

1003 - 7713/2000/06 - 0641 - 08

氨和甲醇团簇中的质子转移反应*

李连斌, 王秀岩**

(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: 应用激光多光子电离质谱和分子束技术研究了氨和甲醇二元团簇, 实验观测到两个系列质子化的团簇离子: $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ 和 $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{NH}_4^+$ ($1 \leq n \leq 14$) 其产生是经过二元团簇内的质子转移反应。同时也研究了氘代甲醇 CH_3OD 和氨混合团簇, 结果表明 OD 原子团中的 D 转移概率比 CH_3 原子团中的质子转移概率大几倍。在 HF/STO - 3G 和 MP2/6 - 31G** 水平上对氨和甲醇二元团簇进行了计算, 结果表明与 CH_3 相比 OH 中的质子转移更加容易, 因为 CH_3 中的质子转移过程要克服高度约 120 kJ/mol 的能垒。

关键词: 氨团簇; 质子化团簇离子; 多光子电离; 质子转移; 从头计算

中图分类号: O643.1

文献标识码: A

1 引言

质子化氢键团簇的反应动力学是近年来倍受重视的一项研究课题, 它对认识生命现象, 凝聚过程等都有重要意义。并且这些研究能够提供质子和溶剂分子的相互作用以及这种作用随溶剂化程度而变化的信息^[1-5]。近年来, 一些实验室分别用电子碰撞电离和多光子电离方法研究了气相中氨团簇内的离子-分子反应过程^[6-13]。他们观测到的主要是质子化的团簇离子 $(\text{NH}_3)_m\text{H}^+$, 以及少量的非质子化的团簇离子 $(\text{NH}_3)_m^+$ 。Morgan、Samy El - Shall 等人研究了甲醇团簇的离子-分子反应机理^[14-17], 用同位素原子示踪方法, 得到 CH_3 中的质子转移概率是 OH 中质子转移概率的 0.030.2 倍。

最近 Ping Xia 等人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^[18]。他们提出质子化过程是, 质子和一个氨分子先结合形成一个离子核 NH_4^+ , 然后该离子核被其它分子逐步溶剂化。实验表明团簇的分解过程与团簇的大小有关, 在小团簇情况下以失掉团簇内的甲醇分子为主, 随着团簇尺寸的增加失掉氨分子逐渐变为主要过程。

我们研究小组最近从理论上对氨和甲醇混合团簇进行了研究, 提出了二元团簇内质子转移反应的机理^[19]。本文将报道用激光多光子电离质谱技术, 以及借助于从头计算方法和氘代甲醇同位素原子示踪实验方法研究上述质子化团簇离子的形成和团簇内质子转移所获得新结果, 并探讨了质子化团簇离子的形成机理。

2 实验部分

实验使用的激光电离飞行时间质谱仪是典型的有两级加速电场的直射式飞行时间质谱

* 国家自然科学基金资助项目(29833080)。

** 通讯联系人, Email: wangxy@ms.dicp.ac.cn

收稿日期: 1999 - 03 - 05; 修回日期: 2000 - 09 - 25。

仪。它由分子束源室、电离区、自由漂移区和离子探测器构成。氨和氦的混合气(10% NH₃ 和 90% He)流经一个装有纯甲醇溶液的样品瓶(室温)形成氨和甲醇的混合气。再经脉冲阀(喷口直径为 0.15 mm)通过超音速膨胀形成中性混合团簇。团簇束沿质谱的轴向方向,并在电离区与激光束垂直相交,电离所产生的团簇离子被电场加速,再飞过约 1.2 m 长的自由漂移区,团簇离子被微通道板(MCP)探测。离子的脉冲信号由 500 MHz 的瞬态记录仪(Model 9846-500, EG&G)采样,再由计算机处理。脉冲阀、脉冲激光和瞬态记录仪由四通道数字延迟/脉冲发生器(Model DG535, Stanford research systems, inc)提供同步信号控制。实验中使用的采样频率为 5 Hz。

TOF-MS 中的加速静电场是典型的 Wiley-mclaren 两场设计^[20],总电压设置为 1 kV,分压比为 19.6。所用的脉冲激光是 NdYAG 激光的三倍频输出(355 nm),其能量最大值为 9 mJ/pulse。分子束源室和 TOF MS 室分别由三个分子泵抽空,实验中压力保持在 12 mPa。

实验所使用的氨气纯度为 99.99%,市售色谱纯甲醇的纯度为 99.7%,氘代甲醇(美国 Sigma Chemical Co. 生产)和氦气(新加坡 Gas & Equipment Pte Ltd. 生产)的纯度分别是 99.5% 和 99.995%。

3 理论计算

从头计算是用 GAUSSIAN-94 程序^[21]进行的。所有分子、自由基和复合物的稳定几何结构首先在 HF/STO-3G 水平上优化出初步结果进而在 MP2/6-31G** 水平上得到较精确结果。再经过频率分析进行验证。由频率分析还可以得到振动频率和能量。

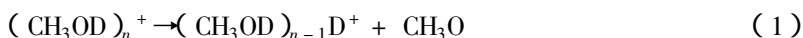
4 实验结果和讨论

4.1 质子化甲醇团簇的质谱和簇内的质子转移

在用 355 nm 激光电离氦气载带甲醇条件下获得的甲醇团簇质谱中,主要产物是质子化的团簇离子(CH₃OH)_nH⁺。同样,甲醇团簇的电离-解离反应是产生质子化团簇离子的主要通道。(CH₃OH)₃H⁺显然是一个幻数结构,理论计算^[22]表明它对应着三个甲醇分子溶剂化在质子周围且第一壳层刚好排满的几何结构,这是一个很稳定的结构,因此在其它的实验条件下也表现出具有明显的较高的强度分布。

理论和实验表明这种质子化团簇都有一个中心离子核,在其外面形成类似于原子中核外电子的壳层式结构。壳层数越少与离子核越靠近,壳层中的分子与中心离子的作用就越强,就越不容易被解离掉,因而表现出质谱图中的强度分布随着团簇尺寸的增大而快速下降的趋势。

为理解团簇内质子转移的机理,用 CH₃OD 代替 CH₃OH 作了与上述类似的实验,图 1 是用氦载带 CH₃OD 获得的多光子电离质谱。可以看到强度较大的氘化团簇离子系列(CH₃OD)_nD⁺(1 ≤ n ≤ 14),这些团簇中多出来的 D 显然来自于团簇中氘代甲醇的 OD 原子团:



而质子化团簇离子(CH₃OD)_nH⁺的强度比前者明显弱得多。这一离子中的 H⁺只能来自于团簇中其它 CH₃OD 的甲基原子团:



按照 Samy El-Shall 等人的解释^[17],式(1)和(2)的概率近似相等,但由于随后团簇离子中快速的同位素交换反应和强烈的分子蒸发过程,导致结合在(CH₃OD)_nH⁺中的质子被丢掉,因而离

子 $(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{H}^+$ 的强度降低：

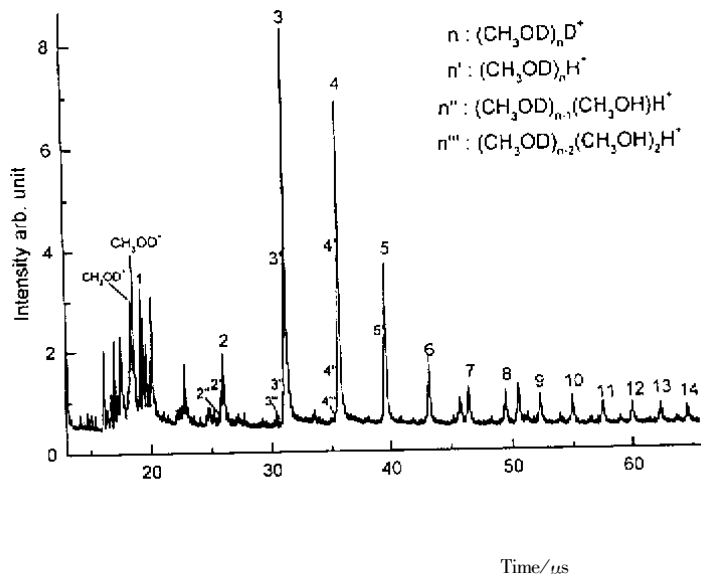


图 1 CH_3OD 的多光子电离质谱

气源压力为 $1.54 \times 10^5 \text{ Pa}$,激光光强为 9.2 mJ/pulse

Fig. 1 MPI mass spectra of CH_3OD cluster with a stagnation pressure of $1.54 \times 10^5 \text{ Pa}$ and a laser intensity of 9.2 mJ/pulse

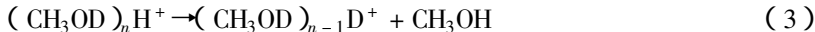


图 1 中还有其它强度很弱的离子系列,可以用式 $(\text{CH}_3\text{OD})_{n-g}(\text{CH}_3\text{OH})_g\text{H}^+ (g = 1, 2)$ 来表示,它们是通过团簇中的同位素置换反应产生的。

实验中测量了质子化和氘化团簇离子的强度比值 $\frac{[(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{H}^+] + [(\text{CH}_3\text{OD})_{n-g}(\text{CH}_3\text{OH})_g\text{H}^+]}{[(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{D}^+]}$ 随气源压力和激光强度的变化,其结果如图 2 所示。当载气压力由 $4.96 \times 10^4 \text{ Pa}$ 变到 $2.10 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,对于 $n = 2, 3, 4$, 这个比值都近似等于 0.3, 可以认

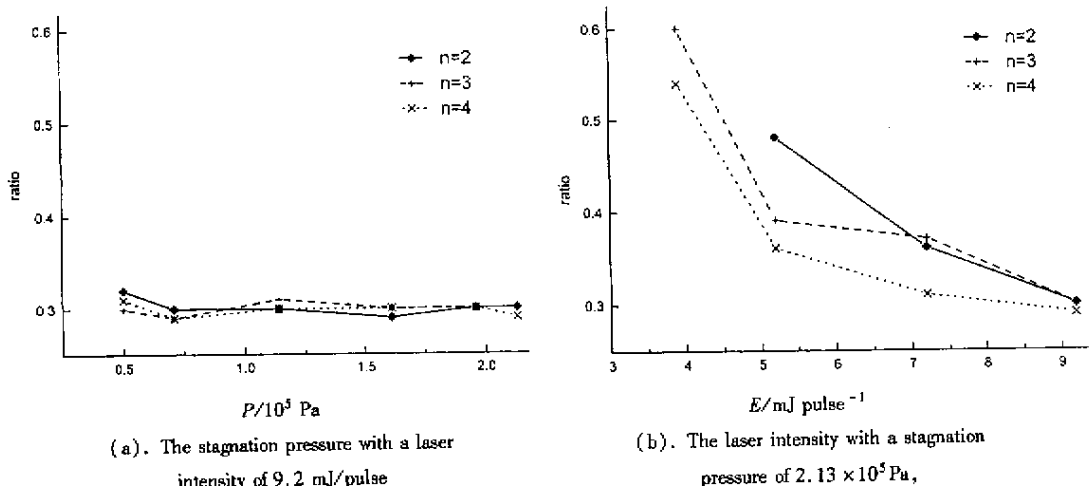


图 2 比值 $\frac{[(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{H}^+] + [(\text{CH}_3\text{OD})_{n-g}(\text{CH}_3\text{OH})_g\text{H}^+]}{[(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{D}^+]}$ 随气源压力和激光强度的变化

Fig. 2 The dependence of the intensity ratio of $\frac{[(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{H}^+] + [(\text{CH}_3\text{OD})_{n-g}(\text{CH}_3\text{OH})_g\text{H}^+]}{[(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{D}^+]}$

为在此压力范围内比值不随其变化。束源压力的变化意味着束中的中性团簇强度分布的改变,表明质子化团簇的形成是来源于团簇内的反应。然而该比值随激光光强的增大而单调地减小,这一现象的原因是随着激光强度的增大,团簇电离时吸收的光子数量也会增多,式(3)表示的蒸发过程就会随之变强,从而降低了上述比值。

4.2 甲醇和氨的二元团簇的质谱

为研究混合型二元团簇 $(\text{NH}_3)_m(\text{CH}_3\text{OH})_n$ 的光电离-解离反应及质子转移过程,实验用 10% 的 NH_3 载带 CH_3OH 饱和蒸气做为样品,得到如图 3 所示的质谱图。可以测到两个系列团簇离子峰,第一个是强度较大的质子化的纯甲醇团簇离子系列 $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ ($1 \leq n \leq 14$)。其强度分布与用 355 nm 激光电离纯甲醇团簇获得的结果类似。该团簇离子的形成有两个途径:其一是团簇束中单一甲醇分子所形成团簇的反应过程,其二是中性二元团簇吸收光子被电离前后,团簇中的所有氨分子被蒸发掉,从而形成单一组份的团簇离子 $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ 。

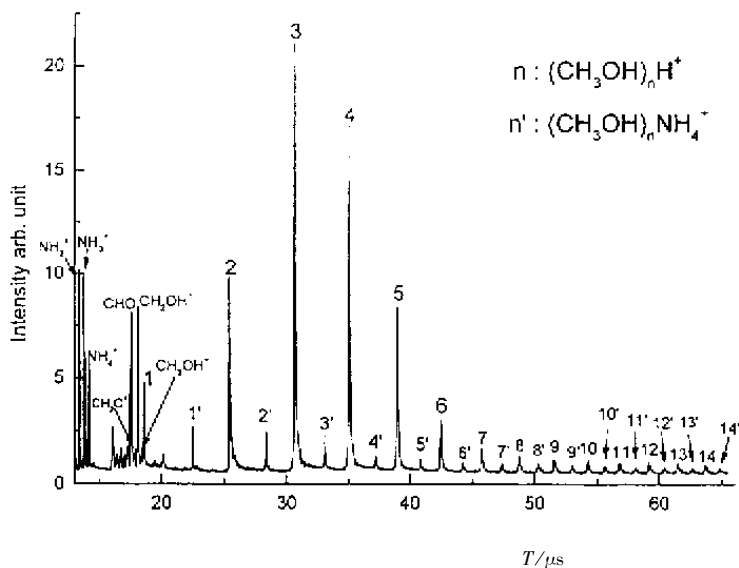


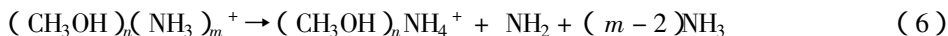
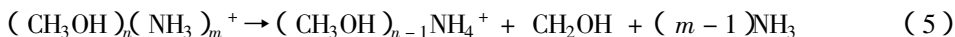
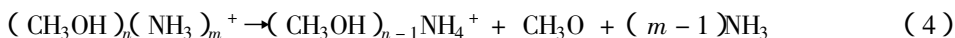
图 3 NH_3 和 CH_3OH 二元团簇的多光子电离质谱

气源压力为 1.48×10^5 Pa, 激光光强为 9.2 mJ/pulse

Fig. 3 MPI mass spectra of binary cluster of $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ with a stagnation

pressure of 1.48×10^5 Pa and a laser intensity of 9.2 mJ/pulse.

观测到的另一个是二元团簇离子系列 $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{NH}_4^+$ ($1 \leq n \leq 14$)。在本实验中所用激光光强较低(与 Xia 的实验¹⁸相比)的条件下,这种二元团簇离子的强度比第一系列的团簇离子低很多。参照 Xia 的讨论,该团簇离子系列可能由下列团簇内的反应产生:



实验中没有测量到团簇离子系列 $(\text{NH}_3)_n\text{H}^+$, 却测量到大量的氨离子和氨离子碎片。由激光电离 10% NH_3 的实验结果可知,若没有甲醇的存在,实验会测量到很强的 $(\text{NH}_3)_n\text{H}^+$ 信号。上述实验现象意味着在超音速混合团簇束中只有很少量的单一氨团簇生成,大多数的氨以二元团簇或单体的形式存在。

甲醇在室温 (25°C) 下的饱和蒸气压是 $1.68 \times 10^4 \text{ Pa}$ ^[23]。图 3 是气源压力为 $1.48 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的条件下获得的,也就是说此时氨的分压为 $1.48 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。因而绝热膨胀前的混合气体中,氨的浓度几乎与甲醇的相同。但在图 3 中只看到纯甲醇团簇离子系列 $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ 和二元团簇离子系列 $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{NH}_4^+$, 并且前者的强度比后者的大很多(与团簇的尺寸有关,在 223 倍内变化)。这说明电离后,只有少量的氨分子继续留在团簇中。

从定性分析可以认为团簇离子内离子核对分子的束缚随分子的极化率和偶极矩的增大而增大,氨分子的极化率和偶极矩分别是 2.22 \AA^3 和 1.47 D ,比甲醇分子的相应值 (3.23 \AA^3 和 1.7 D) 小,因而离子核对氨分子的束缚比较弱。无疑,在团簇离子解离蒸发时那些受到较弱束缚的氨分子更容易被蒸发掉。这就不难解释图 3 中出现的现象。

4.3 二元混合团簇内的质子转移

用氘代甲醇代替普通甲醇重复上述的实验表明,除了可以观测到类似的结果外,通过同位素还可以探测团簇内的反应机理。如图 4 所示,可以观测到四个系列的甲醇团簇离子: $(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{D}^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{H}^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{OD})_{n-g}(\text{CH}_3\text{OH})_g\text{H}^+$ ($g = 1, 2$)。它们可能产生于由式 (1)(3) 所示的过程和由氨分子提供质子的团簇内质子转移反应。由于 NH_3 的贡献,团簇离子系列 $(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{H}^+$ 和 $(\text{CH}_3\text{OD})_{n-g}(\text{CH}_3\text{OH})_g\text{H}^+$ ($g = 1, 2$) 的强度比图 1 中大得多。当 $n \geq 2$ 时 $(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{H}^+$ 和 $(\text{CH}_3\text{OD})_{n-g}(\text{CH}_3\text{OH})_g\text{H}^+$ ($g = 1, 2$) 的强度之和超过了 $(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{D}^+$ 的强度。这说明由 NH_3 提供的质子对产生团簇离子核 CH_3OH_2^+ 的贡献也是很大的。

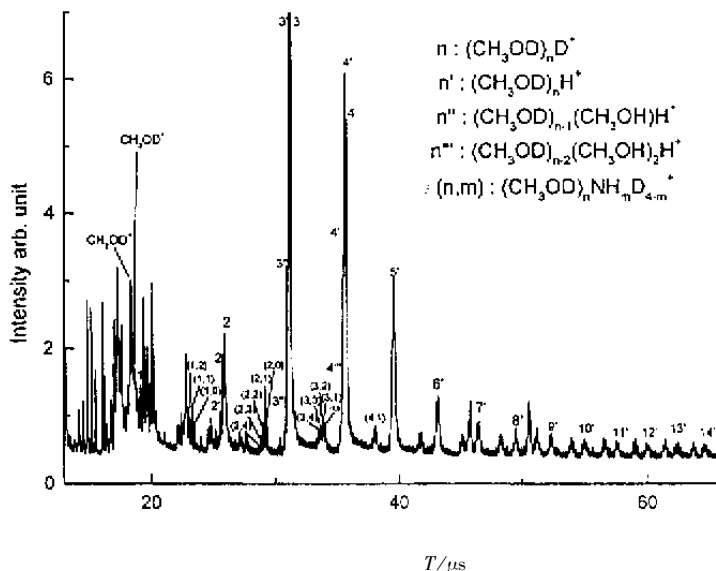


图 4 NH_3 和 CH_3OD 二元团簇的多光子电离质谱

气源压力为 $1.56 \times 10^5 \text{ Pa}$, 激光光强为 9.2 mJ/pulse

Fig. 4 MPI mass spectra of binary cluster of $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OD}$ with a stagnation pressure $1.56 \times 10^5 \text{ Pa}$ and a laser intensity of 9.2 mJ/pulse

第二个团簇离子系列是 $(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{NH}_4^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{NH}_3\text{D}^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{NH}_2\text{D}_2^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{NHD}_3^+$ 、 $(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{ND}_4^+$ ($1 \leq n \leq 13$)。这些质子化或氘化的离子都包含了一个氨的离子核,是通过类似于式 (4)(6) 的过程产生的。提供氘的只能是团簇中的 CH_3OD 。下边关于二元团簇 $\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_3$ 理论计算结果显示,该二元团簇电离-解离反应生成产物 NH_4^+ 的通道

是很容易发生的。对于更复杂的二元团簇 $(\text{CH}_3\text{OH})_n(\text{NH}_3)_m$, 也可能产生类似情况。

由于团簇内离子核 NH_4^+ 与周围溶剂分子 CH_3OD 的同位素置换反应使得氘根离子被氘化, 从而产生含离子核 NH_2D_2^+ 、 NHD_3^+ 和 ND_4^+ 的团簇离子系列。又因为 CH_3 原子团质子转移概率比 OD 原子团氘离子转移概率小很多, 使得具有质子化离子核 NH_4^+ 的团簇离子系列 $(\text{CH}_3\text{OD})_n\text{NH}_4^+$ 的强度远远低于该系列中具有氘化离子核的团簇系列。

4.4 团簇反应的理论计算结果

本文只计算了含一个氨分子和一个甲醇分子的二元团簇, 找到中性团簇的一个稳定几何结构和离子团簇的三个稳定几何结构。表 1 列出在 MP2/6-31G^{**} 水平下得到的部分分子、自由基和复合物的能量。

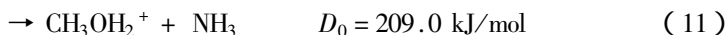
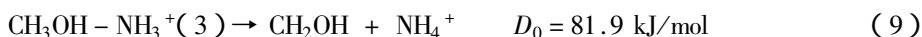
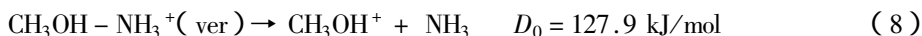
表 1 MP2/6-31G^{**} 水平下分子、自由基和复合物的能量

Table 1 The energies of the molecules, radicals and complexes at MP2/6-31G^{**} level

	MP2/6-31G^{**}	$\Delta E/\text{hartrees}$	$\Delta E/\text{kJ mol}^{-1}$
NH_2	-55.690224		
NH_3	-56.347769		
NH_3^+	-55.994953		
NH_4^+	-56.682788		
CH_3O	-114.671367		
CH_2OH	-114.685435		
CH_3OH	-115.329047		
CH_3OH^+	-114.938117		
CH_3OH_2^+	-115.623325		
$\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_3$	-171.687691	0.000000	000.000000
$\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_3^+(\text{ver})^a$	-171.334612	0.353079	926.123321
$\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_3^+(1)$	-171.382584	0.305107	800.293161
$\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_3^+(2)$	-171.371329	0.316362	829.814933
$\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_3^+(3)$	-171.399576	0.288115	755.723284
$\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_3^+(\text{TS})$	-171.336549	0.351142	921.042585
$\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_4^+$	-172.050850	0.363159	952.563079

a. This is the ionic structure which maintains the structure of the ground state neutral cluster.

可推算出下列反应过程的解离能:



由表 1 可知, $\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_3^+(\text{ver})$ 的能量大于 $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{O}$ 以及 $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_2\text{OH}$, 而比 $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{NH}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3^+$ 的低。因而可以认为, 对于 $\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_3$ 或更大的团簇, 电

离后形成的主要产物是含 NH_4^+ 离子核的团簇离子系列。形成团簇离子 $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_2\text{OH}$ 的解离过程比 $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{O}$ 的过程放热多(约多 37 kJ/mol), 看起来产生 $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_2\text{OH}$ 的通道会更容易些, 但是, 根据我们以前的计算结果^[1], 产生 $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_2\text{OH}$ 的通道要求与 C 原子结合的 H 原子转移到 O 原子上, 对应于这样 H 原子转移过程, 要经历一个能量较高的过渡态, 即必须要克服约 120 kJ/mol 的能垒, 因此该通道更加不易进行。所以, 可以推论出二元团簇离子解离反应 $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_2\text{OH}$ 的产率比 $\text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{O}$ 的小得多, 这与上述实验结果符合。

5 总 结

通过超音速膨胀得到二元团簇 $(\text{CH}_3\text{OH})_n(\text{NH}_3)_m$, 经过 MPI-MS 测量到团簇离子系列 $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ 和 $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{NH}_4^+$ ($1 \leq n \leq 14$)。在低激光光强的条件下, 含氨分子的团簇离子强度比纯甲醇团簇离子的弱, 因为氨分子从中性和垂直电离二元团簇中的蒸发比较强烈。质子化团簇离子的形成是由于二元团簇内的离子-分子反应。实验结果显示 CH_3OH 中 OH 原子团的质子转移概率比 CH_3 原子团的大(几倍)。在 HF/STO-3G 和 MP2/6-31G** 水平下对二元团簇进行了从头计算, 结果表明从 OH 的质子转移比从 CH_3 的质子转移有效, 因为从 CH_3 的质子转移必须克服约 120 kJ/mol 的能垒。

参 考 文 献

- [1] Grimsrud E P, Kebarle P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, **95**: 7939
- [2] Hermann V, Kay B D, Castleman A W Jr. *Chem. Soc.*, 1967, **89**: 5753
- [3] Stace A J, Shukla A K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**: 5314
- [4] Stace A J, Moore C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**: 1814
- [5] Meot-Ner (Mautner) M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**: 6189
- [6] Odutola J A, Dyke T R, Howard B J, Muenter J S. *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**: 4884
- [7] Cook K D, Taylor J W. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, 1979, **30**: 345
- [8] Stephan K, Futrell J H, Peterson K I, Castleman A W Jr, Wagner H E, Djuric N, Mark T D. *J. Mass. Spectrom. Ion Phys.*, 1982, **44**: 167
- [9] Futrell J H, Stephen K, Mark T D. *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**: 5893
- [10] Ceyer S T, Tiedemann P W, Maham B H, Lee Y T. *J. Chem. Phys.*, 1979, **70**: 14
- [11] Shinohara H, Nishi N. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **87**: 561
- [12] Shinohara H, Nishi N. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **106**: 302
- [13] Echt O, Dao P D, Morgan S, Castleman A W. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**: 4076
- [14] Morgan S, Castleman A W Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**: 2867
- [15] Morgan S, Castleman A W Jr. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**: 4544
- [16] Morgan S, Keesee R G, Castleman A W Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**: 3841
- [17] Samy El-Shall M, Christopher Mark. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**: 2045
- [18] Ping Xia, James J Garvey. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 3448
- [19] Yue Li, Xianghong Liu, Xiuyan Wang, Nanquan Lou. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **276**: 339
- [20] Wiley W C, McLaren I H. *Rev. Sci. Instrum.*, 1955, **26**: 1150
- [21] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Gill P M W, Johnson B G, Robb M A, Cheesman J R, Keith T A, Petersson G A, Montgomery J A, Raghavachari K, Allaham M A, Zakrzewski V G, Ortiz J V, Foresman J B, Cioslowski J, Stefanov B B, Nanayakkara A, Challacombe M, Peng C Y, Ayala P Y, Chen W, Wong M W, Andres J L, Replogle E S, Gomperts R, Martin R L, Fox D J, Binkley J S, Defrees D J, Baker J,

Stewart J P , Head - Gordon M , Gonzalez C , Pople J A. GAUSSIAN 94W , Gaussian , Pittsburgh , PA , 1995

[22] Hiaro K , Sano M , Yamabe S. *Chem. Phys. Lett.* , 1982 , **87** : 181

[23] Yao Yunbir(姚允斌) , Xie Ta(解涛) , Gao Yingmir(高英敏) , Ed. , Handbook of Physical Chemistry (物理化学手册) , Shanghai Press of Science and Technology(上海科学技术出版社) , Shanghai(上海) , 1985

The Proton Transfer Reaction in the Binary Cluster of Ammonia and Methanol *

Li Lianbin , Wang Xiuyan **

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

Abstract The binary cluster of ammonia and methanol was studied using both laser MPI MS and the molecular beam technologies. Two serials of protonated cluster ions were measured : $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$ and $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{NH}_4^+$ ($1 \leq n \leq 14$) , which were produced from the proton transfer reactions in the binary clusters. The binary cluster of NH_3 and CH_3OD was also studied in the current work. The results showed that the transfer probability of the D in OD was several times larger than that of the H in CH_3 . The calculation of binary cluster of $\text{CH}_3\text{OH} - \text{NH}_3$ with HF/STO - 3G and MP2/6 - 31G ** basis sets , showed that the proton in OH was easier to transfer than that in CH_3 , as there was a barrier about 120kJ/mol for the proton in CH_3 to transfer.

Key words Ammonia cluster , Protonated cluster ion , MPI , Proton transfer , ab initio calculation

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(29833080).

** To whom correspondence should be addressed , Email : wangxy@ms.dicp.ac.cn