

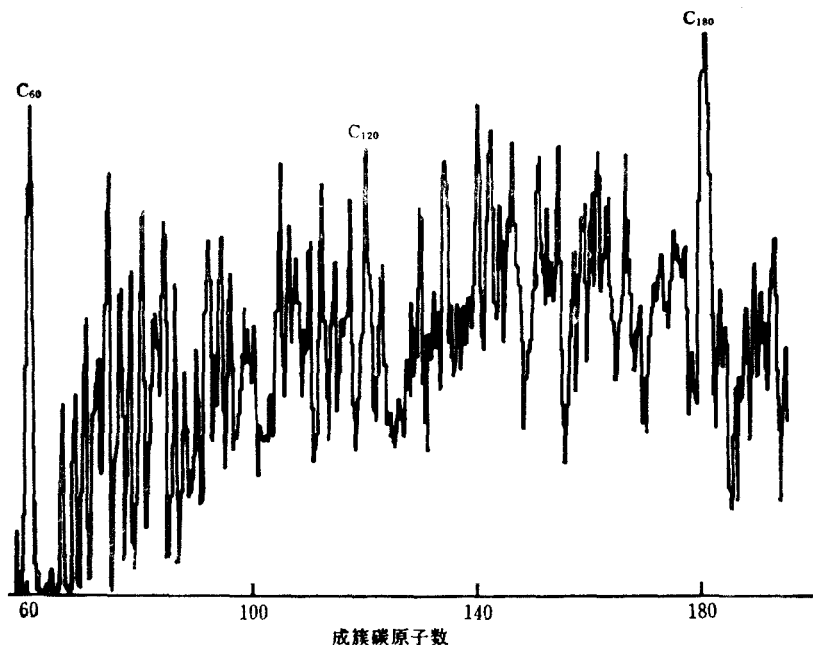
超稳定的 C_{180} 的质谱发现

李文莹 黄荣彬 庄马展 丁少平 郑兰荪*

(厦门大学化学系, 厦门)

自 85 年底以来, 由于含有 60 个碳原子的原子簇的发现, 关于其结构的理论与实验研究很快成为化学界的一个热点. 根据 Smalley 等的观点, C_{60} 具有足球形的空心封闭构型, 由 20 个六边形和 12 个五边形组成, 围绕整个球面形成了一个超共轭的大 π 键^[1]. 由于这一构型的完美的对称性且理论计算也证明它具有很高的离域能, 所以容易产生一种印象, 即 C_{60} 是唯一具有这样特殊构型与稳定性的碳原子簇.

最近, 我们在质谱中除了 C_{60} 外, 还观察到也具有突出信号强度的 C_{180} . 实验在自制的激光离子源飞行时间质谱计上进行^[2]. 在实验中, 波长为 $1.06\ \mu\text{m}$ 的脉冲激光输出在样品表面的功率密度达到 $10^8\ \text{W}/\text{cm}^2$, 激光蒸发产生的等离子体以飞行时间质谱分析, 质谱计检测器的增益 10^7 , 信号记录装置的模数转换速度 $10^7/\text{s}$. 当样品为石墨时, 质谱观察到的原子簇离子所含的碳原子数可高达近 1400 个, 因而可以对较高核的碳原子簇进行研究. 图 1 是 C_{58-195} 的正离子质谱, 由连续 10 次采集的数据叠加而成. 质谱中的横坐标已由飞行时间转换为成簇碳原子数. 由图不难看出: 与其他大小的原子簇相比, C_{60} 与 C_{180} 的信号强度十分突出.

图 1 C_{58-195} 的正离子质谱

实验观察到的 C_{180} 及其他碳原子簇产生于石墨晶体的碎片. 在石墨中, 碳原子以 sp^2 杂化构成二维无限伸展的六边形格子与遍及全层的大 π 键, 因而特别稳定. 当它被激光裂解成大小

不等的碎片时, 边缘碳原子的价键将不饱和. 要使含有限个碳原子的原子簇恢复石墨晶体的稳定性, 只有使它背离原有的平面构型而翻卷成一个封闭体, 这时其中的一些六边形必须蜕变成五边形. 根据 Euler 定理, 这样一个多面体所含五边形的个数只能是 12 个, 六边形的个数为 $n/2 - 10$ 个^[3]. 它只含五边形时, 就是一个正十二面体. 但是在正五边形中, 碳原子间的夹角有一定程度的变形, 所以这些五边形的“缺陷”应当尽可能地与其他六边形所分离, 而同时所构成的多面体仍保持正十二面体的 I_h 点群的对称性, 并且尽可能地趋于球形, 使得可能生成遍及全“球”面的大 π 键. C_{60} 就正可具有这样一个碳原子簇的理想构型, 所以得到了化学家的高度兴趣与重视.

但是 C_{60} 并不是唯一能具有 I_h 对称性的碳原子簇. 已经证明: 所有具有 $20(b^2 + bc + c^2)$ 个顶点 (b, c 均为正整数) 的多面体都具有这样的对称性^[4], 而且只有碳原子簇的“核”数为 60 的倍数时, 其 HOMO 才全满并有稳定的电子构型^[5], C_{60} 仅是满足这些条件的碳原子簇中最小的一个, 也是在本文报道前唯一在质谱中被发现具有突出信号强度的一个. C_{180} 显然也能满足上述条件, 我们发现它在质谱中也有突出的信号强度, 就使得对碳原子簇的认识又推前了一步.

图 2 是 C_{180} 构型的平视图. 在 C_{180} 中, 12 个五边形被 80 个六边形分离得更远, “球面”的曲率更小, 所以应比 C_{60} 更稳定, 这已为以往的理论计算所证明^[6]. 由于 C_{180} 中五边形所占的比例较小, 也许更容易生成. 但是我们实验所观察的碳原子簇都由石墨的碎片形成, 显然碎片越大产生的几率就越小. 所以尽管具有稳定构型的碳原子簇越大可能越稳定, 但在质谱中并不一定也具有较高的离子信号强度. 目前我们正在分析更高核的碳原子簇的质谱, 以求对碳原子簇的结构规律有更全面的认识.

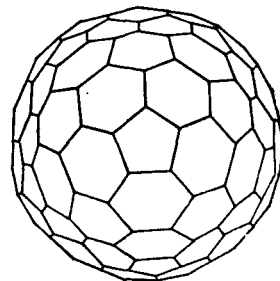


图 2 C_{180} 的构型图

参 考 文 献

- [1] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., *Nature*, **1985**, *318*, 162.
- [2] 郑兰荪, 黄荣彬, 王光国, 李文莹, 庄马展, 周牧易, *分析仪器*, **1990**(2), 12.
- [3] Jelski, D. A.; George, T. F., *J. Chem. Educ.*, **1988**, *65*, 879.
- [4] Goldberg, M., *Tohoku Math. J.*, **1937**, *43*, 104.
- [5] Fowler, P. W., *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, *131*, 444.
- [6] Klein, D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 319.

Discovery of Super-Stable C_{180} in Mass Spectrometry Studies

Li, Wen-Ying Huang, Rong-Bing Zhuang, Ma-Zhan

Ding, Shao-Ping Zheng, Lan-Sun*

(*Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen*)

Abstract

Mass spectrum of C_{58-195} was recorded on a conventionally built laser-probe time-of-flight mass spectrometer. From the spectrum, it is found that two carbon clusters, C_{60} and C_{180} , have dominant ion intensities over clusters of other sizes. The studies reported in this paper suggests that, like C_{60} , C_{180} has a very stable structure with I_h symmetry and closed electronic shell.