减弱可能导致奇强偶弱的现象。当然, 某一确定的实验条件下产生的碳团簇并不会在一尺寸范围内全为某一种结构, 实际情况更为复杂。如 Gert. von Helden 等证实在 $10 < n < 20$ 之间, 碳团簇负离子 C_n^- 既有环状的也有链状的结构^[5]。光电子谱实验也得出相同的结果^[2, 10]。而在一定尺寸范围内环状与笼形结构的共存也已被证实^[4]。实验条件会影响各种结构团簇之间的比例, 但实验结果往往反映某种结构占多数的团簇的性质。

通过对影响负离子团簇质谱的重要条件, 即蒸发激光强弱和载气背压以及体积流量大小的控制, 我们得以对负离子碳团簇的质谱特征在一定程度上实现“操纵”。质谱特征与团簇的结构密切相关, 于是, 对在一定条件下产生的碳负离子团簇经过单质量(尺寸)选择后, 可以借助于其他实验手段, 如光电子谱和漂移率测量等, 对其结构作更加深入的研究。

参 考 文 献

- 1 S. H. Yang, K. J. Taylor, M. J. Craycraft *et al.*. UPS of 2 ~ 30 atom carbon clusters: chains and rings. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **144**(5 6): 431 ~ 436
- 2 M. Kohno, S. Suzuki, H. Shiromaru *et al.*. Ultraviolet photoelectron spectroscopy on the Linear Conformer of negatively charged carbon clusters C_n^- ($10 \leq n \leq 16$). *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **282**(3 4): 330 ~ 334
- 3 T. Wakabayashi, T. Momose, Tadamasu Shida. Preferential formation of C_{10}^- upon tandem irradiation of graphite with IR and UV laser pulses. *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**(4): 1152 ~ 1155
- 4 Gert von Helden, Ming-Teh Hsu, Paul R. Kemper. Structures of carbon cluster ions from 3 to 60 atoms: linears to rings to fullerenes. *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**(5): 3835 ~ 3837
- 5 Gert von Helden, Paul R. Kemper, Nigel G. Gotts *et al.*. Isomers of small carbon cluster anions: linear chains with up to 20 atoms. *Science*, 1993, **259**(5099): 1300 ~ 1302
- 6 S. C. O'Brien, J. R. Heath, H. W. Kroto *et al.*. A reply to "Magic Numbers in C_n^+ and C_n^- abundance distributions" based on experimental observations. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **132**(1): 99 ~ 102
- 7 K. Kaizu, M. Kohno, S. Suzuki *et al.*. Neutral carbon cluster distribution upon laser vaporization. *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**(23): 9954 ~ 9956
- 8 T. Moriwaki, K. Kobayashi, M. Osaka *et al.*. Dual pathway of carbon cluster formation in the laser vaporization. *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**(21): 8927 ~ 8932
- 9 A. O'Keefe, M. M. Ross, A. P. Baronavski. Production of large carbon cluster ions by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **130**(1 2): 17 ~ 19
- 10 H. Handschuh, G. Ganteför, B. Kessler *et al.*. Stable configurations of carbon clusters: chains, rings, and fullerenes. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**(7): 1095 ~ 1098
- 11 H. S. Carman, Jr., Robert N. Compton. Electron attachment to C_n clusters ($n \leq 30$). *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(3): 2473 ~ 2476
- 12 Ni Guoquan, Zhou Rufang, Zhai Huajin *et al.*. Characterization of mass spectra of aluminum anion clusters generated by laser vaporization and pulsed molecular beam techniques. *Chin. Phys. Lett.*, 1996, **13**: 829 ~ 832
- 13 A. K. Ray. A Hartree-Fock study of carbon clusters. *J. Phys. B*, 1987, **20**: 5233 ~ 5239
- 14 Krishnan Raghavachari, J. S. Binkley. Structure, stability, and fragmentation of small carbon clusters. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**(4): 2191 ~ 2197