

激光产生的碳原子簇负离子及其质谱研究

李文莹 黄荣彬 庄马展 丁少平 郑兰荪*

(厦门大学化学系)

自80年代中叶以来, Bloomfield等人以脉冲激光结合超声分子束的方式产生碳原子簇^[1], 尤其在Smalley等发现被认为具有足球形超稳定结构的C₆₀以来^[2], 碳原子簇的激光产生与研究已经吸引了越来越多的化学家的兴趣。然而迄今为止, 研究的手段仍以质谱为主, 而且多限于原子簇正离子^[3]。本文介绍的是我们通过对碳原子簇负离子的质谱研究, 得出的关于碳原子簇的一些结构规律。

实验在自制的激光离子源飞行时间质谱计上进行, 该装置的详细构造已有另文介绍^[4]。实验时的调Q脉冲激光波长1.06μm, 聚焦在样品表面的功率密度为10⁸W cm⁻²。激光蒸发产生的等离子体以飞行时间质谱计检测, 其加速电压1000V, 无场漂移长度1.15米, 数据记录装置的取样速度为10⁷s⁻¹。仪器的控制、数据处理与输出等, 都完全以微机完成。

实验中先后选用的单质碳样品有高纯度的石墨、木炭、焦炭及玻璃态碳等, 它们的正离子质谱因样品不同而有所差异, 但其负离子质谱却都十分相似, 图1所示的就是其中一幅比较典型的飞行时间质谱。图中各谱峰相应于从C₄至C₄₂的一价负离子, 没有观察到任何二价离子。由图可以看出: 当n < 13 (n = 成簇碳原子数) 时, 含有偶数个碳原子的簇负离子具有相对较强的离子信号; 而当n ≥ 13 时, 则奇数的碳原子簇负离子反而信号较强, 且C_{4m+1} (m = 3, 4, 5, …) 的离子信号强度更为突出, 也就是说, 其信号强度以4为周期, 呈现明显的周期性变化。

图1所示的负离子信号强度的变化显然与碳原子簇的结构有关。根据Pitzer等对碳原子簇的研究, 大约在n = 10 时, 碳原子簇的构型从链状转为单环^[5]。他们的研究还显示: 当碳原子簇成链状构型时, 具有偶数个

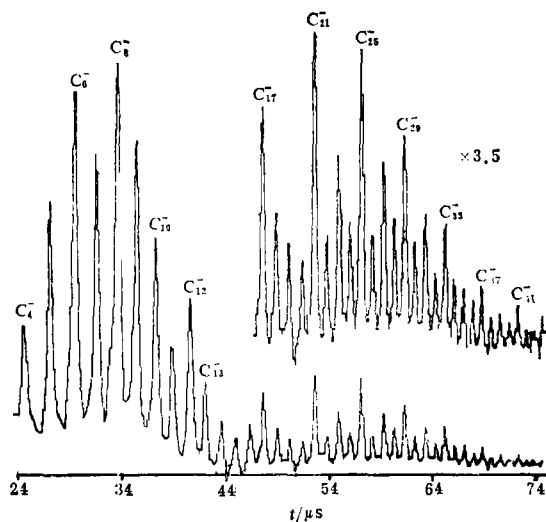


图1 碳原子簇负离子的飞行时间质谱
Fig. 1 Time-of-Flight mass spectrum of negative carbon cluster ions

碳原子的原子簇分子的电子亲和势较高,因而由此形成的负离子的质谱信号强度应当较高。从图1的质谱分析,这一构型转变应当发生在 $n=13$,因为当 $n<13$ 时,负离子的信号是偶强奇弱,说明它们主要采取链状的构型;而当 $n\geq 13$ 时,含有 $4m+1$ 个碳原子的簇负离子的信号较强,考虑到它们各带一个负电荷,成键的 π 电子数是 $4m+2$,恰恰满足Hückel规则的芳香性的要求,也就是说,这时的碳原子簇只有采取Hückel规则所要求的平面环状的构型,所体现出来的结构稳定性的变化,才可能与Hückel规则所指示的和我们实验观察到的一致。应当指出:关于碳原子簇负离子的质谱以前已有报导^[6],但他们对 $n>10$ 的高核负离子的强度变化规律都分析研究得不够,因而都没有由此得出有关构型转化的结论。

仔细观察图1还可以发现, C_5^- 与 C_9^- 的信号强度虽然分别低于 C_6^- 与 C_8^- ,却又分别高于 C_4^- 与 C_{10}^- ,不同于 C_7^- 、 C_{11}^- 那样完全处于“低谷”。这里 C_5^- 与 C_9^- 的 π 电子数也是 $4m+2$ 。可见,上述的构型转化并不是绝对的,即使在 $n<13$ 时,仍有部分原子簇以环状构型存在,也就是说,这些碳原子簇存在同分异构的现象。

从图1的质谱还能看到:当 $m\geq 6$ 时,一些 π 电子数为 $4m$ 的碳原子簇负离子(如 C_{23}^- 、 C_{27}^- 、 C_{31}^- 等)的信号也强于相邻的原子簇离子,而根据Hückel规则,它们却应当具有反芳香性。由此我们推测,这时的碳原子簇构型已从单环转为多环,而Hückel规则本身仅适用于单环体系。在一些已知的稠环化合物中,如蒽、十星苯(3,3,3)等,尽管它们的 π 电子数是 $4m$,但都具有芳香性。目前,我们还在以量化计算来解释所观察的负离子质谱,并结合正离子质谱作更全面的分析,并观察构型转化的动力学过程。

参 考 文 献

- [1] Bloomfield, L. A. et al., *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 121, 33.
- [2] Kroto, H. W. et al., *Nature*, 1985, 318, 6042.
- [3] Geusic, M. E. et al., *J. Chem. Phys.*, 1986, 84, 2421.
- [4] 郑兰荪等, 分析仪器, 1990, 2, 待发表.
- [5] Pitzer, K. S. and Clement, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 21, 4477.
- [6] Furstenan, N. et al., *Int. J. Mass. Spectrum*, 1981, 37, 155.

MASS SPECTROMETRY OF LASER GENERATED NEGATIVE CARBON CLUSTER IONS

Li Wenying Huang Longbing Zhuang Mazhan

Ding Shaoping Zheng Lansun*

(Chemistry Department, Xiamen University)

ABSTRACT

Negative carbon cluster ions were generated on a conventionally made laser probe time-of-flight mass spectrometer. The mass spectra showed an even/odd alternation of the cluster ion intensities with cluster size up to 12, indicating a chain configuration. For cluster anions larger than 12, the ions containing $4m+1$ carbon atoms have higher concentrations in the cluster anion beam, and a cyclic model can explain the observation very well. We therefore conclude that the chain-ring transition occurs at $n=12$.