文章编号: 1000-8608(2012)06-0799-04

C4H2 等离子体放电产生的中性碳氢团簇(CnHm)分子束质谱表征

刘 伟*1,2, 刘佳宏1, 李雪春1

(1.大连理工大学 三東材料改性教育部重点实验室,辽宁 大连 116024; 2.大连教育学院,辽宁 大连 116021)

摘要:利用分子束飞行时间质谱和激光电离技术研究 C_4H_2 等离子体放电过程产生的中性碳氢团簇(C_nH_m)的质谱分布、稳定结构和形成机理.实验结果显示,碳氢团簇的质谱峰分布与其所含碳原子的个数有关,当碳原子的个数小于等于 8 时,偶数碳的碳氢团簇由于共轭效应的影响,其稳定性和质谱峰的强度均大于奇数碳的碳氢团簇;当碳原子的个数大于等于 9 时,出现偶数和奇数碳氢团簇的相间分布,奇数碳的碳氢团簇的质谱峰强度大于与其相邻的两个偶数碳的碳氢团簇的;当碳原子的个数为 6、8、9 \sim 15、17 时, C_nH_3 出现较强的质谱峰,这与其具有较低电离能有关.随着碳原子个数的增加,碳氢团簇质谱峰的强度总体呈现减弱趋势.这说明碳氢团簇的形成机理可能以碳原子分步加成为主.

关键词: C_4H_2 ;等离子体放电;碳氢团簇;激光电离;分子束飞行时间质谱中图分类号: O643.12 文献标志码: A

0 引 言

星际弥散带(diffuse interstellar bands, DIBs)是星际空间的数百条吸收谱线的总称. 自 发现以来,已观测到 300 多条 DIBs,但是没有一 条 DIBs 的载体被完全认证[1]. 现今普遍认为含 有复杂碳结构的气相分子如富勒烯、碳链分子、多 环芳香烃(PAHs)和碳氢锌是可能的载体[2,3]. 丁 二炔(C,H₀)被认为是在星际空间(等离子体)环 境下产生碳氢长链和纳米尺度的富勒烯最好的前 驱物,研究该分子在等离子体反应过程中产生的 碳氢团簇质谱分布是理解其形成的一个重要步 骤, 另外, C4H2 还是星际与拱星的分子和分子离 子样品[4]之一,研究该分子等离子体放电产生碳 氢团簇的质谱,可以为人类确认 DIBs 的载体提 供线索,相关的研究备受关注[5,6].本文利用分子 束质谱结合激光电离技术研究 CaHa 等离子体放 电过程产生的中性碳氢团簇(C,H,,)的质谱分布、 稳定结构及其形成机理.

1 主要仪器和实验装置

本文的实验装置是一套自行研制的激光电离

分子束飞行时间(MB-TOF)质谱仪^[7],如图 1 所示.

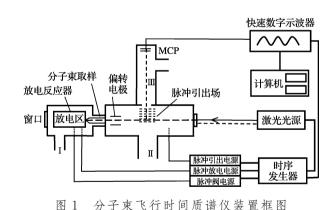


Fig. 1 Schematic diagram of MB-TOF spectrometer

为了防止离子在飞行过程中的猝灭和损失,飞行时间质谱采用差分抽空的方法来保证良好的真空条件. 进样系统在没有气体进入的状态下, I 区和Ⅱ区的真空度均在 4.5×10⁻⁴ Pa 左右, Ⅲ区的真空度在 1.0×10⁻⁴ Pa 左右. Ⅱ区和Ⅲ区分别由两台抽速为 1 500 L/s 和 800 L/s 扩散泵保持真空. Ⅲ区采用的是一台抽速为 1 200 L/s 的分

子泵. 当脉冲阀工作频率为 10 Hz, 气体以 0.7 MPa 的背压进入 I 区时, II 区的气压为 8.0× 10⁻⁴ Pa 左右, Ⅲ区的气压为 3.0×10⁻⁴ Pa 左右,

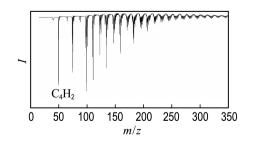
脉冲放电等离子体反应器用于等离子体合成 碳氢团簇. 高纯载气携带 C, H。样品经由脉冲电 磁阀进入 [区, 当气体流过反应器的放电区时, 等 离子体被引发, 生成碳原子、氢原子, 及其离子和 碳氢自由基等,随后产生的等离子体经由一个直 径 1 mm、长 10 mm 的通道超声膨胀到真空腔中, 在等离子体膨胀冷却过程中,碳氢团簇分子及其 离子被合成.产生的物种经 SKIMMER 分流后, 形成分子束进入质谱脉冲引出场(Ⅱ区),在到达 Ⅱ区前,分子東中的带电粒子被一对偏转电极移 除.中性物种继续前行进入Ⅱ区.在引出场中这些 中性物种被激光电离. 本实验采用 F。激光作为激 光光源,输出波长为 157 nm 的激光,输出脉宽为 15 ns,经 175 mm 的透镜聚焦在分子束中心. 激 光电离产生的离子在引出场的作用下进入无场飞 行区,最后到达离子信号探测器微通道板 (MCP),信号输出至数字示波器并由计算机采集 和处理. 实验中使用的载气(Ar 气)的纯度大于 99.99%,C₄H₂通过1,4-二氯-2-丁炔和氢氧化钾 反应自行合成[8],并经液氮低温冷冻纯化.

结果与讨论

图 2

2.1 碳氢团簇的质谱分析

图 2 是丁二炔与载气的体积比 V(C4H2)/ V(Ar)=0.5%,进样气压为 0.7 MPa,放电电压 为 700 V,电流为 115 mA 条件下,经等离子体放 电产生的中性碳氢团簇的质谱图.



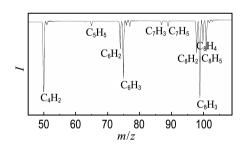
激光电离产生的碳氢团簇质谱图 Mass spectra of hydrocarbon clusters with laser ionization

通过对质谱信号的归纳与分析,认为质谱信 号主要来自下列碳氢团簇系列.

丁二炔母体分子 C₄ H₂ 团簇 图 2 显示, 2.1.1 核质比为 50 时出现较强的质谱峰,其对应的是样 品的母体分子 C₄H₂, 其稳定构型为 H-C=C-C=C-H.说明母体分子比较稳 定,在分子束中存在较丰富.可能的原因有两个: 一是在等离子体放电过程中 C4H2 没有完全解 离,二是在碳氢团簇的等离子体合成过程中,部分 母体分子被合成.

2.1.2 C_nH_m ($n=5\sim8, m=2\sim7$) 团 簇 核质比从 45 到 110 的质谱图. 通过对质谱图 3 观 察发现,这个团簇系列中强度较大的质谱峰 m/z为75和99,对应的分子式分别为C₆H₃和C₈H₈, 其稳定结构如图 4(a)、(b)所示,其产生的可能原 因有两种:一种是由于其对应的结构稳定性强;另 一种是其对应的电离能低,容易被激光电离,具有 高的探测效率. 理论计算表明, C。H。和 C。H。团 簇的电离能低,是其在质谱图上呈现较强峰的主 要原因.

而奇数碳的碳氢团簇在质谱图中呈现明显弱 于偶数碳的质谱峰,可能是由于共轭效应的影响, 奇数碳的碳氢团簇没有偶数碳的碳氢团簇稳定.



核质比从 45 到 110 的碳氢团簇质谱图 图 3 Fig. 3 Mass spectra of hydrocarbon clusters with m/z from 45 to 110

H. C=C-C=C-C=C-H

H. (a)
$$m/z=75$$

(b) m/z = 99

图 4 C₆ H₃ 和 C₈ H₃ 团簇结构示意图 Fig. 4 Structures of C₆ H₃ and C₈ H₃

2.1.3 $C_n H_m (n=9\sim17, m=1\sim9)$ 图 5 是核 质比从 105 到 215 的质谱图. 观察质谱图 5 可知,

在 $C_n H_m$ 的分子结构中,当 $n=9\sim15$,17 时, $C_n H_3$ 在质谱图上出现较强的峰,这是由于碳有 6 个电子而氢只有 1 个电子, $C_n H_3$ 是具有奇数电子的自由基,其电离能较低,在激光的作用下,容易失去一个电子,形成稳定的正离子,具有高的质谱探测效率.

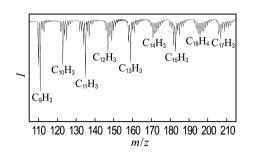


图 5 核质比从 105 到 215 的碳氢团簇质谱 Fig. 5 Mass spectra of hydrocarbon clusters with m/z from 105 to 215

当 $n \ge 9$ 时,出现偶数和奇数碳的碳氢团簇的相间分布,奇数碳的碳氢团簇的强度大于相邻两个偶数碳的碳氢团簇的强度,这可能是由于其结构不同而引起的. 奇数碳的碳氢团簇形成具有三元环的长链^[9],而偶数碳的碳氢团簇的稳定结构是共轭长链或大环^[10]. C_9 H₃ 和 C_{10} H₃ 团簇的稳定结构是共轭长链或大环^[10]. C_9 H₃ 和 C_{10} H₃ 团簇的稳定构型如图 6(a)、(b) 所示. 构型(a) 所对应的团簇正离子,具有 14 个 π 电子,而构型(b) 所对应的团簇正离子有 16 个 π 电子,根据休克尔规则 π 电子数符合 4n+2(n 是大于或等于零的整数)规则,对应稳定结构,所以结构(a) 所对应的正离子更稳定,在质谱上出现较强的峰.

H

(a)
$$C_9 H_3$$

H

C

C

C

C

C

H

图 6 C_9H_3 和 $C_{10}H_3$ 团簇结构示意图 Fig. 6 Structures of C_9H_3 and $C_{10}H_3$

(b) C₁₀ H₃

2.2 碳氢团簇形成机理

当碳原子个数 n 等于 9、11、13、15 和 17 时,碳氢团簇在质谱图上的峰强度呈现以下规律:(1) 碳原子个数相同时,峰强度最大的碳氢团簇是 C_nH_3 ,其次是具有 2 个氢的碳氢团簇 C_nH_2 ,再次是 C_nH_5 .(2)随着碳原子个数的增加,碳氢团簇在质谱上呈现的峰强度逐渐减弱. 说明碳氢团簇的形成以 C_2 分步加成为主,可能的机理为 $C_9H_m+C_2\longrightarrow C_{11}H_m$; $C_2+C_{11}H_m\longrightarrow C_{13}H_m$; $C_2+C_{13}H_m\longrightarrow C_{15}H_m$; $C_2+C_{15}H_m\longrightarrow C_{17}H_m$.

当碳原子个数为 10、12 时,碳氢团簇的质谱峰呈现相似的规律,由此推测其形成的机理也是以 C₂ 分步加成为主.

3 结 语

本文采用分子束飞行时间质谱结合激光电离技术研究了 C4 H2 放电等离子体过程产生的中性碳氢团簇质谱. 结果显示,碳氢团簇的质谱峰分布与其所含碳原子的个数有关, 当碳原子的个数小于等于 8 时, 偶数碳的碳氢团簇的质谱峰强度大于奇数碳的碳氢团簇的质谱峰强度; 当碳原子的个数大于等于 9 时, 奇数碳的碳氢团簇的质谱峰强度, 距着碳原子个数的增加, 碳氢团簇的质谱峰强度. 随着碳原子个数的增加, 碳氢团簇的谱峰的强度总体呈现减弱趋势, 这表明碳氢团簇的形成机理可能以碳原子分步加成为主.

参考文献:

[1] 向福元,梁顺林,李爱根. 星际弥散吸收带[J]. 中国科学 G 辑:物理学 力学 天文学, 2009, **39**(4): 481-493.

XIANG Fu-yuan, LIANG Shun-lin, LI Ai-gen. Diffuse interstellar bands [J]. Science in China Series G: Physics, Mechanics & Astronomy, 2009, 39(4):481-493. (in Chinese)

- [2] Douglas A E. Origin of diffuse interstellar lines [J]. Nature, 1977, 269:130-132.
- [3] Fulara J, Lessen D, Freivogel P, et al. Laboratory evidence for highly unsaturated hydrocarbons as carriers of some of the diffuse interstellar bands [J]. Nature, 1993, 366:439-441.
- [4] 曾 琴,裴春传,毛瑞青. 天体原子、离子和分子射电谱线研究进展[J]. 原子与分子物理学报,2007,

[6]

24(2):225-231.

燕,姚

ZENG Qin, PEI Chun-chuan, MAO Rui-qing. Research progress on astro-radio spectra of atoms, ions and molecules [J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2007, 24 (2): 225-231. (in Chinese)

[5] Johansson H A B, Zettergren H, Holm A I S, et al. Ionization and fragmentation of polycyclic aromatic hydrocarbon clusters in collisions with keV ions [J]. Physical Review A, 2011, 84(4):1-9.

志,冯春雷,等. 355 nm 激光光电离甲

醛飞行时间质谱的研究[J]. 物理学报, 2012, **61**(1):122-128.

WANG Yan, YAO Zhi, FENG Chun-lei, *et al*.
355 nm laser photoionization of formaldehyde time-

of-flight mass spectroscopic study [J]. Acta Physica

[7] 刘佳宏,姚 志,肖青梅,等.用于自由基诊断的分子束飞行时间质谱仪的研制[J]. 大连海事大学学报,2010,36(2):125-128.

Sinica, 2012, 61(1):122-128. (in Chinese)

- LIU Jia-hong, YAO Zhi, XIAO Qing-mei, et al. Design of a molecular-beam time-of-flight mass spectrometer for diagnosing radicals [J]. **Journal of Dalian Maritime University**, 2010, **36**(2):125-128. (in Chinese)
- [8] Verkruijsse H D, Brandsma L. A detailed procedure for the preparation of butadiyne [J]. Synthetic Communications, 1991, 21(5):657-659.
- [9] Schmidt T W, Boguslavskiy A E, Pino T, et al. Optical detection of C₉ H₃, C₁₁ H₃, C₁₃ H₃ from a hydrocarbon discharge source [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2003, 228:647-654.
- [10] 任 洁,武海顺. C_{2n} H₃ 和 C_{2n} H₃⁺ (n=4,5,6,7)的 结构、稳定性和光谱 [J]. 山西师范大学学报(自然科学版), 2006, **20**(3):38-44.

 REN Jie, WU Hai-shun. Structure, stability and

spectra of C_{2n} H_3 & C_{2n} H_3^+ (n = 4, 5, 6, 7) [J]. Journal of Shanxi Normal University (Natural Science Edition), 2006, **20**(3):38-44. (in Chinese)

Characterization of neutral hydrocarbon clusters $(C_n H_m)$ from $C_4 H_2$ plasma discharge by molecular-beam mass spectrometry

LIU Wei*1,2, LIU Jia-hong1, LI Xue-chun1

- (1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
 - 2. Dalian University of Education, Dalian 116021, China)

Abstract: The mass spectrometric distribution, stable structure and the synthesis mechanism of neutral hydrocarbon clusters $(C_n H_m)$ from $C_4 H_2$ plasma discharge are studied by molecular-beam time-of-flight mass spectrometry and laser ionization technology. The experimental results show that the distribution of mass spectrometric peaks is dependent on the number of carbon (n) of $C_n H_m$. When $n \le 8$, the peak signals strength and stability with the even-n groups are stronger than those of odd-n groups due to conjugative effect. The alternation of $C_n H_m$ peak signals with even/odd n groups appears for $n \ge 9$ with the odd-n groups having stronger signals. When n = 6, 8, 9-15, 17, stronger abundant clusters are $C_n H_3$ due to their low ionization potentials. The $C_n H_m$ mass spectrometric signals generally become weak with increasing n, which indicates the synthesis mechanism is mainly based on a step-addition approach.

Key words: C₄H₂; plasma discharge; hydrocarbon clusters; laser ionization; molecular-beam time-offlight mass spectrometry