

$C_4H_5N-(H_2O)_n$ 氢键团簇的多光子电离与从头计算研究*

李 玥 胡勇军** 刘向红 王秀岩 楼南泉

(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室 大连 116023)

摘 要: 在 355、532 nm 激光波长下用 TOF 质谱研究了 $C_4H_5N-(H_2O)_n$ 氢键团簇体系的多光子电离。二波长下均得到一系列 $C_4H_5N-(H_2O)_n^+$ 及质子化产物 $C_4H_5N-(H_2O)_nH^+$ 。355 nm 下可能存在双光子共振电离过程,使得该波长下吡咯母体及团簇离子信号较 532 nm 有明显增强。从头计算结果表明质子化产物的质子更可能连接于吡咯环的 α -C 原子,而不是 N 原子上,即光电离过程诱发了一个簇内的质子转移反应。在 532 nm 下质子化产物的生成主要来自一个发生于团簇内部的 Penning 电离或电荷转移过程。团簇的形成对吡咯光解产物的稳定化作用使得团簇系列 $C_4H_5N-(H_2O)_n^-$ 出现反常强度变化。

关键词: 氢键; 团簇; 吡咯; 光电离; 从头计算; 质子转移; Penning 电离

中图分类号: O643.1 **文献标识码:** A

1 前 言

对氢键团簇体系的研究正日益受到科学家们的关注,这主要是由于实验上的一个有意义的发现,即在许多氢键团簇的电离过程中(包括多光子电离、单光子电离、电子轰击电离等)都会生成一系列的质子化团簇离子^[1],有时该类产物甚至是唯一的。这些质子化产物显然来自于一个伴随着解离的簇内质子转移反应。质子转移反应是生物代谢中的基本过程,对团簇内部这类反应的研究使人们能够从一个相对简单的体系来深入了解这一过程的机制,同时还可获得溶剂对化学反应作用的信息^[2]。

吡咯(C_4H_5N)是一个五员杂环化合物,其中 N 原子提供两个电子与另外两个不饱和键形成离域的大 π 键而表现出芳香性。它是许多重要的生物分子(如氨基酸)的构建单元。Tubergen 等用微波光谱及量化计算给出了该分子与水所形成的氢键团簇 $C_4H_5N-H_2O$ 的结构^[3]。Nagy 及 Martoprawiro 等人也通过从头算得到了该二元团簇的结构、振动频率及转动常数等数据^[4,5]。

目前还没有关于该团簇体系电离过程及离子性质的研究报导,本文报导了用 355、532 nm 激光及 TOF 质谱对该团簇体系所做的多光子电离实验以及量化从头算结果。

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人,Email:

收稿日期: 1999-03-05; 修回日期: 1999-10-08.

2 实验部分

在自行研制的飞行时间质谱仪上完成,仪器简介如下:光源为一台 YAG 激光器,脉宽 10 ns, 输出最大能量约为 34 mJ (532 nm), 9 mJ (355 nm), 重复频率 5 Hz. 激光束由一石英透镜聚焦后引入分子束装置的主室. 吡咯、水与氦混合气体(吡咯、水均为饱和蒸气压,混合比 $C_4H_5N: He$ 近似为 1%) 经过脉冲超音速膨胀形成团簇. 在电离区与聚焦后的激光束垂直交叉, 电离出的离子经二阶加速场(实验中电压为 1000 V, 分压比为 1: 4) 加速, 自由飞行约 1.2 m 后到达微通导板进行检测、放大, 由瞬态记录仪记录. 整个仪器由三台涡轮分子泵抽真空, 电离室和束源室的背景压力为 $80 \mu Pa$, 进样时压力为 1 mPa.

实验样品: 吡咯 (British Drug Houses LTD 99.5%), 氦气 (99.999%). 所用样品均未做进一步纯化.

3 计算方法

利用 Gaussian-94 程序^[9], 对相应于不同初始构型的各分子及团簇在 HF/6-31G* 水平下进行几何全优化, 通过频率计算来确定得到的结构是否对应于稳定构型或过渡态, 并得到零点振动能.

4 结果与讨论

4.1 质谱图

实验中在 355 及 532 nm 下得到的典型的 $C_4H_5N-(H_2O)_n$ 团簇光电离质谱图分别见图 1、2. 由图 1 可见, 355 nm 下主要产物为 $C_4H_5N-(H_2O)_n^+$ 团簇离子系列, 同时也伴有质子化产物 $C_4H_5N-(H_2O)_nH^+$ 的生成. 显然, 相对于非质子化产物, 该系列的丰度要小约一个数量级. 532 nm 下(见图 2)探测到与上述相同的两个系列 $C_4H_5N-(H_2O)_n^+$ 与 $C_4H_5N-(H_2O)_nH^+$. 两种波长条

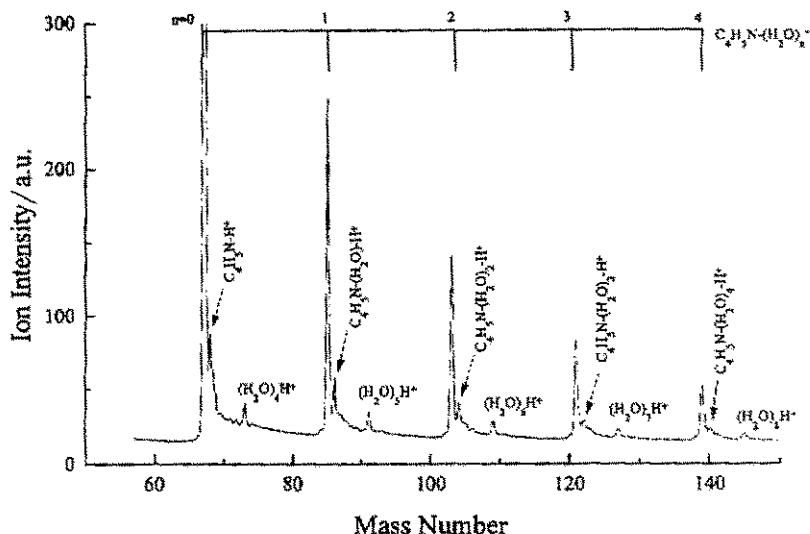


图 1 在 355 nm 激光波长下测得的 $C_4H_5N-(H_2O)_n$ 团簇的光电离质谱图

Fig. 1 TOF mass spectrum of the hydrogen-bonded clusters $C_4H_5N-(H_2O)_n$ obtained at 355 nm

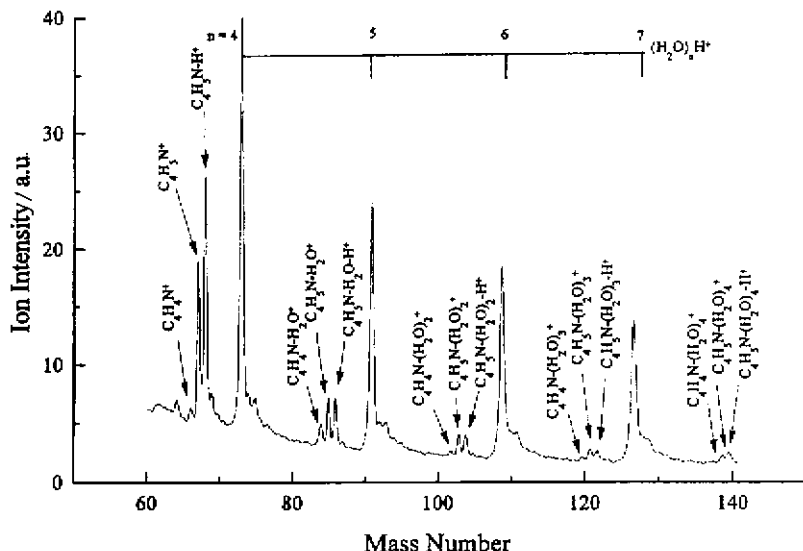


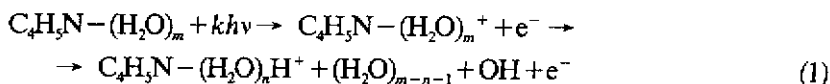
图 2 在 532 nm 激光波长下测得的 $C_4H_5N-(H_2O)_n$ 团簇的光电离质谱图

Fig. 2 TOF mass spectrum of the hydrogen-bonded clusters $C_4H_5N-(H_2O)_n$ obtained at 532 nm

件下均可见一系列水团簇离子的峰 $(H_2O)_nH^+$ 及吡咯分子光解的碎片离子峰。后者暗示在吡咯电离过程中伴随着解离。图中各团簇系列的信号强度均随 n 值增加而递减, 没有出现反常强度的峰, 即没有发现明显的“幻数”结构。

比较图 1 与图 2 可以看出, 在相同的分子束及激光强度下, 与 355 nm 所测得信号相比, 在 532 nm 下 $C_4H_5N-(H_2O)_n^+$ 系列 (包括吡咯母体) 的丰度小约一个数量级。吡咯的电离势 (8.21 eV) 较水分子小。尽管形成团簇后其绝热电离势可能出现稍许红移^[9], 但仍可断定在 355 nm 下, 该团簇的电离至少需要吸收 3 个光子。测离子信号随光强的变化表明, $C_4H_5N^+$ 及 $C_4H_5N-(H_2O)_n^+$ ($n \geq 1$) 的光强指数均为 1.2。这暗示两个结果: ① 在 355 nm 下, $C_4H_5N-(H_2O)_n$ 的光电离机制与纯吡咯分子相似, 即该团簇的电离过程主要发生于吡咯单体, 这一结论与吡咯分子具有较低的电离势相一致; ② 光强指数是非整数表明光电离中伴随着解离, 实验中所测得的较强的解离碎片信号证实了这一点。对吡咯分子的光解, Blank 及 Willett 等人曾做了较详细的研究^[10-11], Luis 等人也曾研究了吡咯分子各激发态的情况^[12]。利用他们的结果, 两个 355 nm 的光子正好对应于吡咯分子激发态 $4^1A_1(2b_1-3p\pi)$ 的某个振动态, 因而光强指数 1.2 暗示在 355 nm 下 $C_4H_5N-(H_2O)_n^+$ 的生成可能为双光子共振电离的结果 (2+1 或 2+2 过程)。但应该注意到, 532 nm 的 3 光子过程也可到达该激发态。虽然 532 nm 的能量密度大于 355 nm, 但 3 光子过程的几率远较 2 光子过程为小, 所以表现为 355 nm 下测得的 $C_4H_5N-(H_2O)_n^+$ 信号较强, 而 532 nm 则较弱。

由图 2 可以看出, 在 532 nm 下, $C_4H_5N-(H_2O)_n^+$ 与 $C_4H_5N-(H_2O)_nH^+$ 有相似的信号强度, 其中 $C_4H_5N^+$ 的丰度甚至小于 $C_4H_5NH^+$ 。质子化产物 $C_4H_5N-(H_2O)_nH^+$ 显然来自于下列光电离-解离反应:



实验发现, 在 532 nm 下, $C_4H_5N-(H_2O)_n^+$ 与 $C_4H_5N-(H_2O)_nH^+$ 信号随光强的变化规律是

不同的。图3给出了 $C_4H_5N^+$ 与 $C_4H_5NH^+$ 离子强度随光强的变化关系图, 在 532 nm 下测得的

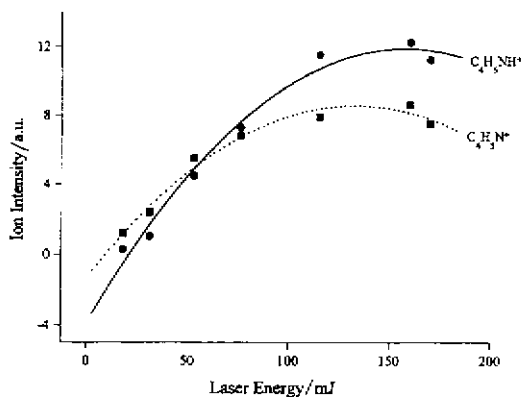
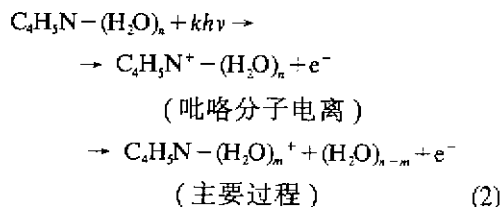


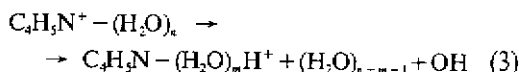
图3 在 532 nm 激光下测得的 $C_4H_5N^+$ 与 $C_4H_5NH^+$ 离子强度随激光能量的变化关系图

Fig. 3 Schematic illustration of the ion intensity variance of $C_4H_5N^+$ and $C_4H_5NH^+$ versus laser energy

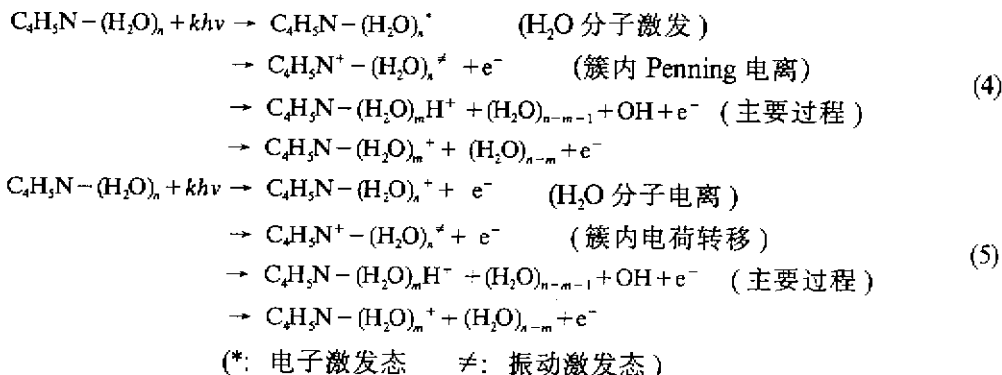
光强指数分别为 1.4($C_4H_5N^+$), 2.5($C_4H_5NH^+$) 和 3.0(H_2O^+). 这表明 $C_4H_5N^+$ 与 $C_4H_5NH^+$ 产生的机理是不尽相同的。非质子化吡咯团簇显然来自于下列反应:



而质子化团簇的生成当然也可能有如下过程:



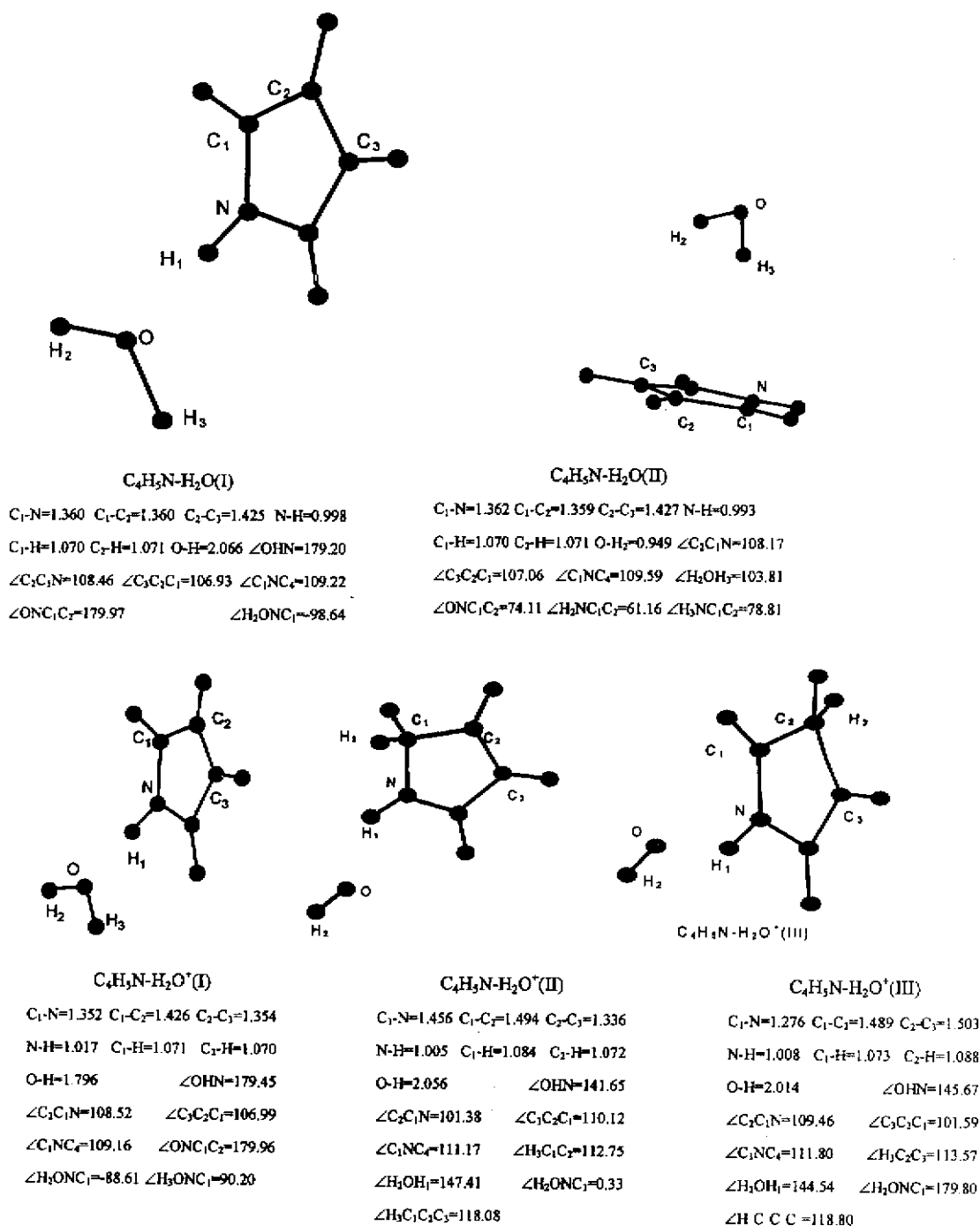
即电离过程发生于该混合团簇中的吡咯分子, 然后再解离, 主要产物为非质子化产物。而非质子化产物 $C_4H_5NH^+$ 对光强的较强依赖暗示其生成过程与单体水的激发或电离有关, 即可能有如下簇内的 Penning 电离或电荷转移过程发生:



Shafizadeh 及 Atkins 等人用 266 nm 激光研究通过双光子共振激发 H_2O 水分子至 B^1A_1 态的光解离过程^[7,8], 而这个共振激发能正好等于 532 nm 下的 4 个光子的能量, 这个能量要高于吡咯单体的电离能。因此, 质子化的吡咯离子的生成很可能跟水分子的四光子共振电离有关。同时, 水分子团簇的形成, 降低了激发态的能量, 也可以使单体分子的光电离截面有效的增加^[9]。在水分子团簇被激发后, 发生了团簇内部的 Penning 电离及电荷转移过程。这很可能是造成 $C_4H_5NH^+$ 的丰度甚至可以高于 $C_4H_5N^+$ 的一个主要原因。

4.2 质子化团簇 $C_4H_5N-(H_2O)_nH^+$

图4是用 Gaussian-94 程序在 HF/6-31G* 水平下优化计算得到的 $C_4H_5N-H_2O$ 中性及离子态的平衡几何构型, 图中也给出了主要的几何参数。计算所得的能量见表1。如图所示, 中性的 $C_4H_5N-H_2O$ 构型 I 中, 吡咯作为质子供体, N-H-O 三个原子组成近线型氢键结构, H_2O 的两个 H 原子近对称地位于吡咯环的两侧, 使得该团簇近似为 C_{2v} 对称性。中性构型 II 中, H_2O 分子位于吡咯环的上方, 其两个 H 原子不对称地指向芳香环。从能量上看中性 I 较构型 II 稳

图 4 在 HF/6-31G* 水平下计算得到的 $C_4H_3N-H_2O$ 和 $C_4H_3N-H_2O^+$ 的几何构型Fig. 4 The structures of $C_4H_3N-H_2O$ and $C_4H_3N-H_2O^+$ calculated at the HF/6-31G* level

定, 所以该团簇应主要为构型 I, 这与 Tubergen 的实验结果^[1]相一致。对于 $C_4H_3N-H_2O^+$, 计算获得三种平衡构型。构型 I 与中性 I 相似, 可对应为中性团簇电离的产物。构型 II 与 III 相当于 H_2O 的 H 转移至吡咯环的 $\alpha-C$ 与 $\beta-C$ 上, 它们在能量上较构型 I 为高。

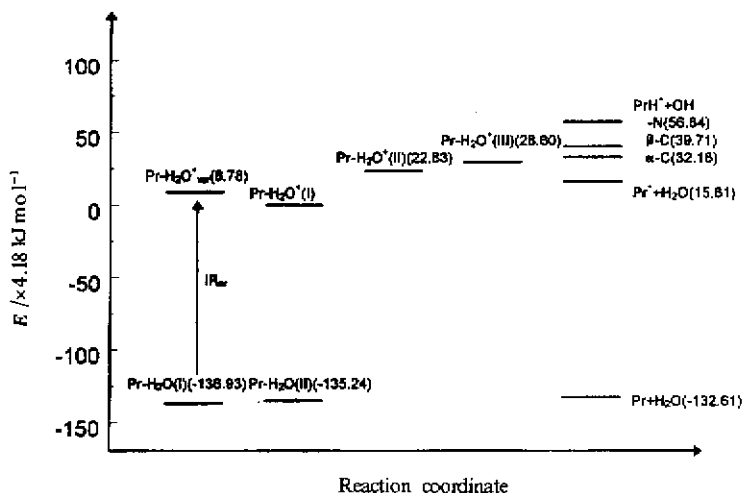
表 1 计算得到的能量 E 与零点能 ZPE^a Table 1 Calculated total energies (E) and zero-point vibrational energies (ZPE)^a

Species	$E/\text{Hartree}$	$ZPE/\text{Hartree}$	Species	$E/\text{Hartree}$	$ZPE/\text{Hartree}$
OH	-75.3823	0.0091	H ₂ O	-76.0107	0.0230
C ₄ H ₄ N ⁺ (N)	-207.8927	0.0736	C ₄ H ₃ N-H ₂ O ⁺ (I)	-284.6078	0.1124
C ₄ H ₄ N ⁺ (α -C)	-207.8533	0.0741	C ₄ H ₃ N-H ₂ O ⁺ (II)	-284.5726	0.1138
C ₄ H ₄ N ⁺ (β -C)	-207.8373	0.0744	C ₄ H ₃ N-H ₂ O ⁺ (III)	-284.5618	0.1119
C ₄ H ₃ N	-208.8079	0.0888	C ₄ H ₃ N-H ₂ O ⁻ _{ver} ^b	-284.5938	0.1124
C ₄ H ₃ N ⁺	-208.5691	0.0864	C ₄ H ₃ N-H ₂ O-H ⁺ (N)	-285.1750	0.1290
C ₄ H ₃ NH ⁺ (N)	-209.1351	0.1035	C ₄ H ₃ N-H ₂ O-H ⁺ (α -C)	-285.2106	0.1284
C ₄ H ₃ NH ⁺ (α -C)	-209.1733	0.1026	C ₄ H ₃ N-H ₂ O-H ⁺ (β -C)	-285.2003	0.1278
C ₄ H ₃ NH ⁺ (β -C)	-209.1615	0.1019	C ₄ H ₄ N-H ₂ O ⁺ (α -C)	-283.8929	0.1001
C ₄ H ₃ N-H ₂ O(I)	-284.8271	0.1136	C ₄ H ₄ N-H ₂ O ⁻ (β -C)	-283.8770	0.1003
C ₄ H ₃ N-H ₂ O(II)	-284.8245	0.1138	C ₄ H ₄ N-H ₂ O ⁺ (N)	-283.9529	0.1067

a. N, α -C and β -C in the parentheses represent that the gain or loss of H (or H⁺) occurs on N, α -C and β -C of pyrrole.

b. The subscript ver indicates vertical ionization.

计算得到的 C₄H₃N-H₂O 二元团簇的电离及解离反应的能级关系见图 5。由该图可获得如下数据:

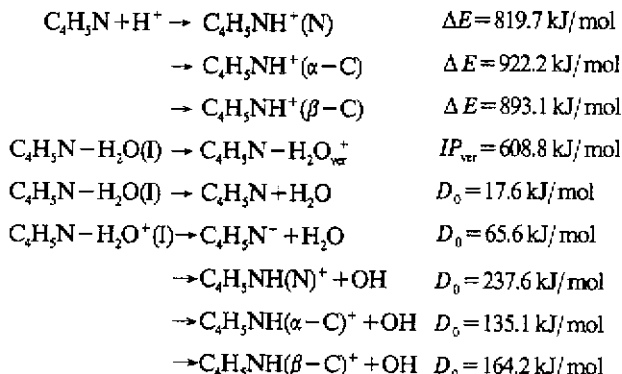
图 5 C₄H₃N-H₂O 团簇电离、解离能量关系图

括号内数字为以 C₄H₃N-H₂O⁺ 构型 (I) 为能量零点而取的相对值 (Pr 为 C₄H₃N)

Fig. 5 The energy diagram for the ionization and dissociation of C₄H₃N-H₂O

The values in the parentheses represent relative energies and C₄H₃N-H₂O⁺(I)

is set to be zero (Pr presents pyrrole)



可见, $C_4H_3N-H_2O$ 电离-解离后, 主要产物应该为非质子化的 $C_4H_3N^+$ 与 H_2O , 这个结果与 355 nm 的实验结果是一致的, 实验中发现了质子化产物的存在, 而从图 5 中可以看出, 较之连接于 N 原子, 该质子连接于 $\alpha-C$ 或 $\beta-C$ 在能量上是更稳定的, 计算结果显示吡咯分子的质子亲和能对 N、 $\alpha-C$ 及 $\beta-C$ 三个位置分别为 819.7、922.2 及 893.1 kJ/mol, 该结果与 Nguyen 的计算结果^[13] 符合得很好。这也证明了质子连接于 $\alpha-C$ 在能量上是有利的。

我们也对质子化产物 $C_4H_3N-H_2O-H^+$ 作了从头计算, 给定的初始构型分别对应为质子连接于 N、 $\alpha-C$ 、 $\beta-C$ 及 O 原子。算得的能量见表 1。与上结果相似, 在 HF/6-31G* 计算级别下表明: 质子连接于 $\alpha-C$ 构型的能量最低, 其次为 $\beta-C$ 及 N 原子。计算没有得到质子连接于 O 原子的构型, 即该构型不能稳定存在。因而, 所有的计算均表明质子化产物 $C_4H_3N-(H_2O)_nH^+$ 的质子连接于 $\alpha-C$, 而不是 N 原子上。

$C_4H_3NH^+(\alpha-C)$ 相当于 $C_4H_3N-H_2O^+$ 构型 II 解离的产物, 因而在 $C_4H_3N-H_2O$ 光电离过程中若要生成质子连接于 $\alpha-C$ 的 $C_4H_3NH^+$, 需要先进行一个从离子态构型 I 向 II 的转化过程, 即要发生一个团簇内部的质子重排反应。这一过程在氢键团簇的光电离中经常发生^[14], 但有趣的是这一转移过程是由 O 原子转移至 C 原子, 而不是常见的 F、O、N 等原子, 对这一过程的深入了解还有待于进一步的理论研究。

4.3 $C_4H_4N-(H_2O)_n^-$ 的生成

由图 2 可见, 在 532 nm 下还发现一系列 $C_4H_4N-(H_2O)_n^+$ 峰, 而 355 nm 下的质谱图上则没有发现该系列产物生成, 这很可能与两种不同波长的能量密度不同有关, 后者由于信号太弱, 未能观察到。 $C_4H_4N-(H_2O)_n^+$ 对应为下列解离反应的产物:

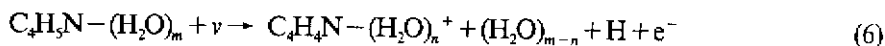
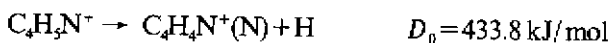
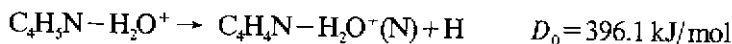


图 2 显示, 与 $C_4H_3N-(H_2O)_n^+$ 系列相比, $C_4H_4N-(H_2O)_n^-$ ($n \geq 1$) 反而有比 $C_4H_4N^+$ 更大的相对丰度。计算表明(见表 1), 吡咯分子光解时, 最易失去一个 N 原子上的 H(相应于 $C_4H_4N^+(N)$ 的能量最低):



对 $C_4H_4N-H_2O^+$, 量化计算得到三种平衡构型, 分别相应于失去 $\alpha-C$ 、 $\beta-C$ 及 N 上的 H 原子。由表 1 中能量可知, 与 $C_4H_3N^+$ 一样, $C_4H_3N-H_2O^+$ 失去 N 原子上的 H 所对应的构型是最稳定的, 有下列能量关系:



可见团簇的生成使吡咯离子解离所需的能量降低了约 40 kJ/mol, 或者说团簇的生成增加了吡

略光解产物 $C_4H_4N^+$ 的稳定性。我们认为正是由于这个原因,才使得相对于 $C_4H_4N^+$, 团簇系列 $C_4H_4N-(H_2O)_n^+$ ($n \geq 1$) 反而有更大的丰度。

5 结 论

在 355、532 nm 下用 TOF 质谱研究了 $C_4H_5N-(H_2O)_n$ 氢键团簇体系的多光子电离。实验结果表明,二波长下均得到一系列 $C_4H_5N-(H_2O)_n^+$ 及质子化产物 $C_4H_5N-(H_2O)_nH^+$ 。355 nm 下存在双光子共振电离过程使得该波长下吡咯母体及团簇离子信号较 532 nm 有明显增加。从头计算结果指出质子化产物的质子更可能连接于 α -C 原子上,而不是 N 原子上即光电离诱发了一个簇内的质子转移过程。在 532 nm 下质子化产物的生成主要来自于一个发生于团簇内部的 Penning 电离或电荷转移反应。团簇系列 $C_4H_4N-(H_2O)_n^+$ ($n \geq 1$) 的反常强度被归因于团簇的形成对 C_4H_4N 光解产物 $C_4H_4N^+$ 的稳定化作用。

参 考 文 献

- [1] Lee S Y, Shin D N, Cho S G, *et al.* . *J. Mass Spectrom.* , 1995, **30**: 969
- [2] Zhang X, Yang X, Castleman A W Jr. *Chem. Phys. Lett.* , 1991, **185**: 298
- [3] Tubergen M J, Andrews A M, Kuczkowski R L. *J. Phys. Chem.* , 1993, **97**: 7451
- [4] Nagy P I, Durant G J, Smith D A. *J. Am. Chem. Soc.* , 1993, **115**: 2912
- [5] Martoprawiro M A, Baoskay G B. *Molecular Physics*, 1995, **85**: 573
- [6] Frisch M J, Trucks G W, Head-Fordon M, *et al.* . Gaussian 94W (Revision A), Gaussian, Inc. , Pittsburgh, PA, 1995
- [7] Shafzadeh N, Rostas J, Lemaire J L, Rostas F. *Chem. Phys. Lett.* , 1988, **152**: 75
- [8] Atkins C G, Briggs R G, Halpern J B, Hancock G. *Chem. Phys. Lett.* , 1988, **152**: 81
- [9] Yue Li, Xianghong Liu, Xiuyan Wang, *et al.* . *Chem. Phys. Lett.* , 1997, **278**: 63
- [10] Blank D A, North S W, Lee Y T. *Chem. Phys.* , 1994, **187**: 35
- [11] Willett G D, Baer T. *J. Am. Chem. Soc.* , 1980, **102**: 6774
- [12] Luis S A, Manuela M, Ignacio N G, *et al.* . *J. Am. Chem. Soc.* , 1993, **115**: 6184
- [13] Nguyen V Q, Turecek F. *J. Mass Spectrom.* , 1996, **31**: 1173
- [14] Yue Li, Xiuyan Wang, Xiaoguang Zhang, *et al.* . *Chem. Phys. Lett.* , 1997, **276**: 339

Multiphoton Ionization and *ab initio* Calculation Studies of the Hydrogen-Bonded Clusters $C_4H_5N-(H_2O)_n^*$

Li Yue Hu Yongjun** Liu Xianghong Wang Xiuyan Lou Nanquan

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute
of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract The multiphoton ionization of the hydrogen-bonded clusters $C_4H_5N-(H_2O)_n$ was studied using a time-of-flight mass spectrometer at 355 nm and 532 nm laser wavelengths. At both wavelengths, a series of $C_4H_5N-(H_2O)_n^+$ and the protonated products $C_4H_5N-(H_2O)_nH^+$ were obtained. The two-photon resonance ionization processes at 355 nm make the ion intensities of pyrrole and the clusters obviously more abundant than at 532 nm. *Ab initio* calculations show that in the protonated products, the proton prefers to link with α -C of pyrrole rather than with the N atom. The production of the protonated products needs an intracuster proton transfer reaction. The protonated products obtained at 532 nm are suggested to arise from an intracuster penning ionization or a charge transfer process. The abnormally higher intensities of photofragments $C_4H_4N-(H_2O)_n^+$ ($n \geq 1$) than $C_4H_4N^+$ are attributed to the stabilization effects of the cluster formation on the dissociation products $C_4H_4N^+$ of the pyrrole molecule.

Keywords Clusters, Hydrogen bonds, Pyrrole, Photoionization, *ab initio* calculation, Proton transfer, Penning ionization

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed.