

飞行时间质谱计在原子簇 分子研究中的运用

郑兰荪

(厦门大学物理化学博士后流动站)

〔摘要〕在现代物理化学研究中,常将多种实验技术结合,应用于对特殊体系的研究。本文介绍了笔者在对原子簇分子与离子的研究中,将飞行时间质谱计与双光子共振电离、激光离解、光电子能谱等实验技术相结合,并与二级飞行时间质谱计和离子回旋加速共振质谱仪串联使用所建立起来的多种实验装置及其研究成果。

金属原子簇是位于金属原子与宏观金属晶体之间的中间物质状态。近年来,它已被广泛地应用于理论计算、表面科学和催化化学的模型,成为现代化学的一个重要分支。自1981年以来,美国Rice大学Smalley的实验小组,将激光蒸发与超声分子束的技术相结合,成功地产生了元素周期表上所有过渡金属的原子簇^[1]。在这个实验条件下产生的原子簇是处于基态的孤立分子,因而是进行理论与实验研究的理想体系,但是这些原子簇分子大小不等,混杂在一起,它们的分离和分别检测就成了实验工作中极其重要而又困难的一个环节。

笔者自1982年至1986年间,在Smalley教授的指导下,成功地将飞行时间质谱计与其他实验手段相结合,组装成多套实验装置,在过渡金属原子簇分子与离子的研究中,取得了一系列开拓性的成果。本文将重点介绍这些实验装置的结构及其应用。

一、飞行时间质谱计的工作原理与结构

飞行时间质谱计的最大优点是扫描速度快,能够几乎同时跟踪、检测所有不同质量的离子。其工作原理是将不同质量的离子置于一个稳定的均匀电场中,所有这些离子将被加速而获得相同的能量,在高真空和离子密度较低的情况下,离子在电场中所得到的能量将全部转换为动能。离子脱离电场后,让其沿着电场方向,在高真空的无场区域中均速飞行一段距离,然后以检测器检测。显然,质量越小的离子到达检测器的时间就越短,即离子的飞行时间与其质量的开方成正比。这样,就可以将不同质量的离子分离开来。从检测器输出的模拟信号经过前置放大后,由瞬时数字记录器根据所选择的时间分辨率,将不同时间间隔的信号,经过快速模数转换后,存入不同的记忆单元,然后由微处理机将数据读出,存储并显示出质谱图。

衡量质谱计的主要技术指标是其灵敏度和分辨率,而这在很大程度上取决于质谱计所选

1986年10月17日收

用的检测器和瞬时记录器。我们在实验过程中先后选用过二次电子倍增管和微通道板作为检测器,它们都有极高的灵敏度,只要撞到检测器表面的粒子有足够的动能,无论这些粒子是离子,电子或是中性分子,检测效率几乎达到100%。相比起来,微通道板的反应速度更快,可快于毫微秒,而且还能确定出粒子打到其表面的具体位置,可作为对位置敏感的检测器使用。瞬时记录器是飞行时间质谱计的关键部件,它的取样速度越快,质谱的分辨率就越高,它的存储量越大,质谱计就能在保持高分辨率的同时,记录到质量范围越广的质谱图。我们在实验中选用的瞬时记录器有Lecroy 2256S型和Transiac 2001型,后者的时间分辨率已达10毫微秒,可以记录、存储三万多道数据。

从理论上说,在飞行时间质谱计中,所有离子都应当从同一电场中得到相同的能量。实际上,所有离子在空间中不可能聚成一点,这就不可避免地会有一定的能量分散,因此,相同质量的离子到达检测器的时间就有差异,影响了质谱计的分辨率,为了解决这个问题,离子的加速区域分成了两个部分,第一加速区主要调整离子间能量的差别,第二加速区则起主要加速作用,它的电位差通常为电场总电位差的90%左右。所有的离子先处于第一加速区,在这里,离检测器最近的离子所走的路程最短,得到的能量最少,飞行速度最慢。这样,只要调节这个加速区的电位差,就能使所有质量相同的离子到达检测器的时间基本相同。此外,我们用静电透镜实现径向聚焦,用反射器进一步克服离子的能量分散。通过事先计算机模拟,可以选定离子匀速漂移的距离、两级加速区间的电位差之比等技术参数。仪器装配过程中,力求保持加速电场的均匀度。尽管同其他类型的质谱仪器相比,飞行时间质谱计的质谱分辨率一般较差,但经过改进后,我们所装配的质谱计仍能达到较高的分辨率,当测定分子量2000时,质谱分辨率 $M/\Delta M \geq 200$ 。

如果离子所感受到的不是一个恒定的电场,而是一个极短的高压脉冲,当飞行最快的离子飞离加速区前,加速区两端的电位差已恢复为零。这样,所有不同质量的离子在加速后将具有完全相同的动量,而质量相同的离子则有完全相同的能量,质量越大的离子所具有的能量越低,离子的漂移时间将正比于其质量而不再是质量的开方。这一设想仍在试验之中,如能实现的话,将大大提高质谱计的分辨率。

二、飞行时间质谱计结合双光子共振电离

激光由于具有极好的单色性,又能在单位截面积上集中极高的能量,所以是在质谱仪中产生离子进而探索分子结构的理想手段。在实验中,曾选用波长处于紫外范围的准分子激光器和经过倍频的染料激光。只要选择适当波长与能量的激光束,体系中的各种分子几乎能被完全电离和检测,而又不致因离解等使体系复杂化。实验中还将高能量的脉冲激光作用于体系,结合超声膨胀的技术,成功地产生了被冷冻到基态的等离子体^[2],在正负离子的产生和研究方面,开辟出一个新的领域。

更进一步,我们还用双光子共振电离的手段来电离分子,从而得到分子的精细光谱和详尽的分子结构的信息。所谓光谱,就是记录粒子在不同能级间转移以光的形式所吸收或发射的能量。由于采用了超声分子束的技术,体系中的所有分子都被有效地“冷冻”到基态。实验中,连续改变一束激光的波长,当激光光子的能量正好等于某一分子的基态与其某一激发态的能级差时,激光光子就与这两个能级间的跃迁发生“共振”,如果光子的密度足够高的话,每个分子就各吸收一个光子而被从基态输送到了激发态。第二个光子再将处于激发态的

分子电离,由质谱计检测。两个光子可以来自同一光源,也可来自不同光源,但是两个光子各自的能量均需低于分子的电离能,而它们的能量之和则大于其电离能,这样,只有被第一个光子输送到激发态的分子方能被有效地电离和检测。通过连续改变第一个光子的能量(即扫描激光的波长),就能记录到分子的光谱。

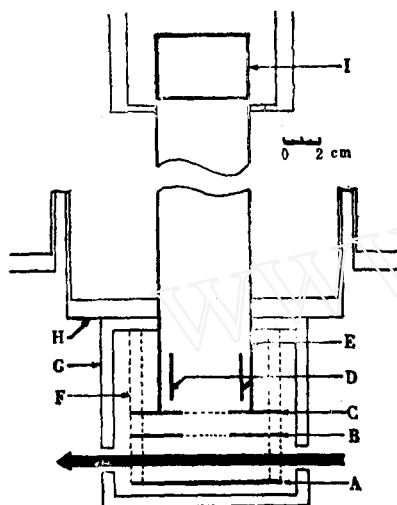


图1 光电离飞行时间质谱计的纵剖面图(粗黑线示意分子束的途径,两束激光分别与之同轴反向和交叉相会。A、B、C电极构成了质谱计的加速区,它们通常的电压为: A,3100V; B,2700V; C,0V。此外, D,导向电极; E,漂移管; F, 支架; G, 低温屏蔽箱; H, 不锈钢杜瓦罐; I, 离子倍增器。电极间的距离是: A-B=2.51cm; B-C=1.27cm; C-I=112cm)

将双光子共振电离与飞行时间质谱计结合起来,可以根据不同大小的离子到达检测器的时间之不同,将它们的信号通过瞬时记录器,存入不同的记忆单元,同时进行监测。鉴于激光蒸发的手段无法得到单一大小的原子簇,中性分子又无法分离,而且不少元素都有多种同位素,它们的光谱各不相同,如用常规的光谱手段,各种分子产生的光谱将混杂在一起,无法分辨。何况所能得到的原子簇分子的浓度,远远低于其他光谱手段的灵敏度。所以,只有将双光子共振电离与飞行时间质谱计相结合,才能对原子簇分子进行精细的光谱研究。在三年左右的时间里,我们先后测定了镍、钒、铬、钼等二聚体分子的键长、电子能级和离解能等结构参数,初步明确了d-电子在过渡金属原子间参与成键的程度。

图1显示了具体的实验装置,含有原子簇分子的分

子束与激光束同时进入质谱计的第一加速区,原子簇分子在那里激发和电离,产生的离子随即被加速和检测。由于所用的激光是脉冲式的,可以扫描两个激光束触发的时间差,从而确定分子激发态的寿命,进行更深入的研究。在这一装置中,所有不同分子都受到光子的作用,而各种不同分子的信号又能被分别处理而不会混杂,所以从每一个激光脉冲中所能得到的信息都是相当

三、串联飞行时间质谱计结合激光离解

多核的过渡金属原子簇由于电子能级过多,激发态的寿命太短,更适合以光离解的方式来研究。中性的原子簇分子由于无法分离,从某一原子簇分子分裂出来的碎片将与其他较小的原子簇分子混在一起,无法分辨。为了进行原子簇的光离解研究,我们又设计了一套“串联飞行时间质谱计”。原子簇离子成为研究对象,它们在经过超声膨胀冷却后,由第一级质谱计“选”出来的单一质量的离子被激光离解后,连其碎片一起,再由串联的第二级质谱计检测。

串联飞行时间质谱计的结构如图2所示。由于原子簇离子在产生后才随分子束进入质谱计而不是直接在质谱计的加速区中产生,质谱计的加速电场必须是脉冲式的,只有当离子进入加速区域后才感受到电场。第一级质谱计的漂移管长约3米,能够有效地将不同质量的离

子从空间和到达终点的时间上分离开。由于漂移管较长,故用了两套静电透镜,它们都各由三个相同的圆筒构成。漂移管的终点是一个高压脉冲电场,实际上是一个质量选择的“窗口”,调整高压脉冲触发的时间,就能使只有特定质量的离子才能通过这个“窗口”,其他质量的离子将被高压电场反射回去。被选出的原子簇离子减速后再与各种波长的激光束作用,由第二级质谱计检测光离解的产物。两级飞行时间质谱计可以任意角度结合。通常将它们垂直相交,这样可以消除离子在第一级质谱计中所存在的能量与到达时间上的分散度,提高第二级质谱计的质谱分辨率。但在研究负离子时,我们希望能同时监测激光离解产生的光电子与其他带负电荷的碎片,所以两级质谱计就同轴地连接在一起。

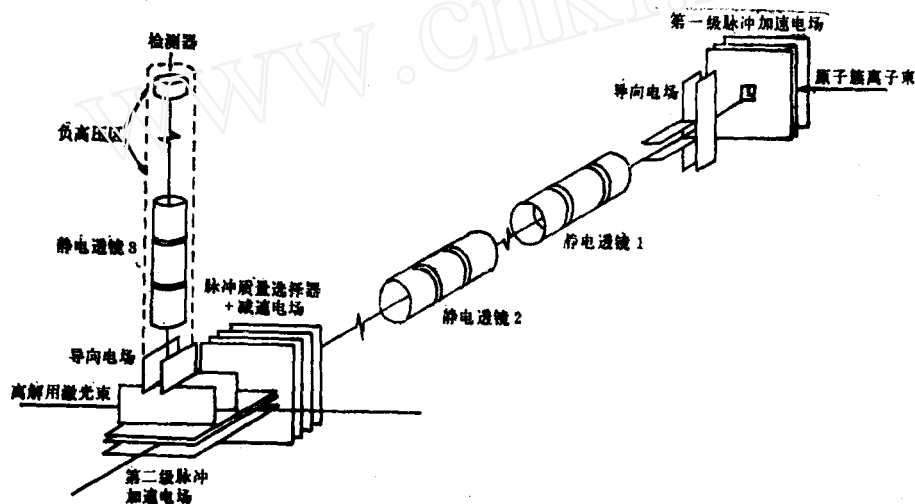


图2 串联飞行时间质谱计的结构示意

整个串联质谱计共有三个高压脉冲电场,十多个稳压电场。由于各电场几乎不消耗电流,可以用分压器的方式使多个电场共用一个稳压电源。正常工作时,第一级加速电场是一个1000伏的高压脉冲,两组静电透镜的电压分别为600和450伏。质量选择器的电场浮动1040伏,反向脉冲宽度为1~2微秒,脉冲上升和下降时间均为15毫微秒。由于离子在第一级加速后有较大的能量差异(约为80eV),所以减速电场的电位差只能达到910伏,而且第二级质谱计的整个漂移管都浮动在负3千伏的高压电位,以提高离子输送的效率。此外,两级质谱计都有水平和垂直方向的导向电场,用以抵消离子原有运动方向的能量和克服仪器安装时可能存在的微量偏移。

通过光离解的方式,选择不同的激光频率,可以测定原子簇化合物中金属原子之间的结合能,和各种配体分子与原子簇表面的结合能。如将激光波长连续扫描,可以得到精细的多光子共振离解光谱^[3]。对负离子来说,激光还能打出其多余电子,由此测量出原子簇分子的电子亲和势^[4]。在实验中,往往通过分析质谱图中各个离解碎片的质量和相对丰度,就能得到相当丰富的分子结构与表面化学的信息。例如,当我们用激光离解吸附有一氧化碳或氮气的过渡金属原子簇时,如果在它们离解的碎片中检测到碳化物或氮化物离子时,可以推断一氧化碳或氮气在这些原子簇表面是解离吸附的;反之,则说明它们是以分子形式吸附的。更有趣的是,我们还可以通过这些光离解质谱图,观察各种簇合物的光离解途径如何随原子簇的组分和大小、配体分子的数目、激光的功率等发生变化。这些实验现象将为表面化学的研究和催化模型的建立,提供重要的实验依据。

四、飞行时间质谱计与光电子能谱

前已提及利用飞行时间质谱计可以选出特定质量的负离子,选择能量高于其电子亲和势的激光光子,可以轻易地打出一个电子。如能准确测量这个光电子所带的动能,则不但能测定分子的电子亲和势,还可得到丰富的负离子及其中性分子的结构信息,这就是光电子能谱。测量光电子的动能有多种方法,一个较简单的方法是让这个光电子在高真空无场区域中均速漂移一段距离,从光电子的飞行时间,就能推算出光电子的动能。显然,飞行时间质谱计正是测量光电子飞行时间的理想工具,如设计得当,可以一机多用。

在设计过程中,需要综合考虑多种因素:光电子离解后,在无场的情况下将向空间各个方向发散,如果收集角过小,收集到的电子可能太少而使信噪比很差;收集角太大,则收集到的电子的能量发散太大,而不能反映出真实的结构信息。电子的质量太轻,飞行速度太快,所以希望增长其漂移距离,以改善仪器的时间分辨率。但电子又极易受外场作用而偏移正常的轨迹,而且检测器的接收面积有限,如果漂移距离太长则势必减小仪器的收集角。同样,如果电子的动能较大,外场对其影响就较小,但这将使电子的飞行时间太短。总之,在设计中必须在仪器的信噪比与分辨率间加以权衡。

在初步设计中,电子的漂移距离为50厘米,用隔磁材料尽可能减弱地球磁场的影响,并在漂移管外绕上线圈以施加一轴向的弱磁场(约5高斯)。还尽力提高真空腔内的清洁度,以消除所有可能的静电荷;提高仪器的真空度,以减少电子发生碰撞的机会。激光光子的能量比原子簇的电子亲和势高1—3eV,必要时还加上一个与电子飞行方向相反的电场,以延长电子的飞行时间。所收集的光电子约为其总数的千分之三。现在初步的试验已获得成功,仪器仍在进一步调试之中,并准备装备时间分辨率更高,取样速度更快的瞬时记录器。

五、在研究原子簇化学活性中的应用

过渡金属原子簇的大小、组分和其化学活性的关系,是当今催化化学上十分关注的一个问题。在实验中,我们将分子束中的原子簇分子与氢气、一氧化碳、氮气等反应,利用飞行时间质谱计同时检测不同大小的原子簇分子各自的反应产物。将这些原子簇分子反应前后的质谱图加以比较,可以了解它们相对的反应活性。中性分子的反应产物由于要电离后才能检测,所得到的图象也许会有些歪曲。如果以原子簇离子作为反应体系,所得到的反应产物就能直接检测,结果更加可靠。关于铈和钴的原子簇的实验显示:不同大小的原子簇的化学活性极不相同,如当铈原子簇与氮气反应时,含有8、10和16个铈原子的原子簇的化学活性特别低。更有趣的是,这一原子簇化学活性随原子簇大小变化的规律性,几乎与原子簇所带的电荷无关。也就是说,无论是中性分子,或是正离子,它们所显示的规律性都十分相似^[5]。

为了进行更深入的研究,我们还利用飞行时间质谱计,选出特定质量的原子簇离子,注入磁场中与其他分子反应。离子在强磁场中可以被束缚几分钟以至几个小时,反应的中间物和产物以快速富里叶变换的离子迴旋加速共振质谱计进行跟踪和检测。与飞行时间质谱计相比,它的灵敏度较差,但是质谱分辨率却要高若干数量级。利用这种“无溶剂的化学反应”,可以在分子水平上深入研究化学反应的均相和异相催化过程,具有十分明显的理论和实际意义。这方面的实验工作开始不久,所需的磁场由一个强达六万高斯的超导磁场产生。

将离子束注入这样强的磁场有赖于离子束有效地聚焦与减速。第一级飞行时间装置中的第二组静电透镜距磁场中心70厘米,其焦点离磁场中心约20厘米。据计算,在这点位置上,磁场强度开始足以影响离子的飞行,而其磁力线几乎与离子运动的轨迹相切。离子减速分两级进行。离子在经过第一级减速后,能量降低到10—16eV,随即飞入一个两端用钼网屏蔽的圆筒,当离子飞入后,它的电位迅速由与上级减速电场相同的高电位下降到-20伏左右。由于离子在圆筒中感受不到电场的变化,直至其飞出圆筒时才受到第二级减速,能量被降低到0—45eV。减速后的离子大约有60%能被ICR(离子迴旋加速共振)室出口处的低电位束缚。

ICR室是一个长15厘米,内径4.8厘米的圆筒,沿纵向分割成相互绝缘的四部分。相对的弧角为60°的一对是提供将离子激发到迴旋加速共振的交变电场的电极,而弧角为120°的另一对则接收离子迴旋加速时产生的感应电流,信号经过差动放大后同样由瞬时记录器记录和处理。

综上所述,飞行时间质谱计作为一种常规的质谱仪器,尽管其原理和结构都较简单,将它和其他实验手段相结合,就能应用于研究复杂的化学体系,在现代的化学研究中发挥广泛的作用。

文中涉及的实验工作是在R. E. Smalley教授的指导下完成的,本文承季欧教授悉心指正,谨致感谢。

参 考 文 献

1. R. E. Smalley, *Laser Chem.*, 2, 1, 167 (1983)
2. 郑兰荪等, *J. Chem. Phys.*, 83, 7, 4273 (1985)
3. 郑兰荪等, *J. Chem. Phys.*, 84, 5, 3078 (1986)
4. 郑兰荪等, *J. Chem. Phys.*, 85, 3, 1681 (1986)
5. 郑兰荪等, *J. Chem. Phys.*, 85, 8, 4747 (1986)

Applications of Time-of-Flight Mass Spectrometer to the Studies of Cluster Molecules

Zheng Lansun

(Xiamen University)

Received 17, Oct. 1986

Abstract

Time-of flight mass spectrometer (TOFMS) has been extensively used in modern scientific research. In the studies of metal cluster molecules and ions, several new apparatus have been built, which combined TOFMS with Resonant Two-Photon Ionization, photodissociation, photodetachment and photoelectron spectroscopy. Tandem TOFMS and TOFMS/FTICRMS are also described in this article. With applications of these new techniques, some excited results have been obtained.