

乙醚团簇的激光电离质谱及从头计算 *

王 艳 张树东[†] 朱湘君 孔祥和

(曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

(2006 年 9 月 13 日收到 2007 年 1 月 15 日收到修改稿)

应用激光多光子电离质谱与超声脉冲分子束技术研究了乙醚团簇, 实验中观测到乙醚的碎片离子以及强度较小的(E)H⁺ (E)⁺ 和(E)₂H⁺ (E 代表 CH₃CH₂OCH₂CH₃), 没有发现更大尺寸的团簇离子。结合从头计算理论, 在 B3LYP/6-311++G(d,p) 基组水平上对乙醚团簇的可能构型进行优化及能量计算, 发现乙醚二聚体的最稳定构型是一个乙醚分子中的氧原子和乙基分别与另一个乙醚分子的乙基和氧原子构成环状结构, 考虑基组重叠误差修正的结合能为 9.35 meV, 与其分子间的偶极-偶极相互作用能相当, 远小于通过氢键结合的乙醚-水复合物的结合能 221.93 meV。由此推测乙醚通过偶极-偶极弱相互作用形成团簇, 且以二聚体为核生长。由于结合能随团簇尺寸的增大而减小, 因而实验中不易观测到更大尺寸的团簇。

关键词: 乙醚团簇, 偶极-偶极相互作用, 从头计算

PACC: 3640B, 3120C, 8280M

1. 引言

分子团簇中存在两种完全不同的键型: 组成团簇的单个分子内部是强共价键, 而团簇间则通过分子间的弱相互作用结合在一起。团簇间的弱相互作用根据分子的不同, 有色散力、偶极-偶极作用力、多极诱导力、氢键等^[1,2]。气相条件下团簇间弱相互作用力的研究, 有助于理解团簇的形成、生长及向凝聚态演变的机理^[3,4], 也是探讨电荷转移、离子溶剂化、与环境污染有关的表面化学反应(尤其是在水滴表面)等过程的有效途径。团簇间的弱相互作用能通常小于 1 eV, 其中氢键相对较强, 如典型的氢键强度在 100—300 meV, 而 HCl 分子间的偶极-偶极相互作用能仅为 14 meV^[5]。实验上采用电子轰击、光电离等手段对氢键团簇进行了广泛的研究, 均发现了质子化团簇^[6—9]; 而对于非氢键团簇由于其相对弱小的结合能, 在电离过程中易发生解离, 因而实验中研究较少。乙醚分子中的氧原子存在孤对电子, 可作为质子受体与水分子、醇类分子形成氢键, 但乙醚分子之间却不能通过氢键结合而形成缔合分子。考虑到乙醚具有 4.106×10^{-30} Cm 的偶极矩(水分子的

偶极矩为 6.168×10^{-30} Cm)^[10], 那么乙醚分子通过脉冲分子束的超声冷却, 能否形成稳定的聚集体呢? 本文用 355 nm 激光电离超声膨胀冷却的乙醚脉冲分子束, 实验中观测到了乙醚的二聚体离子和质子化二聚体。结合密度泛函理论, 分析计算了这种聚集体的可能构型、结合能等, 讨论了其形成稳定团簇的机理。

2. 实验

实验是在一台自制的飞行时间质谱/激光诱导荧光光谱装置上完成的^[11]。电离源为美国光谱物理公司生产的 LAB-150 型调 Q Nd:YAG 脉冲激光器, 波长为 355 nm, 重复频率为 10 Hz, 输出脉冲宽度为 7 ns, 激光在电离区的功率密度为 10^8 W·cm⁻² 量级。用鼓泡法将乙醚用氖气载带, 混合气体经过孔径为 0.8 mm 的脉冲阀超声膨胀进入真空腔, 然后通过孔径为 1 mm 的分离器进入飞行时间质谱仪的电离区。激光与电离区的分子束垂直交叉, 光电离产生的离子信号经二级电场加速后进入自由飞行管, 飞行约 1 m 后到达微通道板检测器。信号用泰克公司生产的 TDS3054B 型数字存贮示波器经过 128 次采样平

* 曲阜师范大学博士科研启动基金资助的课题。

† E-mail: zhangsd2@126.com

均后通过计算机存贮记录。整个系统的时序，即脉冲阀的开启、电离激光的触发、离子信号的采集均由GH024型五通道脉冲延迟发生器提供。实验样品乙醚为分析纯(平湖化工试剂厂)，载气为99.999%的氖气(北京兆格气体科技有限公司)。

3. 实验结果及讨论

图1是在载气压为 2.026×10^5 Pa、电离激光相对于脉冲分子束延时为0.5 ms时得到的飞行时间质谱。图1(a)为乙醚分子碎片离子的质谱，主要有 $C_4H_9O^+$ (73), $C_3H_7O^+$ (59), $C_2H_5O^+$ (45), $C_2H_3O^+$ (43), CH_3O^+ (31), $C_2H_5^+$ (29)等离子，没有观测到乙醚的母体离子($m/Z = 74$)。图1(b)为大于单个乙醚分子的聚集体离子的质谱，有质子化的乙醚(E) H^+ 、乙醚二聚体离子(E) $_2^+$ 和质子化二聚体(E) $_2H^+$ (E 代表 $CH_3CH_2OCH_2CH_3$)，没有发现更大质量数的团簇离子。通过超声脉冲分子束产生的团簇影响其尺寸分布的因素除载气压、喷嘴直径、气体温度^[1]外，也与分子束持续过程中状态的变化有关。实验中分子束的持续时间为1.0 ms左右，激光相对于分子束的不同延时，即对应激光作用于分子

束的不同位置。图2给出激光相对于分子束的延时为0.3—1.3 ms范围内乙醚聚集体离子的分布。尽管激光延时不同，但离子信号种类保持不变，只是强度有所差异。可见在这种实验条件下，离子信号强度主要取决于团簇离子内在的稳定性。

激光电离产生的乙醚碎片离子与标准电子碰撞电离质谱^[12]有所不同。实验测得乙醚的电离能在9.51 eV^[13]，而355 nm激光单光子能量为3.49 eV，故乙醚电离至少需要三个光子。由于实验中存在乙醚分子的多种解离通道，所以无法通过离子信号强度与激光强度的双对数图来确定分子电离的多光子过程。

传统的有机结构波谱学认为，脂肪醚的电离所形成的正电荷主要集中在氧原子上。被电离的氧原子既是游离基中心也是电荷中心，并由其诱导乙醚分子离子的解离^[14]。由氧游离基吸引一个参与成键的电子而诱发 β 均裂，得到 $m/Z = 59$ 的含氧碎片离子。由于含氧碎片离子上保留的烷基大于甲基，因而进一步发生四元环过渡态重排开裂，失去中性的烯烃碎片(C_2H_4)，得到 $m/Z = 31$ 的离子。由氧电荷中心引发的 α 异裂使得一对电子从乙基链上转移到带正电荷的氧原子上，生成 $m/Z = 29$ 的乙基碎片离子。同时由氧作为游离基中心引发的 α 均裂产生

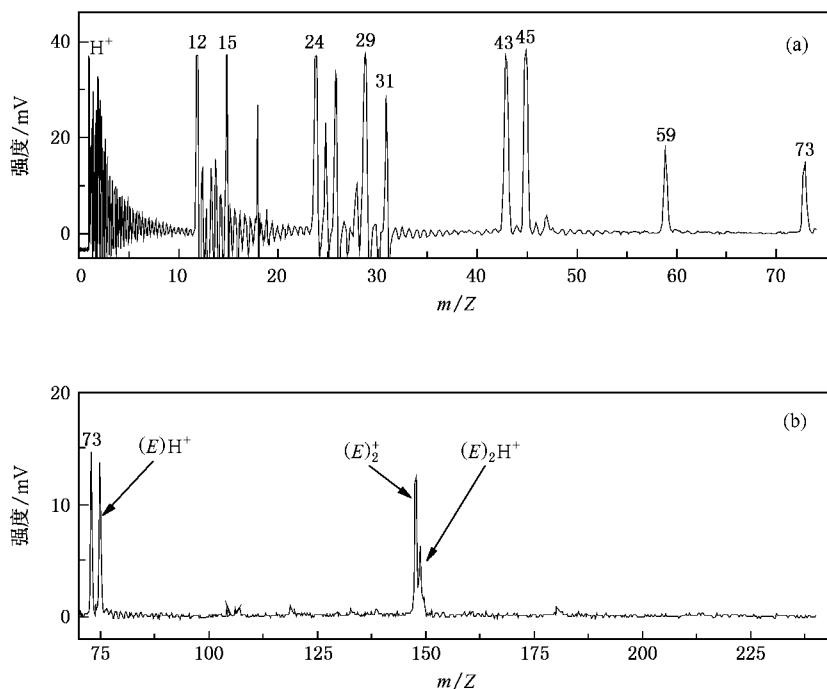


图1 激光电离乙醚分子束的飞行时间质谱 (a)乙醚分子碎片离子的质谱,(b)大于单个乙醚分子的聚集体离子的质谱

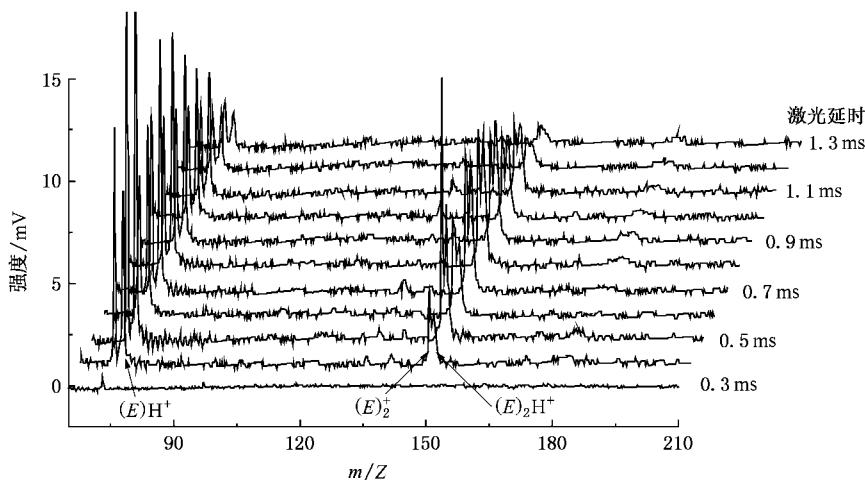
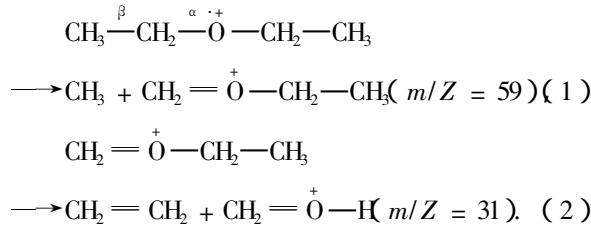


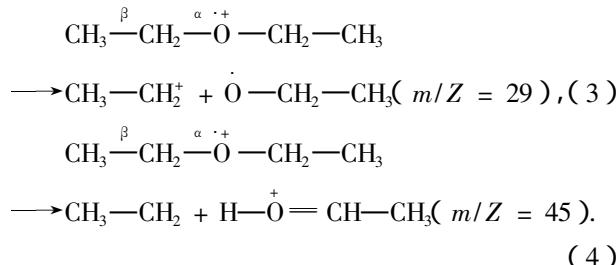
图 2 激光相对于分子束不同延时下乙醚聚集体离子的质谱

$m/Z = 45$ 的离子。解离的途径有 β 均裂及重排开裂和 α 开裂两种。

β 均裂及重排开裂的反应过程如下：



α 开裂的反应过程如下：



以上开裂反应产生的 $m/Z = 59, 45, 31, 29$ 的离子在电子碰撞电离和激光电离中均被观测到。与电子碰撞电离质谱不同，在激光电离实验中，只有 $m/Z = 73$ 的离子而没有 $m/Z = 74$ 的母体离子，同时还观测到相对较强的 $m/Z = 43$ 的离子。与电子轰击相比较，多光子电离能够在分子电离成母体离子后再激发离子，使母体离子的内能逐步增加而导致母体离子的解离，特别是在较强的激光场中更是如此。显然质量数为 73 的离子是母体离子脱去一个氢原子的结果，而质量数为 43 的离子由质量数为 45 的离子脱去一个氢分子而产生。

如图 1(b) 所示，乙醚的聚集体离子仅观测到 $(E)\text{H}^+$ 、 $(E)_2^+$ 和 $(E)_2\text{H}^+$ ，且 $(E)\text{H}^+$ 和 $(E)_2^+$ 的强

度相当，而 $(E)_2\text{H}^+$ 强度较小。在激光电离区，分子间发生二次碰撞的概率很小（真空中度在 10^{-5} Pa 量级），所以这些聚集体的离子（包括 $(E)\text{H}^+$ ），均应来自乙醚团簇的激光电离。分子团簇的激光电离理论认为，分子团簇的电离是借助于团簇内单个分子的电离进行的^[1]。应用 Gaussian 03 程序^[15]，在 B3LYP/6-311++G(d,p) 基组水平上对乙醚分子进行自然键轨道（NBO）电荷分布计算及轨道布局分析，得出乙醚分子电离前后电荷分布变化最大的是氧原子，由电离前的 -9.80×10^{-20} C 变为电离后的 -1.83×10^{-20} C。乙醚分子的最高占据轨道主要来自氧原子上 $2p_x, 3p_x, 4p_x$ 的贡献，即处于该分子轨道的电子主要是氧原子上未参与成键的孤对电子。因而就乙醚团簇而言，激光对团簇的电离是对乙醚分子中氧原子上孤对电子的电离。

下面应用从头计算理论，在 B3LYP/6-311++G(d,p) 基组水平上对乙醚团簇的构型、结合能、电荷分布进行计算，探讨乙醚团簇的形成机理。对乙醚二聚体 $(E)_2$ 的构型优化及能量计算，得出 $(E)_2$ 的最稳定构型是一个乙醚分子中的氧原子和乙基分别与另一个乙醚分子的乙基和氧原子构成的环状结构，如图 3(a) 所示。图 3(a) 括号内的值为 NBO 分析得出的电荷分布，其余为原子间距。O...H 近似为一条直线，O...H 间的距离为 0.291 nm。氧的电荷量为 -9.82×10^{-20} C，与乙醚单体时的 -9.80×10^{-20} C 相比变化很小，靠近氧原子的氢的电荷量为 3.44×10^{-20} C，也仅稍大于其他的氢原子。为了将乙醚二聚体间的相互作用与氢键进行比较，用相同的理论和基组，对氢键结合的乙醚-水进行了优化计

算(图3(b)),得出构成氢键的O...H间距仅为0.194 nm,乙醚中氧的电荷量为 -1.017×10^{-19} C,而与其构成氢键的氢原子电荷量为 7.66×10^{-20} C.与(E)中相关的电荷量与原子间距比较,可见乙醚-水的结合明显强于乙醚二聚体.

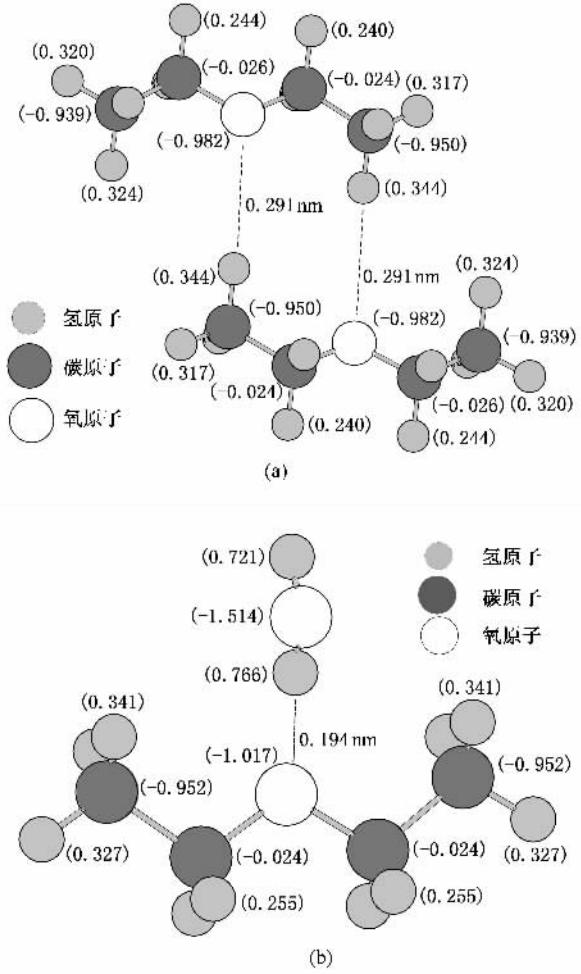


图3 乙醚二聚体(a)和乙醚-水(b)的优化构型及NBO电荷分布(电荷单位: 10^{-19} C)

对于较大体系且通过弱相互作用构成的复合物,其能量计算需要考虑基组重叠误差(BSSE).由分子A和分子B构成的复合物AB,用平衡方法(counterpoise method)来估算BSSE时,其相互作用能为^[16]

$$\begin{aligned} E_{\text{int, cp}} &= E_{(AB, r_c)} + E_{\text{BSSE}} - E_{(A, r_e)} - E_{(B, r_e)} \\ &= E_{(AB, \text{cp correct})} - E_{(A, r_e)} - E_{(B, r_e)}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{BSSE}} &= [E_{(A, r_e)} - E_{(A, r_c)}^{\text{AB}}] \\ &\quad + [E_{(B, r_e)} - E_{(B, r_c)}^{\text{AB}}]. \end{aligned} \quad (6)$$

这里 E_{BSSE} 为BSSE; $E_{(A, r_c)}^{\text{AB}}$ 为保持AB复合物结构不

变,将分子B中所有原子设定为鬼原子(ghost atom)时A的单点能; $E_{(A, r_c)}$ 为在AB复合物结构不变的条件下,直接将B删去而计算的A的单点能; $E_{(B, r_c)}^{\text{AB}}$ 和 $E_{(B, r_e)}$ 的定义类似。 $E_{(A, r_e)}$ 和 $E_{(B, r_e)}$ 分别为分子A、分子B在其稳定构型下的单点能。在B3LYP/6-311++G(d,p)基组水平上对乙醚-水和乙醚二聚体的结合能进行了计算,得到乙醚-水的结合能 $\Delta\epsilon_1 = 221.93$ meV,乙醚二聚体的结合能 $\Delta\epsilon_2 = 9.35$ meV。显然,乙醚二聚体之间的结合能远小于乙醚-水的结合能。假定乙醚的二聚体以偶极-偶极相互作用结合,理论上认为,两个偶极分子在接近时由于偶极子相互吸引,分子趋向于偶极矩首尾呈直线排列,此时偶极相互作用能最大,且为^[1]

$$V^{\text{DD}}(r) = -\frac{2\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}, \quad (7)$$

式中 μ_1, μ_2 为分子偶极矩, r 为两个偶极子中心间的距离。参照图3(a)的计算结果,将乙醚的二聚体看作是两个偶极矩为 4.106×10^{-19} Cm,间距 $r = 0.446$ nm的偶极子,由此估算出乙醚二聚体的偶极-偶极相互作用能 $\Delta\epsilon_3 = 21.3$ meV。如果再考虑到两个乙醚分子并非首尾呈直线排列,则 $\Delta\epsilon_3$ 与 $\Delta\epsilon_2$ 极为接近。将以上三种结合能进行比较,可见乙醚的二聚体之间更接近偶极-偶极相互作用结合,而非氢键结合。

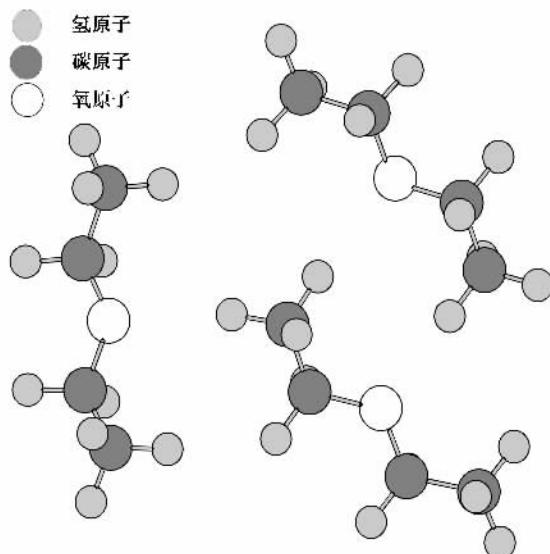


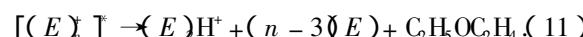
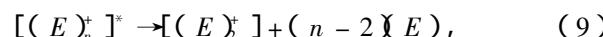
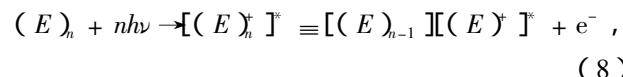
图4 乙醚三聚体(E_3)的优化构型

在同样基组水平上对(E_3)的构型进行优化,结果显示,能量最低且没有虚频的(E_3)通过以(E_3)

为中心在其外围吸附一个乙醚分子而构成,如图4所示。更大尺寸团簇的形成仍存在以(E_2)为中心继续吸附乙醚分子的趋势。由于异构体的增多及计算量的加大,较大尺寸团簇的结构计算尚未进行。团簇中分子间仍可能以弱的偶极-偶极相互作用而结合,且结合能随团簇尺寸的增大而减小。

至此,我们可以对实验中观测到的(E) H^+ ,(E_2) $^+$ 和(E_2) H^+ 的产生做如下分析。激光作用在乙醚团簇上引起某个分子中氧原子的电离,同时伴随着该分子的某种电子或振动激发,团簇离子通过脱去外围弱结合的分子而退激发,最后得到相对稳定的二聚体离子(E_2) $^+$ 。如果二聚体离子内部仍有多余的能量或者激光直接电离乙醚的二聚体(E_2)而生成激发态二聚体离子,那么该离子在退激发的过程中解离并发生质子转移反应而生成(E) H^+ (质子转移反应在氢键团簇的电离中极为普遍^[17,18])。强度相对较弱的质子化乙醚二聚体(E_2) H^+ 则可能是更大尺寸的乙醚团簇电离并发生质子转移而形成。

上述电离过程可表示如下:



4. 结 论

脉冲分子束与飞行时间质谱仪相结合,紫外脉冲激光多光子电离乙醚分子束,质谱观测到乙醚的碎片离子和强度较小的(E) H^+ ,(E_2) $^+$ 和(E_2) H^+ ,没有发现更大聚集数的团簇离子。结合密度泛函理论,在B3LYP/6-311++G(d,p)基组水平上对乙醚团簇构型及结合能进行计算,得出团簇内分子间通过弱的偶极-偶极相互作用结合,在激光电离过程中易发生解离,因而不易形成较大尺寸的团簇及团簇离子。

- [1] Johnston R L 2002 *Atomic and Molecular Clusters* (New York : Taylor & Francis) p1
- [2] Posthumus J 2001 *Molecules and Clusters in Intense Laser Fields* (New York : Cambridge University Press) p84
- [3] Wang H Y , Li C Y , Tang Y J , Zhu Z H 2004 *Chin . Phys.* **13** 677
- [4] Li H T , Li J M 2005 *Chin . Phys.* **14** 1975
- [5] Buck U 1994 *Clusters of Atoms and Molecules* (Vol. I)(Berlin : Springer) p374
- [6] Li Y , Lu R C , Hu Y J , Wang X Y 2001 *Chem . Phys . Lett.* **333** 153
- [7] Luo X L , Kong X L , Niu D M , Qu H B , Li H Y 2005 *Acta Phys . Sin.* **54** 606 (in Chinese)[罗晓琳、孔祥蕾、牛冬梅、渠洪波、李海洋 2005 物理学报 **54** 606]
- [8] Knappenberger K L Jr , Castleman A W Jr 2005 *J. Chem . Phys.* **122** 154306
- [9] Sato H 2001 *Chem . Rev.* **101** 2687
- [10] Wade L G Jr 2004 *Organic Chemistry* (5th ed)(Beijing : Higher Education Press) p600
- [11] Zhang X , Kong X H , Fan X Y , Zhang S D , Wang R , Cai T D 2005 *Chin . J. At. Mol. Phys.* **22** 568 (in Chinese)[张 霞、孔祥和、樊新岩、张树东、王 仍、蔡廷栋 2005 原子与分子物理学报 **22** 568]
- [12] Stein S E 2005 *NIST Standard Reference Database* 69 (Gaithersburg National Institute of Standards and Technology) p1
- [13] Lias S G , Bartness J E , Liebman J F , Holmes J L , Levin R D , Mallard W G 1988 *J. Phys . Chem . Ref. Data* **17** Suppl) p1
- [14] Li R Q , Fan G L , Qu R L 2002 *Spectroscopic Analysis of Organic Structure* (Tianjin : Tianjin University Press) p371 (in Chinese)[李润卿、范国梁、渠荣遴 2002 有机结构波谱分析(天津 天津大学出版社)第 371 页]
- [15] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , Scuseria G E , Robb M A , Cheeseman J R , Montgomery J A , Vreven T Jr , Kudin K N , Burant J C , Millam J M , Iyengar S S , Tomasi J , Barone V , Mennucci B , Cossi M , Scalmani G , Rega N , Petersson G A , Nakatsuji H , Hada M , Ehara M , Toyota K , Fukuda R , Hasegawa J , Ishida M , Nakajima T , Honda Y , Kitao O , Nakai H , Klene M , Li X , Knox J E , Hratchian H P , Cross J B , Adamo C , Jaramillo J , Gomperts R , Stratmann R E , Yazayev O , Austin A J , Cammi R , Pomelli C , Ochterski J W , Ayala P Y , Morokuma K , Voth G A , Salvador P , Dannenberg J J , Zakrzewski V G , Dapprich S , Daniels A D , Strain M C , Farkas O , Malick D K , Rabuck A D , Raghavachari K , Foresman J B , Ortiz J V , Cui Q , Baboul A G , Clifford S , Cioslowski J , Stefanov B B , Liu G , Liashenko A , Piskorz P , Komaromi I , Martin R L , Fox D J , Keith T , Al-Laham M A , Peng C Y , Nanayakkara A , Challacombe M , Gill P M W , Johnson B , Chen W , Wong M W , Gonzalez C , Pople J A 2003 *Gaussian 03* (Pittsburgh : Gaussian Inc.)
- [16] Boys S F , Bernadi F 1970 *Mol . Phys.* **19** 553
- [17] Castleman A W Jr , Wei S 1994 *Annu . Rev . Phys . Chem.* **45** 685
- [18] Snyder E M , Castleman A W Jr 1997 *J. Chem . Phys.* **107** 744

Mass spectrum of laser ionized diethyl ether clusters studied with ab initio calculation^{*}

Wang Yan Zhang Shu-Dong[†] Zhu Xiang-Jun Kong Xiang-He

(College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

(Received 13 September 2006; revised manuscript received 15 January 2007)

Abstract

Diethyl ether clusters were studied using both laser multiphoton ionization mass spectrum and supersonic pulsed molecular beam technique. Only less intensity ions of $(E)H^+$, $(E)_2^+$ and $(E)_2H^+$ (E stands for $CH_3CH_2OCH_2CH_3$), accompanying with some stronger fragmented ions of diethyl ether, were observed. Using ab initio calculation to optimize the geometric structure and calculate the energy of diethyl ether clusters at B3LYP/6-311 + + G(d,p) level, the results show that the most stable structure of $(E)_2$ is a six-side-like ring, in which the oxygen atom and the ethyl group of one molecule are located close to the ethyl group and the oxygen atom of another molecule, respectively. The binding energy of $(E)_2$ is 9.35 meV when considering the basis set superposition error with counterpoise method, which is equivalent to the dipole-dipole interaction between the partners. Comparing with the binding energy 221.93 meV of complex $(CH_3CH_2OCH_2CH_3)-H_2O$, which is associated by hydrogen bonding, it is suggested that the diethyl ether clusters are formed by weak dipole-dipole interaction and the initially formed dimer acts as a seed for further cluster growth, meanwhile, as the binding energy decreases with size increasing, so larger clusters are not easily observed in experiment.

Keywords : diethyl ether clusters, dipole-dipole interaction, ab initio calculation

PACC : 3640B, 3120C, 8280M

* Project supported by the Scientific Research Foundation for Doctoral of Qufu Normal University, China.

† E-mail: zhangsd2@126.com