

• 研究论文 •

## 大气环境中的水分子团簇分布和 $H^+(H_2O)_n$ ( $n=4\sim 16$ ) 离子的解离

杨 鹏<sup>a</sup> 叶招莲<sup>b</sup> 蒋公羽<sup>a</sup> 李 周<sup>a</sup>  
丁传凡<sup>a</sup> 侯惠奇<sup>\*b</sup>

(<sup>a</sup>复旦大学化学系 上海 200433)

(<sup>b</sup>复旦大学环境科学研究所 上海 200433)

**摘要** 报道了用质谱学方法首次测得的大气中各种水的团簇分布情况. 表明在室内大气环境下, 水主要是以几个至几十个水分子所组成的分子团簇的形式存在, 且团簇的分布与空气湿度, 即水在空气中的分压有关. 实验中, 除观测到空气中也存在前人报道过的具有笼状结构的  $H^+(H_2O)_{21}$  外, 还观测到其他几种较稳定结构的水的团簇, 即  $H^+(H_2O)_4$ ,  $H^+(H_2O)_{10}$  和  $H^+(H_2O)_{15}$ . 实验中所测得的水分子团簇分布结果与使用的离子源以及质量分析器种类无关. 我们还用碰撞诱导解离(CID)的方法研究了  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=4\sim 16$ ) 离子的碰撞解离产物, 结果表明, 对于  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=4\sim 16$ ) 的离子, 其较稳定的离子的碰撞解离产物均为  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=4\sim 6$ ). 我们还进一步研究了  $H^+(H_2O)_{10}$  离子的碰撞解离产物与碰撞气体(即 Ar 气)密度的关系, 得到了碰撞气体密度与碰撞解离产物分布的关系.

**关键词** 大气环境; 水分子团簇; 质谱; 碰撞解离产物

## Water Cluster Distribution under Ambient Conditions and Dissociation of $H^+(H_2O)_n$ ( $n=4\sim 16$ ) Using Mass Spectrometry in Atmosphere

Yang, Peng<sup>a</sup> Ye, Zhaolian<sup>b</sup> Jiang, Gongyu<sup>a</sup> Li, Zhou<sup>a</sup>  
Ding, Chuanfan<sup>a</sup> Hou, Huiqi<sup>\*b</sup>

(<sup>a</sup>Laser Chemistry Institute and Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

(<sup>b</sup>Department of Environment, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** The distribution of water clusters under ambient conditions was first tested using a triple-quadrupole mass spectrometer coupled with a dielectric barrier discharge ionization source. The water exists as clusters rather than a single molecule under the ambient conditions, and the cluster distribution is dependent on the humidity of atmosphere, or the water vapor pressure. In addition to the cluster with the magic number  $n=21$ ,  $H^+(H_2O)_n$  was also observed in the ambient condition, and  $H^+(H_2O)_4$ ,  $H^+(H_2O)_{10}$  and  $H^+(H_2O)_{15}$  were found more stable according to the experiment. The dissociation products of  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=4\sim 16$ ) clusters were further studied with a collision induced dissociation (CID) method. The product ions were mainly  $H^+(H_2O)_n$  ( $n=4\sim 6$ ). The CID products of  $H^+(H_2O)_{10}$  with the collision gas pressure were also studied.

**Keywords** ambient condition; water cluster; mass spectrometry; dissociation

水作为大自然中分布最广的一种物质, 是生命体存在的基础, 也是众多自然和生产过程的基础. 有关水分

子的各种基本物理性质和化学性质一直都是人们关注的热点. 水是大气的基本组成成分之一, 参与各种大气

\* E-mail: hqhou@fudan.edu.cn

Received December 4, 2008; revised March 3, 2009; accepted May 3, 2009.

国家科技支撑计划(No. 2006BAK03A21)资助项目.

化学和物理过程. 因此, 研究水在气相中的存在状态, 以及各种大小的水的团簇分子的结构和性质不仅具有理论上的重要意义, 还有助于人们对其它科学问题, 如分子团簇的结构和性质, 气态到凝聚态的相变过程, 大气化学等的了解.

关于水团簇的实验研究可以追溯到20世纪70年代, 有关研究表明, 气相中的水是以团簇的形式存在<sup>[1]</sup>. 进一步的研究发现, 具有所谓的幻数(magic number)分子数目的团簇水分子, 如含有21个水分子的团簇相对更加稳定. 1988年, Castleman等<sup>[2]</sup>用质谱的方法研究低温(119 K)下水的团簇的构成, 得到了 $H^+(H_2O)_n$  ( $1 \leq n \leq 60$ )的分布情况. 此外, 关于水的团簇的构型, 前人已有不少报道<sup>[3-11]</sup>, 如 Miyazaki 等研究表明,  $H^+(H_2O)_n$  在  $n \leq 10$  时以链状分子结构形式存在, 而  $H^+(H_2O)_{21}$  则具有更为稳定的笼状结构.

有关水分子在自然大气环境下的存在状态, 以及各种水分子团簇的解离产物和过程等物理化学性质很少有详细的研究报道. 本文用质谱学方法测定了室温大气中水的团簇存在的形式及其团簇分布情况, 并且对  $H^+(H_2O)_n$  ( $4 \leq n \leq 16$ ) 的水的团簇做了碰撞诱导解离(CID)研究, 得到了各种大小水的团簇的解离产物分布. 此外, 我们还进一步研究了  $H^+(H_2O)_{10}$  离子的解离产物与碰撞气体(即 Ar 气)密度的关系, 得到了碰撞气体密度与解离产物的关系.

## 1 实验部分

### 1.1 离子源

水分子团簇离子由介质阻挡放电离子源(DBD)所产生. 介质阻挡放电装置构造如图1所示. 它是由内外两根直径不等的石英管套在一起所组成, 在较小的一根石英管中, 充填有可导电的金属粉末, 如镍粉, 作为一个导电电极. 在较大的石英管外均匀地缠绕多圈金属箔片, 作为另一个电极. 两石英管中间的空间通入氩气等放电气体. 本试验中, 放电气体为氩气. 实验过程中, 氩气流速约 1 L/min, 管内气体压力约 131 kPa. 在内外两个电极之间加载频率为 20 kHz, 幅度 3 kV 到 4 kV 的方波交流电压. 在较大放电管的一端开有直径为 0.23 mm 的小孔, 用于引出放电产生的等离子体. 此离子引出小孔距离质谱仪的离子入口处约为 10 mm 左右.

有意思的是, 实验中没有能够观测到可测量的  $Ar^+$  离子的质谱信号, 而主要离子产物基本上都是各种大小的水的团簇离子, 说明由介质阻挡放电产生的  $Ar^+$  离子与大气中水的团簇分子等发生了一系列的碰撞反应, 包括分子解离、电荷转移等反应, 最终产生可测量的水分

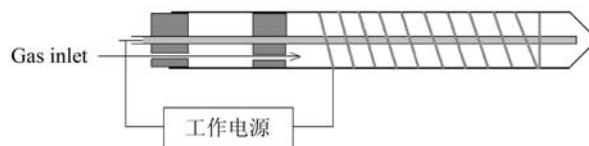


图1 介质阻挡放电实验装置示意图

Figure 1 Structure of DBD experimental equipment

子团簇质子化离子, 即  $H^+(H_2O)_n$ .

实验所用氩气(介质阻挡放电载气以及碰撞诱导解离的碰撞气体)为上海五钢气体责任有限公司生产的纯氩, 纯度 99.99%.

### 1.2 质谱仪器和方法

用于测定水团簇离子质谱分布和团簇离子解离产物所用的仪器装置为 API III Plus 三重四极质谱仪(PE-Sciex, Concord, ON, 加拿大,  $m/z$  2400). 其具体方法和过程为: 由介质阻挡放电产生离子源及其后续反应产生的产物经 0.1 mm 直径的小孔引入到质谱仪真空中, 其中的离子经四极离子导引聚焦和传输后进入到四极杆离子质量分析器中. 当测定大气中水分子团簇离子的分布时, 只使用三重四极质谱仪的第一级质谱作质量扫描, 这样便可得到各种离子的质量分布质谱图. 当研究某种特定水分子团簇离子的解离产物时, 先使用三重四极质谱仪的第一级四极质量分析器选择出特定质荷比的团簇离子, 然后将此种离子引入到三重四极质谱仪的四极离子碰撞反应室中. 具有一定初始动能的离子在反应室中与一定气体密度的 Ar 原子发生多次碰撞, 反应产生碎片离子. 碎片离子由三重四极质谱仪的第三级质谱作离子质量扫描, 得到产物离子的分布结果.

离子的碰撞能量, 即离子的动能可通过改变三重四极质谱仪的工作电压参数来设定. 本实验中, 离子的动能都设定在 40 eV 左右. 用于和离子发生碰撞反应的 Ar 气体浓度一般设定在  $1.2 \times 10^{14}$  分子/cm<sup>3</sup> 左右.

### 1.3 环境条件

本实验在温度约 25 °C, 101 kPa 的实验室室内条件下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 大气中水的存在形式

为了确定实验中所测得的水分子团簇离子的来源, 我们分别测定了经过干燥剂吸收水分后的大气环境的介质阻挡放电产物质谱图, 如图 2a 所示, 和没有经过干燥剂吸收水分后的实验室自然大气环境下的介质阻挡放电产物质谱图, 如图 2b 所示.

干燥空气气氛是这样获得的, 即我们首先将强干

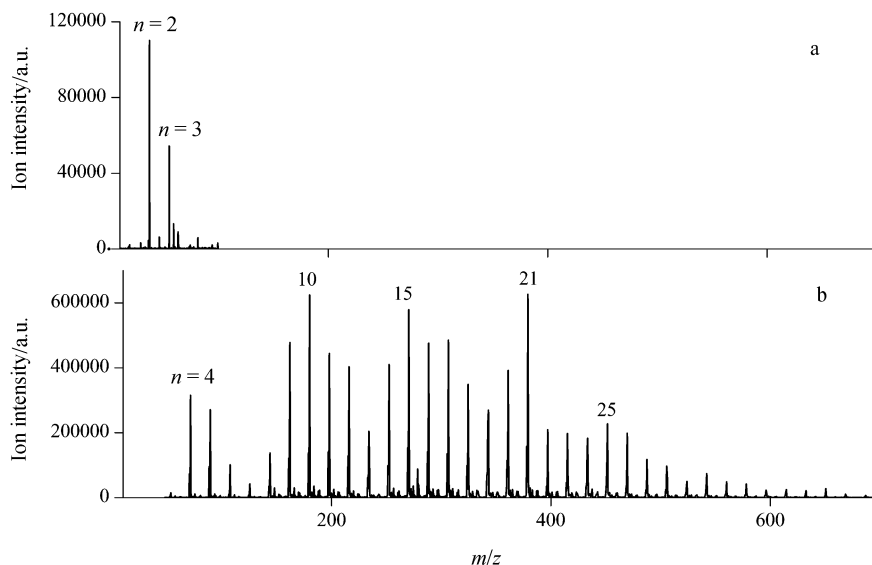


图 2 (a)使用强干燥剂时和(b)无干燥剂时的介质阻挡放电产物质谱图

Figure 2 (a) Mass spectra of DBD products with desiccant in discharge area (a) and (b) without desiccant in discharge area

干燥剂五氧化二磷置于离子源与质谱仪接口之间的封闭空间中放置 12 h, 使空气中的水分被充分吸收, 五氧化二磷放置封闭空间 12 h 后, 测得此封闭空间的空气相对湿度为 2%, 同时测得大气中的空气相对湿度为 58%, 然后开启介质阻挡放电装置, 并测量其离子产物质谱图。

由图 2a 可知, 经过干燥剂吸收水分后的大气环境中, 其主要的离子产物为  $H^+(H_2O)_2$ , 而所能检测到的水的团簇离子非常少, 且主要为一些较小的水分子团簇, 如  $H^+(H_2O)_n$  ( $2 \leq n \leq 4$ ) 等, 但没能观测到单个水分子离子。这表明大气中水难以单分子的形式存在, 尽管从热力学角度来看,  $H_3O^+$  是很稳定的。在比较干燥的环境中, 水主要是以一些较小的团簇分子形式存在。

由图 2b 可知, 在温度约 25 °C, 1 个大气压的实验室大气环境中, 气相中的水主要以分子团簇的形式存在。其水分子团簇的大小分布将明显高于较干燥的大气环境。这是由于在较高的水汽压力下, 水分子和分子团簇有较高的碰撞几率, 能够生成较大的分子团簇。在本实验条件下, 测量得到的水团簇离子主要为  $H^+(H_2O)_n$  ( $4 \leq n \leq 30$ ) 等。

对比图 2a 和 2b 条件下的质谱分析结果, 可以推断: 第一, 实验所得到的水的团簇离子来源于实验室大气环境; 第二, 大气中的水基本上都是以大小不等的团簇分子的形式存在, 且单个的水分子基本观测不到; 第三, 水团簇的大小分布与水在大气中的分压(即空气的湿度)有关。

## 2.2 几种较稳定结构的水分子团簇

根据前人的研究工作, 人们发现一些具有特定组分的水分子团簇, 即所谓的具有幻数(magic number)的  $H^+(H_2O)_n$ , 往往特别稳定。如当  $n=21$  时, 即  $H^+(H_2O)_{21}$

具有所谓的笼形结构, 使得这个团簇特别稳定<sup>[12,13]</sup>。反映在质谱上, 具有幻数的团簇一般具有较强的质谱信号, 即呈现比较高的质谱峰。图 2b 是本研究工作中所得到的较典型的质谱图。图中, 我们可以很明显地看到在  $m/z=379$ , 即  $n=21$  的位置的信号峰很强, 说明在大气环境下,  $H^+(H_2O)_{21}$  同样存在, 并且具有比较高的信号强度。与此同时, 我们还观测到在  $m/z=73, 181, 271$  和  $451$  即  $n=4, 10, 15$  和  $25$  的离子信号强度也较大, 说明  $H^+(H_2O)_4, H^+(H_2O)_{10}, H^+(H_2O)_{15}$  和  $H^+(H_2O)_{25}$  也可能具有较为稳定的结构。图 3a 所给出的结果可以得出同样的结论。前人<sup>[12,13]</sup>使用了不同的方法研究了关于水分子团簇的较稳定结构, 得到了和本文相似的结论。如前所述, Miyazaki 等认为,  $H^+(H_2O)_n$  在  $n \leq 10$  时以链状结构存在。但根据本实验结果, 我们认为,  $n \leq 10$  的水团簇分子具有如下较高对称性网状结构更为合理。图 3a 和图 4 分别给出了  $H^+(H_2O)_4$  和  $H^+(H_2O)_{10}$  这两种水分子团簇的结构示意图。对于  $H^+(H_2O)_{25}$  分子团簇, 则有可能采用较稳定的三维结构。上述三种分子团簇的准确分子结构, 应该由实验结合量子化学计算得到。

我们用 Gaussian 03 对  $H^+(H_2O)_4$  可能的几种构型(如图 3 所示)进行了计算, 计算基于密度泛函理论(B3LYP/6-311+G)。表 1 列出了计算结果, 可知对于  $H^+(H_2O)_4$  可能的几种构型, 图 3a 所示的构型的能量最低, 最为稳定, 这也与 Lee<sup>[14]</sup>, Jiang 等<sup>[16]</sup>得到的结果相似。

## 2.3 水分子团簇的热解离现象

在质谱测量实验过程中, 我们还观测到以下现象: 即随着介质阻挡放电的进行, 水分子团簇的分布将逐渐向较小团簇分子的方向移动。当停止放电一段时间后再做实验, 水分子团簇的分布又和刚开始实验时一样。

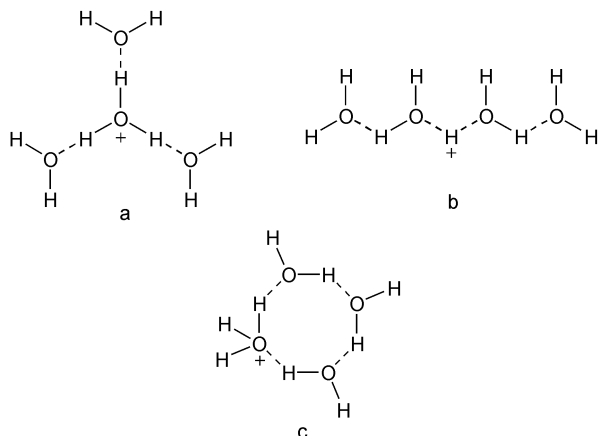


图3  $H^+(H_2O)_4$  的网状结构示意图

Figure 3 Sketch map of reticulated structure of  $H^+(H_2O)_4$

同时,我们还观测到随着放电时间的加长,其放电石英管气体排出管及质谱仪的样品引入管附近温度都逐渐

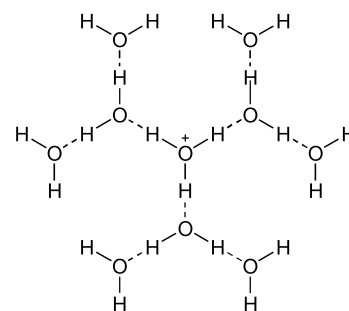


图4  $H^+(H_2O)_{10}$  的网状结构示意图

Figure 4 Sketch map of reticulated structure of  $H^+(H_2O)_{10}$

升高. 这说明水分子的团簇离子随着温度的升高,会逐渐地发生热解离过程,产生较小的团簇分子. 图5给出了水分子团簇的分布与实验时间在95, 180, 285和380 s后的质谱测量结果,同时用热电偶测量放电区的大气温度. 由图5可以看出,随温度的不断升高,大的团簇分子

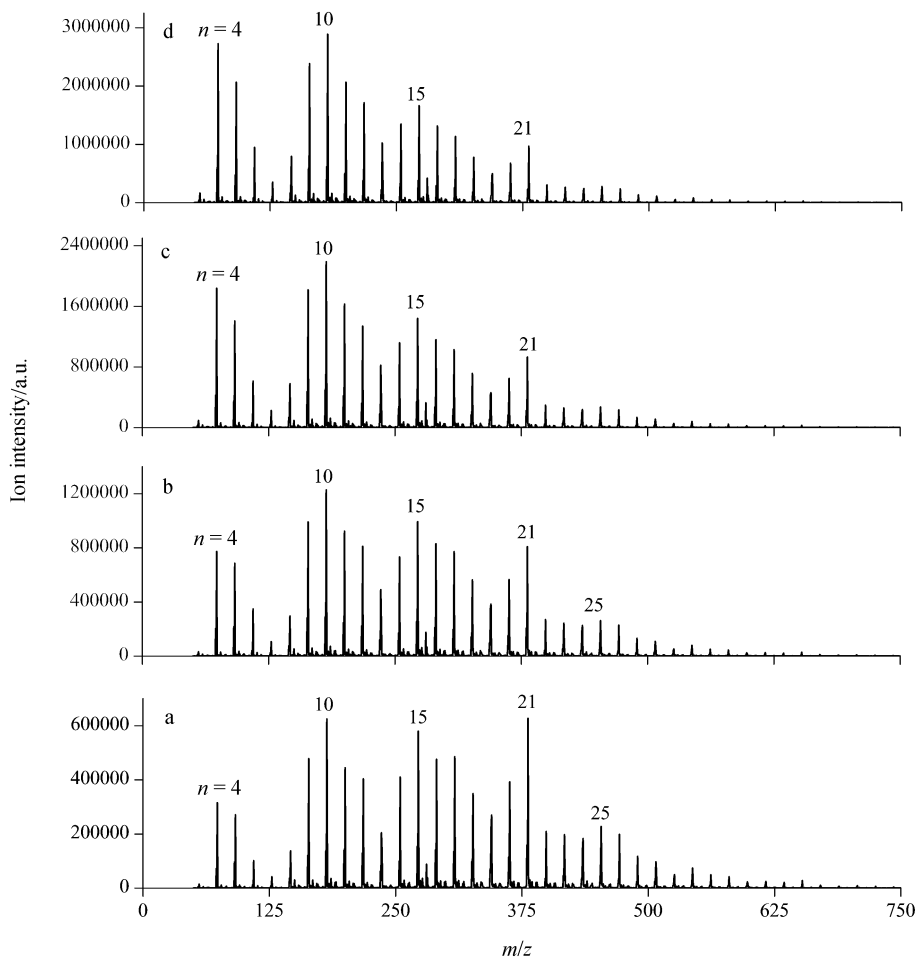


图5 水分子团簇分布与介质阻挡放电时间的关系

Figure 5 Relationship between the distribution of  $H^+(H_2O)_n$  and the DBD time

(a) 95 s after discharge, the temperature at discharge area is 303 K; (b) 190 s after discharge, the temperature at discharge area is 308 K; (c) 285 s after discharge, the temperature at discharge area is 311 K; (d) 380 s after discharge, the temperature at discharge area is 313 K. Room temperature is 297 K

表 1 对图 3 所示的几种结构的能量计算

Table 1 Energy calculation of structures showed in Figure 3

	$E^a/\text{hartree}$	$E_{\text{zpve}}^b/\text{hartree}$
图 3a	-306.23709956	-306.129350
图 3b	-306.23183057	-306.126298
图 3c	-306.22996160	-306.126406

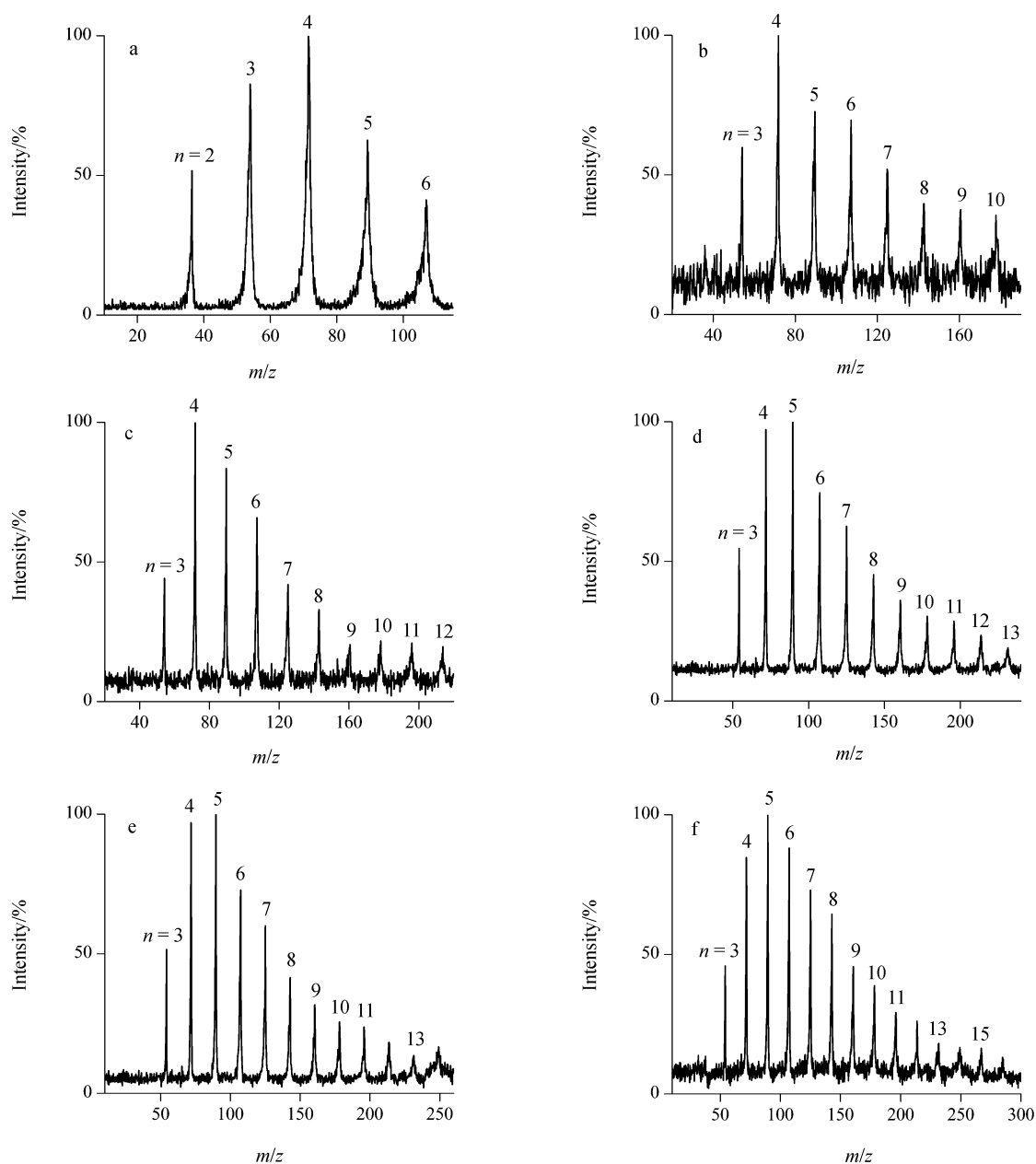
<sup>a</sup> Calculated energy; <sup>b</sup> the energy corrected with zero-point vibrational energy.

逐渐减少, 小的团簇分子逐渐增多. 在不同温度情况下,  $n=4, 10, 15, 21$  和  $25$  时,  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  都较为稳定.

## 2.4 水分子团簇的碰撞解离研究

我们还对不同大小的水分子团簇进行了碰撞解离研究, 测量它们的碰撞解离产物, 其结果如图 6 所示.

图 6 给出了当  $n=6, 10, 12, 13, 14$  和  $16$  时的  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  离子碰撞解离产物质谱测量结果. 由图 6 可知, 对于不同大小的  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  离子, 其碰撞解离产物没有明显的选择性, 即没有明显占优势的解离通道, 产生较强的产物. 这可能是由于碰撞解离过程基本上可看作是一热解离过程, 而一般热解离过程都不具有明显的选择性.

图 6  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  的碰撞解离产物的质谱图Figure 6 Mass spectra of CID products of  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 

a:  $n=6$ ; b:  $n=10$ ; c:  $n=12$ ; d:  $n=13$ ; e:  $n=14$ ; f:  $n=16$

实验中, 同样没有观测到单个水分子离子的存在, 而主要以较小的水分子团簇离子, 如  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n=4\sim 6$ ) 离子等, 表明这几个较小的水分子团簇较为稳定, 这与 Lee, Jiang 等<sup>[14-16]</sup> 使用红外光谱以及从头计算方法研究所得到的结论相吻合.

此外, 在离子碰撞动能不变的情况下, 我们还详细研究了  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{10}$  离子解离产物与碰撞气体 Ar 气密度的关系, 结果如图 7 所示.

很显然, 在碰撞能量不变的情况下, 改变碰撞室 Ar 气体浓度, 实际上是改变团簇离子与 Ar 原子的碰撞次数, Ar 气浓度越高, 碰撞次数越多. 由图 7 可见, 第一,  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{10}$  的解离产物与 Ar 气浓度有关, 即随着碰撞次

数的增加,  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{10}$  的解离过程越彻底. 第二, 对于  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{10}$  水分子团簇来说, 其碰撞解离更倾向于每次只断裂团簇中的一个氢键, 且氢键的断裂不具有明显的选择性, 而更像是随机发生. 即在分子碰撞过程中, 任何一个氢键都可能发生断裂.

### 3 结论

应用介质阻挡放电电离结合质谱学的方法, 研究了室内大气环境下水分子的存在状态, 观测到: 第一在大气环境下, 水分子基本上以团簇分子的形式存在, 且水分子团簇的分布与空气湿度, 或水在大气中的分压有

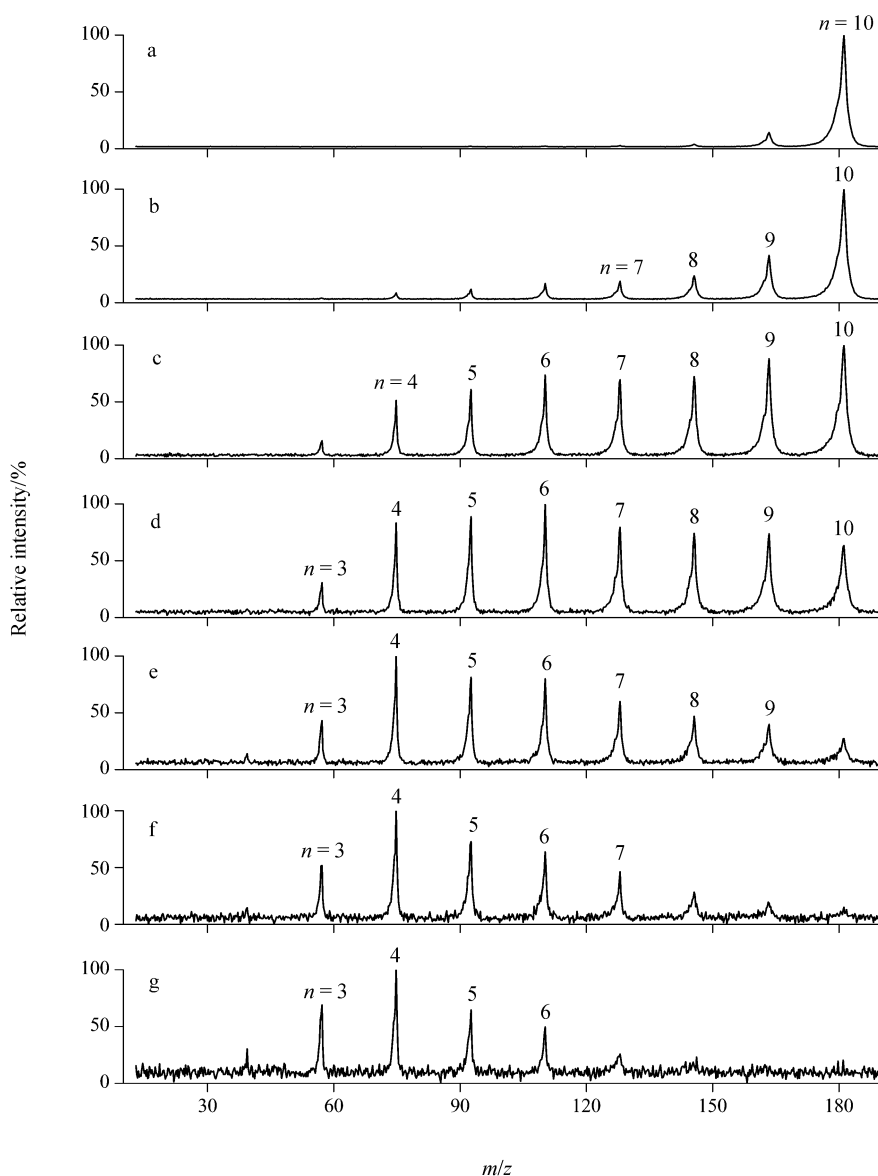


图 7  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{10}$  的 CID 结果与碰撞气体浓度的关系图

Figure 7 Relationship between the CID results of  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{10}$  and the concentration of collision gas

a:  $2.8 \times 10^{12}$  molecules/cm<sup>3</sup>; b:  $3.96 \times 10^{13}$  molecules/cm<sup>3</sup>; c:  $6.99 \times 10^{13}$  molecules/cm<sup>3</sup>; d:  $8.71 \times 10^{13}$  molecules/cm<sup>3</sup>; e:  $1.03 \times 10^{14}$  molecules/cm<sup>3</sup>; f:  $1.16 \times 10^{14}$  molecules/cm<sup>3</sup>; g:  $1.35 \times 10^{14}$  molecules/cm<sup>3</sup>

关; 第二, 即使在大气环境下, 具有几种较稳定结构的水分子团簇也同样存在, 它们的含量相对比较大; 第三, 水分子团簇的碰撞解离过程基本无选择性, 即不存在选择性的解离通道; 第四, 气相中的水分子团簇离子, 如  $H^+(H_2O)_4$ ,  $H^+(H_2O)_{10}$  在本实验条件下更像是网状结构。

## References

- 1 Lin, S. S. *Rev. Sci. Instrum.* **1973**, *44*, 516.
- 2 Yang, X. L.; Castleman, A. W. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6845.
- 3 Nagashima, U.; Shinohara, H.; Nishi, N.; Tanaka, H. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 209.
- 4 Wales, D. J.; Hodges, M. P. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 65.
- 5 McDonald, S.; Ojamae, L.; Sherwin, J.; Singer, S. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 2824.
- 6 Fanourgakis, G. S.; Apra, E.; Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.* **2004**, *297*, 271.
- 7 Miyazaki, M.; Fujii, A.; Ebata, T.; Mikami, N. *Science* **2004**, *304*, 1134.
- 8 Wei, S.; Shi, Z.; Castleman, A. W. Jr. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3268.
- 9 Khan, A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 440.
- 10 Kirov, M. V.; Fanourgakis, G. S.; Xantheas, S. S. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *461*, 180.
- 11 Anick, D. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5135.
- 12 Stace, A. J.; Moore, C. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *95*, 80.
- 13 Echt, O.; Kreisler, D.; Knapp, M.; Recknagel, E. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *108*, 401.
- 14 Yeh, L. I.; Okumura, M.; Lee, Y. T. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7319.
- 15 Okumura, M.; Yeh, L. I.; Lee, Y. T. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3416.
- 16 Jiang, J. C.; Wang, Y. S.; Chang, H. C.; Lin, S. H.; Lee, Y. T.; Gereon, N. S.; Chang, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1398.

(A0812042 Li, L.; Dong, H.)