

分子团簇串级飞行时间质谱仪*

高 振 孔繁敖 武小军 张 南 朱起鹤

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

张志萍 陆庆正

(中国科学技术大学近代化学系 合肥 230026)

摘 要

本文报道了国内首台用于研究分子团簇的串级飞行时间质谱仪的研制过程。内容包括:串级飞行时间质谱仪的结构、原理、真空系统、检测控制系统、性能测试以及提高系统分辨率的措施等。并给出了用该装置所获得的碳原子簇正负离子的分布和硫原子簇的分布及 S_7^+ 离子激光裂解等实验结果。

1 引言

近年来,研究原子及分子团簇(Cluster,以下简称团簇)的实验仪器在不断改进和创新,使团簇的研究取得了令人瞩目的发展。团簇是介于气态原子或分子与凝聚态中间的物质状态,研究不同尺寸团簇的物理和化学性质,可以清楚了解物质是怎样由微观状态过渡到宏观状态的,这无论在理论还是在实践上都是非常有意义的;已发现团簇具有许多既不同于单个原子或分子,也不同于凝聚态的特殊性质,如结构稳定的奇偶性和幻数,比表面特性的增强,较高的超导临界温度,光学性质的变异以及催化活性的增强等等。团簇作为一类新材料在很多领域正得到越来越多的应用。

研究团簇有两项困难之处,其一是团簇往往只能在动态中形成,因而要在它存在的瞬间进行研究;其二是,团簇的种类很多,难于分离研究。能很好解决这些问题的一种仪器是串级飞行时间质谱仪(Tandem TOF Mass Spectrometer)^[1,2]。它既具有分析速度快,灵敏度高,结构简单以及质量范围宽等优点,又具有质量选择功能,可以对特定质量的团簇离子的物理和化学性质进行深入的研究。

本文介绍了由中国科学院化学研究所和中国科学技术大学近代化学系合作研制的串级飞行

1992年1月13日收到

*国家自然科学基金资助项目

时间质谱仪，其设计参考了国外实验室所报导的同类仪器的参数和性能^[1]，对正负两种团簇离子都可以进行研究。

2 仪器的结构和原理

图 1 是我们研制的分子团簇串级飞行时间质谱仪的结构示意图。方箱 C_1 内装有双电场加速电极。加速电极由三块极板（每块 $140 \times 140 \text{mm}^2$ ）组成。极板 FA_2 和 FA_3 各有面积为 $25 \times 25 \text{mm}^2$ 的栅网。第一加速区的极板间距为 35mm ，第二加速区的极板间距为 10mm 。激光直接蒸发样品产生的团簇离子由入口 1 进入加速区。以正团簇离子为例，当离子进入第一加速区时，极板 FA_1 和 FA_2 同时各加脉冲电压 V_1 和 V_2 ， $V_1 > V_2$ ，其取值由第一级飞行时间质谱的空间聚焦条件^[3]而定，对于该系统当取值 $V_1 = 1200$ 伏时， V_2 应为 ~ 1100 伏，宽度均为 $20 \mu\text{s}$ 。极板 FA_3 是零电位。在电场作用下，正团簇离子进入自由飞行区（长 3 米，直径 150mm 的圆筒）。所有荷质比不同的团簇离子具有不同的飞行速度，沿轴向飞行时逐渐分离开。为使离子在飞行时不偏离轴向，自由飞行区内装有偏转和聚焦系统。根据团簇离子的质量和电荷不同，偏转和聚焦电场的选取稍有不同。

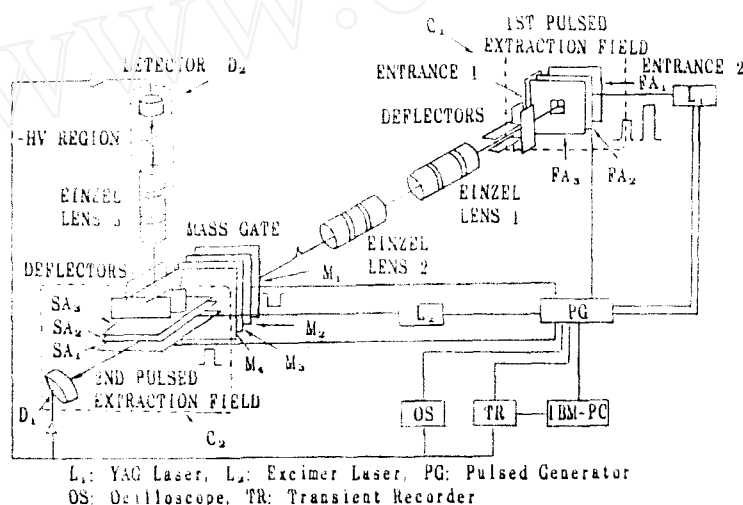


Fig 1 Schematic diagram of tandem TOFMS.

自由飞行区的末端是质量门系统，它是本系统的重要组成部份，由四块极板组成，每块有 $25 \times 25 \text{mm}^2$ 的栅网，间距各为 5mm ，如图 2 所示。极板 M_1 和 M_3 接零电位， M_2 和 M_4 的电位可根据两种不同的情况选取：(1) 都接零电位，飞行的团簇离子自由地通过质量门系统由探测器 D_1 所检测，获得一级飞行时间质谱；(2) 当极板 M_2 加一适当的正电压，则就可以阻止团簇离子通过它，如果在某一特定质量的团簇离子到达 M_2 之前的适当时刻把 M_2 的电位突然降下来，经过一段时间再升上去，即开关质量门，则就可使这一选定的团簇离子通过 M_2 极板，而其它的团簇离子则通不过。 M_2 极板的开关通常是在一直流电压 (1200V) 上附一负脉冲电压 (-150V) 来实现的。通过质量门的团簇离子将在二级飞行时间质谱中被进一步研究，为此 M_4 极板加一适当的正电压 (1000V)，使其被质量门选出的团簇离子减速，然后进入由

M₄, SA₁ 和 SA₂ 三块极板组成的等电位区。该区是对被选取的团簇离子再进行研究的区域, 例如, 可用一束激光裂解该团簇离子, 也可使其它原子或分子进行化学反应等等。

极板 SA₁ 与 SA₂, SA₂ 与 SA₃ 各间距 25mm 和 10mm, 它们组成了第二级质谱的两个加速区。产物离子由 SA₁ 上加的正脉冲电压 (700V) 沿垂直方向被加速, 第二加速区的 SA₃ 极板加一负高压更加强了产物离子的加速, 通过 SA₃ 极板, 产物离子进入 1.5 米长的自由飞行区, 经过偏转和聚焦最后由探测器 D₂ 检测, 获得第二级飞行时间质谱。

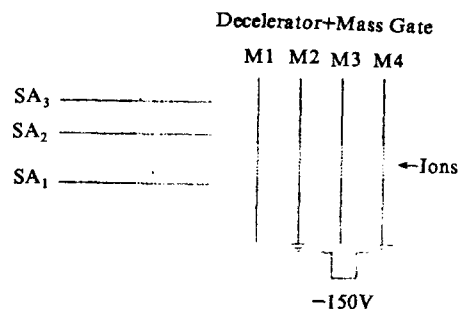


Fig 2 The mass gate system and the double-field accelerating region of the second stage TOFMS.

3 激光系统

产生团簇离子的激光系统是机电部十一所研制的 Nd³⁺:YAG 两级放大脉冲激光器, 以 KD*F 电光晶体调 Q, 基频 1064nm 波长的最大输出为 700mJ, 脉宽 15ns, 通过二, 三, 四倍频可获得分别为 532nm, 355nm 和 266nm 波长的三种频率输出, 使用中我们选择每秒 10 次的外触发工作方式, 并用一焦距 f=50cm 的透镜将激光束在样品表面上的功率密度控制在 10⁸W/cm² 左右。第二级质谱用的激光系统是美国 Questek 公司生产的 2460 型准分子激光器和 PDL-2 型染料激光器。准分子激光器工作波长为 248nm 和 308nm, 脉宽 8ns, 输出能量可达 200mJ。根据不同的实验情况, 可用准分子激光器输出作为探测光束, 也可用染料激光器的输出作为探测光束。

4 真空系统

真空腔由两个 300×300×300mm³ 的方箱及一支长 3 米, 一支长 1.5 米的飞行筒构成, 真空机组一是 JK500 型高真空扩散泵机组, 带有液氮冷阱, 一是 FBJ400 型分子泵机组, 分别装在两个方箱的底端。系统的真空度可达到 10⁻⁷ 托, 系统应具有一定的真空度主要是为了消除团簇离子与残存气体碰撞而引起的散射效应。系统的总长大于 4.5 米, 用 5 米长的自由程来估算对系统真空度的要求可得在室温下的真空度 P~1.45×10⁻⁵ 托。在实验中通常维持系统的真空度在 10⁻⁶ 托以上, 此时检测不到任何背景信号。

5 检测和控制系統

离子探测器是中国科学院电子所研制的双微通道板检测器, 增益 >10⁶, 响应时间小于 10ns, 最大工作电压 2000 伏。信号由电容器耦合输出, 经前置放大器放大后送至瞬态波形记录仪进行模数转换, 然后输入到 IBM-PC 微机进行处理。T0810 型瞬态记录仪的采样频率为 10MHz, 精度 8bit, 内存 8K, 它将所采集的数据按时间顺序存入内存, 然后由 DMA 通道传送给微机。

系统各部分工作的时序控制是串级飞行时间质谱能否获得的关键所在。由中国科学技术大

学近代物理系提供的程序脉冲发生器实现了对系统工作的时序控制。程序脉冲发生器有 8 路输出, 工作频率为 10Hz, 时间精度 100ns。微机可设置各路脉冲信号的输出时间和宽度, 计算机软件由厦门大学化学系提供, 根据我们系统的要求进行了某些修改。

6 性能测试

飞行时间谱记录了以时间为横坐标, 离子强度为纵坐标的谱图, 可以变换为不同质量的离子分布的质谱。离子的飞行时间是离子开始被加速至飞抵探测器的时间, 可表示为^[3]

$$T(U_0, S_1, m) = [(2m)^{1/2} / qE_{A1}] [(U_0 + S_1 E_{A1})^{1/2} - U_0^{1/2}] + [(2m)^{1/2} / qE_{A2}] [U^{1/2} - (U_0 + qS_1 E_{A1})^{1/2}] + (2m)^{1/2} S_3 / 2U^{1/2} \quad (1)$$

式中 $U = U_0 + qS_1 E_{A1} + qS_2 E_{A2}$ 是离子被加速的总能量, U_0 是离子的初始动能, q 是离子电荷, E_{A1} 和 E_{A2} 是两个加速区的电场强度, S_1 , S_2 和 S_3 分别是第一和第二加速区以及自由飞行区的长度。(1) 式可表示成如下形式

$$T(U_0, S_1, m) = R\sqrt{m} \quad (2)$$

其中 R 代表公式 (1) 中除 \sqrt{m} 的剩余部分, 但在实际上, 公式 (2) 应修正为,

$$T = R\sqrt{m} + d \quad (3)$$

或写成

$$\sqrt{m} = aT + b, a = 1/R, b = -ad \quad (4)$$

a 是与仪器的参数和加速场有关的参量, d 为加速场触发时间与电场电脉冲上升时间的差值, 当同一质量的离子初始在第一加速区的不同位置 S_1 时, 飞行时间 T 亦不相同, 这是使谱峰加宽的重要原因。为减小这一影响, 通常利用空间聚焦条件^[3]

$$(\partial T / \partial S_1)_{S_0} = 0 \quad (5)$$

来确定加速电压的值。本系统当第一级质谱满足空间聚焦条件时, 若 $V_1 = 1200$ 伏, 则 V_2 应取 ~ 1100 伏, 此时 $a = 0.126$, $b = -0.2$ 。

与一般的飞行时间质谱仪相比, 本系统的特点之一是加长了飞行筒的长度 (第一级 ~ 3 米, 第二级 ~ 1.5 米), 这有助于提高谱峰的分辨能力, 标样 Ni 的第一级质谱图中 Ni 的同位素 (58, 60, 62) 对应的谱峰分得非常清楚。测得峰的半宽度最小约为 $0.2\mu\text{s}$, 这是 10MHz 瞬态记录仪所能分辨的谱峰间距的极限值。10MHz 瞬态记录仪的内存为 8K, 所以最大的记录长度为 $819.2\mu\text{s}$, 由公式 (4) 可以算出, 此时所记录的离子的质量是 10612amu, 即本系统可记录到质量高达 10612amu 的团簇离子。

如上所述, 如果从本系统所能分辨的最小谱峰间距 $0.2\mu\text{s}$ 来估算, 则本系统所能分辨出的相差一个质量数的最大质量的谱峰可计算如下, 由公式 (4) 得

$$m = (\Delta m - a^2 \Delta T^2)^2 / (4a^2 \Delta T^2) \quad (6)$$

其中 $a = 0.126$, $\Delta T = 0.2\mu\text{s}$, $\Delta m = 1\text{amu}$, 则得 $m = 393\text{amu}$, 这是本系统可以达到的分辨率, 对于团簇离子, 两个相邻的谱峰其质量数差显然远大于 1amu, 以碳团簇离子为例, $\Delta m = 12\text{amu}$, 则由公式 (6) 得 $m = 56683\text{amu}$, 这相当于团簇离子有 4723 个碳原子, 这已

经超出了本系统所能记录的最大质量数。以上结果表明,该系统目前的分辨能力和记录长度对研究通常的团簇离子是完全适用的。

本系统的接收灵敏度很高,微通道板的增益 $>10^6$,效率 $\sim 80\%$,前置放大器的放大倍数 ~ 75 ,以所测到的最小峰高 8mV ,宽度为 $0.2\mu\text{s}$ 计算,则可测到最小为几个离子的信号。

为了提高信噪比,采样系统采取了多次平均的方法,一般在 $100\sim 1000$ 次时,信噪比已大大提高,一级质谱和二级质谱的信噪比均可达到 100 以上。图3、图4是用本仪器得到的碳原子簇正负离子第一级谱图及经过质量门选质后的 S_3^+ 激光裂解二级谱图。目前这台仪器已开展多项研究工作,并向国内外同行开放。

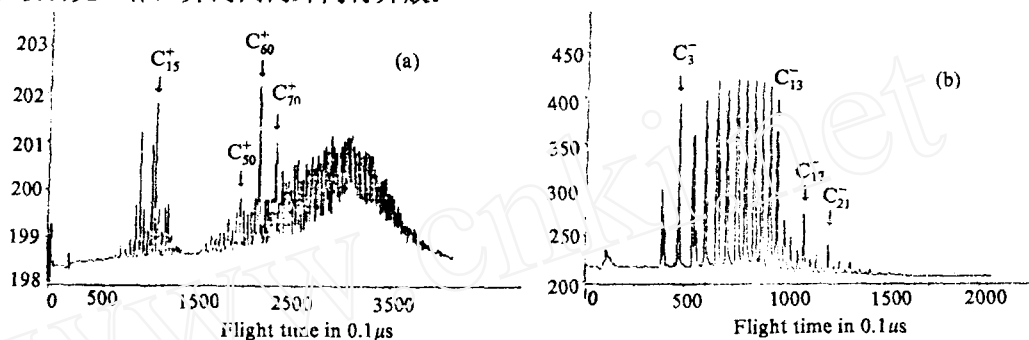


Fig 3 The mass distributions of (a) C_n^+ and (b) C_n^- obtained in the first stage TOFMS.

7 提高系统分辨能力的几项措施

1)为了减少离子初始能量的分散带来的影响,本系统采用了延迟加速的方法,即加速离子的脉冲电场对激光电离固体样品之间要有一定的时间延迟。比如 S_n 团簇离子的谱峰,在不同的延迟时间下,谱峰的宽度和强度是不同的,实验表明,延迟时间越长则所检测到的谱峰分辨越好,这说明离子的初始能量分散越小。当延迟时间大到一定程度后(对 S_n 团簇离子,当 $\tau > 250\mu\text{s}$)分辨率的提高就不明显了,而且由于损失过多的离子而影响检测灵敏度,因而在实验中最佳延迟时间的选择是很重要的。

2)本系统需用多台直流和脉冲电源,工作时电场的稳定性以及脉冲电场的上升和下降时间,无疑对系统分辨能力的影响是非常重要的。本系统直流电源长时间工作稳定性好于 0.1% 。脉冲电源是本实验室与清华大学无线电系合作研制的。如果加速电脉冲的上升很慢,则离子在加速区的运动是在变电场作用下进行,这就破坏了空间聚焦条件,影响分辨率。计算表明,在第一加速区(宽 35mm)中间的一个 C^+ 离子,在 50 伏电场的作用下需 $1.23\mu\text{s}$ 通过第一加速区。加速电脉冲的上升前沿应远小于这个数值。本系统使用的加速电脉冲的上升前沿为 $\sim 0.3\mu\text{s}$ 。

3)质量门的开关时间亦是影响系统分辨的重要因素。从质谱的观点,要求被选出的团簇离子在通过质量门后仍保持原有的动能,以使被选出的同一质量的离子保持原有的空间聚焦条

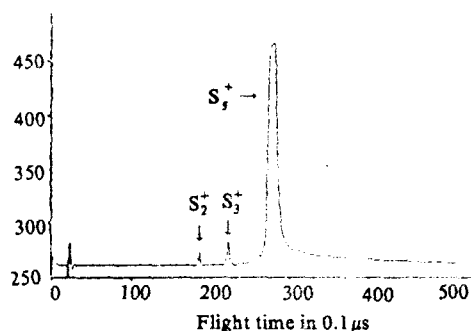


Fig 4 The photolysis of S_3^+ with 248 nm laser ($\sim 20\text{ mJ}/\text{cm}^2$).

The product ions are S_2^+ and S_3^+ .

件。为克服质量门开关时间带来的影响,实验中可采用提前开门,滞后关门的方法,即当离子还没到达 M_1 极板时就开启质量门。待离子都通过极板 M_2 后再关闭质量门。开关门提前和滞后时间的选取应确保在通过质量门的离子中没有不被选取的其它团簇离子为准。

致谢:国家自然科学基金委员会,国家科学技术委员会,国家计划经济委员会对本研究工作给予了大力的支持;另外,厦门大学化学系郑兰荪,清华大学无线电系申功运,张 铭,机电部十一所周寿恒,王进雄,中科院电子所张乐明,中国科技大学无线电系王砚方对本研究给予了许多的帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Brucat, P. J., Ahane, L. S., Smalley, R. E. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5978(1986).
[2] Geusic, M. E., Jorrol, M. F. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **86**, 3852(1987).
[3] Willey, W. C., Meluren, I. H., *Rev. Sci. Instr.*, **26**, 1150(1955).

Tandem Time-of-flight Mass Spectrometer for Cluster Study

Gao Zhen Kong Fanao Wu Xiaojun Zhang Nan Zhu Qihe

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

Zhang Zhiping Lu Qingzheng

(*Department of Chemistry, University of Science and Technology of China*)

Abstract

The building up of a tandem time-of-flight mass spectrometer for cluster studies has been reported. The main features of this system including the experimental arrangement, vacuum system, detection and operating systems have been discussed. Some experimental results obtained by this system including the mass distribution of positive and negative carbon cluster ions, and the UV photofragments of S_2^+ cluster are also reported.