

用于团簇研究的激光反射式飞行时间质谱仪*

邢小鹏, 田志新, 刘鹏, 高振, 朱起鹤, 唐紫超**

(中国科学院化学研究所分子科学中心, 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要: 报道了新建造的用于团簇研究的反射式飞行时间质谱仪, 包括反射式飞行时间质谱仪的结构、原理、真空系统、控制系统等。初步性能测试表明: 激光溅射/分子束载带型团簇离子源能够产生丰富的一元、二元团簇离子; 质谱仪对离子的质量分辨接近2000, 并且质量门也有较高的质量选择性。系统用于团簇研究, 得到了一些初步实验结果。

关键词: 反射式飞行时间质谱仪; 激光; 团簇

中图分类号: O644.18 **文献标识码:** A

1 引言

原子团簇或分子团簇是介于单个原子或分子与凝聚态之间的物质层次, 研究不同尺寸团簇的物理和化学性质, 具有重要的理论和实践意义^[1-3]。团簇往往只能在气相中动态形成, 且难于分离, 飞行时间质谱具有分析速度快、分析质量范围宽等优点, 实验证明^[4-7]是研究团簇的有力手段。但是随着对团簇性质以及结构研究的深入, 对实验仪器提出了更高的要求, 主要归纳为以下三点: 第一, 具有稳定有效的团簇源; 第二, 有较高的质量分辨, 能对复杂的谱峰进行准确指认; 第三, 能够提供团簇更多的信息, 例如除了荷质比以外的反应信息, 光解通道, 光谱信息等。

本文介绍了由中国科学院化学研究所设计研制的多功能反射式飞行时间质谱仪。在借鉴了国外报道同类质谱仪设计的基础上^[8,9], 本仪器设计能够满足本室实验要求, 并预留了多种可能用到的其它实验功能。

2 结构和原理

2.1 总体结构

图1是这台反射式飞行时间质谱仪的原理图, 现从四个方面进行说明:

团簇源: 图1中A处采用 Smalley 等发展的激光溅射与超声分子束结合的团簇源^[10,11], 具体结构如图1上部所示, 载气通过一个快速电磁脉冲阀进入系统, 经过直径为1.5 mm、长8 mm的孔道, 到达一个小的停留室(直径为3 mm、长为20 mm); 实验使用自制的YAG激光器, 二倍频532 nm激光经聚焦后, 穿过一个有密封玻片隔离的孔道, 溅射在孔道另一端的样品表面上; 激光高温溅射产生的等离子体物种进入停留室, 与载气碰撞作用; 最终等离子体物种通过一个一端直径为1.5 mm、另一端直径为3 mm、长为1.5 mm的喇叭口, 超声膨胀成簇。常用实验条件为载气压力5 MPa, 脉冲宽度300 μs, YAG激光能量约为20 mJ, 气阀打开的时间比激光出光时间提前几十微秒。

离子加速区: 团簇离子束流离开离子源, 飞行约7.5 cm, 经过一个直径为2.5 mm的漏勺, 进入加速区B。加速区采用双场加速空间聚焦技术, 主要由三块加速极板(每块120 × 120 mm²)组成, 极板中间均有25 × 25 mm²的栅网。第一、第二加速区均长30 mm, 设计三块极板的电势依次为1350、900 V和0 V, 为了使加速电场均匀, 在两个加速区都使用了间距为5 mm的密分压片。团簇束流是从第一加速区中前部进入, 根据其进入位置和极板所加的电压, 就可以计算出离子飞出两个加速区后动能达

* 国家自然科学基金资助项目(29773054, 29890211)和中国科学院留学归国人员资助项目。

** 通讯联系人, E-mail: zichao@mrdfab.icas.ac.cn

收稿日期: 2001-08-20; 修回日期: 2002-01-15.

1200 eV,且出加速区后飞行 240 mm 达到一次空间 聚焦焦点.

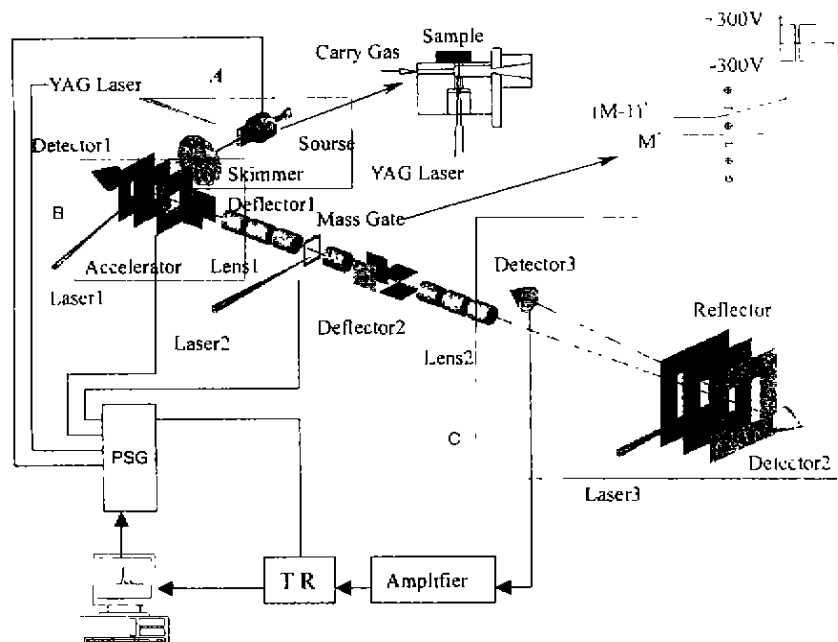


图 1 激光反射式飞行时间质谱原理图

Fig. 1 Schematic diagram of Laser Reflectron Time-of-flight Mass Spectrometer

质量门: 离子经过加速 (Accelerator)、偏转 (Deflector 1) 以及离子透镜 (Lens 1) 的横向聚焦, 达到位于一次空间焦点的质量门 (Mass Gate) 处. 质量门采用偏转式栅型质量门, 如图 1 中右上部所示. 栅区面积共 $12 \times 12 \text{ mm}^2$, 由 30 根平行细丝组成, 细丝直径 0.1 mm, 丝中心距 0.5 mm. 一般情况下, 细丝上均不加电压, 各种离子都能顺利通过; 选质时细丝上间隔加直流电压 $\pm 300 \text{ V}$, 离子通过时被电场偏转, 适当时间在直流电压上叠加几十纳米宽的脉冲电压, 使各细丝电位皆变为零, 只有所选的离子 M 直射通过而不偏转.

离子反射及检测区: 团簇离子经过质量门后, 通过后聚焦, 到达反射区. 质量相同, 但速度有差异的离子, 由同一位置 (即 Mass Gate 处) 出发后会逐渐分散. 反射区采用双区电场反射, 适当选择电压参数和离子飞行距离, 使荷质比相同、速度不同的离子在探测处 (Detector 3) 重新很好的会聚, 如图 1 中 C 所示. 三块中间带栅网的极板组成两个反射区, 第一反射区 90 mm, 第二反射区 120 mm. 设计三块极板电势依次为 0、900、1500 V, 各极板间用密分压片 (相距 6 mm) 分隔, 使电场均匀. 反射夹角 (离子路径与反射法线夹角) 为 2.5° .

2.2 真空系统

源室真空系统由一个 8 L 机械泵串联 500 L 分子泵组成, 加速室和反射室各有一个 450 L 分子泵, 共用一个 8 L 机械泵做前级泵. 在实验中加速室和反射室能够维持真空在 0.53 mPa 以上, 源室在脉冲进气状态下能够维持真空在 1.3 mPa 左右.

2.3 检测与控制

离子检测采用双微通道板检测器, 额定工作电压为 2 kV, 增益大于 10^6 , 响应时间小于 10 ns. 信号由电容器耦合输出后, 经前置放大器放大, 送至瞬态记录仪 (TR) 进行模数转换, 由 PC 微机进行处理. 所用的 F9802 型瞬态记录仪的采样率可以根据需要在 25、50、100、200 MHz 中选择.

总体时序控制由程控脉冲发生器 (PSG) 来实现. PSG 共 12 路输出, 工作频率 100 MHz, 微机可以设置各路脉冲信号的输出时间和宽度. 控制和采集软件由清华大学设计.

3 性能测试

3.1 团簇源的性能

实验中调整离子源的各种参数, 能够得到丰富的一元、二元团簇正负离子, 如图 2 所示. 我们分别

对一元碳和二元银/硫等团簇进行了实验;从谱图可以看出,因为成簇过程发生在离子源的孔道中,并且

有载气的冷却作用,所以比起直接溅射的成簇条件^[2],能够得到更加丰富的、分布更广的团簇。

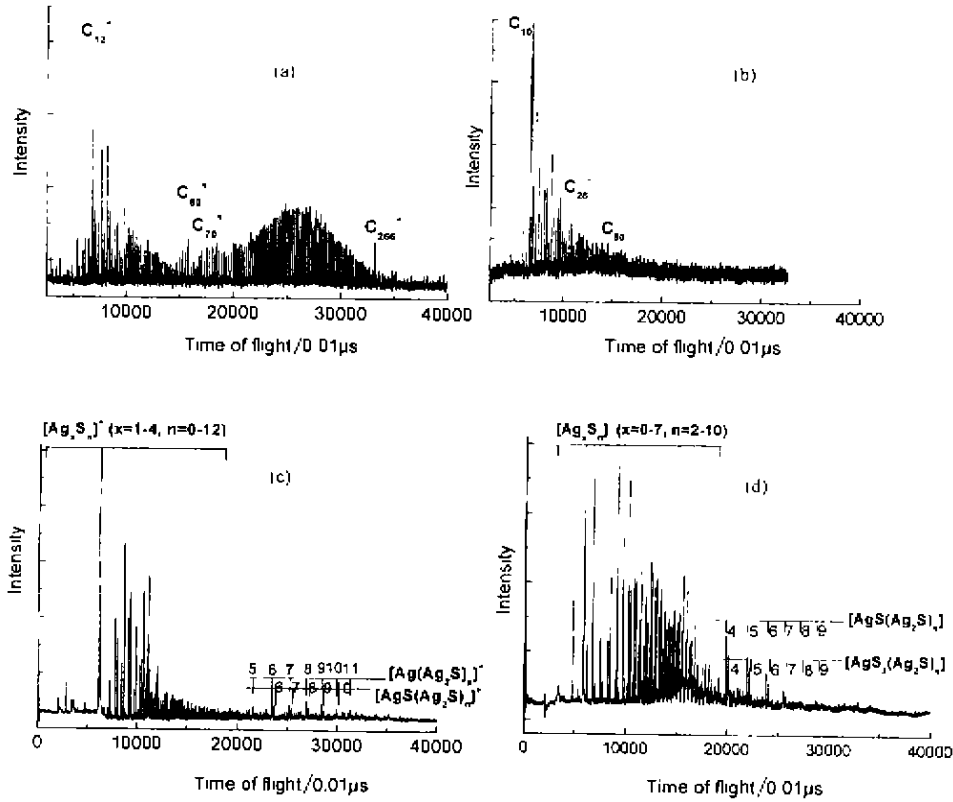


图 2 团簇离子的质谱图

(a) C_n^+ , (b) C_n^- , (c) $(Ag/S)^+$ (d) $(Ag/S)^-$;

所用样品分别为石墨和银/硫混合物(摩尔比 1:5);所用载气为 0.4 MPa 氩气

Fig. 2 Mass spectra of (a) C_n^+ , (b) C_n^- , (c) $(Ag/S)^+$ and (d) $(Ag/S)^-$ cluster ions

The samples used were graphite and silver/sulfur mixture (mol ratio 1:5) respectively; the carry gas was 0.4 MPa Ar

3.2 质谱的分辨性能和质量门性能

反射式飞行时间质谱的一个显著特点是能够达到较高的质量分辨,可以对产物峰进行准确的指认。

图 3(a)、(b)是得到的累加平均 100 次的 Ge_4^+ 谱图,能够清楚的分辨出各种同位素的分布。根据计算质量分辨的公式

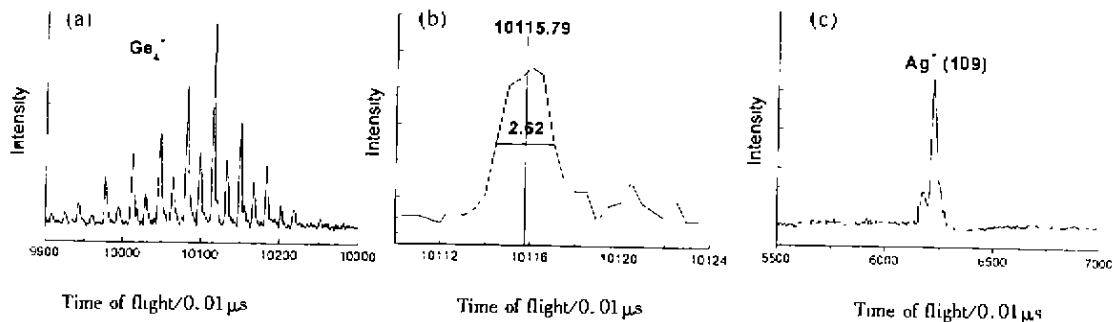


图 3 Ge_4^+ 和 $Ag(109)^+$ 的质谱图

(a)、(b): Ge_4^+ 的谱峰反应质谱的分辨率, (c) 用质量门选择 $Ag^+(109)$

Fig. 3 Mass spectra of Ge_4^+ and $Ag^+(109)$

(a), (b): The peaks of Ge_4^+ to show the resolving ability of R-TOF, (c) To chose the $Ag^+(109)$ using the mass-gate

$$R = T/2\Delta t$$

R 为质量分辨; T 为峰所处的时间位置; Δt 为半峰宽. 对于图 3(b) 中所指示的峰进行计算得到分辨约为 1930.

质谱系统的质量门位于距离加速区 240 mm 的一次焦点处, 不同荷质比的离子到达的时间间隔很短(例如 $\text{Ag}^+ 107$ 与 $\text{Ag}^+ 109$ 到达时间相差大约 160 ns), 这要求质量门的电场脉冲要窄, 电场对周

围的影响距离要短. 所用的偏转式栅型质量门体积小, 具有较高的时间分辨, 能够满足实验的要求. 如图 3(c) 是选出的 $\text{Ag}^+(109)$ 的峰.

3.3 研究离子或团簇与小分子的反应

因为质谱的团簇源部分有载气载带, 载气中加入种子气体, 可以研究离子或团簇与小分子间的反应, 这是此类团簇源的一大特点. 图 4 分别反映了得到的 Ag_m^+ 和 Ag_mS_n^+ 与苯分子吸附反应的结果.

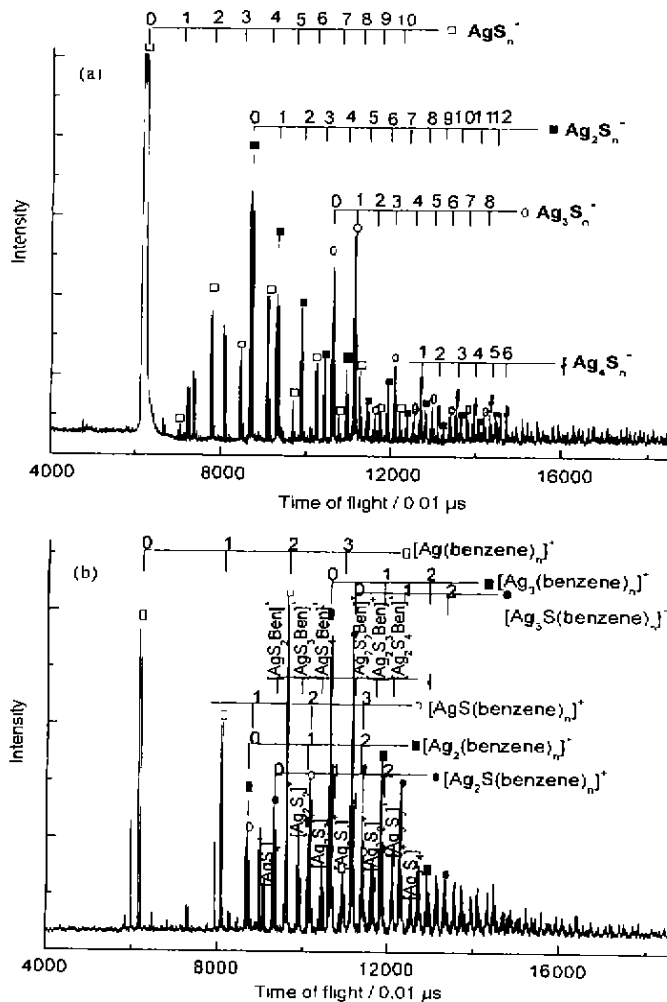


图4 $(\text{Ag}/\text{S})^+$ 、 $[(\text{Ag}/\text{S})\text{Benzene}]^+$ 的质谱图
 $\text{Ag}/\text{S}=1:5$, (a) 载气为 0.4 MPa 氩气; (b) 载气为 0.01 MPa 苯/0.39 MPa 氩
 Fig.4 Mass spectra of (a) $(\text{Ag}/\text{S})^+$ and (b) $[(\text{Ag}/\text{S})\text{Benzene}]^+$
 $\text{Ag}/\text{S}=1:5$; (a) the carry gas used was 0.4 MPa Ar, (b) 0.01 MPa benzene seeded in 0.39 MPa Ar

4 继续的工作

在装置原理图(图 1)中, 可以看到仪器预留了三处激光入口(Laser1, Laser2, Laser3), 用来对团簇的电子结构以及光解性质做进一步的研究. 在

Laser1 处可以加一束调谐激光, 用来探测分子束载带来的负离子团簇或中性团簇的性质, 在 Detector1 处可以检测负离子团簇或中性团簇剥落的电子, 在 Detector3 处可以检测中性团簇电离产生的正离子; 在 Laser2 处可以加一束短波长激光, 光解由质量门

选出的团簇正离子,产物离子经后加速在 Detector3 处检测,或者在质量门后竖直方向加光电子能谱,结合 Laser2 来探测质量门选出的负离子的电子结构;在 Laser3 处,离子经过较长距离飞行,分开距离较长,可以选择光解荷质比较为接近的离子,产物离子经反射电场加速后在 Detector3 处检测.上述这些正是本实验室正在进行中或将要开展的工作.

参 考 文 献

- [1] Rohlfing E A, Cox D M, Kaldor A. *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**: 3322
- [2] Hebard A F, Rosseisky M J, Haddon R C, Murphy D W, Glarum S H, Palstra T T M, Ramirez A P, Kortan A R. *Nature*, 1991, **350**: 600
- [3] Reddy B V, Khanna S N, Castleman A W. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 9446
- [4] Kroto H W, Heath J R, O' Brein S C, Curl R F, Smalley R E. *Nature*, 1985, **318**: 162
- [5] Gao Zhen (高振), Kong Fanao (孔繁敖), Wu Xiaojun (武小军), Zhang Nan (张南), Zhu Qihe (朱起鹤). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1993, **6**: 343
- [6] Yang Shi, Nan Zhang, Zhen Gao, Fanao Kong, Qihe Zhu. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**: 9526
- [7] Zhongde Yu, Nan Zhang, Xiaojun Wu, Zhen Gao, Qihe Zhu, Fanao Kong. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**: 1765
- [8] Neusser H J, Boesl U, Weinkaut R, Schlag E W. *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys.*, 1984, **60**: 147
- [9] Boesl U, Weinkaut R F, Weickharde C, Schlag E W. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1994, **131**: 87
- [10] Brucat P J, Zheng L S, Pettiette C L, Yang S, Smalley R E. *J. Chem. Phys.*, 1986, **84**: 3078
- [11] Maruyama S, Anderson L R and Smalley R E. *Rev. Sci. Instrum.*, 1990, **61**: 3686
- [12] Peng Bixian (彭必先), Cui Weidong (崔卫东), Yu Zhongde (于忠德), Gao Zhen (高振), Zhu Qihe (朱起鹤), Kong Fanao (孔繁敖). *Science in China B (中国科学 B)*, 1997, **27**: 221

The Laser Reflectron Time-of-flight Mass Spectrometer Used on Cluster Research *

Xing Xiaopeng, Tian Zhixin, Liu Peng, Gao Zhen, Zhu Qihe, Tang Zichao**

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

Abstract One home-made laser reflectron time-of-flight mass spectrometer was reported. The main features including its mechanics, principle, vacuum system, detector and operating system were introduced. The test experiments showed that the LA/MB (Laser Ablation and Molecular Beam) source could produce abundant cluster ions, the mass resolution of the R-TOF was nearly 2000 and the mass gate could work properly. It has been used to study clusters, some primary results were also listed.

Key words The reflectron time-of-flight, Mass spectrometer, Laser, Cluster

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (29773054, 29890211) and the Chinese Academy of Science Foundation for Returned Oversea Student and Scholar.

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: zichao@mrldlab.icas.ac.cn