

C₆₀与聚乙烯吡啶(PVK)键合物和共混物 在紫外激光作用下的碳笼增强融合

张 军 赵 利 朱 雷 李郁芬

(复旦大学物理系, 上海 200433)

陈 蔡瑞芳 黄祖恩

(复旦大学化学系, 上海 200433)

摘 要 用飞行时间质谱测量 308 nm 激光熔蚀 C₆₀化学修饰的聚乙烯吡啶(C₆₀-PVK)与 C₆₀/聚乙烯吡啶共混物(C₆₀/PVK)的产物分布, 分析了正负离子质谱, 发现明显的碳笼融合现象。比较分析了融合过程的增强机理, 认为 C₆₀与 PVK 间的化学键合以及电荷转移络合分别在 C₆₀-PVK 键合物和 C₆₀/PVK 共混物的富勒烯融合过程中起了重要作用。

关键词 C₆₀-PVK, 融合, 电荷转移。

1 引 言

C₆₀、C₇₀的一个有趣的性质是碳笼的融合现象。通过对富勒烯融合机理的研究, 使应用背景可能更强的功能型巨富勒烯的宏观量制备成为可能。所以最近一段时期以来, 各国科学家对富勒烯的融合进行了研究。Yeretzian^[1]等人于 1992 年在 Nature 杂志上发表激光蒸发 C₆₀膜加上氦气冷却方式在气相中实现了多体 C₆₀间的融合。1993 年 Campbell^[2]等人对 C₆₀⁺与 C₆₀在能量高于 200 eV 的碰撞中也观察到 C₆₀合二为一的现象。Beck^[3]用紫外激光脱附富勒烯薄膜时观察到了 C₆₀正、负离子融合峰。进一步实验^[4]发现 C₆₀氧化产物在光照中存在更强的融合。作者的实验室在对富勒烯及其衍生物进行激光脱附-飞行时间质谱研究时, 也观察到了用 308 nm 激光作用 C₆₀加合物 C₆₀R_n(R 代表苄基 C₆H₅CH₂-或茚基 C₉H₇-)所发生的较 C₆₀本身明显增强的碳笼生长和融合现象^[5]。作者认为衍生物中 C₆₀融合体的产生是由活性很高的新生态富勒烯的次级反应所致, 而具有电子给体性质的苄基、茚基基团和富勒烯分子之间的电荷交换在一定程度上也提高了富勒烯融合峰的负离子丰度。十分有趣的是, 在同样实验条件下, 掺有聚苯乙烯的富勒烯样品只能表现出碳笼的逐步生长, 却没有发生碳笼的增强融合^[6]。为了进一步揭示激光作用于 C₆₀衍生物所发生的增强融合机理, 本文用基本相同的方法研究了 C₆₀和聚乙烯吡啶(PVK)的键合物与共混物的解离、生长与融合, 这里键合物系指 C₆₀以化学键与 PVK 主链相结合, 共混物则只是 C₆₀和 PVK 相混。需要指出的是与聚苯乙烯不同,

PVK 中含有强给电性的咪唑基团。文中讨论了样品中以不同方式存在的化学物质或基团在 C₆₀ 融合中的作用。

2 实验部分

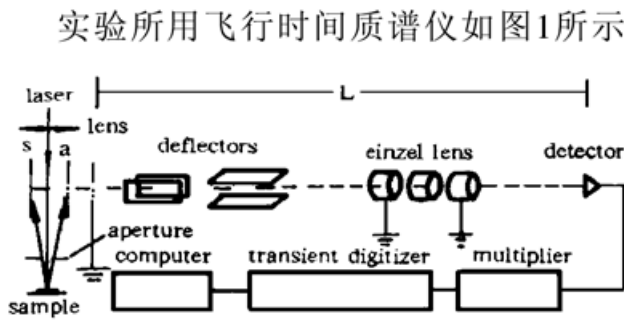
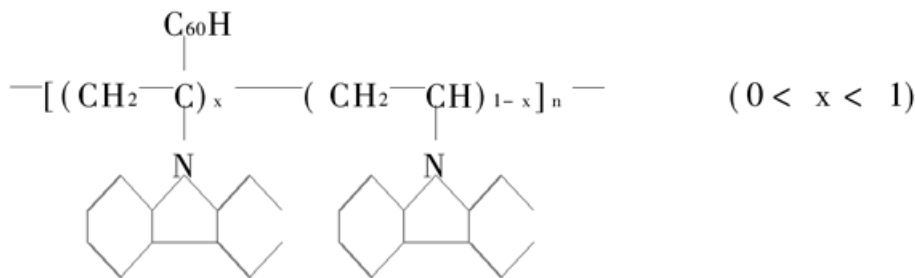


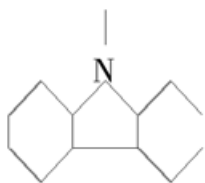
Fig. 1 The diagram of experimental system. Therepelling electrode and accelerating grid are labeled s and a respectively. The distance between s and a is 2.0 cm. And the distance between a and ground potential grid is 1.0 cm. The length (L) of flight tube is 1.2 m

在以前的有关文章中已有详细介绍^[5-7], 本文不再作具体描述。实验中排斥极采用双脉冲方式, 一级加速电压 100 V, 二级加速电压 1200 V。电压的极性可根据所测量正、负离子的不同而改变。脉冲激光同步输出电信号经延时器延迟一段时间(0~ 200 μs)后触发脉冲电场。与前不同的是样品台置于加速电场外 4 cm 处(如图 1 所示), 脉冲激光(波长 308 nm、脉宽 20 ns)垂直轰击样品。

样品为 C₆₀ 化学修饰的聚乙烯咪唑 (C₆₀-PVK) 和 C₆₀ 与聚乙烯咪唑的共混物 (C₆₀/PVK)。C₆₀-PVK 是 C₆₀ 与 PVK 主链以化学键相结合的含 C₆₀ 的高分子聚合物, 呈黄色粉末状^[8], 结构式为:



其中



为咪唑基团。C₆₀-PVK 与 C₆₀/PVK 中 C₆₀ 含量(重量百分数)均为 12%。样品中含有一定量的 C₇₀, C₆₀ 与 C₇₀ 的比例约为 85·15。样品制成片状。

3 结果与讨论

图 2 为 C₆₀-PVK 键合物的正、负离子质谱, 从图中可以看到 C₆₀ 与 C₇₀ 的解离产物 C₅₈[±]、C₅₆[±]、C₆₈[±]、C₆₆[±]... 等谱峰。还可观察到富勒烯的生长效应, 尤其是在 C_{60x2} 附近存在相差两个碳原子质量的显著的丰度分布 C₁₁₄、C₁₁₆、C₁₁₈...。比较两图可知, 在相同的激光能量密度与延时条件下, 负离子中大质量富勒烯的丰度明显强于正离子谱。这与 Beck 的融合实验结果有所不同, Beck^[3] 在用激光脱附 C₆₀ 样品研究其融合现象时发现, 负离子融合物的生成有赖于脉冲载气流的存在, 在直接向真空膨胀的条件下, 观察不到这种融合物负离子。因此可以设想这里可能由于样品及实验条件的不同存在着不同的融合机理。从质谱中很难看到带结合基团的

C₆₀的信号峰,表明紫外激光极易导致基团与碳笼间化学键的光解。众所周知,聚乙烯吡啶(PVK)是典型的高分子电荷转移给体,而C₆₀具有较强的电子亲和能力(2.65 eV),它可以连续得到6个电子形成C₆₀ⁿ⁻(n=1~6)离子^[9],可见它是个很强的电子接受体^[10]。研究表明,在C₆₀与PVK的键合物C₆₀-PVK中存在从主链到C₆₀的电荷转移^[9]。这样的电荷转移使C₆₀带有负电性,并有可能对周围的化学键产生影响。尤其C₆₀与主链间的电子云偏向削弱了C₆₀与主链间的化学键,在紫外激光的照射下,该键较容易被打开。也就是说,C₆₀-PVK在光场作用下趋向首先解离为C₆₀和高分子基团。同样,化学基团的存在以及主链与富勒烯间的电荷转移使得碳笼上的电子云分布也发生改变,从而使碳笼在从主链上断裂时具有较大的活性。这种活性碳笼容易失去C₂而解离成较小碳笼C₅₈等,并可与光解产生的C₂、C₄等小碳簇发生碰撞,形成图中C₆₂、C₆₄、C₇₂、C₇₄...等生长产物。另一方面,C₆₀-PVK解离产生的活性较高的富勒烯碎片间的碰撞将导致碳笼融合而形成大质量的富勒烯。图中C₆₀、C₇₀附近强度递减的生长峰与C₁₂₀附近突出的丰度分布就分别对应于上述两种生长情况。其间的不连续显示出这种融合是由两个富勒烯直接合并,而不是由C₆₀、C₇₀逐次增加C₂一步步长大而成的。研究与理论计算表明,富勒烯分子的平均结合能随着原子数的增加而增大。以C₆₀和C₁₂₀为例,C₆₀每个碳原子的结合能比石墨低0.4383 eV,而一种比较稳定结构的C₁₂₀(Td对称性结构)原子结合能比石墨低0.2818 eV,两者相比,C₁₂₀较两个C₆₀的结合能约高19 eV,因而也就更稳定,其它原子数的富勒烯亦给出相似的结果。可见在一定条件下,富勒烯分子之间是趋向于这种融合过程的。Yeretzian认为融合产生的剩余能量以蒸发C₂的形式带走。作者在实验谱图中观察到(见图2)的C₁₁₆、C₁₂₄、C₁₃₂等处的突出峰,可能就是C₁₂₀(C₆₀与C₆₀的融合产物)、C₁₃₀(C₆₀与C₇₀的融合产物)、C₁₄₀(C₇₀与C₇₀的融合产物)蒸发nC₂(n=2、3、4)的结果。此外,富勒烯的解离产物C₅₈、C₅₆、C₆₈、C₆₆...也可能参与了这种融合过程,从而对这些融合产物作出贡献。另外从正离子谱中还可以观察到激光打碎主链产生的大量含吡啶的化学基团,其中最强的是乙烯吡啶基团(图3中的最强峰)。这些基团作为强电子给体,能在与富勒烯分子碰撞中转移电荷,从而形成有利于生成负离子的环境使富勒烯负离子的丰度得到提高。

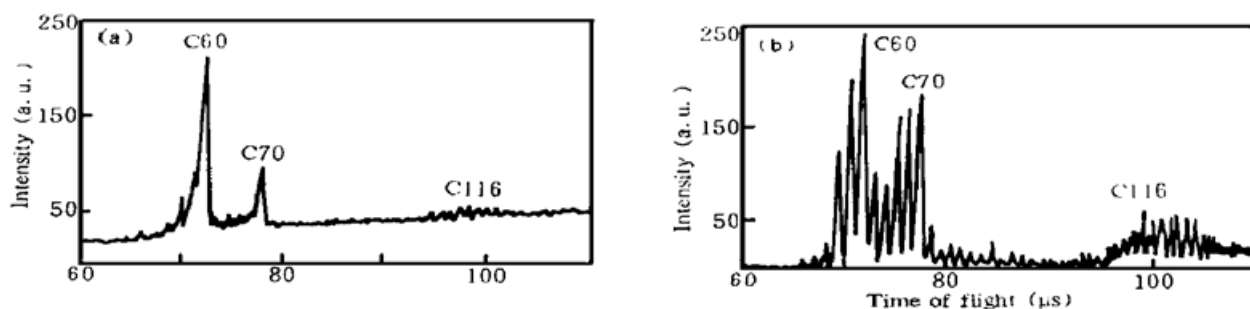


Fig. 2 The spectrum of laser ablated ions of C₆₀-PVK.

(a) positive ions; (b) negative ions

为进一步比较、研究,采用与C₆₀-PVK相同C₆₀含量的C₆₀/PVK共混物作了同样的实验,结果如图4所示。从谱图中也可看到富勒烯的融合现象,但与激光熔蚀C₆₀-PVK产生的融合相比则相对较弱。初步推断这里存在与C₆₀-PVK不同的融合机理。研究表明,C₆₀/PVK中也存在从PVK到C₆₀的部分电荷转移,并且由电子给体-受体相互作用而形成电荷转移络合物(charge transfer complex 简称CTC)^[12]。从50年代初Mulliken首先提出电荷转移理论以来,研究表明电荷转移络合物中络合作用在光或热作用下较易引起电荷分离,并形成自由

基或离子等活性体而引发聚合。作为电子给体的乙烯基吡啶、三苯膦、苯肼等在光照下引发丙烯腈等电子受体单体聚合都是经历电荷转移络合物这一机制的。作者认为这里正是由于 C_{60} 与 PVK 形成的电荷转移络合物在激光作用下络合破坏而引发了 C_{60} 的融合。也就是说,与激光熔蚀 C_{60} -PVK 相比,两者在融合机理上有所不同。

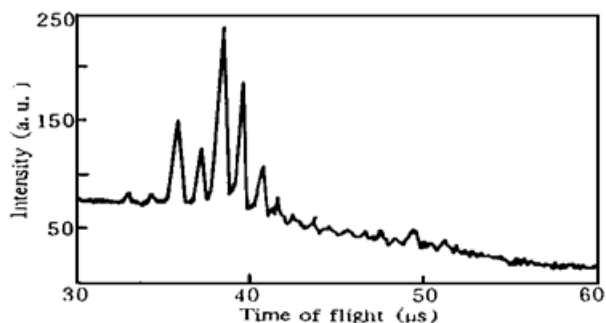


Fig. 3 The spectrum of positive ions of C_{60} -PVK in low mass region

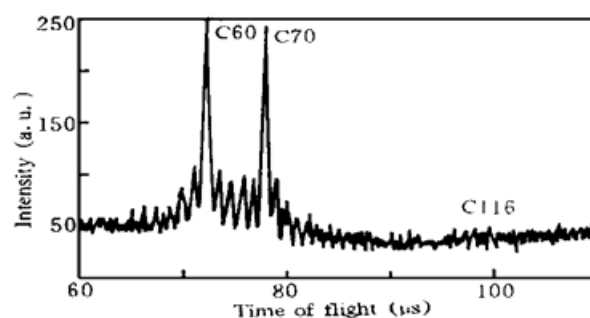


Fig. 4 The mass spectrum of negative ions of C_{60} /PVK

比较图 2 和图 4, C_{60} -PVK 的负离子谱中 C_{60} 的融合峰明显强于 C_{60} /PVK 谱中 C_{60} 的融合峰。考虑到两种样品含有等量 C_{60} , 而且实验条件完全相同, 可以认为前者更易产生 C_{60} 的融合。这是因为 C_{60} -PVK 键合物内 C_{60} 与主链间的成键较之 C_{60} /PVK 共混物中的电荷转移络合作用要强得多, 因此 C_{60} 从 PVK 链上断裂下来时碳笼的活性较高。而在共混物中由于从基团到 C_{60} 的电荷转移较不完全^[11], 因而可能引起的碳笼上电子云分布的改变较小, 在光照下产生的富勒烯自由基的活性也就相对较小。有趣的是, C_{60} /PVK 中富勒烯的解离也相对较弱, 提示这种解离可能来源于具有一定活性的富勒烯分子。如果此种活性能保持到解离之后, 那么无疑将会对融合产生贡献, 这也从一个侧面支持了上面的推测。本文对大量富勒烯衍生物的激光熔蚀实验表明, 衍生物中与碳笼键合的基团在激光作用下从碳笼断裂使碳笼处于高度活性状态, 为碳笼的碰撞融合创造了十分有利的条件。这个结论与 Beck 等人对 C_{60} 氧化物所得的结果一致。

作为富勒烯与高聚物的共混物, 聚苯乙烯(PS)与聚乙烯吡啶(PVK)对富勒烯融合的影响却很不相同。这也是可以理解的。聚苯乙烯是一种惰性高聚物, 与 C_{60} 间没有相互作用, 它的存在只是在激光作用下提供大量小碳簇以利于 C_{60} 俘获小碳簇的生长而不能使 C_{60} 本身被激活, 因而对碳笼融合不起作用。与之不同的是 PVK 带有强给电性的吡啶基团, 因此与 C_{60} 有电荷转移络合作用, 这也正是 C_{60} /PVK 共混物良好的光电导特性的来源。本文的激光熔蚀实验与 C_{60} /PVK 形成电荷转移络合物是一致的。Kamat^[12] 等人的最近报导与本文对 C_{60} /PS 和 C_{60} /PVK 两个体系的分析也是一致的。

结 论 本文研究了紫外激光熔蚀 C_{60} 化学修饰的聚乙烯吡啶和 C_{60} /聚乙烯吡啶共混物的飞行时间质谱, 发现明显的富勒烯生长和融合现象。通过研究和分析, 对其机理有了进一步的认识。在光照下两种样品中化学键的断裂及络合作用的破裂不同程度地增强了碳笼上部分原子的活性, 使碳笼容易通过碰撞发生融合。同时由于化学成键中基团与富勒烯分子间的作用较强, 使得 C_{60} -PVK 键合物与其它富勒烯化学衍生物一样能更有效地生成富勒烯二聚物及多聚物。激光诱导富勒烯的融合是一个十分复杂, 但又十分重要而有趣的过程。人们对其机理的认识依然很不清楚, 有待于更深入的研究。

参 考 文 献

- [1] C. Yeretizian, K. Hansen, F. Diederich *et al.*, Coalescence reactions of fullerene. *Nature*, 1992, **359** (6390): 44~ 47
- [2] E. E. B. Campbell, V. Schyia, R. Ehlich *et al.*, Observation of molecular fusion and deep inelastic scattering in C₆₀⁺ C₆₀ collision. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**(3): 263~ 266
- [3] R. D. Beck, P. Weis, G. Brauchie *et al.*, Mechanistic aspects of fullerene coalescence upon ultraviolet laser desorption from thin films. *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**(1): 262~ 270
- [4] R. D. Beck, C. Stoermer, C. Schuiz *et al.*, Enhanced coalescence upon laser desorption of fullerene oxides. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**(4): 3243~ 3249
- [5] Lei Zhu, Shenyi Wang, Jianzhong *et al.*, Observation of chemical-fusion reactions of fullerenes in the negative ion channel. *Phys. Rev.*, 1994, **A49**(4): 3096~ 3099
- [6] 吕建中, 朱 雷, 吴美萍等, C₆₀衍生物与 C₆₀混合物中富勒烯的生长研究. 物理化学学报, 1994, **10** (12): 1121~ 1125
- [7] 王深义, 王培南, 朱 雷等, C₆₀和 C₆₀/C₇₀的激光脱附飞行时间质谱分析. 光学学报, 1993, **13**(6): 485~ 489
- [8] Yu Chen, Zu-en Huang, Ruifang Cai, The synthesis and characterization of C₆₀-chemically modified poly(N-vinyl-carbazole). *J. Polym. Sci. (B): Polym. Phys.*, 1996, **34**(4): 631~ 640
- [9] Feimeng Zhou, Christophe Jehoulet, Allen J. Bard, Reduction and electrochemistry of C₆₀ in liquid ammonia. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**(27): 11004~ 11006
- [10] Ram Reshadri, C. N. R. Rao, Interaction of C₆₀ and C₇₀ with aromatic amines in the ground and excited states. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **205**(4, 5): 395~ 398
- [11] Akira Watanabe, Osamu Ito *et al.*, Photoinduced electron transfer between C₆₀ and poly(N-vinylcarbazole) by laser flash photolysis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994: 1285~ 1286
- [12] Generieve Sauve, Nada M. Dimitrijevic, Prashant V. Kamat, Singlet and triplet excited state behavior of C₆₀ in non-reactive and reactive polymer films. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**(4): 1199~ 1203

Enhanced Coalescence of Fullerenes in Bonded and Mixed C₆₀+ PVK upon UV Laser Ablation

Zhang Jun Zhao Li Zhu Lei Li Yufen

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Chen Yu Cai Ruifang Huang Zuen

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 10 August 1995; revised 27 November 1995)

Abstract The photoaggregation dynamics of chemically bonded C₆₀-PVK and C₆₀/PVK mixture was studied by laser ablation TOF mass spectrometry. The enhancement of coalescence of fullerene cages in chemically bonded C₆₀-PVK and C₆₀/PVK charge transfer complex was observed. The results indicated that the bonds between PVK chain and fullerene cages are easily broken under laser interaction and the fullerene cages ruptured from the chain are in active excited states favorable to the clustering of the cages. The coalescence behavior of the C₆₀/PVK mixture may be caused by the charge transfer between fullerenes and PVK.

Key words C₆₀-PVK, coalescence, charge transfer.