

激光产生的碳原子簇负离子及其质谱研究(II)

黄荣彬 郑兰荪*

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 碳原子簇 负离子 球烯

近年来, 尽管碳原子簇的合成与研究已成为非常热门的课题, 但是对其负离子的研究却相对冷落了一些。两年多前, 我们以激光在高真空中直接轰击单质碳样品的方式, 产生了 $n \leq 41$ 的 C_n^- , 并通过对其质谱的分析确定了它们从链状至环状构型的转化^[1]。最近, 我们又以同样方式产生了成簇原子数高于100的碳原子簇负离子, 记录了它们的飞行时间质谱。

本实验选用的样品是光谱纯的碳粉, 直接压入样品托座中的小坑。仪器的构造已有另文详细介绍^[2], 实验时仪器的主要工作参数与参考文献[1]中描述的基本相同, 只是激光束的波长现在是532nm, 脉宽7ns, 记录离子信号的瞬态记录仪的模数转换速度为 2×10^7 /秒。

图1是实验记录的 C_n^- 的飞行时间质谱, 其中 $n \leq 41$ 的 C_n^- 的相对信号强度变化仍与文献[1]中所示的基本一致: $n < 13$ 的 C_n^- 为偶强奇弱, 当 $n \geq 13$ 后, $n = 4m + 1 (m = 3, 4 \dots 10)$ 的 C_n^- 的信号强度明显较高, 且当 $n \geq 23$ 后, 所有 n 为奇数的 C_n^- 的谱峰都相对高些。当 $n \geq 41$ 后, 各种大小的 C_n^- 的信号强度趋于一致。从 C_{50}^- 开始, n 为偶数的 C_n^- 的信号反而相对较高。而 n 为奇数的簇离子的谱峰则明显降低并随着 n 的继续增大而消失。

由Euler定理可以证明, 如果碳原子簇的构型是仅由五边形和六边形组成的凸多面体的话, 其成簇原子数必为偶数^[3], 这已成为具有这样结构的球烯(Fullerene)分子的质谱特征^[4]。因此我们可以确定, 碳原子簇负离子从 C_{50}^- 起已主要采取球烯的结构, 这一构型转化也不是绝对的, 因此当 $n \geq 50$ 后, 仍能观察到少量 n 为奇数的 C_n^- 。这样, 结合过去的研究结果^[1], 从图1中可以明显地看出碳原子簇负离子的构型从一维链状至二维环状再至三维封闭体的转化, 两次转化分别在 $n = 13$ 和 $n = 50$ 。有意思的是, 当我们以各种稠环、杂环芳香烃及它们的衍生物为样品时, 在相同实验条件下记录的负离子质谱中, 所有 $n \geq 50$ 的离子的组成与相对信号强度也和图1所示的相同, 说明这些有机化合物在激光的作用下也能被“碳化”成球烯负离子。

与预期的情形不同, 在 $n \geq 50$ 的 C_n^- 中, 观察不到信号强度特别突出的簇离子, 60并不是一个“魔幻数”, 各种大小的 C_n^- 的信号强度变化不大。如果仔细比较的话, 可以发现 C_{50}^- 、 C_{68}^- 、 C_{82}^- 的信号强度相对高些, 尽管差别不很显著, 但在实验中却有很好的重复性, 而且同

1992-02-21收到初稿, 1992-04-02收到修改稿。 国家教委优秀青年教师研究基金项目

样出现在激光作用芳香烃类产生的负离子质谱中。Smalley 等曾以激光在超声分子束喷口的喉道处蒸发石墨样品的方式,产生了球烯负离子,其相对信号强度变化与正离子质谱中的十分一致,包括信号强度十分突出的 C_{60}^- [5]。为什么同样产生球烯负离子,其相对信号强度变化却如此不同?这应当是实验条件不同引起的。Smalley 等观察的 C_n^- 由中性分子结合一个电子后生成,而且成为负离子后由于在超声膨胀的过程中得到充分的冷却,多余的内能以转移,所以在负离子质谱中各 C_n^- 的相对丰度仍然代表其中性分子中的情形,Smalley 等也认为这一结果是 C_{60} 中性分子有超稳定结构的证据 [5]。而在我们的实验条件下,这些簇负离子直接产生于高温激光等离子体中的离子-分子反应,所以图 1 中的 C_n^- 的相对丰度反映了负离子本身的相对稳定性。从我们的实验结果看,碳原子簇的负离子尽管也能采取球烯的结构,但是不同大小的 C_n^- 的相对稳定性与其中性分子及正离子很不一样,它们的稳定性并不完全决定于它们的几何结构的对称性。 C_{80} 由于具有满壳层的电子结构,所以它的电子亲和势很小,在成为负离子后其稳定性将大为降低。因而 C_{60}^- 的稳定性反不如 C_{50}^- 等。

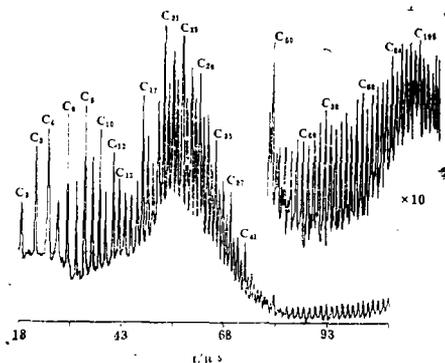


图 1 碳原子簇的负离子飞行时间质谱
Fig.1 Time-of-flight mass spectrum of negative carbon cluster ions

参 考 文 献

- 1 李文莹等. 物理化学学报, 1990, 6, 257
- 2 郑兰荪等. 分析仪器, 1991, (3), 37
- 3 李文莹等. 物理化学学报, 1990, 6, 517
- 4 Kroto H W, et al. Nature, 1985, 318, 6042
- 5 Liu Y, et al. Chem. Phys. Lett., 1986, 126, 215

MASS SPECTROMETRY OF LASER GENERATED NEGATIVE CARBON CLUSTER IONS(II)

Huang Longbin Zheng Lansun*

(Department of Chemistry, Xiamen University Xiamen 361005)

ABSTRACT

Mass spectrum of negative cluster carbon ions with cluster size up to 100 was recorded on a self-built laser plasma source time-of-flight mass spectrometer. For cluster anions larger than or equal to 50, only clusters with even size were observed. This observation suggests that these cluster anions can also adopt the fullerene configuration and the configuration transition from planar ring to closed shell starts at $n=50$. Among these anions, C_{60}^- does not have special ion intensity.

Keywords: Carbon cluster, Negative ion, Fullerene