

乙腈和氨水团簇的激光电离实验研究

渠洪波^{1 a, e} 梁峰^{c, d, e} 许明坤^b 蔡庭栋^b 张树东^b 孔祥和^b 李海洋^c

a(中国科学院环境光学和技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所 安徽省合肥市 230031)

b(曲阜师范大学物理工程学院 山东省曲阜市 273165)

c(中国科学院大连化学物理研究所 辽宁省大连市 116023)

d(沈阳市科友真空技术研究所 沈阳市东陵区文萃路 91 号 110015)

e(中国科学院研究生院 北京市 100049)

摘 要 在 355nm 激光波长下应用多光子电离和分子束技术研究了乙腈和氨水的混合团簇, 所得的团簇离子以 $(\text{CH}_3\text{CN})_n^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CN})_n\text{NH}_3^+$ 和 $(\text{CH}_3\text{CN})_n(\text{NH}_3)^+$ 为主, 中性团簇以二元团簇 $(\text{CH}_3\text{CN})_n(\text{NH}_3)_m / (\text{CH}_3\text{CN})_n(\text{NH}_4\text{OH})_m$ 为主。离子产物是来源于中性的二元团簇先吸收部分激光能量解离成稳定的小团簇和碎片, 然后再发生分子蒸发和电离的过程, 并未发生明显的质子转移反应。

关键词 乙腈, 氨水, 二元团簇, 多光子电离, 飞行时间质谱。

中图分类号: O657. 63

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)03-0554-04

1 引言

分子团簇的形成一般认为是由范德华力或氢键的作用形成的。其中以氢键的作用最为牢固和普遍存在。由氢键参与的质子转移反应和缔合现象是许多化学、生物过程的基本步骤, 其理论实验研究一直是化学家们的研究重点^[1, 2]。在先前的研究中, 人们通过激光光解、光电子能谱以及量子化学计算等方法已经发现氢键在成簇和质子转移反应过程中的特殊作用, 并且总结了一些团簇的成键规律和确定了一些几何构形^[3-12]。文献[13]曾对 NH_3 二元团簇正离子的解离进行了研究, 他们认为有两个主要解离通道分别生成 $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$ 及 $\text{NH}_3 + \text{NH}_3^+$ 。Xia 等人^[14]用多光子电离质谱方法探测了质子化氨和甲醇二元团簇离子的亚稳态分解过程, 他们提出质子和一个氨分子先结合形成一个离子核 NH_4^+ , 然后该离子核被其他分子逐步溶剂化。李连斌等人^[15]用氦元素示踪法研究了氨和甲醇团簇中的质子转移反应, 他们认为质子转移主要来自 OH 和 NH_3 中的 H。

目前对氢键成簇能力的实验研究数据仍然不够充足和系统化。我们选择了相对研究较少的乙腈和氨水的混合成簇能力作为研究内容, 试图从实验的角度来探索和理解氢键团簇离子的反应实质。本文报道了用激光多光子电离质谱技术对乙腈和氨水的混合样品进行实验的结果, 并讨论了团簇离子的形成机理。

2 实验部分

实验在自制的激光电离-分子束-飞行时间质谱仪上进行。图 1 为装置示意图。系统由束源室和电离室组成, 分别用两个抽速为 1200L/s 的分子泵来维持系统的真空。调 Q YAG 脉冲激光器输出

¹ 联系人, 电话: (024)24501871; 手机: (0)13897920188; E-mail: hboqu@126.com; lovelisten2002@yahoo.com.cn

作者简介: 渠洪波(1963—), 男, 沈阳市人, 博士研究生, 主要研究方向: 真空分析仪器。

收稿日期: 2006-01-13; 接受日期: 2006-02-09

的 355nm 激光, 能量 10—50mJ/脉冲(可调), 脉宽 5ns, 垂直线偏, 经过真空腔外的透镜, 聚焦在飞行时间质谱的排斥极和加速极中间。激光与脉冲分子束的喷射方向及离子的飞行方向相互垂直。所有样品用鼓泡法由高纯 Ar 载带, 经由 General9 脉冲阀(美国 Parker 公司)(直径 0.5mm)超声喷射形成脉冲分子束。脉冲分子束穿过直径为 2mm 的漏勺, 进入电离区。被激光电离后的离子由直线式飞行时间质谱测量。加在两个极板上的稳恒电压分别为 1500V(V1)和 700V(V2)。脉冲阀的开启、激光的延时触发及数据采集(TDS3054B 数字存储示波器)的触发由一五通道脉冲延时发生器控制。实验中脉冲阀的进样频率为 10Hz, 束源室的真空度为 $1.0 \cdot 10^{-2}$ Pa 左右, 电离室的真空度优于 $8.0 \cdot 10^{-5}$ Pa, 所有样品皆为市售分析纯。

3 实验结果和讨论

调节激光触发相对脉冲阀开启之间的延时, 我们找到获得团簇信息最丰富的条件为 900Ls。图 2 是在最佳延时条件下, 载气(Ar)压力分别为 $1.0 \cdot 10^5$ Pa 和 $3.0 \cdot 10^5$ Pa 获得的团簇质谱图。为了研究团簇信号, 质谱中的氢及其他离子碎片相对强度较大被切除。从图中可以看出, 两种压力下都有 $(\text{CH}_3\text{CN})_n^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CN})_n\text{NH}_3^+$ 及 $(\text{CH}_3\text{CN})_n(\text{NH}_3)^+$ 系列团簇。另外在谱图中仅能观察到很少的质子化团簇 CH_3CNH^+ 、 $(\text{CH}_3\text{CN})\text{NH}_4^+$, 均未见水的一元或二元团簇产物但有很强的 O^+ 信号。增加载气压力时增加了 $(\text{NH}_3)_n^+$ 和 $(\text{NH}_3)_n\text{CH}_3\text{CN}^+$ 两个团簇离子序列。

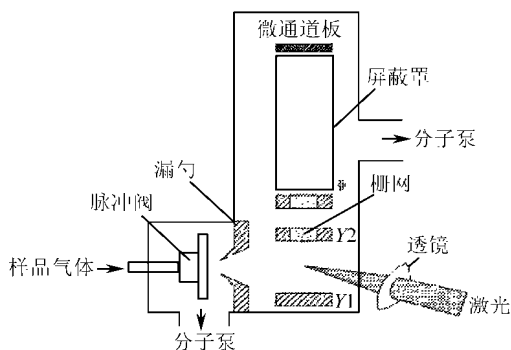


图1 实验装置示意图

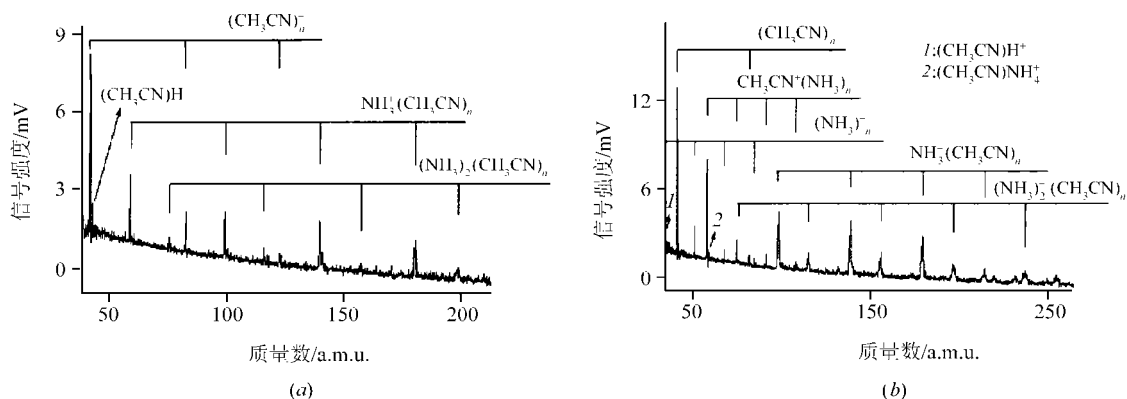
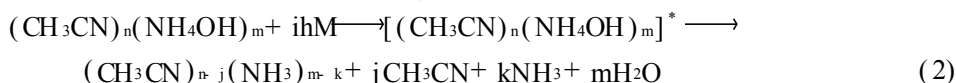
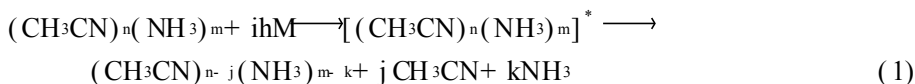


图2 乙腈和氨水二元团簇的多光子电离质谱图

a——气源压力为 $1.0 \cdot 10^5$ Pa; b——气源压力为 $3.0 \cdot 10^5$ Pa。

实验中没有观察到相对丰富的质子化团簇是与文献[3—15]报道用醇类和氨研究的结果有显著区别。文献中一般认为质子化的团簇主要来源于醇类 OH 中的 H, 而 CH_3 中的 H 发生质子转移的概率是相对很小的。但文献[15]中用 H 和 D 同位素的研究结果表明在混合二元团簇中 NH_3 提供的质子对产生质子化的团簇离子核贡献也是很大的。从我们的实验结果来看, 质子转移反应并没有占主导地位。因此, 可以认为此反应机理与文献[15]报道是不同的。在相同的条件下单独用乙腈和氨水做实验时, 分别得到了很强的质子化团簇 $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{CN})_n$ 和 $(\text{NH}_3)_n\text{H}^+$ 。比较图 2 中的结果, (a)、(b)都以 CH_3CN^+ 团簇离子信号为最强。形成该团簇离子主要有两种途径: 一是乙腈团簇 $(\text{CH}_3\text{CN})_n$ 经过激光电离后的产物, 二是二元团簇 $(\text{CH}_3\text{CN})_n(\text{NH}_3)_m/(\text{CH}_3\text{CN})_n(\text{NH}_4\text{OH})_m$ 在激光

电离前后,团簇中的所有氨分子和水分子被蒸发掉,再经激光电离后形成 CH_3CN^+ 。如果是第一种途径为主,根据单独用乙腈实验的结果,可以推断出应该有很强的 $\text{H}^+ \text{CH}_3\text{CN}$ 信号,但结果并没有观察到。所以, CH_3CN^+ 的形成主要以第二种为主。上述实验现象意味着乙腈和氨水在氙的载带下经超声混合后其团簇以二元团簇为主,仅有少量的单一团簇存在。如果参照文献[14, 15]的讨论,二元团簇 $(\text{CH}_3\text{CN})_n(\text{NH}_3)_m$ 电离的结果中应该含有很强的带 NH_4^+ 离子核的团簇产物。改变载气压力,仍然没观察到明显的带 NH_4^+ 离子核的团簇和水的相关团簇产物。根据团簇的多光子电离理论,我们推断在上述的实验中主要发生了先解离后电离的过程,即 $(\text{CH}_3\text{CN})_n(\text{NH}_3)_m/(\text{CH}_3\text{CN})_n(\text{NH}_4\text{OH})_m$ 先吸收若干光子解离成较稳定的团簇和分子碎片,然后碎片再被激光蒸发电离生成最终的离子产物,其主要反应过程如下:



随着载气压力的增大,团簇离子的信号强度、种类都在增加。这是因为气源压力增加,分子间碰撞几率加大,形成的团簇数目和尺寸也会变大。气源压力增加也会使处于电离区的分子密度增加,所以团簇离子的信号强度和可探测到的离子团簇种类也就增多了。

4 结论

通过氙载带超声膨胀法获得的乙腈和氨水的混合团簇以二元团簇为主,仅有少量的单一团簇存在,波长为 355nm 下的 MPI-TOF-MS 以 $(\text{CH}_3\text{CN})_n^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{CN})_n\text{NH}_3^+$ 及 $(\text{CH}_3\text{CN})_n(\text{NH}_3)^+$ 为主。通过比较单组分的乙腈和氨水的实验结果,我们认为在 355nm 波长下,乙腈和氨水的二元团簇的多光子电离过程中,主要发生的是中性二元团簇先吸收多个光子分离成更稳定的小团簇和分子,然后发生分子蒸发和电离生成离子产物。在上述的反应过程中,质子转移反应并没有明显的发生。

参考文献

- [1] Tzeng W B, Wei S, Castleman A W J. Protonated Acetaldehyde Clusters: Stability, Structure and Metastable Unimolecular Decomposition[J]. Chem. Phys. Lett., 1990, 168: 30—36.
- [2] Devault D. Quantum Mechanical Tunneling in Biological Systems[M]. London: Cambridge University Press, 1984.
- [3] 李月, 刘向红, 张晓光, 王秀岩, 楼南泉. $\text{NH}_3-\text{CH}_3\text{OH}$ 氢键团簇体系的从头计算研究[J]. 化学物理学报, 1998, 11(4): 327—334.
- [4] 李月, 胡勇军, 吕日昌, 王秀岩. $\text{C}_4\text{H}_5-(\text{NH}_3)_n$ 氢键团簇的多光子电离与从头计算[J]. 物理化学学报, 2000, 16(9): 810—818.
- [5] 王庆, 张勇, 缪强, 仲军实, 张志炳. $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{NH}_3$ 分子团簇的结构初探[J]. 计算机与应用化学, 2002, 19(3): 267—270.
- [6] 胡勇军, 吕日昌, 蔡永, 王秀岩. $\text{N}_2\text{H}_4\text{CH}_3\text{OH}$ 氢键团簇体系的从头计算[J]. 结构化学, 2001, 20(1): 69—75.
- [7] 王庆, 张勇, 缪强, 张志炳. $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系氢键团簇结构的从头计算方案比较[J]. 化学学报, 2003, 61(2): 198—201.
- [8] 张勇, 王庆, 洪熙, 缪强, 仲军实, 张志炳. 醋酸-水团簇中氢键作用的初步研究[J]. 计算机与应用化学, 2002, 19(4): 441—445.
- [9] 石土金, 王羽, 田志新, 朱起鹤. 六氢吡啶和氨形成的氢键团簇 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}(\text{NH}_3)_n$ ($n=1\sim3$) 结构的从头计算研究[J]. 高等化学学报, 2004, 25(1): 124—127.
- [10] Zhang B L, Lou N Q, Wang X Y. Nanosecond and Femtosecond Laser Photoionization and Ab Initio Calculation Studies of Some Hydrogen Bonded Clusters[J]. 中国科学院研究生院学报, 2003, 20(2): 260—263.
- [11] 曾荣英, 唐文清, 陈志敏, 冯永兰, 屈景年, 谢芳. 有机分子和 NH_3 团簇的研究进展[J]. 衡阳师范学院学报, 2005, 26(3): 63—69.
- [12] Chang H C, Lee Y T. Hydrogen Bond Rearrangement and Solvation-Induced Proton Transfer in Protonated Molecular Clusters[J]. 化学物理学报, 1998, 11(6): 497—500.
- [13] Tomoda S, Kmura K. Equilibrium Structure and Two Kinds of Dissociation Energy of the Ammonia Dimer Cation $\text{H}_3\text{NH}^+ \cdots \text{NH}_2$ [J]. Chem. Phys. Lett., 1985, 121: 159—162.
- [14] Xia P, Garvey J J. Metastable Decomposition of $(\text{ROH})_n(\text{NH}_3)_m\text{H}^+$ Heterocluster Ions[J]. J. Phys. Chem., 1995, 99: 3448—

3454.

[15] 李连斌, 王秀岩. 氨和甲醇团簇中的质子转移反应[J]. 化学物理学报, 2000, 13(6): 641—648.

Multiphoton Ionization of Acetonitrile and Ammonia Compound Clusters

QU Hong-Bo^{a,e} LIANG Feng^{c,d,e} XU Ming-Kun^b CAI Ting-Dong^b
ZHANG Shu-Dong^b KONG Xiang-He^b LI Hai-Yang^c

a(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, P. R. China)

b(Qufu Normal University, Physics & Engineering College, Qufu, Shandong 273165, P. R. China)

c(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Liaoning 116023, P. R. China)

d(Shenyang Scientist Friend Institute of Vacuum Technology, Shenyang 110015, P. R. China)

e(Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China)

Abstract Multiphoton ionization of compound clusters CH₃CN/NH₄OH at 355nm was investigated by TOF mass spectrometer. There are three clustered complex ions of (CH₃CN)_n⁺, (CH₃CN)_nNH₃⁺ and (CH₃CN)_n(NH₃)⁺ and neutral binary clusters of (CH₃CN)_n(NH₃)_m, (CH₃CN)_n(NH₄OH)_m. The formation of the cluster ions follows two-step process, in which the neutral clusters absorb partial laser energy and dissociate to small stable clusters and molecules, and then the small stable clusters evaporate and ionize by laser further without proton transfer reactions.

Key words Acetonitrile, Ammonia, Binary Clusters, MPI, TOF-MS.

(上接 550 页)

美国化学文摘(CA)选登本刊论文摘要的最近情况

序号	作者姓名	论文题目	光谱实验室发表的年、卷(期)、页	CA 选登的卷(期)、编号
290	张红夏 宁宋苏頔 刘昌岭 徐婷婷	海洋沉积物中汞的分析方法研究	2003, 20(6) 859-863	140(22): 362388f
291	李连之 宋爱新 黄仲贤	光谱法研究细胞色素 c 氧化 Cu _A 结构域蛋白的稳定性	2004, 21(1), 135-137	140(22): 352613m
292	黄运瑞 黄豪 马东兰 董学畅 李志红 毕笑维	N-邻甲苯基-N'-(对氧基苯磺酸钠)硫脲光度法测定痕量汞(II)	2003, 20(6), 836-838	140(21): 349648w
293	孙海琳 饶敏	安替比林偶氮-III分光光度法测定粗铅中的铜	2003, 20(6), 834-835	140(21): 349647v
294	李华岑 高建华	曙红 B 与人血清蛋白相互作用的分光光度研究	2004, 21(1), 112-114	140(21): 335019e
295	李玉萍 杨光宇 王东丹	高效液相色谱法测定烟草中的果胶含量	2004, 21(1) 183-185	140(21): 334931j
296	凡金龙 王世联 黄萍 卢嘉春	裂变产物中短寿命核素 ¹³⁸ Cs 的分离提取	2003, 20(6), 877-879	140(20): 328383r
297	杨锦明 张猛 曹建国	含硫双 Schiff 碱型配体的合成与表征	2003, 20(4), 505-508	140(20): 321064d
298	潘平 康清蓉 李晓	分光光度法测定土壤中总磷	2003, 20(5), 697-699	140(20): 320603s
299	羊波 刘飞 溥江 李晓飞 尹家元	4-(2-羟基-4-硝基苯偶氮)-1-苯基-3-甲基吡啶喹啉酮光度法测定烟草中镁	2004, 21(1), 191-193	140(20): 317441g
300	翁之望 粟智	KIO ₃ -KI-KBrO ₃ -KBr 混合体系中各组分含量中的测定	2004, 21(4), 705-708	141(26): 431452g
301	刘勤 唐海秋 魏君 谢剑炜	牙齿洁白产品体外灌流过氧化氢缓释量及其动态变化测定方法的研究	2004, 21(1), 58-63	141(26): 427733g
302	吴蓉	ICP-AES 测定钛白粉中的 Sb 和 P	2004, 21(1), 119-121	141(25): 412467z
303	颜红	比色法测定纺织品中甲醛含量的确认研究	2004, 21(1) 79-82	141(25): 412363n
304	文丽荣 李明 袁卫平	低温裂解红外光谱法在塑料制品鉴定中的应用	2004, 21(1), 170-172	141(25): 411628r
305	许德珍 王宏菊 陈旭辉	顶空气相色谱法测定聚苯乙烯日用品中苯乙烯单体的可溶出量和总量	2004, 21(1), 94-98	141(25): 411627g
306	葛文 陈远	ICP-AES 测定铂金饰品抛光灰中铂、钯、金和银	2004, 21(4) 806-808	141(24): 405317x
307	郑屏盛 旋赵霞	ICP-AES 同时测定粗铜中 Sb、Bi 和 Pb	2004, 21(4) 803-805	141(24): 405316w
308	肖凤娟 常虹	利用铽离子与钙调素的荧光熄灭作用测定精锡矿中铅	2004, 21(4) 759-762	141(24): 405315v
309	张兵 杨体绍 李玉玲	光电光谱分析电炉中微量 Ca	2004, 21(4) 735-737	141(24): 405314u
310	彭翠红 奚长生 曾懋华 龙来寿	草酸-砷钼蓝分光光度法测定砷	2004, 21(4) 684-687	141(24): 405313t
311	彭苗 滕文锋	巯基棉分离富集-火焰原子吸收光谱法测定钙盐中的痕量铅和镉	2004, 21(4) 674-676	141(24): 405312s
312	高良豪	光电直读光谱法分析钢中微量的 La 和 Ce	2004, 21(4) 672-673	141(24): 405311r