

激光作用于稠环芳烃及其衍生物 产生碳原子簇的负离子质谱研究^①

黄荣彬 刘朝阳 赵剑虹 郑兰荪

(固体表面物理化学国家重点实验室 化学系)

摘要 在自制的装置上以脉冲激光束作用于多种稠环芳烃及衍生物,产生各种大小的碳原子簇与它们的化合物.对这些簇负离子的质谱分析表明,其中质量较高的离子具有球烯(Fullerene)的空间封闭构型,信号强度最突出的是 C_{55}^- ,次为 C_{60}^- ,而 C_{60}^- 在实验记录的多数质谱中并不突出;质量较低的离子的构型则是直链状的,其组成为 C_n^- 和 C_nX^- (X因样品的不同分别为N、B、H、P和OH),而 C_nX^- 因其杂原子X的组成的不同,或者必须为偶数、或者必须为奇数;质量靠近样品分子量的离子则仍为环状构型,其中保留了较多数量的氮原子.

关键词 碳原子簇,负离子,球烯,质谱

近年来,碳原子簇的产生与研究成为化学界十分热门的研究课题. Hercules 等人曾以激光作用于芳香族化合物,发现可以产生包括 Fullerene 在内的许多碳原子簇正离子^[1].最近,我们以含有芳环的多种有机化合物为样品,在自制的装置上记录了由激光作用样品产生的负离子质谱.观察到的物种十分丰富,其中质量最高的负离子所含的碳原子数高达 200 个以上;而且尽管各种样品的组成与结构均不相同,但它们的负离子质谱却具有相似的特征,揭示了碳原子簇负离子的结构规律.

1 实验

实验装置已有介绍^[2].本实验选用 Nd:YAG 激光器的倍频输出,波长 532 nm,脉宽 7 ns,聚焦后作用在样品上的激光功率密度约 10^8 W/cm².离子的加速电压 1 kV,无场漂移距离 1.15 m,记录与暂存离子信号的瞬态记录仪的模数转换速度是 2×10^7 次/s.仪器的控制与数据的输入、处理和输出均用微机完成.

实验所用的样品有菲、苯并[9,10]菲、蒽等稠环芳香烃,咪唑等杂环化合物及蒽醌、二苯呋、三苯基膦、四苯硼酸钠等芳香族化合物的衍生物,实验时均压制成 2~4 mm 厚的圆片.这些化合物均含有多个苯环,体系中氢原子所占的比例较少.在实验过程中曾多次以单质碳为标样,对仪器的有关参数加以标定,保证了各谱峰对应质量的准确标识.

2 结果

实验研究的样品约有 10 种,作用在样品表面的激光能量与光点的大小不同,所产生的负离子质谱大致上可以分为三个区域:

1) 所有负离子质谱中都出现了 1 个信号强度十分突出的谱峰,其质量往往与样品的分子量相近.该谱峰所对应的离子因样品不同分别是 M-H(咪唑、蒽醌等样品)、M-ph(三苯基膦、四

① 本文 1992-09-15 收到; 国家教委优秀青年教师研究基金项目

苯硼钠等)及 M-CH(菲、蒽等)。由此可见,在由仅含碳、氢原子的稠环芳烃所产生的负离子中,所增加的电子进入了体系的离域大 π 键,因此它们必须解离去环上的 1 个碳原子(及其连接在该碳原子上的氢原子),以使体系中的 π 电子总数维持不变,仍然具有芳香性;而当体系中还有 O、N、B、P 等杂原子时,负离子的这一额外的电子则主要定域在该杂原子上,为了保持杂原子上的电子数不变,则解离去与之相连的 1 个氢原子或苯基。分布在该谱峰附近的各谱峰所对应的负离子均含有相当数量的氢原子(其数目往往与样品分子中的相近),其他非氢原子(主要是碳原子)的数量通常在 13~46 左右。

2)当负离子中的碳原子数不超过 13 时,其中不含或最多只含有 1 个非碳原子。更有意思的是,在实验观察到的一系列 C_nX^- 中,负离子中的碳原子数 n 因其中杂原子 X 的不同,或者必须为奇数,或者必须为偶数。当 X 是氮原子时,负离子质谱中仅出现 n 为奇数的 C_nN^- ;而 X 为 H、B、P 时,则仅观察到 n 为偶数的负离子。在各含氧的样品的负离子质谱中没有观察到 C_nO^- , 却出现了一系列的 C_nOH^- , 其 n 值均为偶数。

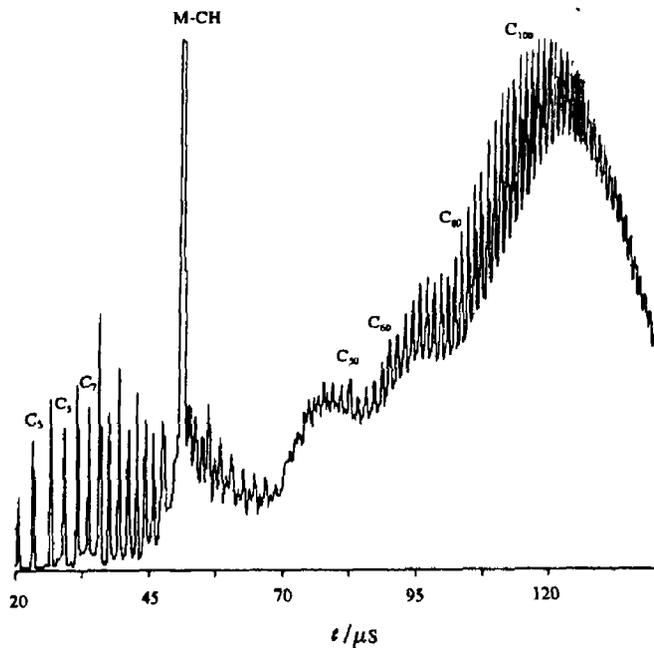


图 1 由蒽产生的负离子的飞行时间质谱

Fig. 1 Time-of-flight mass spectrum of negative ions generated from chrysene

3)当负离子中的碳原子数高于约 46 时,所有样品的负离子质谱都极为相似,出现在这个质量区间的负离子几乎都是只含有偶数个成簇原子的裸碳原子簇离子。这些高核簇离子的信号强度往往变化不大,其中的碳原子数可高达 200 个以上。在本实验所记录的负离子质谱中,

C₅₀的信号强度都很突出, C₆₀的信号强度也显得较高(尤其是相对于 C₇₀), 而 C₆₆仅在少数质谱中显得较高些。

图 1 显示了由激光作用于萘产生的质谱. 图 2 显示咪唑的低质量区域的负离子质谱, 从中可以观察到 C_n⁻、C_nH⁻、C_nN⁻ 等离子. 图 3 显示了菲的负离子质谱的高质量区域, 表明 C₅₀、C₆₀、C₇₀的信号强度较为突出, 而含奇数个碳原子的负离子则基本上观察不到. 这几幅质谱(及我们实验记录的绝大多数负离子质谱)均由 200 次连续记录的离子信号叠加而成。

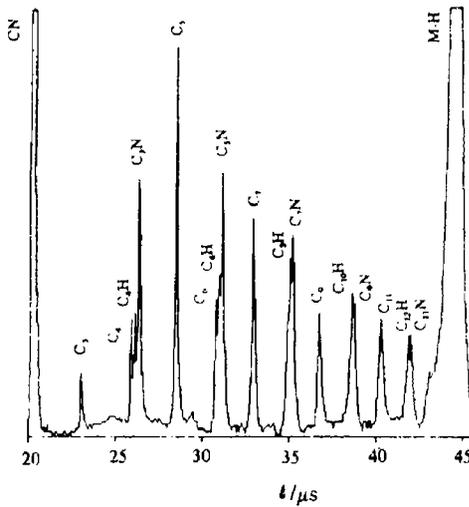


图 2 低质量区的飞行时间质谱(样品: 咪唑)
Fig. 2 Time-of-flight mass spectrum in low mass region (sample: cabazole)

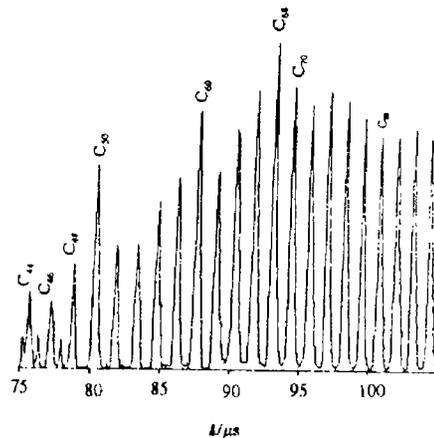


图 3 高质量区的飞行时间质谱(样品: 菲)
Fig. 3 Time-of-flight mass spectrum in high mass region (sample: phenanthrene)

3 讨论

上述负离子质谱的三个质量区域代表了碳原子簇的三种基本构型: 一维直链、二维环状和三维的空间封闭体. 我们实验的样品基本上属平面环状构型. 这些样品在高能量密度的激光作用下不仅会得失电子, 而且还会发生解离或通过离子-分子反应而生成新的物种, 包括发生碳化. 我们在类似的实验条件对单质碳样品进行的研究发现: 当碳原子簇负离子中的碳原子数低于 13 时, 它主要采取直链的构型^[3]; 而随着成簇碳原子数的增加, 由 12 个正五边形和若干个正六边形组成的空心的凸多面体即 Fullerene 的构型将比平面环状更为稳定^[4]. 当碳原子间连成直链时, 这些碳原子均取 sp 杂化, 相互间除了 σ 键外, 还形成了两个离域的大 π 键. 这样, 在这些簇负离子中只有 1 个端基碳原子能再结合 1 个氢原子(另 1 个端基碳原子由于结合了负离子多余的 1 个电子、形成 1 个孤对而不能与氢原子成键), 其他碳原子均没有富裕的价电

子与其他原子结合,我们在实验中观察到的 $n < 13$ 的负离子中的氢原子(或其他杂原子)的数量确实都没有超过 1 个,这就证实了这些负离子为直链的构型。当碳原子簇采取 Fullerene 的多面体构型时,可以形成 1 个复盖整个“球”面的共轭大 π 键,所有的碳原子均无富裕的价电子与其他原子成键;而且从 Euler 定理可以推出:所有 Fullerene 中的碳原子数必然是偶数^[5],这些现象,我们在实验中也观察到。有意思的是,尽管我们所研究的一些样品中还含有 O、P 等杂原子,但是它们在 $n \geq 46$ 的负离子中即不存在,说明 Fullerene 是这些高核碳原子簇的唯一稳定的构型。如果碳原子间仍然保持样品原有的平面环状的构型(单环或多环),位于环的外缘上碳原子都成为自由基,显然有较强的结合氢原子的倾向,这也是我们在实验中所观察到的。

Fullerene 是当前化学研究的热点之一,但是对其负离子的研究并不充分。Smalley 等报道过多种 Fullerene 负离子的相对信号强度与正离子质谱基本相同, C_{60} 的峰高十分突出^[6]。但是他们所观察到的负离子是由中性分子结合电子后产生,而且在产生的过程中得到了超声分子膨胀的充分冷却,实际上反映了大大小小的中性 C_n 在分子束中的相对丰度^[6]。而我们观察到的 Fullerene 负离子却直接产生于激光等离子体中的离子-分子反应,它们的相对信号强度应当是这些负离子相对稳定性的反映,因此,我们的实验结果首次提供了关于 Fullerene 结构稳定性的证据。我们的实验结果表明, C_{50}^- 要比 C_{60} 稳定, C_{68} 也具有比较突出的稳定性,而在中性 Fullerene 分子中的丰度仅次于 C_{60} 的 C_{70} 的负离子的信号强度特别低。这说明 Fullerene 负离子的结构稳定性与其几何结构对称性的关联不如其中性分子那样显著。

在链状构型的碳原子簇中,碳原子间除了存在着定域的 σ 键外,还形成了两个遍及整个体系、相互垂直的等价的大 π 键。N、B 等原子的轨道能级与 C 原子相近,所以也有可能参与成键。在 $C_n B^-$ 中共有 $4(n+1)$ 个价电子,其中的 n 个 σ 键共有 $2n$ 个 σ 电子,两个端基 C 原子还各有 1 对孤对电子,这样,进入 π 轨道的电子共有 $4(n+1) - 2n - 2 \times 2 = 2n$ 个,而体系中的 π 轨道为 $n+1$ 组,每组的 2 个简并轨道可填入 4 个 π 电子。当体系中的碳原子数为偶数、即 $n = 2k$ 时,成键与反键的 π 轨道各有 k 组,尚有 1 组非键轨道, $2n = 4k$ 个 π 电子刚好填满了所有的成键轨道,形成稳定的满壳层的电子结构。如果 $n = 2k + 1$,即碳原子数为奇数时,体系中的成键与反键 π 轨道各有 $k + 1$ 组,因此在成键的 2 个简并的 HOMO 中各只有 1 个未成对电子,显然较不稳定,所以在实验中观察不到。 $C_n N^-$ 中的 π 电子比 $C_n B^-$ 多了 2 个,因而情形恰好相反:当 n 为奇数时,负离子中的 HOMO 恰好全满;如 n 为偶数,势必必有 2 个 π 电子分别进入 2 个简并的非键轨道,反不如 n 为奇数时稳定。上述分子轨道的定性分析很好地解释了我们的实验结果。在 $C_n H^-$ 中的 CH 可以等价于 1 个 N 原子,如果在 $C_n N^-$ 中的碳原子数 n 为奇数时比较稳定,则在 $C_n H^-$ 中较稳定的负离子中的碳原子数就应当是偶数,这正是我们在实验中观察到的,并已得到了量化计算的证明^[7]。 $C_n O^-$ 是奇电子的物种,所以仅观察到 $C_n OH^-$ 。C 与 OH 之间可能形成单键,其情形应与 $C_n H^-$ 相似,所以我们观察到的 $C_n OH^-$ 中的 n 均为偶数。

参 考 文 献

1. Hercules D M et al. High mass carbon clusters from aromatic hydrocarbons observed. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93 (3): 5 025
2. 郑兰荪等. 能同时检测正负离子的飞行时间质谱计. *分析仪器*, 1991(3): 37

- 3 李文莹等. 激光产生的碳原子簇负离子及其质谱研究. 物理化学学报, 1990, 6(3): 257
- 4 黄荣彬等. 激光产生的碳原子簇负离子及其质谱研究(I). 物理化学学报, 1992, 8(4): 463
- 5 李文莹等. C_{60-110} 的质谱与结构分析. 物理化学学报, 1990, 6(5): 517
- 6 Liu Y et al. Negative carbon cluster ion beams: New evidence for the special nature of C_{60} . *Chem. Phys. Lett* 1986, 126(2): 215
- 7 苏剑瑞等. 直链构型的 C_n^+ 和 C_nH^- 稳定性的实验与理论研究. 化学物理学报, 1992, 5(6): 430

Mass Spectrometry of Carbon Cluster Anions Generated with Laser Ablation of Polycyclic Aromatic Compounds

Huang Rongbin Liu Zhaoyang Zhao Jianhong Zheng Lansun

(Dept. of Chem.)

Abstract Carbon clusters of variety of sizes and their compounds have been generated by laser ablation of different kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. According to the analysis of their mass spectra data of the cluster anions, the anions of higher mass are all fullerenes. Among these fullerene anions, C_{60}^- has special high ion intensity and C_{54}^- is next. The intensity of anion of buckminsterfullerene is not special in most recorded spectra. The anions of low mass are linear with compositions of C_n^- or C_nX^- ($X=N, B, H, P, OH$ depending on different samples). Among these C_nX^- , the number of carbon atom n has either be odd or be even depending on the composition of heteroatom X . The anions with mass near the molecular weight of the sample still keep the planar cyclic configuration and original amount of hydrogen atoms.

Key words Carbon cluster, Anion, Fullerene, Mass spectrometry