C_nB^- 的激光等离子体产生与质谱分析

黄荣彬 张 鹏 苏朝晖 苏剑瑞 郑兰荪*

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

关键词: 碳原子簇 链状构型 激光等离子体

随着“足球烷” C_{60} 及其他“球碳烷”的发现^[1], 以及对它们奇妙的结构与化学行为的不断揭示^[2], 碳原子簇的产生与研究已成为当前化学界的一个热门课题。Smalley等最近又将 C_{60} 中的一个碳原子以硼原子取代, 成为Lewis酸, 使这方面的研究更加深入^[3]。近两年来, 我们在自制的装置上对碳原子簇的结构作了较为充分的研究^[4]后, 又以独特的方式产生了链状构型的 C_nB^- , 记录了它们的负离子质谱。

实验装置的原理与构造已另文介绍^[5]。实验中, 固体样品在功率密度为 $10^8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的脉冲激光束(波长 532 nm)的轰击下产生高温等离子体, 其中的正负离子以两台飞行时间质谱计同时记录。仪器的质量分辨率是140, 所以 $m/e < 140$ 的不同质量的离子的谱峰均能加以分辨; 至于质量更大的离子, 尽管当它们的 m/e 仅相差1时谱峰已难以分辨, 但其峰尖所相应的质量仍能准确标定。

本实验所用的样品是四苯硼钠, 分子式 Ph_4BNa 。如果样品在激光作用下仅发生解离的话, 则产生的物种中的硼原子数最多只有一个。从图1显示的负离子质谱看(正离子质谱的研究结果将另行发表), 实验观察到的负离子确实均不含或只含1个硼原子, 它们又可以分为三类: 一类是由样品分子直接解离产生的 Ph_4B^- 、 Ph_3B^- 和 Ph^- ; 第二类负离子则不含或仅含1个氢原子, 它们显然是激光“碳化”的产物, 其组成为 C_n^- 、 C_nH^- 和 C_nB^- ; 第三类负离子是 BO^- 、 BO_2^- 和 $C_n\text{BO}^-$, 它们都含有B、O原子, 尽管样品本身不含氧, 这些负离子仍然能在 10^{-4} Pa 的高真空下产生, 反映出了硼与氧之间有很强的亲和能力。尽管 ^{11}BH 与 C 的质量相同, 但是由于硼由丰度为4:1的 ^{11}B 和 ^{10}B 两个同位素组成, 所以可以因此将所有含硼的离子确认出来。

在分析了图1中各 C_nB^- ($n < 13$)离子的组成后可以发现, 它们所含的碳原子数都是偶数。也就是说, 只有 n 为偶数的 C_n^- 才能结合一个B原子。我们曾对 C_n^- 的构型进行过研究, 发现 $n < 13$ 的碳原子簇负离子主要取直链状的构型^[6]。这时碳原子应取 sp 杂化, 每个碳原子的两个杂化轨道用于形成 σ 键, 而 p_x 和 p_y 轨道则组成了两个等价的大 π 键, 只有位于两端的碳原子有可能结合氢原子, 所以体系中氢原子的数量不超过2个, 这与上述二、三类离子的组成是一致的。硼是一个缺电子原子, C_nB^- 作为负离子又有一个富裕的电子, 其电子总数与中性的 C_{n+1} 分子相同, 所以两者的结构应当是很相近的。因此由我们的发现可以进一步

MASS SPECTROMETRY OF LINEAR C_nB^- GENERATED WITH LASER VAPORIZATION

Huang Rongbin Zhang Peng Su Zhaohui Su Jianrui
Zheng Lansun*

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

ABSTRACT

Time-of-flight mass spectrum of C_nB^- has been recorded on a selfbuilt instrument with laser vaporization of tetraphenylboron sodium. By analysis of the composition of the anions, it is found that number of the boron atoms in any of these ions equals to the number of the charges carried by the anion, and the sum of the numbers of the carbon and boron atoms in these species are always the odd numbers. The experimental results show that boron atom has a strong tendency to attract an electron so that those C_nB^- will have similar electronic structures as C_n , and carbon clusters with odd members are always more stable than their even neighbors.

Keywords: Carbon cluster, Linear chain configuration, Laser plasma