

超低温离子阱-红外光解离光谱-飞行时间质谱的 研制及水合离子团簇的结构和温度依赖性研究

池超贤¹, 王柏纯², 金佳晔², 王冠军², 周鸣飞², 徐福兴¹, 丁传凡¹

(1. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 复旦大学化学系, 上海 200438)

摘要: 本文自主研发了一套超低温离子阱-红外光解离光谱-飞行时间质谱联用实验系统, 用于特定质量选择的团簇离子的红外光谱研究。该系统由离子源、超低温离子阱、质量选择器和反射式飞行时间质谱仪组成。离子阱可在 4~300 K 温度范围内连续调节, 配置的激光溅射离子源可制备多种团簇离子, 能够实现不同温度下质量选择的团簇离子的红外光解离光谱研究。利用该装置研究了金水合团簇 $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ 在 OH 伸缩振动区域的红外光解离光谱及其温度依赖关系。结果表明, 在低温下, $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ 主要由最低能量结构, 即 4 个水分子构成的四元环结构主导。室温下获得的光谱中出现了新的吸收峰, 被归属为高能量开链构型异构体的氢键键合 OH 的振动频率。随着温度升高, $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ 由单一的最低能量构象逐渐演化为多构象共存的热平衡分布。本工作所研制的超低温离子阱-红外光解离光谱-飞行时间质谱实验系统能够有效分析水合离子等气相团簇离子的微观结构及其与温度相关的构象变化, 为团簇分子的结构和化学动力学研究提供了新的实验平台。

关键词: 低温离子阱; 红外光解离光谱; 水合离子团簇; 构象转变动力学; 反射式飞行时间质谱

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1004-2997(2026)03-0429-09

DOI: 10.7538/zpxb.2025.0180

CSTR: 32365.14.zpxb.2025.0180

Structures and Temperature Dependence of Hydrated Ion Clusters Probed by Infrared Photodissociation Spectroscopy Combined with a Temperature-Controlled Cryogenic Ion Trap Mass Spectrometer

CHI Chao-xian¹, WANG Bai-chun², JIN Jia-ye², WANG Guan-jun², ZHOU Ming-fei²,

XU Fu-xing¹, DING Chuan-fan¹

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200438, China)

Abstract: Cryogenic ion trap mass spectrometry coupled with infrared photodissociation (IRPD) spectroscopy provides a powerful approach for probing the structures and conformational interconversion of gas-phase ions under well-defined thermal conditions. In this study, a home-built temperature-controlled cryogenic ion trap mass spectrometer coupled with messenger-tagging IRPD spectroscopy and a reflectron time-of-flight mass spectrometer (TOF MS) was reported. The instrument consists of a laser-ablation ion source, a temperature-controlled cryogenic Paul trap, mass-selection ion optics, a reflectron TOF MS for parent/fragment ion analysis, and a tunable infrared

laser system. The temperature of the ion trap can be adjusted from 4 to 300 K, enabling precise control of the internal energy of trapped ions and the population of isomers. Collisions with buffer gas in the cryogenic environment efficiently cool flexible ions and stabilize weakly bound noncovalent complexes. In particular, the formation of messenger-tagged complexes becomes feasible. Particularly, the binding energies of messenger molecules are typically very low. Resonant absorption of a single infrared photon can induce efficient photodissociation. This process significantly enhances spectral sensitivity, effectively prevents band broadening from multiphoton effects, and improves both spectral resolution and signal-to-noise ratio by reducing saturation at high laser power. As a proof-of-concept application of the temperature dependence of ion structures, the hydrated gold cation cluster $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ was investigated in the frequency region of OH stretching vibrational modes. Hydrated gold cation clusters $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-23$) were generated in the gas phase using a pulsed laser-ablation source. $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ was selected for IRPD measurements at different trap temperatures. Previous theoretical studies predicted two low-lying isomers of $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ with a small energy difference (≈ 3 kJ/mol). The global minimum isomer features a hydrogen-bonded ring motif formed by four water molecules, whereas the low-lying structure adopts an open-chain motif. At low temperatures, the IRPD spectrum of messenger-tagged complexes $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7(\text{D}_2)$ and infrared multiphotodissociation (IRMPD) spectra of $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ at 4.2 K and 12 K agree well with the previously reported spectrum recorded in a supersonic jet. This confirmed that $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ is dominated by the ring-containing global-minimum structure under cold temperatures. In contrast, the spectrum recorded near room temperature exhibits additional IRPD bands that are absent at low temperature. These new bands are assigned to the excitation of the hydrogen-bonded OH stretching modes associated with the higher-energy open-chain isomer. As the temperature increases, the water molecules in $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ gradually convert from the low-temperature, ring-dominated structure to a slightly higher-energy open-chain configuration. Overall, this work demonstrated that temperature-controlled cryogenic ion trap mass spectrometry combined with IRPD spectroscopy can effectively reveal the microscopic structures of hydrated ions and their temperature-dependent conformational changes, providing a reliable experimental platform for studying the conformational dynamics of hydrogen-bonded clusters.

Key words: cryogenic ion trap; infrared photodissociation spectroscopy; hydrated ion; conformational interconversion; reflection time-of-flight mass spectrometer

质谱分析可通过测量离子的质荷比获得分子组成等信息,在生命健康、环境监测、公共安全、食品安全和能源等领域发挥着重要作用。然而,在复杂分子体系中,由于组成相同的分子往往存在不同的异构体,当分子离子的质荷比相同时,仅依赖分子质量信息难以获得分子结构信息,使得离子种类和结构的识别变得更加困难。目前,除常用的串联质谱分析技术外,还可采用2种方法辅助解析离子结构:一是耦合离子淌度谱,其利用不同异构体离子的碰撞截面差异实现不同尺寸(形状)离子的分离和检测^[1-4];二是结合光解离光谱检测技术,通过检测气相离子的

光解离效率随激发光波长的变化获得特定质量数离子的特征光谱图,从而为结构鉴别提供指纹信息^[5-12]。

离子阱作为质谱仪中常用的离子存储及质量分析模块,为开展光解离光谱实验提供了良好的平台。某些气相离子(如多肽分子离子和非共价复合物离子)的结构和构象对环境温度及局域微环境敏感,在常温离子阱中,这些离子的内能分布较宽,异构体之间可以快速转换,导致光谱展宽和特征光谱峰叠加,使异构体难以观测和鉴定。低温离子阱技术为分子离子异构体的分析提供了新途径:一方面,在低温环境中,离子与缓

冲气碰撞能够显著降低柔性分子离子的内能,促使低能量异构体成为主要存在结构;另一方面,热稳定性低的柔性分子离子的非共价复合物能够在低温离子阱中长时间保持稳定,从而可以用实验手段研究非共价配位及溶剂化对结构的影响。此外,在超低温环境下,能够有效形成惰性分子贴附的分子复合物。由于贴附分子复合物的结合能非常低,当共振吸收光子能量后,复合物会立即发生解离。这种单光子解离机制能够有效抑制多光子展宽效应。超低温离子阱技术不仅显著提升了光解离光谱的分辨率和信噪比,还可获得柔性分子离子的最低能量结构信息。因此,结合超低温离子阱的光解离光谱技术已被广泛应用于气相离子的结构鉴定和动力学研究领域^[13-29]。

通过调控离子阱温度可以改变离子的内能分布与异构体布居,从而引起光谱特征与动力学行为的显著变化,这种温度效应在柔性生物分子金属离子复合物中尤为突出。不同离子阱温度下的红外光谱研究表明,在低温(150 K)条件下,酪氨酸三肽钾复合物离子(GYG-K⁺)主要呈现羧酸双齿构象;而在室温下,则呈现另一种三齿构象,其中苯基提供额外的结合位点^[15]。这种构象和结合位点的改变在不同离子阱温度下的质子化脑啡肽([YGGFL-H⁺])的红外光解离光谱研究中亦有报道^[25,30]。

对于由氢键主导的水合离子团簇体系,离子温度同样决定其溶剂化结构,进而影响离子的光谱特征和动力学行为。因此,在可控温超低温离子阱中获取这些团簇离子的光谱数据,不仅能够解析不同溶剂化构型的温度依赖布居,还可进一步追踪氢键网络重排及质子转移等过程中的关键构象变化和动力学过程^[16-20,31-35]。以水合离子Cs⁺(H₂O)₂₀为例,当离子阱温度低于275 K时,Cs⁺被水分子包围,离子呈现笼形结构;当温度升高时,红外光谱观测到非笼形结构的给体-受体(acceptor-donor, AD)水的OH伸缩振动峰,证明了溶剂化结构的转变^[19]。使用双共振光谱技术,可在温度可调的离子阱中跟踪质子化水团簇中单个OH振子的频率随时间的变化与质子扩散动力学,揭示氢键网络中不同局域环境之间的平衡关系^[16]。最近,研究人员在可控温低温(80 K)离子阱中制备的水合质子

化对氨基苯甲酸离子中,观察到微秒级的质子转移动力学过程,为水/氢键网络作为质子转移媒介提供了清晰的光谱证据^[35]。这些研究充分表明,可控温低温离子阱质谱技术为复杂离子体系的结构解析与动力学研究提供了独特的实验平台。

本研究自主研制了一套超低温离子阱-红外光解离光谱-飞行时间质谱联用装置,并基于该装置开展相关实验研究工作。该装置由离子源、超低温离子阱、质量选择器和反射式飞行时间质谱等部分组成。离子阱可在4~300 K温度范围内连续可调,从而调控气相团簇离子的内能分布和异构体布居。红外光解离光谱可提供结构敏感的团簇光谱信息,而飞行时间质谱则实现了母离子和碎片离子的高效分离和精确分析。采用激光溅射团簇离子源制备气相金正离子水合物Au⁺(H₂O)_n(n=1~20),并选择Au⁺(H₂O)₇离子作为研究对象^[24,36]。理论研究表明,该离子存在2个能量相近的异构体,其中能量较低的结构包含1个由4个水分子组成的四元环骨架结构;而另一个结构则具有开放的水链结构,其相对能量仅比四元环结构高3 kJ/mol^[36]。先前报道^[36]中,通过在超声分子束中获得的红外光解离光谱,能够观察到能量最低的异构体。本工作将利用可控温离子阱测量不同温度下Au⁺(H₂O)₇的红外光解离光谱,揭示温度对水合金属离子构象分布的影响,为进一步研究氢键团簇的构象动力学提供关键的实验基础。

1 仪器设计

超低温离子阱-红外光解离光谱-飞行时间质谱仪实验装置示于图1,其由激光溅射团簇离子源、低温三维离子阱、离子透镜、离子门和反射式飞行时间质谱等组成。由激光溅射超声分子束团簇源制备的气相离子穿过漏勺,直接注入低温离子阱进行存储和冷却。离子阱可在4~300 K温度范围内连续调节。离子与离子阱内的缓冲气体碰撞并恒温至缓冲气体温度,随后离子从离子阱内弹出,进入飞行时间质谱(TOF MS)进行分析。目标团簇离子在TOF MS经离子门被选择隔离,并与可调谐红外激光相互作用发生光解离,未解离的目标离子和光解离碎片离子进入二级反射式TOF MS进行检测。通过监测离子

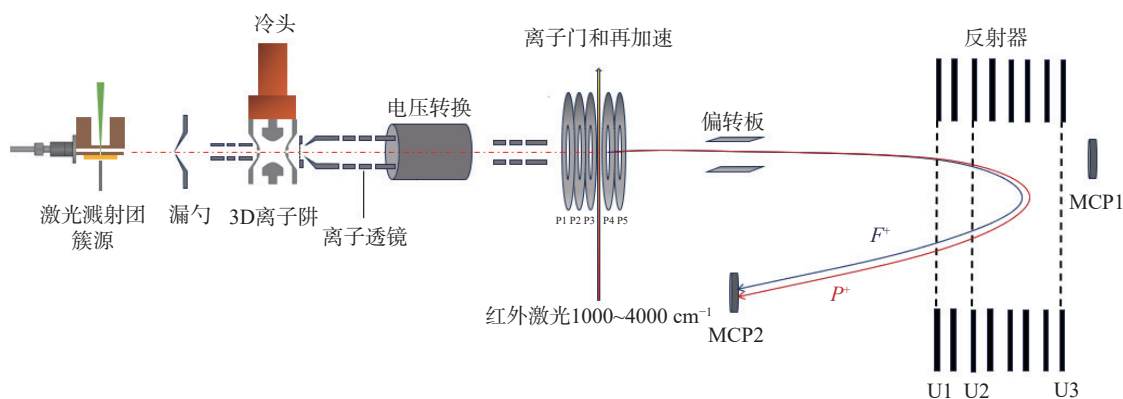


图1 自主搭建的超低温离子阱-红外光解离光谱-飞行时间质谱联用实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the home-built cryogenic ion trap infrared photodissociation spectroscopy instrumentation

的光解离效率随红外激光波长的变化,获得该目标离子的红外光解离(IRPD)光谱。

1.1 激光溅射离子源

本仪器使用 Smalley-Type 激光溅射团簇源,其结构示于图1。1064 nm 激光(Minilite II, Continuum)经透镜聚焦,烧蚀金属靶面产生等离子体。脉冲阀(General Valve 9)释放脉冲载气(He-H₂O 混合气体)进入气体通道。在管道内,载气与等离子体混合、碰撞、反应、冷却,生成不同尺寸团簇,最后进入真空腔体发生绝热膨胀,形成超声分子束。超声分子束经漏勺(直径3 mm)的准直作用后,正离子被直接聚焦进入低温离子阱进行束缚和冷却。

1.2 低温离子阱和飞行时间质谱

本研究采用1个三维 Paul 阱(Jordan TOF Products, Inc.)作为低温离子阱,该离子阱固定于1个圆柱形无氧铜块上,该铜块通过绝缘的导热蓝宝石片(厚度1 mm)安装在两级闭循环氦制冷机(Sumitomo RDK-408D2)的第二级冷头上(1.0 W@4.2 K)。离子阱和圆柱形铜块外侧设有铜制热屏蔽,该热屏蔽通过导热部件连接至制冷机的第一级冷头(40 W@43 K)。离子阱的温度由温度控制器(Model 325, Laker Shore)精确控制。硅二极管温度传感器和加热电阻固定在与离子阱热连接的圆柱形铜块上,离子阱温度最低可达4 K。通过脉冲阀将缓冲气体引入离子阱,以实现离子的碰撞冷却。缓冲气体通常是氦气或氖气。经过90 ms 存储后,离子与缓冲气体充分碰撞并恒温至氦气环境温度,随后被引出进入飞行时间质谱系统。当离子从离子阱中引出时,环电极的射频电源关闭,前端盖和环电极接地,

后端盖电极施加-280 V 电压,离子阱后方的栅网电极施加-2030 V 电压,从而形成一个典型的双场加速构型,直接聚焦并加速离子进入飞行管。飞行管底部反射器的3个电极板电势U₁、U₂、U₃分别为0、1400和2400 V。3个电极板间设有密分压片,分压片间由电阻分压器连接。离子阱内离子经过3组透镜和偏转板,以及反射器反射后,由微通道板探测器(MCP)进行检测,从而获得离子的飞行时间质谱图。

1.3 离子阱和 IRPD 光谱

目标离子在飞行时间质谱内被质量选择并进行红外光解离实验。质量门和二次加速的结构采用5个栅网板阵列结构(P1~P5,示于图1),其详细信息与工作原理详见文献^[37]。简而言之,离子由P1~P3进行质量选择,并在P3和P4间与可调谐红外激光相互作用;当离子共振吸收红外光子时,就会引发光解离产生碎片离子;未解离的目标离子和光解离产生的碎片离子通过P3~P5进行加速;加速后的离子经透镜聚焦和偏转板角度偏转后,进入反射器进行反射。在此过程中,反射器的3个电极板电势U₁、U₂、U₃分别为0、1980和2850 V。碎片离子(F⁺)和母体离子(P⁺)在空间和时间上被分离,并由MCP记录。通过监测离子的光解离效率($Y_{PD} = \frac{F^+}{F^+ + P^+}$)随红外激光波长的变化,获得该目标离子的IRPD光谱图。

1.4 红外激光系统

可调谐红外激光由1台Nd:YAG激光器(Surelite EX, Continuum)泵浦的红外光学参量振荡/放大器系统(OPO/OPA,浙江德扬精密仪器有

限公司产品)产生,该系统可提供 $700\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内可调谐的红外激光,线宽约 2 cm^{-1} 。采用光谱仪(S3000-UV-NIR,杭州赛曼科技有限公司产品)对红外激光器的波长进行校正。

2 结果与讨论

2.1 质谱分析

本研究使用金靶作为激光溅射靶材,并以 He 气作为脉冲阀载气。载气经吹扫进气管路中水滴后夹带水蒸气进入离子源。激光溅射源产生的团簇离子进入离子阱后,与 He 缓冲气体发生碰撞反应,形成一系列金离子水合物 $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 。在 4.5 K 离子阱(He 缓冲气体)中产生的 $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 质谱图示于图 2。可见, $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ 离子 (m/z 305) 的丰度最高,其对应饱和溶剂层结构团簇,具有较高的稳定性,与文献^[36]报道一致。随着水合数 n 增加,离子相对强度逐渐减弱,该趋势符合水团簇的一般规律。在质谱图中,观测到质量数最大的水合团簇为 $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_{23}$ (m/z 611)。

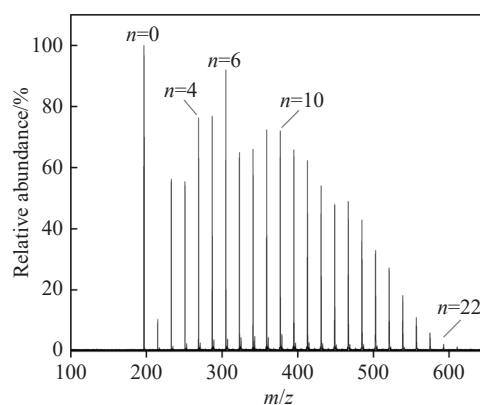
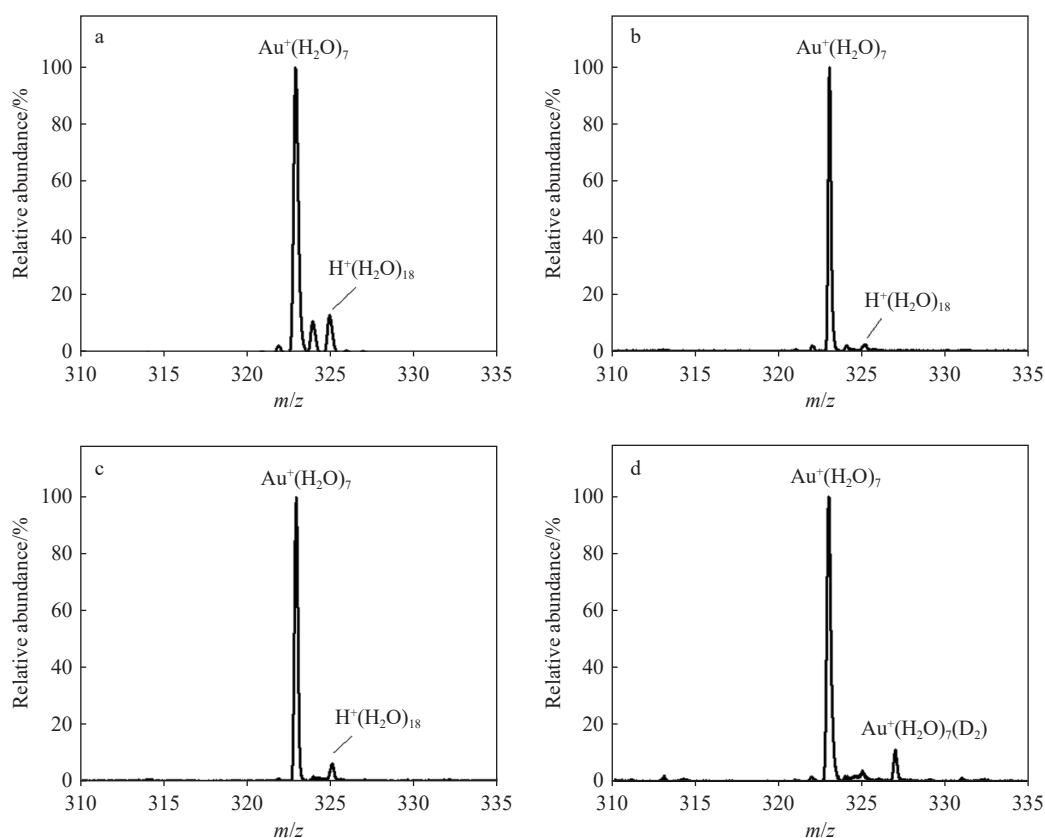


图 2 激光溅射超声分子束中产生的金离子水合物团簇 $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 的典型质谱图

Fig. 2 Typical mass spectrum of $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ complexes formed by pulsed laser vaporization of a gold metal target in an expansion of helium seeded with water

在不同离子阱温度和缓冲气体条件下, $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ 离子附近质量数的飞行时间质谱图示于图 3。由图 3a 可知,在室温下,除 $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ (m/z 323) 外,还可观测到 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{18}$ (m/z 325) 及



注: a. 298 K(He); b. 20 K(He); c. 4 K(He); d. 12 K(D₂)

图 3 不同离子阱温度和缓冲气体中 $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ 离子的质谱图

Fig. 3 Mass spectra of $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ cations under different ion-trap temperatures and buffer-gas atmospheres

(H₂O)₁₈⁺ (*m/z* 324) 离子等水簇相关的杂质离子信号。这些峰可能来自水合金离子与气相残余水分子或其他离子的碰撞所导致的电荷转移或质子转移反应。随着离子阱温度降低, H⁺(H₂O)₁₈ 和 (H₂O)₁₈⁺ 的信号明显减弱, 表明在低温条件下, 残余分子被更有效地冷凝除去, 腔体真空环境得以显著改善, 示于图 3b、3c。在 12 K 离子阱中, 以 D₂ 作为缓冲气获得的飞行时间质谱图示于图 3d, 可以清晰观测到 D₂ 贴附复合物 Au⁺(H₂O)₇D₂ (*m/z* 327) 信号, 表明在低温离子阱中能够有效形成贴附复合物。

2.2 红外光解离光谱和结构分析

Au⁺(H₂O)₇ 离子在 OH 伸缩振动区的 IRPD 光谱图示于图 4, 观测到的谱带频率列于表 1。在 12 K 低温离子阱中, 以 D₂ 作为缓冲气体时, 可以形成 D₂ 贴附复合物离子 Au⁺(H₂O)₇D₂。通常认

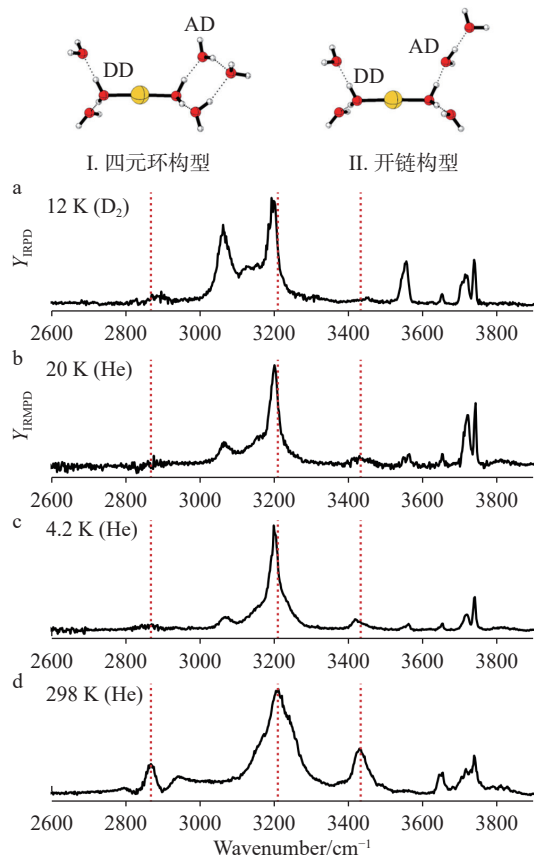


图 4 Au⁺(H₂O)₇D₂ 的 IRPD 光谱(a) 和不同离子阱温度下 Au⁺(H₂O)₇⁺ 的红外多光子解离 (IRMPD) 光谱 (b, c, d)

Fig. 4 IRPD spectrum of Au⁺(H₂O)₇D₂ (a) and IRMPD spectra of Au⁺(H₂O)₇⁺ under different ion-trap temperatures (b, c, d)

表 1 不同离子阱温度(K)和缓冲气氛下观测到的 Au⁺(H₂O)₇ 光谱中 OH 的伸缩振动频率(cm⁻¹)及谱带归属

Table 1 OH stretching frequencies (cm⁻¹) and band assignments in the spectra of Au⁺(H₂O)₇, observed under different ion-trap temperatures (K) and buffer-gas conditions

12 K (D ₂)	4 K (He)	20 K (He)	298 K (He)	谱带归属 Assignment**
3739	3739	3741	3737	OH ^f
3714	3717	3719	3717	OH ^f
3652	3652	3653	3649	OH ^f
3554	3560	3558	3555	OH _{AD}^b}
			3431 [*]	OH _{AD}^b}
3198	3202	3201	3212	OH _{DD}^b}
3066	3073	3071		OH _{DD}^b}
			2869 [*]	OH _{DD}^b}

注: *来自开链构型结构; **振动谱带归属标记; f表示自由OH伸缩振动; b表示氢键键合OH的伸缩振动

为, D₂ 分子与离子的结合能较低, 对结构影响较小, 因此本研究优先选择该复合物离子进行红外光解离实验, 其红外光谱示于图 4a。该光谱特征与先前报道在超声分子束中获得的 Au⁺(H₂O)₇Ar 复合物的光谱特征相似^[36], 在 3 793、3 714 及 3 652 cm⁻¹ 处观察到自由 OH 伸缩振动模式的峰; 3 554 cm⁻¹ 处的峰可归属为特征四元环结构中 2 个 AD 水分子形成氢键(HB)的 OH 伸缩振动; 而在 3 198 cm⁻¹ 及 3 066 cm⁻¹ 处观测到的是受体-受体 (donor-donor, DD) 水分子中氢键键合的 OH 伸缩振动。值得注意的是, 后 2 个红外峰表现出明显的谱带展宽, 反映了离子内部复杂的振动能级结构。所获得的 Au⁺(H₂O)₇D₂ 振动频率比 Au⁺(H₂O)₇Ar 仅有微小的频率位移^[36]。由此推测, 在 12 K 低温离子阱中获得的 Au⁺(H₂O)₇ 离子结构与超声分子束实验结果一致, 即均为由 4 个水分子形成的四元环结构(图 4 中 I 结构)。

由于 D₂ 贴附复合物仅在低温下形成, 本研究还测量了 Au⁺(H₂O)₇ 离子的红外多光子解离 (IRMPD) 光谱。尽管理论计算表明, Au⁺(H₂O)₇ 解离 1 个水分子所需要的能量约为 2 700 cm⁻¹, 低于本工作所覆盖的大部分光谱能量范围。然而, 在未对红外光聚焦的情况下, 离子的解离效率较低, 可能源于复杂的光解离动力学过程。为获得足够的解离信号, 在微弱聚焦的情况下采

集 IRMPD 光谱。在 20 K 和 4 K 温度下, $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ 的 IRMPD 光谱图分别示于图 4b、4c。可以看出, 其谱带结构与 $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7\text{D}_2$ 的 IRPD 光谱非常相似, 在 $3\ 740$ 、 $3\ 717$ 、 $3\ 652$ 、 $3\ 560$ 、 $3\ 202$ 及 $3\ 072\ \text{cm}^{-1}$ 处均观察到吸收峰, 验证了 $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ 的四元环结构。其中, $3\ 072\ \text{cm}^{-1}$ 及 $3\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 的谱带相对强度较 $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7\text{D}_2$ 弱, 可能反映了红外多光子解离中的通道选择性^[38]。

室温 (298 K) 条件下采集的 IRMPD 光谱示于图 4d, 与低温 IRMPD 光谱有明显差异。首先, 室温下光谱峰的峰宽较宽, $3\ 212\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱带宽度约为 $100\ \text{cm}^{-1}$, 远大于低温下的谱带宽度 (约 $30\ \text{cm}^{-1}$)。尽管自由 OH 的伸缩振动频率在室温下基本保持不变, 但氢键键合 OH 的伸缩振动频率由低温光谱中的 $3\ 202\ \text{cm}^{-1}$ 位移至室温下的 $3\ 212\ \text{cm}^{-1}$ 。此外, 低温光谱中位于 $3\ 070\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰被宽的光谱结构掩盖而难以分辨, 表明温度对氢键具有显著影响。

更重要的是, 在室温 IRMPD 光谱图中, $3\ 413\ \text{cm}^{-1}$ 及 $2\ 869\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 2 个新的谱带, 无法用能量最低的四元环结构的红外特征峰解释, 而与理论计算的开链构型 (图 4 中 II 结构) 的 2 个特征峰一致^[36], 即 $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 及 $2\ 967\ \text{cm}^{-1}$ 。这些特征峰分别对应水链中 AD 水和 DD 水的氢键结合 OH 的伸缩振动模式的激发。同时, 理论计算表明, 开链构型中的氢键键合 OH 伸缩振动频率略高于四元环结构的频率, 这部分的贡献也可能叠加在 $3\ 212\ \text{cm}^{-1}$ 宽峰之中。开链构型的能量比四元环结构高约 $3\ \text{kJ/mol}$ 。根据玻尔兹曼热平衡分布估算, 在室温下, 其布居占比约为 30%。由此可知, 随着温度升高, $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ 由低温下主导的四元环氢键网络结构逐渐转变为能量较高的开链构型, 导致其室温光谱中出现了新的振动特征峰, 并伴随明显的谱带展宽。

3 结论

本工作研制了一台超低温离子阱-红外光解离光谱-飞行时间质谱联用装置, 该系统由激光溅射团簇源、可控温超低温三维离子阱、质量选择离子门以及反射式飞行时间质谱等核心模块组成, 可在 $4\sim 300\ \text{K}$ 温度范围内束缚并冷却气相离子, 并能结合红外光解离光谱直接表征特定离子结构。以水合金离子簇 $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_7^+$ 为模型体

系, 研究了 OH 伸缩振动区域的红外光谱及其温度依赖关系。在 12 K、 D_2 缓冲气体条件下获得的 D_2 贴附复合物的 IRPD 光谱图与文献中超声分子束的结果一致, 表明低温下 $\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ 主要呈现由 4 个水分子构成的四元环结构。低温 (4 和 20 K) 下的 IRMPD 光谱图与 IRPD 光谱图在峰位上较好吻合, 进一步证实了该结构特征。室温下 IRMPD 光谱图中出现了新的吸收峰, 被归属为高能量开链构型异构体的 OH 振动频率。随着温度升高, 体系呈现由单一低能构象向多构象共存的热平衡分布演变趋势。可控温超低温离子阱质谱-红外光解离光谱-飞行时间质谱联用装置不仅能够解析水合离子的结构, 还能揭示柔性氢键团簇中构象布居随温度的变化规律, 并为后续开展氢键网络演化和异构体动力学的系统研究提供可靠的实验手段。

参考文献:

- [1] KANU A B, DWIVEDI P, TAM M, MATZ L, HILL H H. Ion mobility-mass spectrometry[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2008, 43(1): 1-22.
- [2] LAPHORN C, PULLEN F, CHOWDHRY B Z. Ion mobility spectrometry-mass spectrometry (IMS-MS) of small molecules: separating and assigning structures to ions[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2013, 32(1): 43-71.
- [3] SCHNEIDER B B, NAZAROV E G, LONDRY F, VOUROIS P, COVEY T R. Differential mobility spectrometry/mass spectrometry history, theory, design optimization, simulations, and applications[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2016, 35(6): 687-737.
- [4] DELVAUX A, RATHAHO-PARIS E, ALVES S. Different ion mobility-mass spectrometry coupling techniques to promote metabolomics[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2022, 41(5): 695-721.
- [5] BAER T, DUNBAR R C. Ion spectroscopy: where did it come from; where is it now; and where is it going?[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2010, 21(5): 681-693.
- [6] PEREVERZEV A, ROITHOVÁ J. Experimental techniques and terminology in gas-phase ion spectroscopy[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2022, 57(5): e4826.
- [7] 马利福, 方姗, 张凯林, 冯茹霞, 张先懿, 孔祥蕾. 基于 MALDI 源红外光解离质谱-光谱技术的金属-氨基酸配合物离子的结构研究[J]. *质谱学报*, 2020, 41(3): 236-243.

- MA Lifu, FANG Shan, ZHANG Kailin, FENG Ruxia, ZHANG Xianyi, KONG Xianglei. Study on the structure of metal-amino acid complex ions based on infrared light dissociation mass spectrometry-spectroscopy technology of MALDI source[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(3): 236-243(in Chinese).
- [8] 张凯林, 周敏, 石莹莹, 马利福, 李树奇, 汪曦, 孔祥蕾. 基于傅里叶变换离子回旋共振质谱仪(FT ICR MS)的超宽波段光解离光谱系统的研制及应用[J]. *质谱学报*, 2020, 41(2): 181-190.
- ZHANG Kailin, ZHOU Min, SHI Yingying, MA Lifu, LI Shuqi, WANG Yan, KONG Xianglei. Development and application of a ultra-wide-band photodissociation spectroscopy system based on a Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(2): 181-190 (in Chinese).
- [9] 王娜, 粟雯, 张帝, 江游, 方向, 岳磊. 基于离子淌度质谱技术的离子光谱研究进展[J]. *质谱学报*, 2022, 43(5): 635-642.
- WANG Na, SU Wen, ZHANG Di, JIANG You, FANG Xiang, YUE Lei. Perspective on developments in ion mobility spectrometry-mass spectrometry combined with ion spectroscopy[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2022, 43(5): 635-642(in Chinese).
- [10] POLFER N C, OOMENS J. Reaction products in mass spectrometry elucidated with infrared spectroscopy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(29): 3 804-3 817.
- [11] CISMESIA A P, BAILEY L S, BELL M R, TESLER L F, POLFER N C. Making mass spectrometry see the light: the promises and challenges of cryogenic infrared ion spectroscopy as a bioanalytical technique[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2016, 27(5): 757-766.
- [12] TER BRAAK F, ELFERINK H, HOUTHUIJS K J, OOMENS J, MARTENS J, BOLTJE T J. Characterization of elusive reaction intermediates using infrared ion spectroscopy: application to the experimental characterization of glycosyl cations[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(12): 1 669-1 679.
- [13] HEINE N, ASMIS K R. Cryogenic ion trap vibrational spectroscopy of hydrogen-bonded clusters relevant to atmospheric chemistry[J]. *International Reviews in Physical Chemistry*, 2015, 34(1): 1-34.
- [14] JORDAN J S, CHEN C, LEE K J, WILLIAMS E R. Temperature induced unfolding and compaction of cytochrome c in the same aqueous solutions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(4): 3 412-3 420.
- [15] SUZUKI Y, HIRATA K, LISY J M, ISHIUCHI S I, FUJII M. Double ion trap laser spectroscopy of alkali metal ion complexes with a partial peptide of the selectivity filter in K^+ channels-temperature effect and barrier for conformational conversions[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2021, 125(44): 9 609-9 618.
- [16] YANG N, EDINGTON S C, CHOI T H, HENDERSON E V, HEINDEL J P, XANTHEAS S S, JORDAN K D, JOHNSON M A. Mapping the temperature-dependent and network site-specific onset of spectral diffusion at the surface of a water cluster cage[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2020, 117(42): 26 047-26 052.
- [17] KNORKE H, LI H, LIU Z, ASMIS K R. Vibrational spectroscopy of the hexahydrated sulfate dianion revisited: role of isomers and anharmonicities[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(22): 11 651-11 659.
- [18] WOLKE C T, MENGES F S, TÖTSCH N, GORLOVA O, FOURNIER J A, WEDDLE G H, JOHNSON M A, HEINE N, ESSER T K, KNORKE H, ASMIS K R, McCOY A B, ARISMENDI-ARRIETA D J, PROSMITI R, PAESANI F. Thermodynamics of water dimer dissociation in the primary hydration shell of the iodide ion with temperature-dependent vibrational predissociation spectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(10): 1 859-1 866.
- [19] STACHL C N, WILLIAMS E R. Effects of temperature on $Cs^+(H_2O)_{20}$ clathrate structure[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(15): 6 127-6 132.
- [20] BUSH M F, O'BRIEN J T, PRELL J S, WU C C, SAYKALLY R J, WILLIAMS E R. Hydration of alkaline earth metal dications: effects of metal ion size determined using infrared action spectroscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(37): 13 270-13 277.
- [21] ESSER T K, KNORKE H, SIRO-BRIGIANO F, GALIMBERTI D R, ASMIS K R, GAIGEOT M P, LISY J M. Influence of argon and D_2 tagging on the hydrogen bond network in $Cs^+(H_2O)_3$; kinetic trapping below 40 K[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(45): 28 476-28 486.
- [22] GOEBBERT D J, WENDE T, JIANG L, MEIJER G, SANOV A, ASMIS K R. IR spectroscopic characteriza-

- tion of the thermally induced isomerization in carbon disulfide dimer anions[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(16): 2 465-2 469.
- [23] ISHIUCHI S I, WAKO H, KATO D, FUJII M. High-cooling-efficiency cryogenic quadrupole ion trap and UV-UV hole burning spectroscopy of protonated tyrosine[J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2017, 332: 45-51.
- [24] REVELES J U, CALAMINICI P, BELTRÁN M R, KÖSTER A M, KHANNA S N. H₂O nucleation around Au⁺[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(50): 15 565-15 571.
- [25] HARRILAL C P, DeBLASE A F, McLUCKEY S A, ZWIER T S. Two-color IRMPD applied to conformationally complex ions: probing cold ion structure and hot ion unfolding[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2021, 125(42): 9 394-9 404.
- [26] LEI X, KONG X, ZHANG B, ZHAO Z, DAI D, YANG X, JIANG L. Temperature-dependent infrared photodissociation spectroscopy of (CO₂)₃⁺ cation[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(40): 8 054-8 057.
- [27] FAGIANI M R, KNORKE H, ESSER T K, HEINE N, WOLKE C T, GEWINNER S, SCHÖLLKOPF W, GAIGEOT M P, SPEZIA R, JOHNSON M A, ASMIS K R. Gas phase vibrational spectroscopy of the protonated water pentamer: the role of isomers and nuclear quantum effects[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(38): 26 743-26 754.
- [28] HAN J, BASTIAN B, JOREWITZ M, ASMIS K R, JIN J. Temperature dependence of the vibrational wavepacket dynamics of Cu₅⁺[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2025, 129(47): 10 873-10 882.
- [29] KOYAMA M, MURAMATSU S, HIROKAWA Y, IRIGUCHI J, MATSUYAMA A, INOKUCHI Y. Correlation of the charge resonance interaction with cluster conformations probed by electronic spectroscopy of dimer radical cations of CO₂ and CS₂ in a cryogenic ion trap[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2024, 15(5): 1 493-1 499.
- [30] DeBLASE A F, HARRILAL C P, LAWLER J T, BURKE N L, McLUCKEY S A, ZWIER T S. Conformation-specific infrared and ultraviolet spectroscopy of cold [YAPAA+H]⁺ and [YGPAA+H]⁺ ions: a stereochemical “twist” on the β-hairpin turn[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(15): 5 481-5 493.
- [31] KELLY J T, KNORKE H, ASMIS K R. Isolating the isomeric hydrogen bonding signatures of the cyanide-water complex by cryogenic ion trap vibrational spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(21): 5 349-5 354.
- [32] AKASAKA K, HIRATA K, HADDAD F, DOPFER O, ISHIUCHI S I, FUJII M. Hydration-induced protomer switching in *p*-aminobenzoic acid studied by cold double ion trap infrared spectroscopy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(6): 4 481-4 488.
- [33] CHANG T M, PRELL J S, WARRICK E R, WILLIAMS E R. Where’s the charge? protonation sites in gaseous ions change with hydration[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(38): 15 805-15 813.
- [34] RANA A, HARVILLE P A, KHUU T, LaCOUR R A, HEAD-GORDON T, JOHNSON M A. The onset for vibrationally induced, intramolecular proton transfer at three water molecules in microhydrated 4-aminobenzoic acid[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2025, 16(21): 5 252-5 257.
- [35] RANA A, HARVILLE P A, KHUU T, JOHNSON M A. Microcanonical kinetics of water-mediated proton transfer in microhydrated 4-aminobenzoic acid[J]. *Science*, 2025, 389(6 765): 1 143-1 146.
- [36] LI Y, WANG G, WANG C, ZHOU M. Coordination and solvation of the Au⁺ cation: infrared photodissociation spectroscopy of mass-selected Au(H₂O)_{*n*}⁺ (*n*=1-8) complexes[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2012, 116(44): 10 793-10 801.
- [37] WANG G, CHI C, XING X, DING C, ZHOU M. A collinear tandem time-of-flight mass spectrometer for infrared photodissociation spectroscopy of mass-selected ions[J]. *Science China Chemistry*, 2014, 57(1): 172-177.
- [38] POLFER N C. Infrared multiple photon dissociation spectroscopy of trapped ions[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2 211-2 221.

(收稿日期: 2025-12-29; 修回日期: 2026-03-12)