一类新型硼氢阴离子 $B_nH_m^-$ 的激光产生

黄荣彬 郑兰荪* 朱永宝** 张乾二

(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)

关键词: 硼烷 桥式硼氢键 激光等离子体质谱

硼烷是最典型也是迄今研究得最系统的非金属原子簇化合物。目前已知的硼烷有闭式、开式和网式三种典型的结构^[1], 其通式分别为 $B_nH_n^{2-}$ 、 B_nH_{n+4} 和 B_nH_{n+6} , 对这些硼烷的结构研究极大地丰富了原子簇化学。最近, 我们在自制的装置上以脉冲激光束作用于 $NaBH_4$, 产生了一类组成与结构均与已知硼烷不同的单电荷硼氢阴离子, 记录了它们的飞行时间质谱。

实验装置的原理与构造已有另文介绍^[2]。实验时作用于压成圆片的 $NaBH_4$ 样品的激光波长是532nm, 功率密度达 $10^8 W \cdot cm^{-2}$, 激光产生的等离子体由原位的飞行时间质谱计加以检测, 整个过程在 $10^{-4} Pa$ 的真空中进行。质谱计的质量分辨 $M/\Delta M$ 高于150。仪器的工作频率为10Hz。

图1 $B_nH_m^-$ 的飞行时间质谱

Fig. 1 Time-of-flight mass spectrum of $B_nH_m^-$ generated with laser ablation

图2 $B_{10}H_{19}^-$ 的构型

Fig. 2 Suggested structure
for $B_{10}H_{19}^-$

图1的 $B_nH_m^-$ 的飞行时间质谱, 由200次连续采集的数据累加而成, 其中质量最高的离子

中的硼原子数在40个以上。由于各相邻谱峰所对应的离子的质量相差不大,所以它们的峰高可以大致代表它们的相对丰度及其结构上的稳定性。图中的谱峰可以分为A、B、C、D四个系列,每个系列中的离子均依次相差一个 B_3H_5 单元,这四组 $B_nH_m^-$ 的组分是:

$$A_k: n = 3k + 1, m = 5k + 4 (k = 0, 1, 2 \dots)$$

$$B_k: n = 3k + 2, m = 5k + 1 (k = 2, 3, 4, 5)$$

$$C_k: n = 3k + 2, m = 5k + 5 (k = 1, 2, 3 \dots)$$

$$D_k: n = 3k + 3, m = 5k + 6 (k = 1, 2, 3 \dots)$$

其中 A_k 离子的信号强度明显较高。随着离子质量的增加, B_k 离子消失, 其余3个系列离子的信号强度逐渐接近。

在过去已知的硼烷中, 原子簇的生长均以 BH 为单位; 而我们实验发现的几种硼烷阴离子的生长单元却是 B_3H_5 , 所以其中氢原子所占的比例相对较高, 显然不可能形成如已知硼烷那样的以硼原子为骨架的封闭或半封闭结构。而且氢原子含量最高的 A_k 离子在这些负离子中的丰度最高, 这应当与激光等离子体的反应环境有关。

根据 Lipscomb 创立的拓扑法^[3], 在硼烷中存在着 $B-B$ 、 $B-H$ 两种 $2c-2e$ 键, 以及 $B-H-B$ 、 $B-B-B$ 两种 $3c-2e$ 键。设 $2c-2e$ 键的总数为 d , $3c-2e$ 键的总数为 t , 在 A_k 系列的离子中, 按轨道与电子数平衡, 可以得出以下两个关系式:

$$\text{轨道平衡: } 4(3k + 1) + (5k + 4) = 17k + 8 = 3t + 2d$$

$$\text{电子平衡: } 3(3k + 1) + (5k + 4) = 14k + 8 = 2t + 2d$$

$$\text{由此推算出: } t = 3k, d = 4k + 4.$$

当体系中增加1个 B_3H_5 单元时, 所增加的 $3c-2e$ 键 $\Delta t = 3$, 增加的 $2c-2e$ 键 $\Delta d = 4$ 。由此我们推测在每个 B_3H_5 单元中, 3个硼原子间以2个 $B-B$ 键相连, 中间的硼原子连着1个氢原子, 两端的硼原子则各结合了2个氢原子。这样, 每个硼原子上还各有一个空轨道, 当它与 A_0 离子即 BH_4^- 结合时, 可与其中的3个氢原子及与它们相连的硼原子形成3个 $3c-2e$ 的 $B-H-B$ 键而连接在一起, 这一生长过程可以重复进行, 形成“蜈蚣”状的长龙。图2所示的 $B_{10}H_7^-$ (A_3) 的构型就是其中的一个例子。

图1的质谱是激光在样品表面作用了一段时间后才记录到的。继续增加激光作用的时间(约1小时), 则发生了“硼化”的现象, 观察到的 $n \geq 10$ 的负离子完全是裸硼原子簇离子, 始终未产生硼氢原子数相近的硼烷离子。我们正对此有关的动力学与结构问题作更深入的理论实验研究。

参 考 文 献

- 1 Wade K. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1976, 18:1
- 2 郑兰荪等. 分析仪器, 1991, 3:37
- 3 Lipscomb W M. *Pure Appl. Chem.*, 1972, 29:493

GENERATION OF A NEW TYPE OF BORANE ANIONS WITH LASER ABLATION

Huang Rongbin Zheng Lansun* Zhu Yongbao Zhang Qian'er

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

ABSTRACT

By laser ablation of NaBH_4 on a home-made instrument, four series of borane anions B_nH_m^- with formular of $n=3k+1$, $m=5k+4$; $n=3k+2$, $m=5k+1$; $n=3k+2$, $m=5k+5$; $n=3k+3$, $m=5k+6$ ($k=0,1,2\cdots$) were observed at first time on recorded time-of-flight mass spectra with different ion intensities. From analysis of the mass spectra and calculate their possible topologies, a dragon-like structure was suggested for these new type of borane anions.

Keywords: Borane, Bridged B—H bond, Laser plasma mass spectrometry