

## $C_4H_5N-(NH_3)_n$ 氢键团簇的多光子电离与从头计算\*

李 月 胡勇军 吕日昌 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** 在 355 和 532 nm 激光波长下用 TOF 质谱仪研究了  $C_4H_5N-(NH_3)_n$  系列氢键团簇体系的多光子电离. 实验发现, 两波长下除了得到一系列团簇离子  $C_4H_5N-(NH_3)_n^+$  外, 还观测到一系列质子化产物  $C_4H_5N-(NH_3)_n-H^+$ . 这些质子化产物来自于光电离过程中团簇内部的质子转移反应;  $C_4H_5N-(NH_3)_n^+$  系列离子出现反常强度变化, 即  $C_4H_5N-(NH_3)_2^+$  离子强度较  $C_4H_5N-(NH_3)_3^+$  离子明显减小; 从头计算结果表明, 上述现象是由于中性团簇稳定性的差异造成的.

**关键词:** 多光子电离, 吡咯, 飞行时间, 二元团簇

**学科代码:** B030402

对氢键团簇体系的研究正日益受到科学家们的关注, 这是由于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<sup>[1]</sup>. 这些质子化产物来自伴随着解离的簇内质子转移反应, 而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<sup>[2]</sup>.

吡咯( $C_4H_5N$ )是一个五元杂环化合物, 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  $\pi$  键而表现出芳香性. Tubergen<sup>[3]</sup>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. Nagy<sup>[4]</sup>及 Martoprawiro<sup>[5]</sup>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.

本文报导了在 355 nm 和 532 nm 激光波长下用 TOF 质谱仪对吡咯-氨二元团簇体系所作的多光子电离实验以及量化从头算结果.

### 1 实验部分

实验在自行研制的飞行时间质谱仪<sup>[1]</sup>上完成. 电离用光源为一台 YAG 激光器. 脉宽 10ns, 最大输出能量约为 34 mJ(532 nm)或 9 mJ(355 nm), 重复频率 5 Hz. 激光束由一石英透镜聚焦后引入质谱仪的电离室. 吡咯、氨与氦的混合气体(吡咯为饱和蒸气压, 混合比近似为  $C_4H_5N/He = 1\%$ ,  $NH_3/He = 10\%$ )经过脉冲分子束阀绝热膨胀形成团簇, 喷入电离区后与聚焦后的激光束垂直交叉. 光电离产生的离子经二阶加速场(电压为 1000 V, 分压比为 1:4)加速, 自由飞行约 1.2 m 后到达微通道板进行检测. 信号经过放大, 由瞬态记录仪记录. 整个仪器

2000-01-11 收到初稿, 2000-04-04 收到修改稿. 联系人: 吕日昌. \* 国家自然科学基金资助项目

由三台涡轮分子泵抽真空, 电离室和束源室的背景压力为  $8 \times 10^{-5} \text{Pa}$ , 分子束工作时压力为  $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$ .

实验样品: 吡咯 (British Drug Houses LTD 99.5%), 氨 (99.99%), 氦气 (99.999%). 大连化学工业公司). 所用样品均未做进一步纯化.

## 2 计算方法

利用 Gaussian-94 程序<sup>[6]</sup>. 对吡咯-氨混合团簇体系各物种可能的初始结构在 HF/STO-3G 或 HF/6-31G\* 水平上进行几何全优化. 并通过频率计算来确定得到的结构是否对应于稳定构型, 并计算零点振动能.

## 3 结果与讨论

### 3.1 质谱图

在 355 nm 和 532 nm 激光波长下测得典型的吡咯与氨混合团簇的光电离质谱图分别示于图 1 和图 2. 从图中可以看出, 两波长下均得到一系列的  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_2 - (\text{NH}_3)_n^+$  团簇离子, 同时也伴有质子化产物  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n\text{H}^+$  的生成. 在 355 nm 激光波长下, 与非质子化离子相比, 这些质子化产物丰度较小. 而在 532 nm 激光波长下, 此两系列离子强度非常相近. 各质谱图中也可见很强的一系列质子化的氨团簇离子峰  $(\text{NH}_3)_n\text{H}^+$ . 在  $(\text{NH}_3)_n\text{H}^+$  各峰后面还可见一系列小峰, 它们较  $(\text{NH}_3)_n\text{H}^+$  多一个质量数. 由于实验中很难排除背景中残余水分子的干扰, 它们很可能是  $(\text{NH}_3)_{n-1}(\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$  离子. 此外, 在质量数 104、122、133、144 和 150 等处均发现很小但可分辨的离子峰, 暂时还难于归属.

对于质子化产物  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n\text{H}^+$  系列. 由于质子化吡咯  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - \text{H}^+$  ( $M=68$ ) 与  $(\text{NH}_3)_4^+$  质量数相同. 单从质量数上不能断定质量数  $M=68+17n$  系列离子峰是  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n\text{H}^+$  还是  $(\text{NH}_3)_{n+4}^+$  离子. 但从图 1 可以清楚地看出, 相对于质子化的  $(\text{NH}_3)_2\text{H}^+$  ( $M=35$ ) 及  $(\text{NH}_3)_3\text{H}^+$  ( $M=52$ ), 非质子化的  $(\text{NH}_3)_2^+$  ( $M=34$ ) 及  $(\text{NH}_3)_3^+$  ( $M=51$ ) 的信号强度可忽略不计. 纯氨团簇在电离过程中主要生成质子化产物, 这已被许多实验和计算结果所证实<sup>[7,8]</sup>. 因而, 将质量数  $M=68+17n$  系列的谱峰指认为  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n\text{H}^+$  离子是比较合理的.

实验同时发现, 在 532 nm 激光波长下,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n^+$  与  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n - \text{H}^+$  随光强变化的规律是不同的. 实验所得光强指数有如下关系:  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}^+ < \text{C}_4\text{H}_5\text{NH}^+ < (\text{NH}_3)_n\text{H}^+$ . 质子化产物的光强指数较大, 这表明质子化产物的生成可能与团簇中  $\text{NH}_3$  分子的激发或电离有关. 团簇中  $\text{NH}_3$  分子激发后, 可能通过团簇内部的 Penning 电离或电荷转移过程生成质子化离子产物, 这与  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{H}_2\text{O})_n$  的多光子电离相似<sup>[2]</sup>.

各谱图中有一系列碎片离子  $\text{C}^+$  (12)、 $\text{C}_2^+$  (24)、 $\text{C}_2\text{H}_2^+$  (26)、 $\text{CH}_2\text{N}^+$  (28) 及  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  (39) 等, 表明在电离过程中吡咯分子会发生较强的解离. 在 355 nm 下也可观察到  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_2 - (\text{NH}_3)_n^+$  及少一个 H 原子的离子系列的存在.

比较图 1、图 2, 在相同分子束及激光强度下, 355 nm 激光电离产生的  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n^+$  系列离子信号强度, 远较 532 nm 为高. 实验测得在 355 nm 下,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n^+$  ( $n \geq 0$ ) 的光强指数均近似为 1.2. 这一结果与  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{H}_2\text{O})_n$  体系的结果一致<sup>[2]</sup>. 因此可以将 355 nm 下  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n^+$  的生成归因为通过吡咯分子的  $4^1A_1(2b_1 - 3p\pi)$  中间态 ( $2+1$ ) 共振电离的结果<sup>[9]</sup>. 这样, 在 355 nm 波长下测得的  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n^+$  信号较 532 nm 显著增强就容易理解了. 从

图 1 中可以清楚的看到,  $C_4H_5N - (NH_3)_2^+$  的信号强度明显小于  $C_4H_5N - (NH_3)_3^+$  离子峰. 改变激光强度及气源压力, 该现象依然重复得很好. 但在 532 nm 激光下, 该现象则不是十分明显.

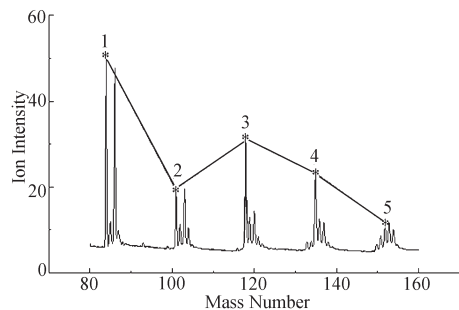


图 1 355 nm 下吡咯-氨团簇体系多光子电离飞行时间质谱图 ( $M = 60 - 160$ )

Fig. 1 MPI TOF mass spectrum of  $C_4H_5N - (NH_3)_n$  at 355 nm ( $M = 60 - 160$ )

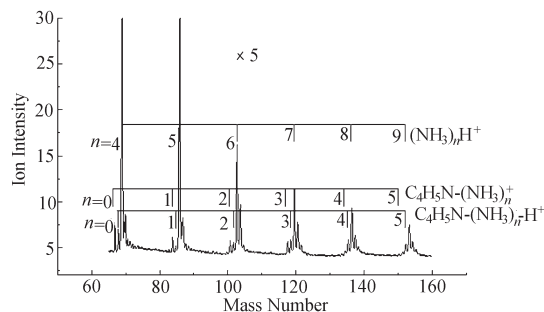


图 2 532 nm 下吡咯-氨团簇体系多光子电离飞行时间质谱图 ( $M = 40 - 180$ )

Fig. 2 MPI TOF mass spectrum of  $C_4H_5N - (NH_3)_n$  at 532 nm ( $M = 40 - 180$ )

质谱图中所观察到的团簇离子信号强度的变化, 一般应与团簇结构的稳定性有关. 为了解释以上的实验现象, 分别在 HF/STO-3G//HF/STO-3G 及 B3LYP/6-31G\*//HF/3-21G\* 水平上对  $C_4H_5N - (NH_3)_n$  ( $n = 0 \sim 5$ ) 中性及离子态及质子化态进行了量化从头计算.

### 3.2 从头计算结果

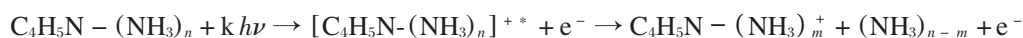
图 3 中列出的是在 HF/3-21G 或 HF/6-31G\* 水平计算得到的各物种的平衡构型, 表 1 列出了部分几何参数, 计算所得能量值列于表 2 中.

对  $C_4H_5N - NH_3$  二元团簇, 计算给出三种平衡构型, 即  $NH_3$  分子的 N 与吡咯分子的 N、 $\alpha$ -C 或  $\beta$ -C 上的 H 原子形成氢键. 从能量上看, 构型 I 最稳定(图 3),  $C_4H_5N$  与  $NH_3$  通过一个  $N - H \cdots N$  氢键连接起来.  $n > 1$  时, 其它  $NH_3$  分子再依次靠  $H_2N - H \cdots NH_3$  间的氢键连接而逐渐增长. 图 3 也给出了上述构型 I 离子态的结构.

对于质子化产物  $C_4H_5N - NH_3 - H^+$ , 假定的初始构型为质子连接于吡咯环的  $\alpha$ -C 或 N 原子上, 计算分别得到构型 I 和 II, 示于图 3. 构型 I 与  $C_4H_5N - H_2O - H^+$  计算结果类似<sup>[2]</sup>, H 接在吡咯的  $\alpha$ -C 上. 构型 II 相当于一个  $(NH_3)_4^+$  与吡咯环靠  $N - H \cdots N$  氢键形成的复合物. 从能量上看, 构型 II 较构型 I 为高.

### 3.3 $C_4H_5N - (NH_3)_n^+$ 离子强度的“反常”变化

$(C_4H_5N)_2 - (NH_3)_n^+$  系列离子峰在  $n = 2$  和 3 出现的反常强度变化是最引人瞩目的, 见图 1. 这一现象应当是反应机理和团簇的稳定性表征. 形成离子高丰度可能有两种情况, 一是该离子具有非常稳定的幻数结构, 或者产生它的母离子有特殊的丰度; 另一种情况是对应的中性团簇具有特殊的稳定性, 这两种情况又都与反应机理有关. 团簇的多光子电离一般伴随解离反应, 电离后的多余能量使团簇随后发生解离, 生成较小的稳定离子, 这就是所谓先电离后解离. 也可能是吸收光子后离子团簇首先解离成较稳定的分子碎片, 然后再被激光电离成离子, 即先解离后电离, 反应如下:



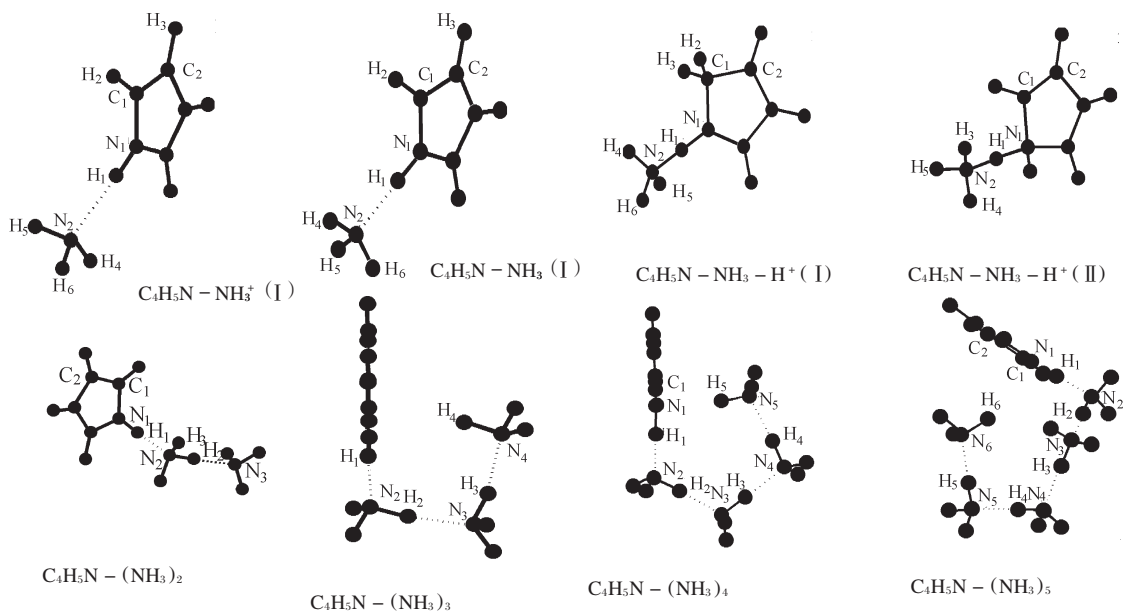


图 3 吡咯-氨团簇体系各物种的稳定构型及其部分几何参数

Fig. 3 The stable structures of the pyrrole-ammonia cluster species calculated at the HF/STO-3G and HF/6-31G\* levels

表 1 吡咯-氨团簇体系各物种的稳定构型及几何参数

Table 1 The stable structures of the pyrrole-ammonia cluster species calculated at the HF/STO-3G and HF/6-31G\* levels

Species	Geometry Parameter (nm, °)
$C_4H_5N-NH_3^+(I)$	$N_1-C_1 = 0.1331$ ; $C_1-C_2 = 0.1443$ ; $C_2-C_3 = 0.1354$ ; $N_1-H_1 = 0.1034$ ; $C_1-H_2 = 0.1071$ ; $C_2-H_3 = 0.1070$ ; $N_2-H_1 = 0.1841$ ; $N_2-H_4 = 0.1005$ ; $\angle N_1C_1C_2 = 108.6$ ; $\angle C_1C_2C_3 = 106.8$ ; $\angle N_2H_1N_1 = 179.6$ ; $\angle H_4N_2H_1 = 113.0$ ; $\angle H_4N_2N_1C_1 = -1.1$ ; $\angle H_5N_2N_1C_1 = 119.0$ ; $\angle H_6N_2N_1C_1 = -121.2$
$C_4H_5N-NH_3(I)$	$N_1-C_1 = 0.1359$ ; $C_1-C_2 = 0.1360$ ; $C_2-C_3 = 0.1425$ ; $N_1-H_1 = 0.1002$ ; $C_1-H_2 = 0.1070$ ; $C_2-H_3 = 0.1072$ ; $N_2-H_1 = 0.2140$ ; $N_2-H_4 = 0.1003$ ; $\angle N_1C_1C_2 = 108.6$ ; $\angle C_1C_2C_3 = 106.9$ ; $\angle N_2H_1N_1 = 179.9$ ; $\angle H_4N_2H_1 = 111.5$ ; $\angle H_4N_2N_1C_1 = -90.0$ ; $\angle H_5N_2N_1C_1 = 29.9$ ; $\angle H_6N_2N_1C_1 = 150.0$
$C_4H_5N-NH_3-H^+(I)$	$N_1-H_1 = 0.1184$ ; $N_2-H_1 = 0.1330$ ; $C_1-H_2 = 0.1095$ ; $C_1-H_3 = 0.1095$ ; $\angle N_2H_1N_1 = 179.9$ ; $\angle H_2C_1C_2 = 112.6$ ; $\angle H_2C_1C_2 = 112.6$ ; $\angle N_2N_1C_1C_2 = 180.0$ ; $\angle H_2C_1C_2N = -118.4$ ; $\angle H_3C_1C_2N = 118.3$ ; $\angle H_4N_2N_1C_1 = -2.2$ ; $\angle H_5N_2N_1C_1 = 122.1$ ; $\angle H_6N_2N_1C_1 = -117.6$
$C_4H_5N-NH_3-H^+(II)$	$N_1-H_1 = 0.1261$ ; $N_1-H_2 = 0.1039$ ; $N_2-H_1 = 0.1253$ ; $\angle N_2H_1N_1 = 179.7$ ; $\angle H_1N_1C_1 = 111.8$ ; $\angle H_2N_1C_1 = 111.0$ ; $\angle N_2N_1C_1C_2 = -116.7$ ; $\angle H_2N_1C_1C_2 = 122.9$
$C_4H_5N-(NH_3)_2$	$N_1-H_1 = 0.1056$ ; $N_2-H_1 = 0.1654$ ; $N_2-H_2 = 0.1039$ ; $N_3-H_2 = 0.1877$ ; $\angle N_2H_1N_1 = 179.1$ ; $\angle N_2H_2N_3 = 178.5$ ; $\angle H_2N_2N_1C_1 = -79.0$ ; $\angle H_3N_2N_1C_1 = 41.0$ ; $\angle N_3N_2N_1C_1 = -79.0$
$C_4H_5N-(NH_3)_3$	$N_1-H_1 = 0.1069$ ; $N_2-H_1 = 0.1590$ ; $N_2-H_2 = 0.1047$ ; $N_3-H_2 = 0.1762$ ; $N_3-H_3 = 0.1040$ ; $N_4-H_3 = 0.1872$ ; $H_4-N_1 = 0.2410$ ; $\angle N_2H_1N_1 = 176.9$ ; $\angle N_2H_2N_3 = 172.1$ ; $\angle N_3H_3N_4 = 169.7$ ; $\angle N_1H_1N_4 = 161.8$ ; $\angle H_2N_2N_1C_1 = -90.2$ ; $\angle N_3N_2N_1C_1 = -90.1$ ; $\angle N_4N_3N_2N_1 = 0.3$
$C_4H_5N-(NH_3)_4$	$N_1-H_1 = 0.1075$ ; $N_2-H_1 = 0.1566$ ; $N_2-H_3 = 0.1053$ ; $N_3-H_2 = 0.1726$ ; $N_3-H_3 = 0.1046$ ; $N_4-H_3 = 0.1789$ ; $N_4-H_4 = 0.1041$ ; $N_5-H_4 = 0.1854$ ; $N_1-H_5 = 0.2326$ ; $\angle N_2H_1N_1 = 179.0$ ; $\angle N_3H_3N_2 = 177.9$ ; $\angle N_4H_3N_3 = 179.2$ ; $\angle N_4H_4N_5 = 177.1$ ; $\angle N_5H_3N_1 = 174.2$ ; $\angle N_3N_2N_1C_1 = 109.5$ ; $\angle N_4N_2N_1C_1 = 98.4$ ; $\angle N_5N_2N_1C_1 = 94.4$
$C_4H_5N-(NH_3)_5$	$N_1-H_1 = 0.1077$ ; $N_2-H_1 = 0.1557$ ; $N_2-H_2 = 0.1055$ ; $N_3-H_2 = 0.1710$ ; $N_3-H_3 = 0.1048$ ; $N_4-H_3 = 0.1773$ ; $N_4-H_4 = 0.1045$ ; $N_5-H_4 = 0.1807$ ; $N_5-H_5 = 0.1041$ ; $N_6-H_5 = 0.1865$ ; $H_6-N_1 = 0.2431$ ; $\angle N_2H_1N_1 = 179.9$ ; $\angle N_3H_2N_2 = 178.5$ ; $\angle N_4H_3N_3 = 177.7$ ; $\angle N_5H_4N_4 = 178.7$ ; $\angle N_6H_5N_5 = 178.7$ ; $\angle N_6H_6N_1 = 154.9$ ; $\angle N_3N_2N_1C_1 = 132.9$ ; $\angle N_4N_2N_1C_1 = 99.1$ ; $\angle N_5N_2N_1C_1 = 94.0$ ; $\angle N_6N_2N_1C_1 = 92.7$

表 2 各物种总能量 ( $E$ ) 和 零点能 ( $ZPE$ ) 的计算值 (单位: Hartree)

Table 2 The calculated values of the total energies ( $E$ ) and zero-point vibrational energies ( $ZPE$ ) of species (in Hartree)

	Species	B3LYP <sup>b</sup>	ZPE	$S^2$
	NH <sub>2</sub>	-55.872174	0.019576	0.753
	NH <sub>3</sub>	-56.5454379	0.036040	---
	NH <sub>4</sub>	-56.8936957	0.052579	---
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	-210.1643344	0.089580	---
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sup>+</sup>	-209.8778821	0.087170	0.763
	(I)C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - H <sup>+</sup> ( $\alpha$ -C)	-210.5183604	0.102540	---
	(II)C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - H <sup>+</sup> (N)	-210.4816609	0.102878	---
$n = 1$	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - NH <sub>3</sub> (I)	-266.7246376	0.128662	---
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> (I)	-266.465568	0.126659	0.764
	(I) C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N-NH <sub>3</sub> -H <sup>+</sup> ( $\alpha$ -C)	-267.1046493	0.142122	---
	(II) C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N-NH <sub>3</sub> -H <sup>+</sup> (N)	-267.0890707	0.144241	---
$n = 2$	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N-(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-323.2836234	0.168761	---
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N-(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-323.0412717	0.167397	0.767
	(I)C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - H <sup>+</sup> (N)	-323.6822674	0.184144	---
	(II)C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -H <sup>+</sup> ( $\alpha$ -C)	-323.6784367	0.182775	---
$n = 3$	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (I)	-379.8380191	0.207593	---
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N-(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (II)	-379.8450203	0.208692	---
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N-(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup> (I)	-379.5786216	0.207963	0.753
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N-(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (II)	-379.5696547	0.207565	0.753
	(I)C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> - H <sup>+</sup> (N)	-380.2599292	0.224542	---
	(II)C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> - H <sup>+</sup> ( $\alpha$ -C)	-380.2548177	0.223175	---
	(III)C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - (NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> - H <sup>+</sup> ( $\alpha$ -C)	-380.2464868	0.222116	---
$n = 4$	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (I)	-436.3902517	0.245614	---
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (II)	-436.4033864	0.248464	---
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N-(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> (III)	-436.397499	0.247059	---
	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-436.1446277	0.247492	0.753
	(II)C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> - H <sup>+</sup> ( $\alpha$ -C)	-436.8253596	0.262652	---
	(III)C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> -H <sup>+</sup> ( $\alpha$ -C)	-436.8127625	0.262390	---
	(IV)C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> - H <sup>+</sup> ( $\alpha$ -C)	-436.8199523	0.263123	---
	(V)C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N - (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> - H <sup>+</sup> (N)	-436.8264299	0.263891	---
$n = 5$	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N-(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	-492.9612697	0.288863	---

a) HF/3-21G<sup>+</sup> // HF/3-21G<sup>+</sup> values, N,  $\alpha$ -C and  $\beta$ -C in the parentheses represent that the gain or loss of H (or H<sup>+</sup>) occurs on N,  $\alpha$ -C and  $\beta$ -C of pyrrole; b) B3LYP/6-31G<sup>+</sup> // HF/3-21G<sup>+</sup> values

如果高丰度 C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N - (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> 是先电离后解离的产物,  $n \geq 4$  的母离子应具有很大丰度. C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N - (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> 也要有稳定结构. 而计算结果表明(表 2), 对于 C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N - (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>, 只得到构型 I、II. 没有得到具有类似 (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sup>+</sup> 高对称性的离子结构, 不存在幻数结构. 从表 2 可以推得表 3-1 中的能量关系. 从能量上看, 似乎 C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N - (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> 并不稳定, 因为其解离能最小.

再考虑中性团簇. 由表 3-2 可以得到包含不同氨分子数之间的能量关系. 利用表中数据所获得的中性团簇的解离能随  $n$  值变化关系见图 4. 可以看出, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N - (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 具有相对高的解离能, 而 C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N - (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 其解离能较 C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N - (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 反常地小. 比较图 4 与图 1 可以发现, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N-(NH<sub>3</sub>) <sub>$n$</sub>  ( $n = 1$  到 5) 解离能曲线与相应的离子强度的变化规律惊人地相似. 看图 3 中的平衡构型, 对于 C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 除了一个 NH<sub>3</sub> 分子与吡咯环形成一线型氢键外, 其中第三个 NH<sub>3</sub>

表 3 不同大小 ( $n$  值) 团簇的反应能

Table 3 The reaction energies for different cluster size ( $n$ ) ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

Table 3-1		$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_{n-1}^+ + \text{NH}_3$			
$n$	1	2	3	4	
$D_0^{\text{a)}$	102.7	68.4	33.3	45.8	
Table 3-2		$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_{n-1} + \text{NH}_3$			
$n$	1	2	3	4	5
$D_0^{\text{a)}$	31.0	26.0	32.7	25.2	22.4
Table 3-3		$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n\text{H}^+$			
$n$	1	2	3	4	
PA( $\alpha\text{-C/N}$ ) <sup>b)</sup>	965.2/919.4	1002.8/1009.6	1021.6/1051.2	1041.2/1073.5	
Table 3-4		$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n\text{H}(\text{NH}_3)^+ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n\text{H}^+(\alpha\text{-C})$			
$n$	1	2	3	4	
$\Delta E^{\text{c)}$	45.8	-6.8	-29.6	-32.3	

a)  $D_0 = E(\text{reaction product}) - E(\text{reacting substance})$ ; b) PA ( $\alpha\text{-C/N}$ ) stands for the proton affinities on the different location ( $\alpha\text{-C}$  or  $\text{N}$ ) of the pyrrole molecule respectively, which are kept apart by “/”; c)  $\Delta E = E(\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n\text{H}(\text{NH}_3)^+) - E(\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n\text{H}(\alpha\text{-C})^+)$ , the former stands for the proton links with the ammonia molecule, while the latter stands for that links with the  $\alpha\text{-C}$  atom of the pyrrole molecule.

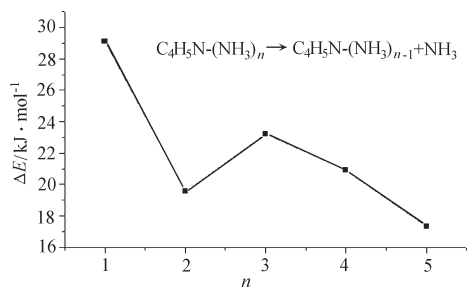
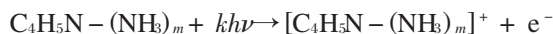
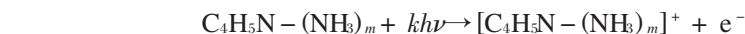


图 4 不同  $n$  值吡咯-氨中性团簇对氨分子单体的结合能

Fig. 4 Dissociation energy of  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n$  versus  $n$

分子的一个 H 原子指向吡咯环, 此时该  $\text{NH}_3$  分子与吡咯的  $\pi$  电子形成另一个氢键. 这一类似双氢键的结构我们曾在  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - \text{H}_2\text{O}$  二元团簇体系的研究中讨论过<sup>[2]</sup>. 类似地, 对于中性团簇  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_4$  及  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_5$ , 计算所给出的构型中, 稳定的构型同样具有类似双氢键的结构, 它们的  $\text{NH}_3$  分子链末端的  $\text{NH}_3$  分子的一个氢原子总是指向吡咯环, 与吡咯的  $\pi$  电子形成氢键. 而  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_2$  只有两个  $\text{NH}_3$  分子, 由于链长度不够, 不能形成双氢键结构, 导致其解离能较  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_3$  小得多.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_3^+$  离子与  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}(\text{NH}_3)_3$  的对应关系表明. 这个反应可能是先解离后电离. 即



离子  $[\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_m]^+$  是中性团簇  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_m$  直接电离的产物. 在 355 nm 激光波长下吡咯首先电离, 如果电离截面差别不是很大,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_2^+$  离子强度异常低, 显然是由于中性的  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_2$  不稳定, 丰度较低. 而  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_3$  相对稳定, 故  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_3^+$  丰度较大.

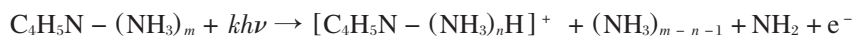
在不同激光波长下反应机理不同. 在 532 nm 激光下没有观察到上述明显的反常分布. 表明在 355 nm 和 532 nm 激光波长作用下, 光电离反应的机理是不同的. 在 532 nm 时有可能是先电离后解离.

### 3.4 质子化团簇 $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n\text{H}^+$

质谱图中另一较明显的现象是随着  $n$  值的增加, 非质子化产物离子丰度迅速减小, 质子



化产物  $[\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n\text{H}]^+$  信号强度减弱缓慢. 质子化产物的生成表明有一个氨分子失去一个 H 原子, 反应应该经过下列电离 - 解离过程:



利用表 2 中数据可得到  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - \text{NH}_3$  二元团簇的电离及解离反应的能级关系. 部分数据列于表 4 中. 从能量看,  $\text{C}_4\text{H}_5 - \text{NH}_3$  电离 - 解离后, 主要产物应该为非质子化的  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}^+$  与  $\text{NH}_3$ . 但从  $n=3$  开始, 生成质子化产物(包括质子接在  $\text{NH}_3$  分子上的构型)的通道将成为主要的解离通道, 即此时该通道具有最低的能量值. 在对萘酚与氨团簇体系  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH} - (\text{NH}_3)_n$  的激发态质子转移过程的研究中, Zewail 等人<sup>[10]</sup>发现存在一个团簇尺寸阈值. 只有在团簇内氨分子的个数至少为三个时, 质子转移反应才能发生. 这与这里的计算结果非常一致.

利用表 2 中的计算结果, 还可以得到, 随  $n$  值的增加,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n$  团簇的质子亲和能随着增加. 有利于质子化产物的形成和稳定. 见表 3-3. 这正是实验中所观察到的现象. 即随着  $n$  值的增加. 质子化产物与非质子化产物的通道比增大.

质子化产物离子  $[\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n\text{H}]^+$  中的质子既可能连接至  $\text{NH}_3$  分子上. 也可能连接在吡咯的  $\alpha\text{-C}$  原子上. 无论接在哪里. 质子化产物的生成都伴随着氢原子的重排. 重排过程中需要克服一定的能垒. 从能量上考虑, 虽然  $\text{H}^+$  连接在吡咯的  $\alpha\text{-C}$  上的能量相对较低, 但生成它所需跨越的能垒应该比质子连接于  $\text{NH}_3$  要高. 表 4 还列出了随  $n$  值的增加, 质子化产物  $[\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n\text{H}]^+$  中, 质子连接在  $\text{NH}_3$  分子与接在吡咯  $\alpha\text{-C}$  上两种构型的能量差  $\Delta E$  单调减小. 表 3-4 的结果表明, 随着  $n$  值的增加,  $\text{H}^+$  在质子化产物中倾向于连接至  $\text{NH}_3$  分子上. 类似纯氨团簇的光电离结果, 纯氨团簇的光电离只有质子化产物. 随  $n$  值的增加, 质子化产物比例相对增加的现象也就可以理解了.

表 4 不同大小 ( $n$  值) 团簇离子  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n^+$  可能的解离通道及其能量 (能量单位: Hartree)

Table 4 The possible dissociation channels and energies for the different cluster size (Energy unit: Hartree)

$n$	Channels	$E$	
$n = 1$	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - \text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$	HF = -322.8657157	* unprotonated
	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - \text{NH}_3 - \text{H}^+ (\text{I}, \alpha\text{-C}) + \text{NH}_2$	HF = -322.832427	
	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - \text{NH}_3 - \text{H}^+ (\text{II}, \text{N}) + \text{NH}_2$	HF = -322.8149561	
$n = 2$	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_3$	HF = -379.4050404	* unprotonated
	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_2 - \text{H}^+ (\text{I}, \text{N}) + \text{NH}_2$	HF = -379.3725194	
	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_2 - \text{H}^+ (\text{II}, \alpha\text{-C}) + \text{NH}_2$	HF = -379.3699112	
$n = 3$	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_3^+ + \text{NH}_3$	HF = -435.9061648	
	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_3 - \text{H}^+ (\text{I}, \text{N}) + \text{NH}_2$	HF = -435.9141058	* protonated
	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_3 - \text{H}^+ (\text{II}, \alpha\text{-C}) + \text{NH}_2$	HF = -435.910215	
	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_3 - \text{H}^+ (\text{III}, \alpha\text{-C}) + \text{NH}_2$	HF = -435.9028298	
$n = 4$	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_4 + \text{NH}_3$	HF = -492.4368715	
	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_4 - \text{H}^+ (\text{I}) + \text{NH}_2$	HF = -492.445504	* protonated
	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_4 - \text{H}^+ (\text{II}) + \text{NH}_2$	HF = -492.4331408	
	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_4 - \text{H}^+ (\text{III}) + \text{NH}_2$	HF = -492.4396761	
	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_4 - \text{H}^+ (\text{IV}) + \text{NH}_2$	HF = -492.4454678	

stark (\*) stands for the lowest energy dissociation channels

## 4 结论

在 355 nm 和 532 nm 激光波长作用下, 用 TOF 质谱仪研究了  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} - (\text{NH}_3)_n$  氢键团簇体系的多光子电离. 实验结果表明, 两波长下均得到一系列  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N})_2 - (\text{NH}_3)_n^+$  及质子化产物

$C_4H_5N - (NH_3)_nH^+$ . 激光波长为 355 nm 时发生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激光波长为 532 nm 的电离有明显增强;  $C_4H_5N - (NH_3)_n^+$  系列离子出现“反常”强度变化, 即  $(C_4H_5N) - (NH_3)_2^+$  离子的强度较  $C_4H_5N - (NH_3)_3^+$  离子为小. 量化从头计算结果表明, 上述现象是由于中性团簇稳定性的差异造成的. 从  $n=3$  开始,  $C_4H_5N - (NH_3)_n$  团簇中的氨分子连成长链, 长链两端的氨分子与吡咯分子分别形成两个氢键, 这使得团簇稳定性增加. 离子产率与中性团簇稳定性相关联意味着生成该离子的反应可能是先解离后电离; 随着  $n$  值的增加,  $C_4H_5N - (NH_3)_n$  系列的质子亲和能递增, 导致质子化反应与非质子化反应的分支比明显上升.

#### 参 考 文 献

- 1 Li Yue, Liu Xianghong, Wang Xiuyan. *Chemistry Review in China*. **1999**, **11**: 60  
[李月, 刘向红, 王秀岩等. 化学进展 (*Huaxue Jinzhan*), **1999**, **11**: 60]
- 2 Li Yue, Liu Xianghong, Wang Xiuyan, Lou Nanquan. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 2572
- 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, Bacskay 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 Wei S, Purnell J, Buzza S A, Stanley R J, Castleman A W Jr. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **97**: 9480
- 8 Tomoda Shinji, Kimura Katsumi. *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, **121**: 159
- 9 Andres L S, Merchan M, Gil I N, Roos B O, Fulscher M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**: 6184
- 10 Breen J J, Peng L W, Willberg D M, Heikal A, Cong P, Zewail A H. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**: 805

## Multiphoton Ionization and *Ab Initio* Calculation of $C_4H_5N - (NH_3)_n$ Hydrogen-bond Clusters\*

Li Yue      Hu Yongjun      Lü Richang      Wang Xiuyan

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

**Abstract** Multiphoton ionization of binary clusters  $(C_4H_5N) - NH_3$  at 355 and 532 nm have been investigated using a TOF mass spectrometer. The experimental results showed that normal cluster ions and protonated cluster ions were produced at both laser wavelengths. The protonated products came from the intracluster proton transfer reaction. The existence of  $NH_3$  in the clusters increased the ionization cross sections of the clusters. The higher ionization efficiency at 355 nm results from the  $(2+1)$  resonance multiphoton ionization of the pyrrole molecule. A peculiar low abundance of  $C_4H_5N - (NH_3)_2^+$  was observed, *ab initio* calculations indicated that when ammonia number  $n \geq 3$ , two hydrogen bonds between ammonia chain and pyrrole ring can be formed, and the cluster become more stable. The channel ratio for the formation of protonated and unprotonated products increases with the increase of  $n$ , in agreement with the trend of proton affinity of  $(C_4H_5N) - (NH_3)_n$ .

**Keywords:** Multiphoton ionization, Pyrrole, TOF-MS, Binary cluster

Received 2000-01-11, revised 2000-04-04. Correspondent: Lü Richang. \*The Project Supported by NSFC