

离子辐照聚乙烯合成小于 C₆₀ 的富勒烯分子晶体^{*}

王震遐¹ 余礼平¹ 朱志远¹ 阮美玲² 郑兰荪³

(1 中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

(2 中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

(3 厦门大学化学系 厦门 361005)

摘要 通过荷能离子(包括团簇离子)辐照聚乙烯首次合成了小于 C₆₀ 的富勒烯——C₂₀ 和 C₂₆ 分子晶体.在此基础上,进一步探索其他小富勒烯分子晶体(如 C₃₂, C₃₈ 和 C₂₄)存在的确凿证据.

关键词 离子辐照,富勒烯晶体

SYNTHESIS OF FULLERENE CRYSTALS SMALLER THAN C₆₀ BY ION BEAM IRRADIATION OF POLYETHYLENE

WANG Zhen-Xia¹ YU Li-Ping¹ ZHU Zhi-Yuan¹ RUAN Mei-Ling² ZHEN Lan-Sun³

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

(2 Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

(3 Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract C₂₀ and C₂₆ fullerene crystals have been synthesized for the first time by irradiating polyethylene with energetic ions (including cluster ions). Based on this we are now trying to find evidence for the existence of other small fullerenes, such as C₂₄, C₃₂ and C₃₈.

Key words ion irradiation, fullerene crystal

富勒烯(fullerene)是由12个五原子环和任意多个(除1之外)六原子环的碳网络组成.据此,具有12面体(只有12个五原子环,没有六原子环)的最小富勒烯为C₂₀笼状物.C₆₀被发现^[1]后,在与之相关的众多探索领域中,极受人关注的目标之一是对把富勒烯作为基块的新材料合成研究.近来,涉及C₆₀分子的组装(fullerene-assembled)固体的研究已受到重视^[2,3],但是小于C₆₀分子固体合成的报道却为数极少^[4].C. Piskoti等人用电弧放电方法合成C₃₆的结果在1998年6月出版的Nature杂志上发表.2000年5月,我们在《物理学报》上公布了用荷能Ar⁺离子辐照聚乙烯(PE)生成的C₂₀晶体^[5],同年9月,在Nature杂志上才见到C₂₀合成的报道^[6].随后,我们在2001年1月的《高能物理与核物理》上发表了用C₂⁺团簇离子辐照PE材料合成的C₂₆晶体^[7].同年3月,我们又在Physics Letters A发表了有关进一步研究C₂₀晶体合成的类似论文^[8].至此,使小于C₆₀的碳笼状结构分子增加到3个.

C₂₀晶体是用Ar⁺(60keV,剂量为1×10¹⁸/cm²)离

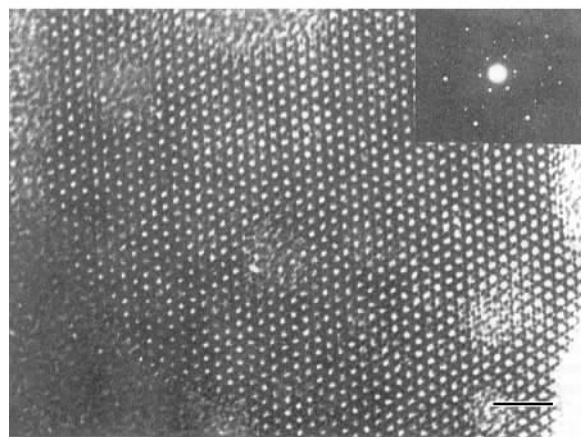


图1 C₂₀分子晶体和HRTEM像和ED花纹(标尺为2nm)

子辐照超高分子量聚乙烯(UHMPE)(15×7×2.5mm³,超高分子量,密度为0.93g/cm³)合成的^[5,8].靶表面材料刮下后制成透射电子显微镜(TEM)试样,可以看到其中有不少尺寸约在300—400nm大小

^{*} 中国科学院知识创新工程重要方向项目(批准号26010031)
2001-12-24收到初稿 2002-02-28修回

的近六边形晶体薄片,高分辨电镜(HRTEM)和电子衍射(ED)分析给出了清晰的晶体结构像和衍射花纹(见图1).计算给出的晶格结构 d 间距(d -spacing)为 0.46nm ,而12面体笼式结构的 C_{20} 计算尺寸约 0.31nm ,由此可以认为图1反映了具有间隔约 0.15nm 的 C_{20} 分子晶体密排六方结构.图2给出了同一实验样品辐照表面部分的飞行时间质谱(TOF)分析结果,可以看到在质量数 $M = 252$ (amu)处,有一个明显的峰存在,它相当于 $C_{20}H_{12}$.另外,Raman谱测量结果(在此未给出)表明,包括 1355cm^{-1} 线展宽的D带的特点,和G带附近 1469cm^{-1} 线的出现,也为粘氢 C_{20} 分子的存在^[9-11]提供了证据.

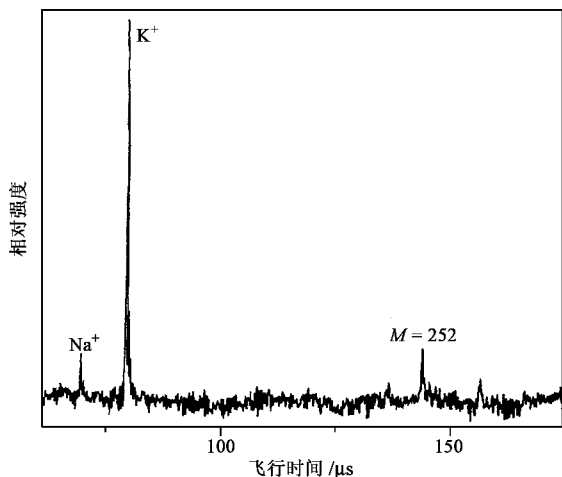


图2 Ar⁺辐照PE靶表面的TOF质谱

另外,我们用 C_2^+ 团簇离子(2.4MeV ,剂量为 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$)辐照PE(同前材料),合成了 C_{26} 分子晶体^[7].用HRTEM,ED(见图3)和TOF(见图4)测定同样表明,晶体为 C_{26} 分子的密排六方结构.小富勒烯粘氢钝化(passivat)现象是可以理解的^[12].PE样品($[CH_2]_n$)在TOF测定的激光脱附过程中有大量来自C-H键断裂的氢原子可与 C_{20} 和 C_{26} 结合,从而获得足够的氢原子以达到稳定状态.

从图4还可以看出,除了 $C_{26}H_{12}$ 之外,还有与 $C_{36}H_8$, $C_{38}H_2$ 及 $C_{24}H_{20}$ (在 $308u$ 处)对应的峰在气相情况下存在,至于是否也可以合成相应的晶体,这是一个值得注意的问题,我们正在进一步研究.

大于 C_{60} 富勒烯分子的合成,以 C_{60} 为例,主要有石墨电弧放电和激光蒸发两种方法.虽然离子束辐照手段在气相富勒烯合成中已有使用,但是用来生成富勒烯分子晶体,尚无先例.由此可以看出,用荷能离子(包括团簇离子)束与富碳材料相互作用合成

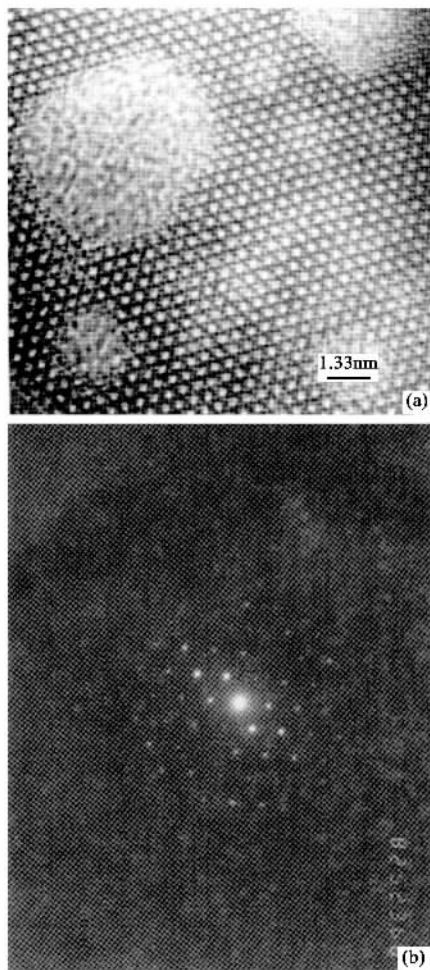


图3 C_{26} 分子晶体的HRTEM像和ED花纹(标尺为 1.33nm)

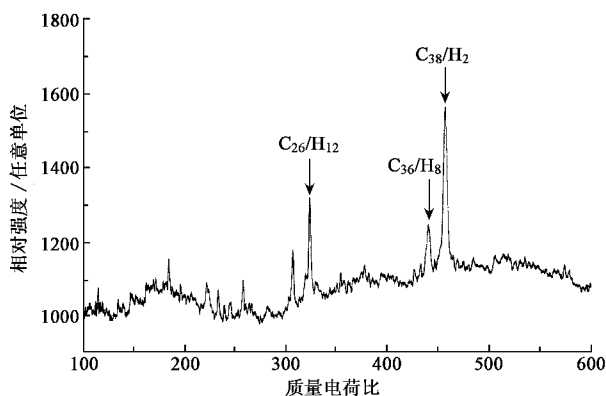


图4 C_2^+ 辐照PE靶表面的TOF质谱

富勒烯分子晶体,不仅提出了一种新方法,而且开辟了一个新的研究领域.更值得注意的是,这种方法特别适用于生成小于 C_{60} 的富勒烯,所以这种合成过程不仅在小富勒烯形成机制研究方面引人关注,而且在小富勒烯组装的材料探索方面无疑也将引起巨大的兴趣.因为,构成富勒烯的碳原子网络皆具有一定的弯曲度,由此引起其电子结构的变化将决定所组

成材料的物理化学性质. 显然, 组成富勒烯碳原子网络中的六原子环(6-R)与五原子环(5-R)数目之比, 决定其弯曲度 [Curvature $\sim (5-R)/(6-R)$] 的大小, 可以看出, 小于 C_{60} 的富勒烯, 因其六原子环(6-R)数目越来越少, 其网络的弯曲度将随(6-R)的减少而增大, 至 C_{20} 达到最大值. 这种情况预示在从 C_{60} 到 C_{20} 区域内, 相对于大于 C_{60} 的区域, 以富勒烯为基块组装材料的物理化学性质将发生更大的变化, 是研究这类新型材料的难得领域.

总之, 我们合成了 C_{20} 和 C_{26} 分子晶体, 所使用的方法是离子与富碳材料相互作用, 这是一种可调参量很多、对生长小于 C_{60} 富勒烯分子晶体优惠而又简便的合成手段. 预计这项新开始的研究, 将会在小富勒烯晶体合成机制、小富勒烯组装的新材料以及离子(包括团簇离子)束材料表面改性(又称表面纳米结构化改性)等方面开创新的局面.

- [1] Kroto H W *et al.* Nature ,1985 318 :162
 [2] Krätschmer W ,Lamb L D ,Fostiropoulos K *et al.* Nature ,1990 , 347 354
 [3] Shi J - B ,Chang W Y ,Su S R *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. 1996 35 : L45
 [4] Piskoti C ,Yarger J ,Zettl A. Nature ,1998 393 :771
 [5] 王震遐,柯学志,朱志远等. 物理学报 ,2000 49 :939[Wang Z X ,Ke X Z ,Zhu Z Y *et al.* Acta Physica Sinica ,2000 49 :939(in Chinese)]
 [6] Prinzbach H *et al.* Nature ,2000 407 :60
 [7] 王震遐等. 高能物理与核物理 ,2001 25 :69[Wang Z X *et al.* High Energy Physics and Nuclear Physics . ,2001 26 :69(in Chinese)]
 [8] Wang Z X ,Ke S Z ,Zhu Z Y *et al.* Phys. Lett. ,2001 ,A280 351
 [9] Puquette L A *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,1983 ,105 :5446 ,及其引文[29]
 [10] Aiayan P M *et al.* Rep. Prog. Phys. ,1997 60 :1025
 [11] Eklund P C *et al.* Thin Solid Films ,1995 257 :185
 [12] Piskoti C *et al.* Nature ,1998 393 :771

·物理新闻·

冰河期与螺旋臂(Ice Ages and Spiral Arms)

最近加拿大多伦多大学和以色列耶路萨伦大学的教授 N. Shaviv 作了一项新的研究. 他认为地球的冰河期可能是由于太阳系在缓慢地通过银河系螺旋臂的特定位置时形成的. 根据这个设想, 他发现在过去的几亿年内, 到达地球的宇宙线通量的显著变化与地质学上所记录的冰河期的出现有着一定的相关性. 银河系的螺旋臂并不是一个严格固定的参量, 它是受银河系密度波动影响的一个不稳定的参数. 随着密度波的起伏形成许多巨大的星球, 然后又爆炸成大量的超新星, 这些正是宇宙射线的发射源. 因此当太阳系运行在银河系的主螺旋臂时, 地球将会接收到较多的宇宙射线就是一个比较合理的解释. 如果进一步将辐照到地球的宇宙射线通量与地球上气象的变化建立起一定的关联, 那么就能推断出地球的冰河期与太阳系运行在螺旋臂上的位置间的关系.

Shaviv 教授的一项艰苦的工作就是把过去冰河时期的宇宙射线通量与气象变化的记录作对比, 他是从 42 个铁陨星的宇宙射线辐照中归纳出地球的宇宙射线的辐照量. 这些陨星的记录显示了近一亿四千三百万年来地球上宇宙射线通量的变化确实与地质学上冰河期的记录以及太阳系在螺旋臂上的相对位置有着密切的关联. 当太阳系运行到猎户星座附近即小螺旋臂处时, 地球上接收到的宇宙线通量约为处于主螺旋臂时的一半左右. 通过这些对比, Saviv 模型启示我们, 地球上冰河期应该是紧随着太阳系运行在主螺旋臂后出现, 并与全球的宏观温度相吻合. 当然, Shaviv 教授的设想还需要从地质变异的角度去验证银河系螺旋臂是如何影响地球气象的变化, 同时还要对冰河期出现的特征作出界定.

(云中客摘自 Physics Review Letters 29 July 2002)