

C_2^+ 离子轰击聚乙烯合成 C_{26} 晶体*

王震遐 王玟珉 朱福英 李学鹏

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

阮美玲

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

陈宏 黄荣彬 郑兰荪

(厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 离子轰击聚乙烯合成了由 C_{26} 分子六角形密堆积组成的一种新碳晶体对高分辨透射电子显微镜、电子衍射和飞行时间质谱的研究证实,构成晶体的 C_{26} 分子具有笼状富勒烯结构.

关键词 离子轰击 聚乙烯 透射电子显微镜 电子衍射 飞行时间质谱

1 引言

长久以来,碳团簇是实验和理论的研究目标.自从1984年 C_{60} 达到突破性进展之后,人们对碳团簇的稳定性、结构和性质的研究发生了更大的兴趣^[1],在基础理论和应用前景方面吸引着众多的研究者.例如,团簇材料给材料科学增加了一个新领域,这种材料是由包含一定数目的原子或分子的小粒子组成,能够以比范德瓦耳斯力更强的共价键凝固成为固体材料而仍然保持着各自的独立性.现在,已有少数大于 C_{60} 的纯富勒烯晶体被合成^[2,3],但是对小于 C_{60} 富勒烯晶体的研究才刚刚开始^[4,5].本文报道 C_2^+ 离子轰击聚乙烯固体靶表面层生成 C_{26} 笼状富勒烯(fullerenes)晶体的结果,并进行相关的讨论.

2 实验

实验所用的靶材料为超高分子量聚乙烯(UHMWPE) - $(CH_2)_n$ -, 其密度为 0.937 g/cm^3 . 表面经机械抛光的 $15\text{mm} \times 7\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ 的长方形块状靶,用由 $1.7 \times 2\text{MV}$ 串列

1999-11-08 收稿

* 国家自然科学基金重点基金(19735004) 中国科学院基础性研究重点基金(952-J1-414)和北京大学重离子研究所部分费资助

加速引出的 C_2^+ 离子(能量为 2.4MeV, 剂量 5×10^{16} ions/cm²), 经扫描后均匀辐照. 轰击过程中靶室真空度约 1.4×10^{-4} Pa, 束流强度 150nA, 样品升温估计不超过 50℃. 同样实验条件下制备的样品有两块: 一块(No. 1)用于质谱分析; 另一块(No. 2)则用于透射电子显微镜(TEM)观察和电子衍射(ED)分析. 激光脱附飞行时间(TOF)质谱仪用于直接分析靶(No. 1)表面层形成物的质谱. TEM 样品则取自靶(No. 2)表面层材料. 亦即, 刮下靶表层浅黑色较松散物, 碾细并置于去离子水中超声处理后, 将液面悬浮物滴于带有碳膜的网栅上制成 TEM 样品, 以便进行结构分析.

3 结果和讨论

对用 C_2^+ 辐照过的 UHMWPE 靶(No. 2)表面层物质的 TEM 检查, 发现了一些片状晶体结构, 典型的如图 1 所示, 这是一些近六角形薄片晶体堆积的显微照像, 大小有 μm 量级. 图 2(a)是图 1 中堆积物的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)像, 图 2(b)为其电子衍射斑点花纹. 由图可以看出, 与图 2(a)晶体结构完全相同, 图 2(b)中衍射斑点组成规则的六角形, 表明组成晶体的质点为垂直于晶带轴的密堆积排列. 这种衍射花纹与所见到的 C_{60} ^[2,4] 和 C_{20} ^[5] 相同, 只是从图 2(b)对一级衍射斑点 d -间距的测定结果为 0.47nm. 由此可以认为, 这种晶体是由笼式 C_{26} 组成. 我们假设 C_{26} 是由 12 个 5-原子环和 3 个 6-原子环构成的笼状物^[6], 计算可得其平均直径约为 0.32nm. 如 C_{26} 处在密排平面, 衍射结果($d=0.47\text{nm}$)表明它们之间的键长约为 0.15nm, 这远比 0.34nm 的石墨 d_{002} 间距要小, 预示着 C_{26} — C_{26} 之间有很强的结合.

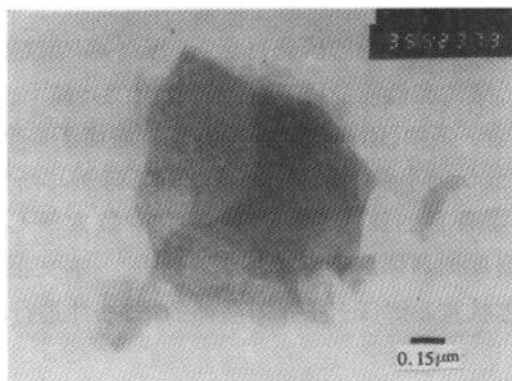
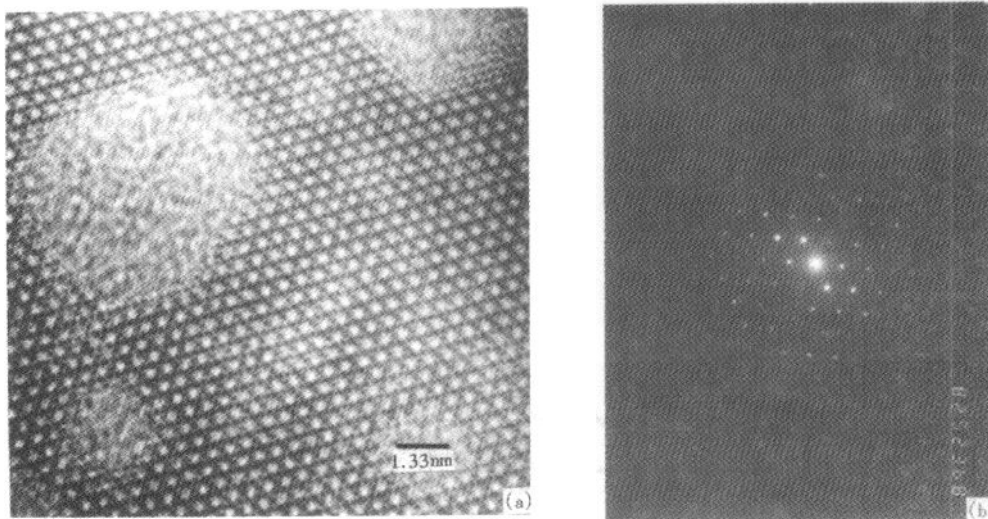


图 1 C_{26} 晶体的 TEM 像

图中的物体由数片晶体堆积而成, 标尺长 0.15 μm .

图 3 给出了 C_2^+ 辐照之后 UHMWPE 靶(No. 1)表面层的 TOF 质谱. 图中除质量数较大处的两个明显的峰(可能分别与 $C_{38}H_2$ 和 $C_{36}H_8$ 对应)之外, 另一个较明显的峰为 $C_{26}H_{12}$. 这一结果与 HRTEM 和 ED 的分析是互相印证的.

为确保 TOF 关于 C_{26} 测定的准确性, 在测定 C_2^+ 轰击的样品表面层质谱之前, 先对未

图 2 C_{26} 晶体的 HRTEM 像(a), 和晶体的电子衍射花纹(b)

标尺长 1.33nm.

轰击的 UHMWPE 材料表面(即轰击靶的反面)进行测定,发现无任何可见峰存在. 然后,使用相同的参数对轰击表面进行测定,获得图 3 结果. 这表明图 3 中所见的质谱峰为 C_2^+ 离子轰击 UHMWPE 靶表面层中生成的产物, C_{26} 乃其中之一. 至于 $C_{26}H_{12}$ 在质谱中的出现是可以理解的,自由小碳笼状物被氢钝化(Passivate)的现象并不少见(见文献[4,5]),它决定于小碳富勒烯对氢的亲性和. 正如我们在 TOF 质谱中所见到的那样,在激光(轰击样品)脱附过程中形成的富氢环境下^[7], C_{26} 极可能和氢原子结合从而形成 $C_{26}H_{12}$. 在质谱中质量数为 438 附近有一个峰,它很可能是 $C_{36}H_8$, Piskoti 等人曾在 1998 年石墨电弧放电形成的碳灰中发现过这种笼状物^[4]. 这说明,在本实验条件下, C_{36} 也可以合成. 在图 3 中 C_{38} 团簇峰(估计是 C_{38} 笼状物)的出现,是一个值得注意的现象. 就我们所知,以 C_{38} 为目标的研究论文尚未见到,只见到一些间接涉及到 C_{38} 的结果发表,因而对之进行探讨是有趣的. 在 Zhang 等^[8]用激光蒸发石墨的 TOF 质谱中,已有 C_{38} 峰存在,同时 Kroto 在文献[9]的图 5 中也清楚地表明有 C_{38} 团簇峰存在. 虽然这些作者都没有对 C_{38} 进行专门研究,但这些结果说明 C_{38} 团簇在质谱分析中是稳定存在的. 至于 C_{38} 的结构至今知之甚少. 一般而言,按 Euler 定理,封闭的团簇 C_n (n 为原子数目)必须具有 12 个 5-原子环和与之相搭配的 $(n-20)/2$ 个 6-原子环. 对 C_{38} , 如果它是封闭的笼状物,则应当由 9 个 6-原子环和 12 个 5-原子环组成. 但是,由于目前尚未见到 C_{38} 晶体的存在,因而无法证实所猜测的结构.

同样 Feyereisen 等人^[6]根据 Euler 理论可以推测 C_{26} 富勒烯应由 3 个 6-原子环和 12 个 5-原子环组成的近于圆形的笼结构. 在我们的实验中,不但从 TOF 质谱中看到有 C_{26} 存在,更在用 TEM 和 ED 分析时证实了只有基于 C_{26} 笼式结构物的存在才能解释的晶体结构和衍射花样. 因此,我们认为在 C_2^+ 轰击的 UHMWPE 样品表面,产生了构成六角密

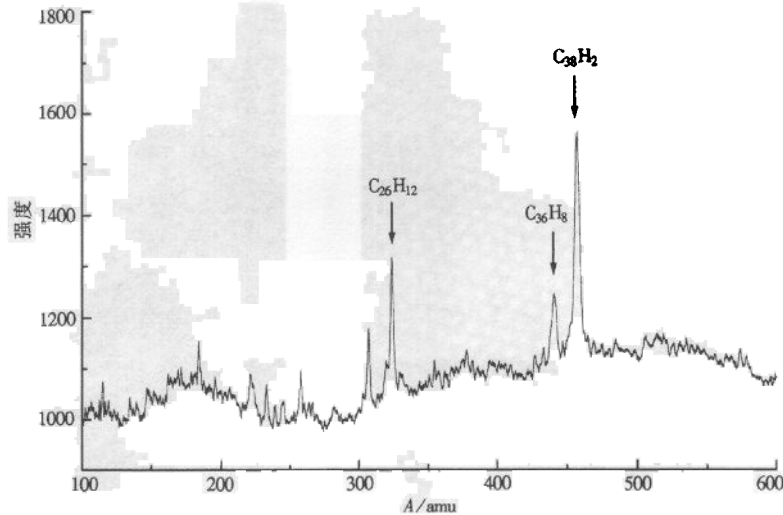


图 3 C_2^+ (2.4MeV) 轰击 UHMWPE 靶表面层的 TOF 质谱

堆积晶体的 C_{26} 碳笼状富勒烯。

高能离子轰击聚乙烯可以引起不同链中碳原子的交联 (crosslink) 和二价乙烯基转移键 (trans vinylene bonds) 的形成, 这些过程的特点是产生 H_2 的释放和引起离子径迹区的碳化。由于 C_2^+ 离子高剂量 (5×10^{16} ions/cm²) 的轰击, 特别是团簇离子具有高密度电子激发能量转移^[10] 的特点, 可能增强这些过程, 促使径迹密集化, 乃至形成较大范围的径迹重叠区域。在这种“碳化”区中, 净碳原子极可能结成像 C_n ($n = 2, 3, \dots$) 之类的小单元。可以推定, C_2 形成之后可以在包含 C_2 轴线的任何平面内添加第 3 个碳原子形成 C_3 。在 C_3 所确定的平面上当然允许添加第 4—6 个碳原子形成 5-原子环或 6-原子环结构。如果形成 5-原子环之后其周边再结满 5 个 6-原子环, 于是就出现了一个典型的“碗”(bowl) 状网络结构^[11], 这是人们公认的可以引起碳富勒烯生长的“种籽”。如果形成的是 6-原子环, 并随后不断添加 6-原子环, 这种发展趋向是形成纳米管也可能是更大的富勒烯或多面体, 因为很小的 6-原子环网络片断具有自然卷曲倾向。但是, 在离子轰击聚乙烯实验中, 总是合成 5-原子环数多于 6-原子环数的笼状富勒烯, 例如 C_{20} (12 个 5-原子环)^[5] 和本文报道的 C_{26} (12 个 5-原子环, 3 个 6-原子环), 这个至今还不清楚的趋向十分有趣, 需要进一步研究。

4 结论

(1) 通过 TOF 质谱测定, HRTEM 和 ED 分析, 认为在用 2.4MeV C_2^+ 轰击 (剂量: 5×10^{16} ions/cm²) UHMWPE 样品的表面层, 生成了结晶状态的 C_{26} 笼状结构。

(2) 在同一样品中, 不但看到了 Piskoti 等人已发现的 C_{36} , 而且还在 TOF 质谱中发现有 C_{38} 存在迹象。因而相关的进一步实验探索是十分必要的。

作者感谢北京大学重离子物理研究所串列加速器沈定予先生及其小组在 C_2^+ 辐照样品方面给予的帮助。

参考文献(References)

- 1 Weltner W Jr, Van Zee R J. *Chem, Rev.*, 1989, **89**:1713—1747
- 2 Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K et al. *Nature*, 1990, **347**:354—358
- 3 SHI Jen-Bin, CHANG Wen-Yang, SU Shin-Rong et al. *Appl. Phys.*, 1996, **35**:45—47
- 4 Piskoti C, Yarger J, Zettl A. *Nature*, 1998, **393**:771—774
- 5 WANG Zhen-Xia, et al. *Acta Physica Sinica*, 2000, **49**:939—941 (in Chinese)
(王震遐等. *物理学报*, 2000, **49**:939—941)
- 6 Feyereisen M, Gutowski M, Simons J. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**:2926—2932
- 7 Paill V, Melinon P, Dupuis V et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **71**:4170—4173
- 8 ZHANG Q L, Brien S C O', Heath J R et al. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**:525—528
- 9 Kroto H. *Science*, 1988, **242**:1139—1145
- 10 Perez A, Dobeli M, Synal H A. *Nucl. Instr. Meth.*, 1994, **B91**:187—191
- 11 Kroto H W. *Nature*, 1987, **329**:529—531

Synthesis of C_{26} Crystallite Polyethylene by C_2^+ Ion Bombardment

WANG Zhen-Xia WANG Wen-Min ZHU Fu-Ying LI Xue-Peng

(*Shanghai Institute of Nuclear Research, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

RUAN Mei-Ling

(*Shanghai Institute of Ceramics, The 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*)

Abstract A new form solid carbon has been synthesized consisting of a hexagonal close packing of C_{26} molecules under energetic C_2^+ ion 2.4 MeV bombardment of ultra high molecular weight polyethylene. The beam current was about 150 mA and the total dose was 1×10^{16} ions cm^{-2} . The residual gas pressure in the irradiation chamber was 1.3×10^{-4} Pa during bombardment. High-resolution transmission electron microscopy, electron diffraction, and time-of-flight mass spectroscopy studies of the molecular packing confirm that the C_{26} molecules have the caged fullerene structure.

Key words ion (C_2^+) bombardment, polyethylene, transmission electron microscopy, electron diffraction, TOF-mass spectroscopy

Received 8 November 1999

* Supported by NSFC (19735004), Fundamental Research of The Chinese Academy of Sciences (952-J1-414) and Institute of Heavy Ion Physics, Beijing University