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(C_nH_m)分子束质谱表征

刘 $f^{*1,2}$, 刘佳宏¹, 李雪春¹

(1.大连理工大学 三束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 $C_4 H_2$ 等离子体放电过程产生的中性 碳氢团簇($C_n H_m$)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、9~15、17 时, $C_n H_3$ 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: C₄H₂;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)和碳氢链是可能的载体^[2,3].丁 二炔(C₄H₂)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 C₄H₂ 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.



图 1 分子束飞行时间质谱仪装置框图 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. I 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

作者简介: 刘 伟*(1962-),女,副教授,E-mail:liuwei_ding@hotmail.com.

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 C₄H₂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,分子束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 [[区,在引出场中这些 中性物种被激光电离.本实验采用 F2 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.

2 结果与讨论

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(C₄ H₂)/ 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.



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. 2.1.1 丁二炔母体分子 C₄ H₂ 团 簇 图 2 显示, 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: -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=5~8,m=2~7)团纂 图 3 是 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 C₈H₃, 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,C₆H₃ 和 C₈H₃ 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.



图 3 核质比从 45 到 110 的碳氢团簇质谱图

Fig. 3 Mass spectra of hydrocarbon clusters with m/z from 45 to 110



(b)
$$m/z = 99$$

图 4 C₆H₃和 C₈H₃团簇结构示意图 Fig. 4 Structures of C₆H₃ and C₈H₃

2.1.3 C_nH_m(n=9~17, m=1~9) 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 $n = 9 \sim 15, 17$ 时, $C_n H_s$ 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, $C_n H_s$ 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.



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].C₉H₃和 C₁₀H₃ 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.



图 6 $C_9 H_3$ 和 $C_{10} H_3$ 团 簇结构示意图 Fig. 6 Structures of $C_9 H_3$ and $C_{10} H_3$

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 强度大于与其相邻的两个偶数碳的碳氢团簇的质 谱峰强度.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,

24(2):225-231.

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.
- [6] 王 燕,姚 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 timeof-flight mass spectroscopic study [J]. Acta Physica Sinica, 2012, **61**(1):122-128. (in Chinese)

[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. 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} H₃ & C_{2n} H₃⁺ (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 C₄H₂ 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 timeof-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 $n \leq 8$, 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 $n \geq 9$ 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