

[研究简报]

 $C_n D_m^-$ 簇离子的结构特性和形成动力学研究*周异男^{*} 陈 宏 唐紫超 张 强 黄荣彬 郑兰荪(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门, 361005; 新乡医学院基础部^{*}, 新乡, 453003)

关键词 碳原子簇, 氘原子, 结构, 形成动力学

分类号 O 641

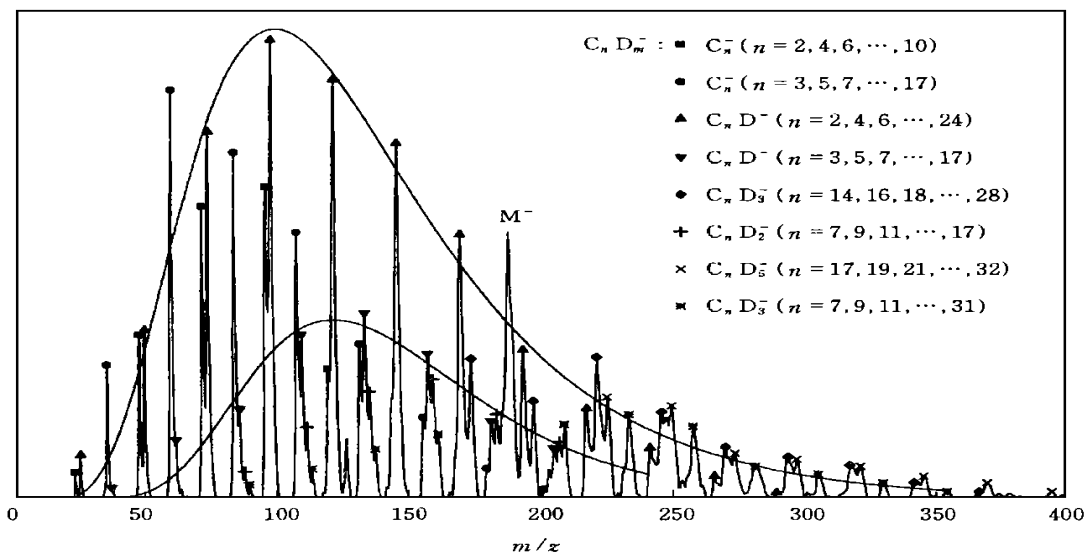
对较小碳原子簇负离子 C_n^- 结构的研究是从直链向单环乃至双环构型发展的. 氢原子在碳原子簇中起着电子给予体的作用^[1,2]. 但以往的研究未发现碳原子数的奇偶性和氢原子数目对簇离子构型的影响. 我们以激光溅射氘代蒽样品, 产生了丰富的碳/氢团簇负离子 $C_n D_m^-$, 根据其组分和尺寸分布探讨了其结构特性和形成动力学, 结果表明, 只要成簇原子的奇偶性相同并含有相同数目的氘原子, 其结构稳定性无显著差异.

1 实验部分

实验在自制激光等离子体源飞行时间质谱仪^[3]上进行, 真空度 1×10^{-4} Pa. 将样品氘代蒽 (Aldrich Chem. Co.) 压制成片, 激光产生的离子由原位飞行时间质谱仪检测.

2 结果与讨论

2.1 负离子的飞行时间质谱 由负离子的飞行时间质谱(图 1)可见, 除少数裸碳原子簇离子 C_n^- 外, 其余簇离子中氘原子数目 m 基本在 1~5 之间, 并随着碳原子数 n 的增加而逐渐增加. 但奇数碳簇离子与偶数碳簇离子的情形却明显不同.

Fig. 1 Time-of-flight mass spectra of anthracene- d_{10}

收稿日期: 1998-03-16. 联系人: 郑兰荪. 第一作者: 周异男, 女, 34岁, 讲师.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

* 国家杰出青年科学基金(批准号: 29425003)资助课题.

根据我们近年来总结起来的原子团簇的统计分布规律^[4], 图 1 中出现的簇离子可大致归属成以下几个系列(图 1 中仅显示了 C_nD^- 的分布曲线): C_n^- ($m = 0, n = 2x, 1 \leq x \leq 5$)、 C_n^- ($m = 0, n = 2x + 1, 1 \leq x \leq 8$)、 C_nD^- ($m = 1, n = 2x, 1 \leq x \leq 12$)、 C_nD^- ($m = 1, n = 2x + 1, 1 \leq x \leq 8$)、 $C_nD_3^-$ ($m = 3, n = 2x, 7 \leq x \leq 14$)、 $C_nD_2^-$ ($m = 2, n = 2x + 1, 3 \leq x \leq 8$)、 $C_nD_5^-$ ($m = 5, n = 2x, 9 \leq x \leq 16$)、 $C_nD_3^-$ ($m = 3, n = 2x + 1, 3 \leq x \leq 15$), 即成簇碳原子数奇偶性相同而又含有相同数目氘原子的簇离子基本具有相同的构型和相近的结构稳定性。

2.2 含氢(氘)碳原子簇负离子的结构特性 较小碳原子簇负离子结合一个氘原子后, 碳链两端的悬挂键均将消除形成稳定的链状聚炔结构: $[\text{—C—C—C—C—...—C—C—D}]^-$. 上述价键结构中成簇碳原子数必须是偶数, 碳原子数是奇数的簇离子必须在结合 3 个氘原子后才能使所有价键都得到满足. 随着碳链的增长, 碳链有可能弯曲而使两端碳原子联接成环, 且环的张力逐渐减小. 事实上, 在氘原子数为 3 时, 有可能形成双环结构, 含一个苯环; 而当所结合的氘原子数达到 5 时, 还可能形成稠环芳烃结构. 然而, 要形成稳定的环状结构, 成簇碳原子数也应当是偶数. 当碳原子数是奇数时, 其中的一个碳原子将成为环上的支链, 它也必须再结合 3 个氘原子后才能不再存在悬挂键.

2.3 簇离子尺寸和组分分布与其结构稳定性的关联 由簇离子的结构特性可关联实验产生的簇离子组分及其相对丰度. 如 n 为偶数的 C_nD^- 的峰高均较突出, 而相应奇数碳簇离子的信号强度要弱得多; 成簇碳原子数为偶数的簇离子只能结合 1, 3, 5 等奇数个氘原子; 成簇碳原子数为奇数的簇离子最多只能结合 3 个氘原子. 这些结果可根据含氢(氘)碳原子簇负离子的结构特性得到合理的解释. 但簇离子的另一些分布情况却与上述结构特性不同, 在该质谱中, n 为奇数的 $C_nD_3^-$ 的峰高至 $n = 19$ 后才超过 C_nD^- 的; 在较小的奇数碳簇离子中, 含有相同数目碳原子的簇离子信号强度甚至因氘原子数的增加而递减; 在裸碳原子簇中, 奇数碳簇离子的相对丰度却高于偶数碳簇离子的. 因此, 实验产生并观察到的各种尺寸和组分的团簇离子的丰度分布并不能完全归结于其热力学因素, 还必须与其形成动力学相关联.

2.4 簇离子的统计分布和形成动力学 根据原子团簇的统计分布规律, 当一组团簇的相对丰度可用同一条分布曲线来描述时, 该组团簇应具有相近的结构稳定性. 图 1 中簇离子的谱峰大都可用分布曲线来拟合, 说明只要成簇碳原子数的奇偶性相同并含有相同数目的氘原子, 其结构稳定性无显著差异, 因此质谱中的相对峰高反映了簇离子的形成动力学.

在成簇碳原子数 n 为奇数的簇离子中, 所有 $n < 19$ 的簇离子都由 4 个谱峰组成, 即 $C_nD_m^-$ ($n = 3, 5, 7, 9, 11, 13; m = 0, 1, 2, 3$). 它们之间的相对峰高虽然随着碳原子数的增加而变化, 却都可用泊松函数来描绘. 泊松函数的形式是 $Q = a^x e^{-a} (x!)^{-1}$, 只有 a 为参数, 等于反应参数 k 与反应时间 t 的乘积^[5]. 对每组 4 个谱峰拟合后得出的 a 值分别为: $C_3D_m^-$ 0.201 397, $C_5D_m^-$ 0.449 858, $C_7D_m^-$ 1.063 985, $C_9D_m^-$ 1.435 325, $C_{11}D_m^-$ 1.976 108, $C_{13}D_m^-$ 2.516 424. 不难看出该组数值基本上随成簇碳原子数的增加而线性增加.

由于氘原子数相同、碳原子数奇偶性也相同的簇离子的结构形式及其稳定性都很相近, 它们的反应常数 k 应基本上不随成簇碳原子数 n 变化, 分布参数 a 的差异主要反映反应时间 t 随 n 增大所发生的变化: 簇离子中的成簇碳原子数越多, 所经历的反应时间越长, 在反应中可能结合的氘原子数也越多, 但是受热力学因素的限制, 最多不可能超过 3 个, 因此当成簇的碳原子达到一定的数目后, 簇离子已有充分的反应时间结合 3 个氘原子, 故只能在质谱中观察到 $C_nD_3^-$, 而质谱中出现的含偶数个氘原子的簇离子仅是稳定团簇形成过程的中间产物.

类似的情形在偶碳簇离子的分布中也可观察到: 虽然当 n 为偶数时, C_nD^- 比 C_n^- 稳定,

但当 n 较小时, 两者的信号强度相差不大, 随着 n 的增加, 其差别越来越大, 至 $n=12$ 时几乎观察不到相应的裸碳原子簇离子. 这一演变过程同样反映了碳簇离子结合氘原子的反应过程. 虽然奇数或偶数碳簇离子与氘原子结合反应的动力学过程均在质谱中体现出来, 但偶数碳簇离子结合氘原子的倾向比奇数碳簇离子强烈得多, 反应的速率也因此较快, 使得在较小的簇离子中, n 为奇数的 C_n^- 的峰高反而比相应的偶数碳簇离子的高, 而 n 为奇数的 C_nD^- 的信号强度则远低于 n 为偶数的 C_nD^- . 在以往对原子团簇的质谱研究中, 人们往往过多地考虑了热力学的因素, 将质谱中谱峰较为突出的簇离子称为“幻数”, 并由此推测出其几何结构. 事实上, 在脉冲激光溅射产生的等离子体中, 簇离子并非都能达到最终平衡态的稳定结构, 动力学的因素是不能忽视的. 若一组簇离子的相对丰度符合统计分布, 则其具有相同的构型和相近的结构稳定性, 彼此间峰高的变化实际上仅仅反映了这些簇离子的形成动力学. 只有峰高显著高出分布曲线的簇离子幻数出现时, 才可能具有特别稳定的结构.

参 考 文 献

- 1 Helden G. V., Kemper P. R., Bowers M. T. *et al.*. *Science*, 1993, **259**: 1 300
- 2 Raghavachari K., Binkley J. S. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**(4): 2 191
- 3 ZHENG Lan-Sun(郑兰荪), HUANG Rong-Bin(黄荣彬), LI Wen-Ying(李文莹) *et al.*. *Analytical Instrument(分析仪器)*, 1991, (3): 37
- 4 WANG Chun-Ru(王春儒), HUANG Rong-Bin(黄荣彬), ZHENG Lan-Sun(郑兰荪) *et al.*. *Chinese J. Phys. Chem. (化学物理学报)*, 1994, **7**(4): 320
- 5 TANG Ao-Qing(唐敖庆). *Statistical Theory of Polymer Reaction(高分子反应统计理论)*, Beijing: Science Press, 1985: 157

Structural Features and Formation Kinetics of $C_nD_m^-$ Cluster Ions

ZHOU Yi-Nan[†], CHEN Hong, TANG Zi-Chao, ZHANG Qiang
HUANG Rong-Bin, ZHENG Lan-Sun^{*}

(*State Key Lab. for Physical Chemistry of the Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005; Department of Basic Courses, Xinxiang Medical College[‡], Xinxiang, 453003*)

Abstract By laser ablating of anthracene- d_{10} sample, various $C_nD_m^-$ and C_n^- cluster anions were generated. The distribution suggests that the structural configuration and stability of the clusters varied with the number of deuterium atoms and the parity of number of carbons. With growing size of the clusters, their structural configuration changes from chain to mono-cycle, and further to polycycle. The analysis of the distribution also reveals the formation kinetics of the clusters.

Keywords Carbon cluster, Deuterium atom, Structure, Formation kinetics

(Ed.: Y, X)