

C₆₀ 和 C₆₀/C₇₀ 的激光脱附飞行时间质谱分析*

王深义 王培南 朱雷 李郁芬

(复旦大学物理系, 复旦大学三束材料改性国家实验室, 上海 200433)

提 要

采用激光脱附并直接测量离子的方法对实验室提取的 C₆₀/C₇₀ 以及进一步分离得到的纯 C₆₀ 进行了飞行时间质谱分析, 并讨论了质谱分析过程中实验条件对结果的影响。

关键词 飞行时间质谱, 碳团簇分子。

1 引 言

在对碳团簇的研究中, 特别稳定的 C₆₀ 引起了科学家广泛的注意, Smalley 等首先提出了 C₆₀ 的足球形结构并称之为 Buckminsterfullerene^[1], 继而许多科学家在理论上和实验上证实了存在着一系列的类似 C₆₀ 的呈笼形结构的碳团簇分子(统称为 Fullerene)。1990年, Krätschmer 等制备并分离较大量 C₆₀、C₇₀ 等笼形分子的成功^[2], 更使碳笼形分子的研究上了一个新的台阶, 掀起了一个新的研究热潮。因为这一发现不仅可能提供进行广泛深入研究所需的样品, 而且为探索具体应用创造了条件。

为了对这一系列的碳团簇分子进行深入的研究, 必须对实验室大量制取的样品进行提纯和分离, 而检验样品的纯度和组分的一个重要依据就是质谱分析。对样品进行质谱分析可以有多种方法, 譬如, 四极质谱, 飞行时间质谱, 离子阱质谱和傅里叶变换离子回旋共振质谱等, 但无论使用上述何种方法都必须首先对样品进行电离, 经常采用的方法是对气化样品分子进行电子、光子或化学电离, 也可以用激光或粒子轰击的方法直接获得脱附样品的离子。

本文采用激光脱附并直接测量离子的方法对实验室提取的 C₆₀/C₇₀ 以及进一步分离得到的纯 C₆₀ 进行了飞行时间质谱分析, 并讨论了质谱分析过程中实验条件对结果的影响。

2 实 验

实验装置如图1所示。它由加速电极、两组互相垂直的偏转电极、离子透镜和单通道电子倍增器组成。加速电极的距离为 2 cm, 加速电压可在 3000 V 内进行调节, 离子在零场区域的飞行长度为 1.2 m。系统使用 450 l/s 的分子泵机组来获得真空, 以避免使用扩散泵所带来油蒸气的污染, 真空度可达 4×10^{-4} Pa。将进行质谱分析的样品溶液滴在铜、硅或不锈钢基板上, 在室温条件下待溶剂自然挥发后, 样品就淀积在基板上。然后, 将基板直接放置在加速电极上, 激光则经透镜会聚后通过石英窗口入射到淀积有样品的基板上进行脱附。脱附产生的正离子

收稿日期: 1992年8月3日; 收到修改稿日期: 1992年9月14日

* 国家自然科学基金资助项目。

立即得到电场的加速,并经偏转和会聚后由单通道离子倍增器接收,输出信号经前置放大后由 20 M 的瞬态记录仪记录,然后由计算机储存和处理.由于样品直接置于加速电场之中,所有脱附的离子全部立即得到加速,因此测量效率较之在加速电场外进行脱附要高得多.用于脱附的激光为 XeCl 准分子激光(Lambda Physik LPX1051)和 YAG 激光(Continuum 661-10),前者的波长为 308 nm,脉宽为 20 ns,后者波长可选用 1064 nm 或 532 nm,脉宽为 6 ns.激光与基板的夹角可在 10~30 度范围内进行调节.在这个范围内,不同的入射角对质谱测量结果没有明显的影响.通过改变激光器的放电电压、加衰减片或改变会聚透镜的位置,可以调节脱附激光的能量密度.由于激光光斑的实际尺寸很难精确测量,所以本文所示的激光能量密度的绝对值存在很大的误差.XeCl 准分子激光与 YAG 激光之间能量密度的相对比较也可能存在很大的误差,但对同一波长的激光能量密度的相对值是可靠的.

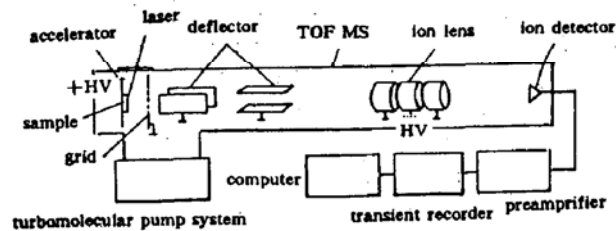


Fig. 1 The experimental setup

样品溶液由复旦大学化学系和物理系提供,是将石墨电极电弧放电制得的碳灰,用甲苯萃取所得到的碳团簇分子混合液以及再用液相色谱分离提纯的 C_{60} 溶液.

3 结果与讨论

图 2 是碳团簇分子混合物的激光脱附正离子质谱.脱附使用的激光为 XeCl 准分子激光,能量密度为 1 mJ/cm^2 .从图 2 可见明显的 C_{60}^+ 、 C_{70}^+ 和 C_{84}^+ 的质谱峰,其中主要是 C_{60}^+ ,同时还可以看到丰度很小的 C_{56}^+ 、 C_{58}^+ 、 C_{68}^+ 、 C_{76}^+ 、 C_{78}^+ 、 C_{82}^+ 等的分布. C_{60}^+ 、 C_{70}^+ 、 C_{84}^+ 之比为 71 : 21 : 8,根据其他文献的报道这三者之比为 76 : 23 : 1^[3]、54 : 29 : 4^[4] 等,都存在不同程度的差别.这些差别可能是由不同的石墨电极成分和不同的制备条件等引起的.但同时也必须注意,质谱测定的结果并不能完全精确反映实际的丰度分布,因为,不同碳团簇分子会具有不同的电离能和不同的脱附能,例如用热脱附方法测量时,不同脱附温度下所得到的丰度分布有很大的不同,在 Y. K. Bae 的实验中^[5],500 度时测量的 $C_{60} : C_{70}$ 约为 7 : 1,而 700 度时约为 8 : 7.此外,吸附分子和自由分子的电离能是不同的,探测器对不同质量的碳团簇分子的探测灵敏度由于飞行速度的不同也有所不同^[9],因此,不同的测量方法,不同的实验条件对反映真实的丰度比都会产生不同程度的影响.不过,相比之下这种直接测量脱附离子的方法较脱附后再电离的方法影响要小些^[3].

将甲苯萃取的混合液进一步用液相色谱分离,可以得到提纯的 C_{60} 溶液.对图 2 混合物的提纯样品进行了质谱分析,结果如图 3 所示.激光波长仍为 308 nm,能量密度为 1.3 mJ/cm^2 .由图 3 可见,除了 C_{60}^+ 外,还可见 C_{56}^+ 和 C_{58}^+ 的分布.当激光能量减小时 C_{56}^+ 和 C_{58}^+ 相对于 C_{60}^+ 的比例也相应减小,因此可以认为 C_{56}^+ 和 C_{58}^+ 是 C_{60}^+ 的解离产物,(图 5(a)的结果进一步证明了这一点).在图 3 的噪声条件下没有看到 C_{70}^+ 和 C_{84}^+ 的分布,说明液相色谱分离是有效的.

图 4 是对上述提纯后的 C_{60} 使用不同能量密度的 XeCl 激光进行脱附时得到的质谱,当能量密度增大时,可以明显看到 C_{60} 以外的其他碳团簇分子的质谱分布,反映了在脱附过程中发

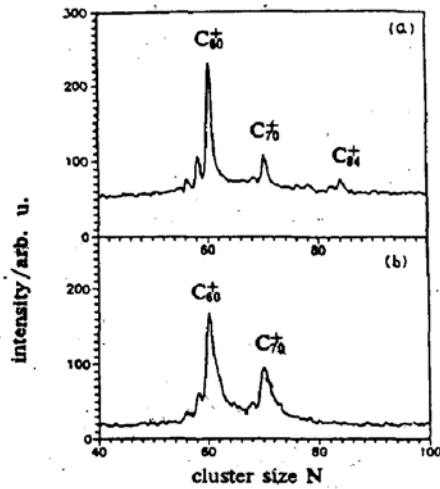


Fig. 2 The mass spectra of the laser desorbed ions of fullerene mixtures extracted from different soot samples

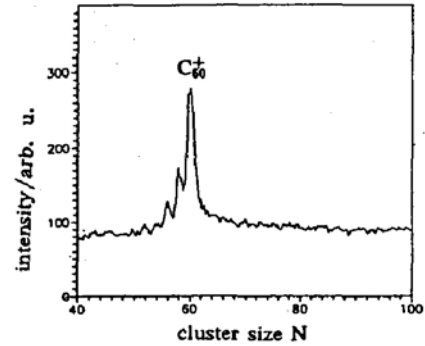


Fig. 3 The mass spectrum of the C_{60} separated from the fullerene mixture

生的众所周知的碳笼收缩解离. 在解离得到的碳团簇分子中 C_{50}^+ 和 C_{74}^+ 具有较大的丰度(图 4(b))而解离所能得到的最小碳团簇分子是 C_{32}^+ (图 4(b)), 这些结果与典型的团簇源所产生的碳团簇分子的结果是一致的, 说明团簇分子的解离同样是研究团簇结构和稳定性的重要途径. 从图 4 也可以看到, 随着激光能量密度的增大, 解离得到的碳团簇分子的丰度分布向小质量方向增强, 这与其他文献的结果是一致的^[4,6], 表明解离程度随激光能量密度的增强而增强. 值得注意的是在图 4(b)中不但存在很强的碳笼收缩解离而且大于 C_{60}^+ 的地方存在着一个不可分辨的质谱带, 这部分质谱无疑是属于大于 C_{60}^+ 的碳团簇分子的^[3], 可见在激光能量密度很大的时候不但存在解离而且存在着聚结: 碳团簇离子和解离得到较小的团簇进一步聚结成较大的碳团簇离子. 众所周知, 对普通的飞行时间质谱来说, 如果离子在零场飞行区域内进一步解离或结合, 将不会在质谱中得到反映(反射式飞行时间的情况则完全不同), 但如果这些过程发生在加束区域则会引起速度和飞行时间的改变, 从而使谱线加宽. 从图 4(b)的结果可知, C_{60}^+ 的解离一定发生在基板表面激光辐照后的极短时间内, 因此解离得到的较小的碳团簇分子的质谱能够较好地分辨, 但对聚结产生的碳团簇分子来说, 聚结过程必然发生在解离之后, 而且在聚结过程中必然存在着碰撞, 这个过程会使原来的脱附离子的速度发生不同程度的变化, 形成一个速度分布, 于是引起质谱加宽以致无法分辨. 如果让脱附和聚结过程发生在加速区域之外, 然后使用脉冲场加速, 则可避免引起上述加宽, 从而得到能够分辨的聚结碳团簇分子的质谱^[3].

实验对脱附激光波长的要求也进行了一些探索, 图 5 中列出了用 YAG 激光的基频(1064 nm)和倍频(532 nm)进行脱附的结果. 可以看到, 532 nm 是很合适的波长, 但对 1064 nm 来说, 使用较小的能量密度则无法得到 C_{60}^+ 信号, 而增大能量密度时则得到一系列的解离谱. 所以在使用直接测量脱附离子的方法时, 用 1064 nm 的激光进行脱附是不合适的, 过低的光子能量很难引起 C_{60} 的电离.

我们知道气态 C_{60} 的电离能为 7.61 eV^[7], 因此使用光子能量小于 7.61 eV 的激光对自由 C_{60} 分子进行电离时效率很低, 而且, 总是伴随着大量解离的发生^[3,8]. 波长为 308 nm、532 nm

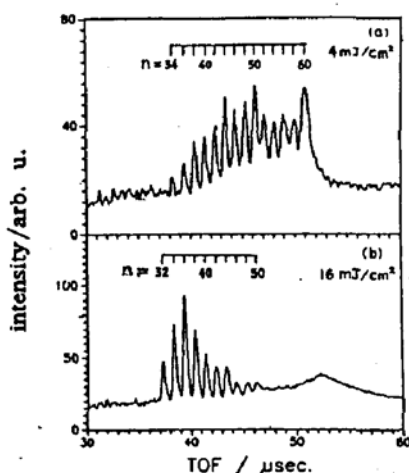


Fig. 4 The laser desorption mass spectra of C_{60} with different laser fluence : 4 mJ/cm^2 (a) and 16 mJ/cm^2 (b)

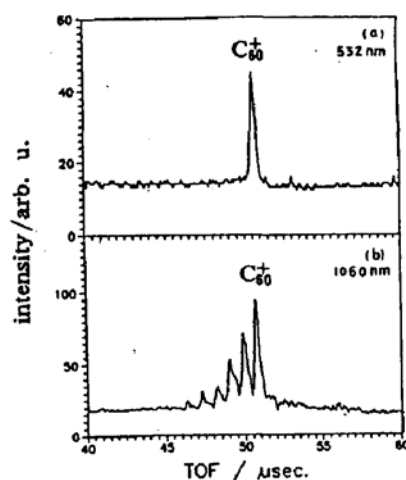


Fig. 5 The mass spectra of C_{60} with different desorption laser wavelengths : 532 nm (a) and 1064 nm (b). The laser fluences are 26 mJ/cm^2 (a) and 65 mJ/cm^2 (b) respectively

和 1064 nm 的光子能量分别为 4.0 eV 、 2.3 eV 和 1.2 eV ，都比 C_{60} 的电离能要低得多，但从上面的结果呆见，即使使用 532 nm 的激光进行脱附时也只需使用很低的能量密度，完全可以避免 C_{60} 的解离，说明当分子从基板上脱附时较之处于自由状态更容易电离，所以直接测量脱附离子的方法是十分方便和有效的。此外，作者用铜、硅和不锈钢分别作基板进行了测量，没有发现有明显的差别。

从上面的结果也可以看到质谱的分辨率是很差的，这主要是由于脱附产生的离子具有很宽的速度分布。通过提高加速电压可以减小速度分布的影响，同时可以带来另一个好处，就是提高碳团簇离子的测量灵敏度。我们知道，单通道电子倍增器或微通板的测量灵敏度随着离子质量的增大而减小、信号强度与离子速度成指数关系^[9]，因此，提高加速电压可大大提高对碳团簇分子这种大团簇的测量灵敏度。也可以将样品置于加速区外部并采用脉冲加速电压来减小速度分布的影响，但这样也减小了测量时的离子收集效率。

在本文得到的质谱中，在小质量数的地方会或多或少出现一些峰，它们来自样品（或可能是样品中的杂质）的碎片，因为和本文的关系不大，所以不在这里进行了讨论。

感谢吕建中同志对本文实验数据处理所作的工作。

参 考 文 献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O' Brien *et al.*, C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, **318**(6042): 162~163
- [2] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos *et al.*, Solid C_{60} : a new form of carbon. *Nature*, 1990, **347**(6291): 354~358
- [3] G. Ulmer, E. E. B. Campbell, R. Kuhnle *et al.*, Laser mass spectroscopic investigations of purified, laboratory-produced C_{60}/C_{70} . *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **182**: 114~119

- [4] K. R. Lykke, M. J. Pellin, Peter Wurz *et al.*, Spectrometric characterization of purified C_{60} and C_{70} . *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1991, **206**: 679~686
- [5] Y. K. Bae, D. C. Lorents, R. Malhotra *et al.*, Production, characterization and deposition of carbon clusters. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1991, **206**: 733~741
- [6] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. E. Curl *et al.*, Photophysics of buckminsterfullerene and other carbon cluster ions. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**(1): 220~230
- [7] S. W. McElvany, M. M. Ross, J. H. Callahan, Characterization of fullerenes by mass spectrometry. *Acc. Chem. Res.*, 1992, **25**(3): 162~168
- [8] D. M. Cox, K. C. Reichman, A. Kaldor, Carbon clusters revisited: The "special" behavior of C_{60} and large carbon clusters. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**(3): 1588~1597
- [9] E. E. B. Campbell, G. Ulmer, B. Hasselberger *et al.*, An intense, simple carbon cluster source, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**(9): 6900~6907

Investigation of laser desorption TOF mass spectra of C_{60} and C_{60}/C_{70}

WANG Shenyi WANG Peinan ZHU Lei LI Yufen

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(National Joint Lab. of Materials Modification by Laser, Ion & Electron Beams,

Fudan University Branch, Shanghai 200433)

(Received 3 August 1992; revised 14 September 1992)

Abstract

The TOF mass spectra were measured for the laboratory extracted C_{60}/C_{70} and chromatographically purified C_{60} by directly detecting the laser desorbed ions. The dependence of mass spectra on the experimental conditions was discussed.

Key words TOF mass spectra, fullerene.