

含氢碳原子团簇的初步研究*

张 南 于忠德 冯万永 武小军 高 振 朱起鹤 孔繁敖
(中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要: 介绍直接用激光溅射芳香化合物固态样品产生的含氢碳原子团簇离子 ($C_nH_m^+$), 并用飞行时间质谱仪研究了其组成和结构. 实验发现, 在低质量区 ($n=32-56$) 得到了具有奇偶碳原子数的含氢碳原子簇, 而在高质量区 ($n > 100$) 除了得到纯碳原子簇以外, 还得到了含氢碳原子簇. 根据对实验结果的分析提出了两种结构模型: 对低质量区的团簇, 其结构为芳香基团与富勒烯笼状框架的复合体; 对高质量区的团簇, 其结构为蜗牛形与圆柱形的复合体.

关键词: 含氢碳原子团簇, 激光溅射, 飞行时间质谱

自从 1985 年 Kroto 和 Smalley^[1] 提出 C_{60} 的富勒烯 (fullerene) 结构以来, 碳原子团簇 (C_n) 的研究已成为一个极其热门的领域. 除了 C_{60} 以外, 人们把更多的注意力集中到碳原子团簇的两个区域^[2,3], 即低质量区 ($n < 60$) 和高质量区 ($n > 100$). 在 $25 < n < 40$ 之间, C_n 的丰度很小, 但对研究富勒烯的形成有重要意义. 在 n 较大的区域, 对 C_n 的研究尤为重要, 比如火焰中烟炱的形成和星际空间中团簇的存在等都与此有关^[4].

对含氢碳原子团簇 ($C_nH_m^+$) 的研究可以获得富勒烯结构的有关信息, 但目前发表的文章很少. 对于 $C_nH_m^+$ ($n < 30$), Heath 等人^[5] 发现, 当在载气中加入氢气时, 对于偶数碳原子簇而言有如下倾向, 即当氢压较低时 (5.32×10^3 Pa) 形成 C_nH_2 , 而当氢压较高时 (1.33×10^4 Pa) 形成 C_nH_6 ; 对于奇数碳原子簇则无此倾向. 由此他们提出了长碳链模型. Rohlfiing^[6] 也在载气中加入氢气, 他发现在 $n=30-60$ 区域很容易形成多达 11 个氢原子的含氢碳原子簇 ($m=2,3$ 为幻数), 且碳原子数 n 奇偶都有. 他认为富勒烯结构是从 $n=40$ 开始的. 但在 Rohlfiing 的实验中, 氢的浓度很低, 没能产生含氢达到饱和的团簇. Creasy 等人^[7] 在研究聚酰亚胺的激光溅射时, 发现了在低质量区 ($n < 30$) 的含氢碳团簇 ($m=1 \sim 3$) 和在中质量区 ($n=30-60$) 的含氢碳团簇 (m 多达 12). 对于大的团簇, Lineman 等人^[8] 报导了用激光溅射多环芳香碳氢化合物 (PAH) 时得到了 n 高达 584 的 C_n^+ 团簇, 但是他们没有报导含氢碳原子簇的存在.

本文报导了关于如下两个区域内的含氢碳原子团簇 $C_nH_m^+$ 的研究结果: (a) $32 < n < 56$ 和 (b) $n > 100$. 所用固体样品为含有苯环, C=C 双键或 C-C 单键的有机化合物. 实验发现, 氢原子可以键合到碳原子簇上, 且氢原子数 m 揭示了碳原子团簇的结构特征.

1 实验

本实验是在自行研制的飞行时间质谱仪上进行的, 有关仪器的详情已有报导^[9]. 溅射激光为 Nd:YAG 脉冲激光器的二倍频输出 ($532\text{nm}, > 5\text{mJ/pulse}$), 并用一焦距为 50cm 的

1992-07-23 收到初稿, 1992-12-11 收到修改稿. 联系人: 高 振. * 国家自然科学基金资助项目

透镜聚焦到固体样品上, 样品放置于真空度为 10^{-4} Pa 的腔内, 产生的团簇离子经 1.2kV 脉冲电场加速后, 飞过 3.5m 的自由飞行区, 由末端的双微通道板接收检测. 信号由瞬态记录仪 (10MHz 或 100MHz) 记录, 然后输入到 IBM-PC 计算机内处理显示. 所得信号均为以 1000-10000 次激光脉冲的平均值. 本质谱仪的分辨 $M/\Delta M$ 约为 300.

2 结果与讨论

实验中用了五种有机化合物样品: 蒽, 葱醌, 芘, 聚苯对二甲酸乙二酸酯 (PEGT) 和奎宁. 所得到的质谱图均显示出一些共同的特征, 即除了母体分子及其碎片离子峰以外, 还观察到 C_{60} 与其它碳原子团簇离子, 并且团簇尺寸可高达 260 个碳原子以上. 此外, 两个区域内 ($32 < n < 56$ 和 $n > 100$) 的质谱图都与从石墨得到的碳团簇质谱图不同, 首先, 在 $C_{32}^+ - C_{56}^+$ 之间出现许多明显的峰 (图 1b), 而由石墨得到的峰却很弱 (图 1a); 第二, 所有从芳香化合物得到的质谱与从石墨得到的相比均延伸到更大的质量区域.

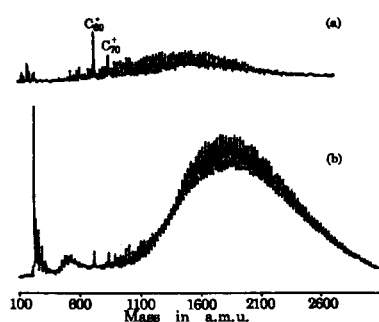


图 1 激光 ($5 \times 10^7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) 溅射样品 (a) 石墨和 (b) 蒽所得的质谱图

Fig.1 The mass spectr obtained from laser ablation of (a) graphite and (b) chrysene at $5 \times 10^7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

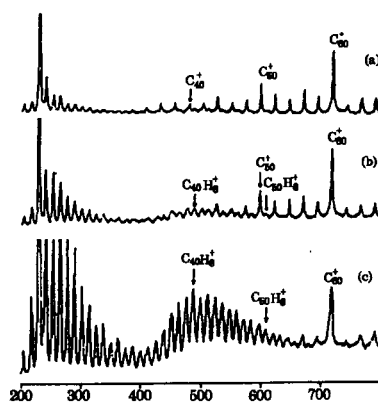


图 2 从样品蒽在激光能量为 (a) $2 \times 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (b) $1 \times 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c) $5 \times 10^7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下所得的低质量区质谱图

Fig.2 The mass spectra of low mass region from chrysene (a) at $2 \times 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (b) at $1 \times 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (c) at $5 \times 10^7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$

另一个明显的特征是, 团簇的分布与溅射激光的能量密切相关. 众所周知, 从石墨只能得到偶数 $n > 30$ 的纯碳团簇, 同时 $C_{25}^+ - C_{40}^+$ 之间的质谱峰很弱 (图 1a). 对于芳香化合物, 当激光能量较高时 ($2 \times 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$), 所得质谱 (图 2a) 与从石墨所得的类似, 但是当激光能量降至 $1 \times 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 不但信号强度增加而且质谱特征也改变了, 当激光能量再降至 $5 \times 10^7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 得到的是完全不同的质谱, 即在弱溅射条件下有新的团簇产生. 对样品蒽的实验结果示于图 2b 和图 2c. 由于样品蒽中只含有碳氢两种元素, 与纯石墨的质谱相比, 新谱峰的出现是由于氢元素加入的结果.

在 $32 < n < 56$ 区域 (图 2c), 质量标定的结果是, 两个相邻谱峰之间的质量差为 12amu, 而非 24amu. 这说明对于这种新型的团簇而言, 并没有关于奇偶碳原子数的倾向性. 另外, 图 2C 中的谱峰均展宽了, 质量标定的结果表明, 图 2C 中的谱峰相对纯碳团簇往高质量方向移动了 8amu, 这表明包含八个氢原子的团簇是最稳定的, 即含氢碳团簇离子 $C_n H_m^+$ ($n=32, 33, \dots, 56$) 其氢的幻数为 $m=8$.

我们注意到只有芳香化合物 (见后) 且当激光能量较低时才能形成含氢碳原子簇. 这一

事实表明此时芳香环或许未被激光完全毁坏, 残留的芳香环可能在团簇生长过程中起到了“胚胎”的作用. 一些 C_2 自由基加到这种胚胎上, 形成了包含富勒烯与芳香基团的 $C_nH_m^+$ 团簇.

当使用石墨靶时, 只能观察到 $n < 200$ 的碳团簇离子 C_n^+ . 在同样条件下, 用芳香化合物可观察到 $n > 260$ 的团簇离子 $C_nH_m^+$, 图 3a, 3b, 和 3c 分别为从样品蒽, 蒹醌和 PEGT 得到的在高质量区的团簇. 可以看出, 大多数谱峰显示出双重分裂, 出现两套谱峰, 即存在两种不同类型的团簇, 一种为纯碳团簇, 另一种为含氢碳团簇, 且碳原子数 n 均为偶数. 质量标定表明, 随着团簇尺寸 n 的增加, 谱峰 C_n^+ 和 $C_nH_m^+$ 分裂的间隔也增加, 这说明团簇 $C_nH_m^+$ 的氢原子数 m 随 n 增加而增加, 对蒽而言当 n 从 100 增到 120 时 m 从 7 增加到 12 (图 3a), 对蒹醌, n 从 100 到 130 时 m 从 7 到 14 (图 3b), 对 PEGT, n 从 140 到 180 时 m 从 10 到 20 (图 3c). 从质量标定得到的另一重要结果是, 氢化存在饱和, 即当 n 大到某一值时, m 不再随 n 的增加而增加, 且对不同样品其氢化饱和数也不同, 对蒽而言当 $n > 120$ 时 m 为 12, 对蒹醌当 $n > 130$ 时 m 为 14, 对 PEGT 当 $n > 180$ 时 m 为 20.

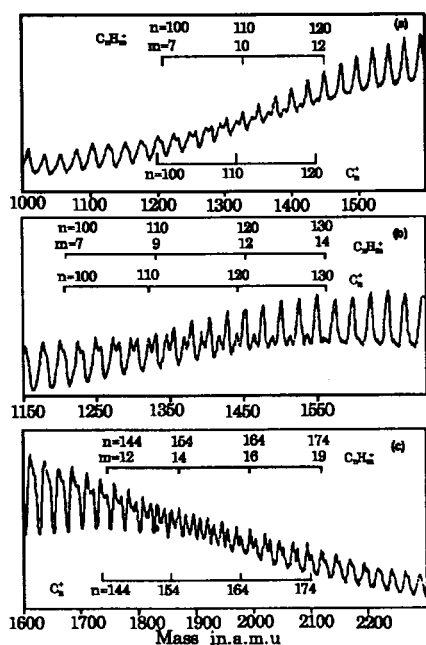


图 3 从样品 (a) 蒽, (b) 蒹醌和 (c) 聚对苯二甲酸乙二醇酯在激光能量为 $1 \times 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下所得的高质量区质谱图

Fig.3 The mass spectra of high mass region from (a) chrysene, (b) anthraquinone and (c) polyethylene glycol terephthalate at $1 \times 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$

形和圆柱形结构结合在一起, 就可以解释悬键数目在开始时增加, 而后趋于饱和.

为了进一步弄清团簇的生成条件, 我们曾使用两种含有 $C=C$ 键而无苯环的化合物:

碳团簇包含氢原子这一事实表明, 在碳团簇形成的过程中存在一定数目的悬键 (dangling bond), 氢原子可以加于其上. 一旦氢原子使悬键饱和, C_2 自由基便不能再加到团簇之上, 团簇的生长便停止下来.

悬键仅存在于碳团簇的边缘上. 氢原子数目表明了团簇边缘的长度. 碳团簇在生长过程中可具有各种形状, 其中一些形成“闭壳层结构”, 没有悬键, 如 C_{60} 和 C_{70} ; 另一些则不然; 保持“开壳层结构”, 氢原子可使团簇边缘上的悬键饱和.

Kroto 等人于 1986 年 [10] 和 1988 年 [11,12] 指出, 在碳团簇的形成过程中, 如果五元环的数目少于 12, 就不可能形成闭壳层结构, 而会在第一层之外形成第二层. 我们认为当团簇如此长大时, 其边缘也会变长, 团簇的形状类似蜗牛. 一旦团簇末端的碳原子全部与氢原子结合, 团簇即停止生长, 形成稳定结构. 对于具有 120 个碳原子的团簇, 在其边缘上大约有 9-12 个悬键, 该值符合我们在质谱中观察到的氢原子数. 蜗牛模型满足如下事实, 即氢原子数 (团簇边缘长度) 随着碳原子数的增加而增加, 但是却难以解释存在氢饱和数这一事实. 另一种可能的结构为圆柱形, 在其一端或两端具有悬键, 尽管圆柱的长短不一 (即团簇的尺寸不同), 但是悬键的数目是一样的, 这样就容易解释氢原子数饱和的事实. 如果把蜗牛形和圆柱形结构结合在一起, 就可以解释悬键数目在开始时增加, 而后趋于饱和.

聚丁二烯, *cis*-5-norborene-endo-2,3-dicarboxylic anhydride, 以及三种饱和有机化物: 聚乙烯, 聚四氟乙烯, 1,2-*trans*-cyclohexanedicarboxylic anhydride 作为样品. 对于饱和化合物, 未观察到 $n > 25$ 的团簇. 对于含 C=C 双键的化合物, 在 $32 < n < 56$ 区域也未见任何团簇, 但在高质量区域 ($n > 56$) 的团簇分布类似芳香化合物情形. 这些事实指出, 在 $32 < n < 56$ 区域, 苯环或多环芳香碳氢化合物 (PAH) 对团簇的形成可能起重要作用, 或者直接成为团簇的组成部分; 在 n 较大的区域, 不饱和键则是必要的, 在此区域的碳团簇生长过程中存在着 C_2 加成机理.

总之, 对芳香化合物而言, 在碳原子数 $n=32-56$ 区域, 所形成的含氢碳团簇离子 $C_nH_m^+$ 的碳原子数 n 没有奇偶倾向性, 且氢原子数具有幻数 $m=8$, 由此提出芳香基团与富勒烯笼状框架的复合结构模型. 对于 $n > 100$, 除了通常的碳团簇外, 还发现了一组新的含氢的碳团簇, 并提出了含有蜗牛形与圆柱形复合结构的团簇模型.

参 考 文 献

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, et al. *Nature*, 1985, 318:162
- 2 Rohlfiing E A, Cox D M, Kaldor A, *J. Chem. Phys.*, 1984, 81:3322
- 3 Bloomfield L A, Geusic M E, Freeman R R, Brocon W L. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 121:33
- 4 Kroto H W. *Chem Soc. Rev.*, 1982, 11:435
- 5 Heath J R, Zhang Q, O'Brien S C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109:359
- 6 Rohlfiing E A, *J. Chem. Phys.*, 1990, 93:7851
- 7 Creasy W R, Brenna J T. *Chem. Phys.*, 1988, 126:453
- 8 Lindman D N, Somayajula K V, Sharkey A G, Hercules, D M. *J Phys. Chem.*, 1989, 93:5025
- 9 高 振, 孔繁放, 武小军等. *化学物理学报*, 1992, 5:343
- 10 Zhang Q L, O'Brien S C, Heath J R. et al. *J Phys. Chem.*, 1986, 90:525
- 11 Kroto H W, Mckay K G. *Nature (London)*, 1988, 331:328
- 12 Kroto H W, Allof A W, Bolm S P. *Chem. Rev.*, 1991, 91:1213

The Role of Hydrogen Atoms in the Formation Hydrogenated Carbon Clusters

Zhang Nan Yu Zhongde Feng Wanyong Wu Xiaojun Gao Zhen Zhu Qihe Kong Fan'ao
(Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Hydrogenated carbon cluster ions ($C_nH_m^+$) were produced by direct laser ablation of solid aromatic compounds and studied with a time-of flight mass spectrometer. In the low mass region ($n = 32 - 56$), the hydrogenated carbon clusters were obtained with both even and odd carbon atom numbers, while in the high mass region ($n > 100$), the hydrogenated ones were obtained with only even carbon atom number as well as the pure carbon clusters. A structural model combining aromatic group and fullerene-like cage for the low mass region and a model combining snail and cylinder types for the high mass region have been suggested.

Keywords: Hydrogenated carbon cluster, Laser ablation, Time-of-flight mass spectrometer