

## 激光串级溅射团簇反应装置简介

刘鹏 郑卫军 高振\* 朱起鹤

(中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室 北京 100080)

**摘要** 报道了一种研究团簇反应的新装置——激光串级溅射反应装置,论述了该装置的结构和工作原理,利用这一装置研究了银与硫团簇的反应。实验表明,银和硫团簇的反应得到了 $[\text{AgS}_4]^+$ 、 $[\text{AgS}_8]^+$ 、 $[\text{AgS}_{12}]^+$ 和 $[\text{AgS}_{16}]^+$ 的反应产物。与用付立叶变换离子回旋共振谱仪 (FTICR) 得到的银和硫团簇的反应结果相比,证明了用该装置研究团簇反应的有效性。

**关键词** 团簇 反应 新装置

### 1 引言

团簇反应性的研究始于80年代中期,但因研究团簇的反应性常需要复杂的实验设备和诸多高技术,如激光技术、分子束技术、超高真空技术、高灵敏度的探测技术等,所以国际上开展团簇反应性研究的实验室不多,研究工作也是初步的。目前用于研究团簇反应性的仪器主要有两类,一类是利用电磁场把被研究的团簇离子选出并保留在反应池内与反应物进行反应<sup>[1-7]</sup>。FTICR是最典型的这类仪器<sup>[1]</sup>,它具有很高的质量分辨率,可以把团簇离子保留在反应池中时间最长达几百秒,因而有条件很好地检验团簇的化学稳定性。但这类仪器的结构复杂,造价昂贵,对系统的真空度要求高(约 $10^{-8}$  Pa),反应只能在低气压下进行,这就对探测器的灵敏度提出了很高的要求。第二类仪器是流动管反应装置<sup>[8-10]</sup>,反应物由分子束阀喷射出来,然后在反应通道中同所研究的团簇相遇进行反应。这类仪器的优点是结构相对简单,便于操作;缺点是与FTICR方法相比,反应物相遇的时间短,并且由于分子束阀喷射气流的流量受系统抽真空能力的限制,因而反应产物的量有限,对探测系统的灵敏度亦要求很高。

本文报道了一种研究团簇反应性的新装置——激光串级溅射反应装置。分析了这种实验装置的可行性,展示了用飞行时间质谱仪检测到的反应产物,并讨论了与用FTICR所得结果的比较。

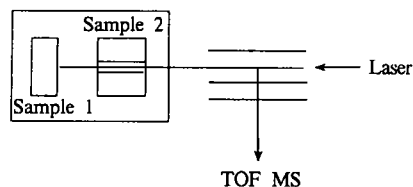


图1 激光串级溅射反应装置

Fig. 1 Laser double ablation reactor

### 2 装置与工作原理

图1是激光串级溅射反应装置的示意图。装置主要是由参加反应的彼此有一定距离的固体样品1和样品2组成。样品2上钻有小孔,激光溅射样品2,并通过小孔也溅射到样品1。

激光溅射固体样品后有复杂的过程发生<sup>[11-13]</sup>,但总的来看是被溅射的固体样品气化而成原子、分

\* 通讯联系人。

子或离子,并以超声速向外喷射,在喷射过程中被气化的物种彼此碰撞成簇。因此喷射物中既有被气化的原子、分子,又有经碰撞形成的团簇,其中有中性的,又有离子的。由样品 1 喷射出的原子、分子和团簇其中一部分进入样品 2 的小孔,与样品 2 被激光溅射气化而成的原子、分子或团簇碰撞反应,然后反应产物飞离小孔抵达飞行时间质谱仪进行检测。

研究团簇反应活性的实验需要使样品 1 和 2 中被激光溅射气化的物种分别成簇后再进行反应,即先成簇后反应,因而样品 1 和 2 之间的距离是个重要的参数。如果样品 1 和 2 相距很近,则可能发生两个样品被激光溅射气化的物种相混合,然后彼此碰撞反应成簇。这与把样品 1 和 2 合在一起受激光溅射成簇的情况相似,达不到先成簇后反应的实验状态。如果样品 1 和 2 相距过远,样品 1 被激光溅射后所形成的气化原子、分子及团簇能进入样品 2 小孔中的量势必减少,则反应产物的量随之减少,这会影响对反应产物的检测。实验表明,在激光溅射能量密度约为  $100 \text{ mJ/cm}^2$ , 样品 2 的小孔直径为  $1 \sim 1.5 \text{ mm}$  时,两个样品之间的最近距离以  $5 \sim 10 \text{ mm}$  为宜。以超声速计,样品 1 产生的团簇飞行到样品 2 的小孔中约需  $5 \sim 10 \mu\text{s}$ 。由于激光溅射固体样品后,被气化物喷射的速度有快有慢,飞行到质谱仪加速区(样品与加速区相距约  $110 \text{ mm}$ )的时间可相差几百微秒,因此两样品分别产生的团簇有充足的相遇反应时间。

溅射激光对样品的聚焦状态也是影响团簇反应的重要因素。图 2 给出了激光束对样品的两种聚焦状态。图 2a 表示激光聚焦在样品 1 表面,样品 2 能被激光溅射到的部位仅是小孔周围的前表面,小孔内没有受到激光溅射。图 2b 的情况则不然,激光聚焦在样品 2 的前表面,这时样品 2 的小孔内受到激光溅射。实验表明,图 2b 的聚焦状态对团簇间的反应较为有利,这时在样品 2 的小孔中发生反应。改变样品 2 的厚度,可以控制反应时间。应说明的是,在图 2b 的聚焦状态下,小孔内被激光溅射气化的物种向小孔两端喷射,这时质谱中所能检测到的反应产物仅是来自样品 1 的喷射物种与样品 2 小孔内以同样方向喷射的物种间的反应产物。实验中可根据所用实验样品熔点的不同,用不同焦距的透镜控制激光在样品 1 和 2 中的光斑大小,即控制激光能量密度,以便有利于实验的进行。

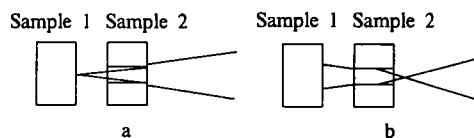


图 2 激光在两样品上的不同聚焦状态  
Fig. 2 The different conditions of the laser focus on the two samples

### 3 结果与讨论

为了验证激光溅射成簇反应装置的有效性,我们进行了以下实验,并与用 FTICR 方法所得的结果进行了比较。实验中所用激光为 Nd-YAG 激光的二倍频(波长  $532 \text{ nm}$ )输出,脉宽  $10 \text{ ns}$ ,单脉冲能量约为  $10 \text{ mJ}$ ,随透镜的焦距和聚焦状态的不同,激光照射样品的能量密度可控制在  $10^2 \sim 10^3 \text{ mJ/cm}^2$ 。实验中所用的样品都是由各单质的粉末混合后压片而成,粉末的纯度大于  $99\%$ 。

选择银和硫分别作为样品 1 和 2,样品间距为  $6 \text{ mm}$ ,所得到的质谱分布如图 3a 所示。由图可见,最具代表性的谱峰为  $[\text{AgS}_4]^+$ 、 $[\text{AgS}_5]^+$ 、 $[\text{AgS}_{12}]^+$  和  $[\text{AgS}_{16}]^+$  几个幻数峰,这些是银和硫团簇反应的主要产物。如果把银和硫混合后制作成样品,然后用激光溅射气化成簇,则所得到的质谱分布是完全不同的。图 3b 是银硫(摩尔比为  $\text{Ag}:\text{S}=1:1$ )混合样品所得到的正离子质谱图。

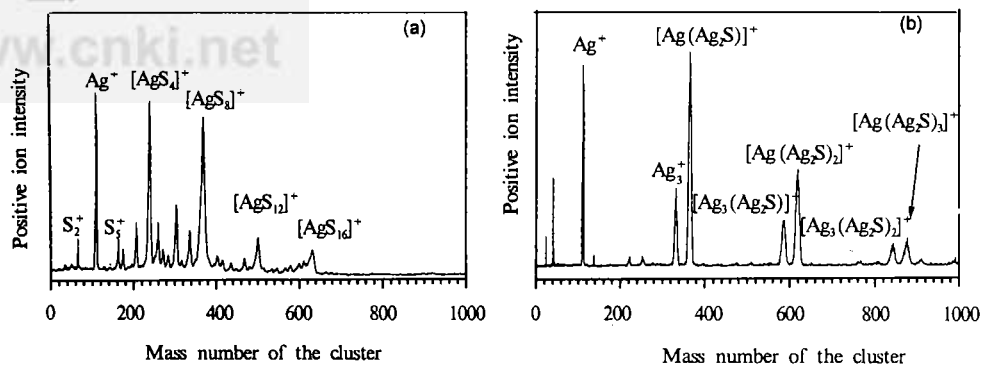


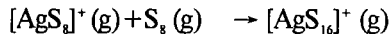
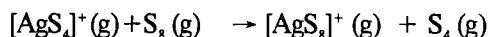
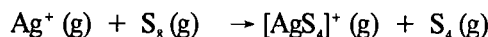
图3 a. 银样品和硫样品间距 6 mm 所得正离子质谱; b. 银硫混合样品 (Ag:S=1:1) 所得正离子质谱

Fig. 3 a. Mass spectrum of positive ions produced from sample silver and sample sulfur separated 6 mm;

b. Mass spectrum of positive ions produced from sample Ag+S (Ag:S=1:1)

图中标示的团簇的主要组成为  $[\text{Ag}(\text{Ag}_2\text{S})_n]^+$  和  $[\text{Ag}_3(\text{Ag}_2\text{S})_{n-1}]^+$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ ), 并没有  $[\text{AgS}_8]^+$ 、 $[\text{AgS}_{12}]^+$  和  $[\text{AgS}_{16}]^+$  等谱峰。这反映了气化成簇和簇与簇之间反应的本质区别。

Willett 等用 FTICR 作了  $\text{Ag}^+$  与  $\text{S}_8$  的气相反应实验<sup>[6]</sup>, 得到了以下结果,



即有  $[\text{AgS}_4]^+(\text{g})$ 、 $[\text{AgS}_8]^+(\text{g})$ 、 $[\text{AgS}_{16}]^+(\text{g})$  产物生成。这与我们用激光串级溅射反应装置所得到的结果是相似的, 所不同的是他们没有得到产物  $[\text{AgS}_{12}]^+(\text{g})$ 。这说明我们所设计的激光串级溅射反应装置研究团簇反应活性的有效性。利用这种简单的装置不仅可以研究团簇的反应活性, 进而为研究团簇的催化性能提供了可能。

### 参 考 文 献

- [1] Maruyama S, Anderson L R, Smalley R E. *Rev. Sci. Instrum.*, 1990, **61**: 3686
- [2] Elkind J L, Weiss F D, Alford J M, Laaksonene, Smalley R E. *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**: 5215
- [3] Hopwood F G, Fisher K J, Willett Gary D, Greenhill P G. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 1996, **10**: 110
- [4] Fisher K, Dance I, Willett Gary D, Mayu Yi. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996
- [5] Greenwood P F, Willett Gary D, Wilson M A. *Organic Mass Spectrometry*, 1993, **28**: 831
- [6] Fisher K J, Dance I G, Willett Gary D. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 1996, **10**: 106
- [7] Schnabel P, Irion M P, Weil K G. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 9688
- [8] Cox D M, Kaldor A, Fayet P, Eberhardt W, Brickman R, Sherwood R, Fu Z, Sodericher D. *ACS Symp. Ser.*, 1990, **173**: 437
- [9] Trevor D J, Cox D M, Kaldor A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**: 3742
- [10] Trevor D J, Whetten R L, Cox D M, Kaldor A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**: 518

- [11] Walkup R E, Jasinski J M, Dreyfus R W. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**: 1690  
[12] Olander D R, Yagnik S K, Tsai C H. *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**: 2660  
[13] Dreyfus R W, Kelly R, Walkup R E. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**: 1478

## Laser Double Ablation Cluster Reactor

Liu Peng Zheng Weijun Gao Zhen\* Zhu Qihe

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Institute of  
Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** This paper reported a new apparatus, called laser double ablation reactor, for study on the reactivities of clusters. The structure and principle of the apparatus were presented. By the apparatus the reactions between silver and sulfur clusters were studied. The experiments indicate that the products from the reactions between silver and sulfur clusters mainly include  $[\text{AgS}_4]^+$ ,  $[\text{AgS}_5]^+$ ,  $[\text{AgS}_{12}]^+$  and  $[\text{AgS}_{16}]^+$ . In comparison to the experimental results from Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FTICR) spectrometer, it shows that the new apparatus is very efficient for study on the reactions between clusters.

**Keywords** Clusters Reaction A new apparatus

\* To whom correspondence should be addressed.