第 13 卷 第 5 期
2000 年 10 月

化 学 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

Vol.13, No.5
Oct. 2000

1003 - 7713/2000/05 - 0521 - 07

应用反射式飞行时间质谱仪研究氨团簇离子解离动力学

胡勇军*， 王秀岩， 吕日昌

（中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室，大连 116023）

摘 要： 用直射式和反射式飞行时间质谱研究了氨分子团簇体系在 355 nm 激光下的多光子电离，得到一系列的质子化团簇离子 $(NH_3)_nH^+$，同时还观察到超价氨团簇离子 $(NH_3)_nH_2^+$。在反射式飞行时间质谱研究中观测到质子化氨团簇离子在自由飞行过程中的解离现象，表明在该实验条件下生成的质子化氨团簇离子是一些亚稳态团簇离子。对子离子产率的分析，得到质子化团簇离子解离速率常数，从而可以估计亚稳态团簇离子的寿命。团簇尺寸从 $n = 3$ 增大到 20，其寿命从 21 ms 减小到 120 μs，大约小了两个数量级。解离速率在 $n = 5$ 到 6 有一个阶跃式上升，这是由于 5 个氨组成的质子化团簇离子 $(NH_3)_4NH_4^+$ 的结构相对比较稳定。

关键词： 飞行时间质谱；亚稳态；氨团簇离子；解离

中图分类号： O643.1 **文献标识码：** A

1 前 言

近年来，亚稳态团簇离子的解离过程引起了越来越多人的兴趣[1-7]。亚稳态团簇离子的解离过程实际上是一个大的“热”团簇离子离解为小的“冷”的团簇离子的蒸发过程（即 $(M)_nH^+ \rightarrow (M)_{n-x}H^+ + xM$）。通过对亚稳态团簇离子的解离过程的研究，有利于进一步阐述团簇的稳定性。一般的，亚稳态团簇离子解离产物很少，通常只有它们解离前母团簇离子的百分之几。由于信号弱，再加上母离子和子离子的速度重叠，在常规的 TOF 质谱中无法分辨和测量。近年来发展起来的反射式飞行时间质谱仪（RTOF - MS），使分辨解离的母离子和子离子成为可能。反射式飞行时间质谱与直射式的区别在于增加了一个反射器。设计反射器最初的目的是为了改善飞行时间质谱的分辨率。Castleman 等人首先把反射式飞行时间质谱用于研究亚稳态团簇离子解离过程[8-10]，并获得了一些很有意义的结果。

氨分子是典型的极性分子，其结构和能级等性质在理论上和实验上都被广泛研究过[11-15]，本工作用自行研制的反射式飞行时间质谱仪，研究了气相氨分子团簇多光子电离后亚稳态氨团簇离子进一步解离的动力学过程。

2 反射式飞行时间质谱

本实验所用的飞行时间质谱仪是本实验室自行研制的，在以前的文献中已作过详细报道[16]。此处只对相关部分作简要介绍。图 1 是装置的示意图。本实验中，氨和氦的混合气体

* 通讯联系人，E - mail：s112@ms.dicp.ac.cn

收稿日期：1999 - 11 - 24；修回日期：2000 - 04 - 26。

通过脉冲阀进入质谱仪的电离区，绝热膨胀形成的氨分子团簇在电离区被激光电离。团簇离子在总电压 900 V 的二级电场被加速后，自由飞行进入反射器，再反射到探测器。光源为一台 Nd:YAG 激光器，实验用波长为 355 nm(三倍频)，激光脉宽 10 ns，脉冲能量为 11 mJ/pulse，重复频率为 5 Hz。质谱图的数据采集一般经过 1024 次累加而得。离子信号由一台 500 MHz 的瞬态记录仪(Model 9846 - 500，EG&G)记录，数据由 PC 计算机处理。实验系统的真空维持在 0.2 mPa 以下。

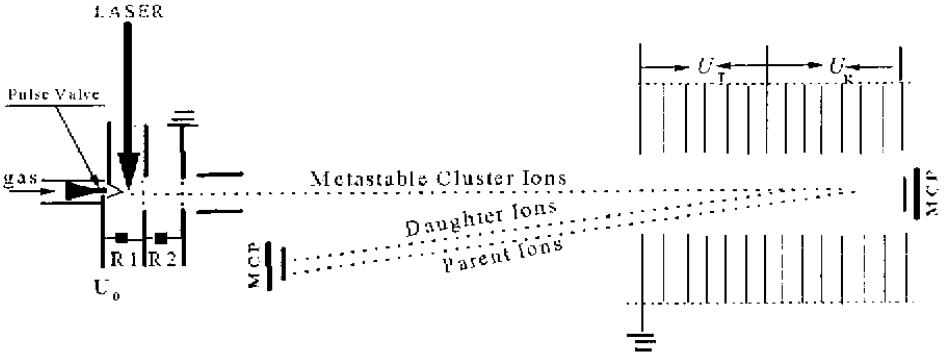

图 1 反射式飞行时间质谱仪原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the reflection time - of flight mass spectrometer

反射器是由 30 块平行不锈钢圆极板(直径 100 mm)共轴串联组成，圆板中心有一个圆孔(直径 30 mm)，极板的厚度为 2 mm，极板之间的距离均等为 8 mm。30 片电极分成两组，每组电极相邻极板之间用阻值相同的电阻相互串联。两组电极采用不同阻值的电阻以形成两段场强不同的均匀电场，分别称为一级场(场强 E_T)和二级场(场强 E_K)。在电离区被加速的团簇离子飞入反射区后，由于具有一定的动能，可以"闯入"反射器的反向电场一定的深度。具有不同能量的离子进入反射器的深度不同，因而它们在反射电场中行走的时间不同。相同质荷比的离子中，速度大的离子在反射电场中逗留的时间长些，因此它们到达探测器的时间延迟一些；速度小的离子逗留时间短些，到达探测器的时间提前了一点儿。这就是反射器对离子初速度发散的补偿作用，从而提高质谱分辨率的原因。

具有不同质荷比的团簇离子在整个飞行过程(包括自由飞行和在反射器内飞行)的时间 t 的计算：[17]

$$t = 2\sqrt{\frac{m}{U_0 q}}\left[\frac{L}{2} + \frac{2d_T U_0}{U_T}\left(1 - \sqrt{1 + \frac{U_0}{U_T}}\right) + \frac{2d_K U_0}{U_K}\right] + C \tag{1}$$

这里，m 为团簇离子的质量；q 为团簇离子的电荷；U_0为加速电场电压；L 为自由飞行的距离；d_T和 U_T分别为第一级场的距离和电压；d_K和 U_K分别为团簇离子在反射器内第二级电场中飞行的距离和电场的电压；C 为与仪器相关的一个常数，可以在实验中标定。由(1)式可以看到，团簇离子的质量数与其飞行的时间是对应的。由飞行时间可以唯一地确定离子的质量。

对于在自由飞行途中解离的离子，情况则不同。如果忽略解离碎片的反冲速度(与离子飞行速度相比很小)，母离子与子离子在自由飞行区具有相同的速度，能量的差别不是由于速度，而是由于质量不同。设亚稳态团簇离子(母离子)的质量为 m_p，平动能为 qU_0，离解后的碎片

(子离子)的质量为 m_d,其平动能应为 $qU_d = qU_0 m_d / m_p$,这里 $U_d = U_0 m_p / m_d$。当 $U_T < U_d < U_0 < U_K$时,亦即母、子离子均进入了第二级电场,它们到达检测器的飞行时间差 Δt 为:[8]

$$\Delta t = t_p - t_d = \sqrt{\frac{8}{q}}\sqrt{U_0 m_p}\left[\left(\frac{1}{E_K} - \frac{1}{E_T}\right)\left(\sqrt{1 - \frac{U_T}{U_0}} - \sqrt{\frac{m_d}{m_p}}\sqrt{\frac{m_d}{m_p} - \frac{U_T}{U_0}}\right) + \frac{1}{E_T}\left(1 - \frac{m_d}{m_p}\right)\right] \tag{2}$$

式中,E_T和 E_K分别为第一、二级电场的强度,其他参数意义同式 (1)。含 n 个氨分子的团簇离子解离后失去一个氨分子,所产生的子离子的质量与团簇离子序列中含 $n-1$ 个氨分子的团簇离子相同。在一般情况下,它们的飞行时间不会重叠,可以区分开来。如果分辨不开,可以通过改变 E_T和 E_K来改变子离子在反射区中的飞行时间,因为 Δt 是 E_T和 E_K的函数。表 1 是本实验条件下$(NH_3)_nH^+$母离子与子离子到达探测器的时间差 Δt 的计算值和实验值。计算值与实验值之间的差小于 8%。

表 1 不同 n 值的 $(NH_3)_nH^+$母、子离子 Δt 值的计算值与实验值

Table 1 The time different Δt between parent ions and daughter ions for different n, calculated and measured in experiment

n	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$\Delta t_{Calc.}/\mu s$	2.383	2.206	2.063	1.945	1.845	1.760	1.685	1.619	1.560	1.507	1.459
$\Delta t_{Exp.}/\mu s$	2.32	2.20	2.08	2.00	1.86	1.84	1.76	1.72	1.68	1.60	1.52

3 实验结果和讨论

实验用样品氨气 (99.99%)和氦气(99.999%)未做进一步纯化。作为比较,对氨分子团簇在直射式和反射式飞行时间质谱中分别进行了观测。图 2a 是在直射式飞行时间质谱仪中获得的氨分子系列团簇离子的质谱图。图 2b 是在反射式飞行时间质谱仪上得到的谱图。从图 2b 中可以清楚的看到包含有不同 n 值的质子化氨团簇离子以及离解后所产生的子离子的质谱峰(放大质谱图)。而在直射式质谱图 2a 中则看不到子离子质谱峰,因为子离子与母离子具有同样的速度,同时到达检测器,飞行时间没有差别(忽略离解后反弹速度)。

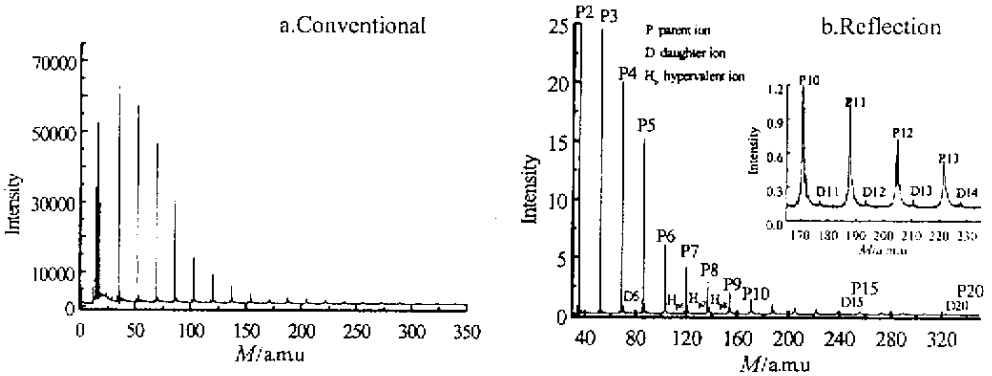

图 2 质子化氨团簇离子$(NH_3)_nH^+$飞行时间质谱仪中的质谱图

Fig.2 Mass spectra of the protonated ammonia cluster ions $(NH_3)_nH^+$ obtained from the time-of-flight mass spectrometer

在图 2 中,母离子及其子离子都能看到。因为虽然子离子与母离子自由飞行的速度相同,由于子离子的质量比它们的母离子小,它们的平动能也就比其母离子小,进入反射器没有母离子那么深就被反射回来,到达检测器的时间比其母离子要短,所以在 TOF 图谱上表现为比它们的母离子要提前出现。这就是图 2 b 中序列的小峰。要证实这些小峰确是解离产物子离子峰而不是原来的团簇中相同质量的离子峰,如前面所述,可以通过改变反射场电压进行验证[9]。式(1)表明,U_T和 U_K的变化对所有母离子的飞行时间影响是相同的。但由式(2)可见,E_T和 E_K的改变,将引起母离子与子离子相对飞行时间差的变化。如果所有谱峰相对时间发生相同程度移动,可以确定这些峰信号都是来自离化器的原始团簇离子,没有解离的子离子。若小的谱峰相对位移不同,再根据计算结果核算,就可以确定是子离子峰。实验观测表明,这些小峰确实是子离子峰。表 1 也已表明,计算结果是可信的。

从图 2b 中还可以看到,团簇离子的分布是随着团簇尺寸(n)的增大而逐渐减弱的。但是,在 n 从 5 到 6 有一个较大的阶梯式下降,这表明由六个或更多氨分子形成的团簇不稳定,五个氨分子组成的质子化团簇离子是相对稳定的结构,这与早期的工作相吻合[18]。在质谱图上我们还可以观察到超价团簇离子 $(NH_3)_nH_2^+$,在 $n=6$ 时信号最强。有关这个系列的团簇离子,我们已在以前的文献报道中作过详细报导[19]。

中性的氨团簇经过多光子电离,又通过团簇内的质子转移反应形成了质子化团簇。质子化反应释放的能量使在分子束绝热膨胀时冷冻的团簇变成'热'的不稳定的亚稳态离子,它们在自由飞行过程中解离成小的团簇离子和中性碎片。在本实验条件下,碰撞诱导解离可以忽略。这是一个真正的单分子解离过程,可以用下式表达:

$$(NH_3)_nH^+ \longrightarrow (NH_3)_{n-x}H^+ + xNH_3 \qquad x \geq 1$$

在本实验中,我们没有观察到 $x>2$ 的子离子峰,失去一个氨分子的单分子离解过程几率最大。由实验测量的母离子和子离子的数量 P 和 D,可以计算团簇离子的解离率。表 2 是实验测量的结果。$D/(P+D)$表示在飞行质谱中的解离率。

表 2 不同 n 值的亚稳态团簇离子解离百分数 $D/P+D$、解离速率常数 k_d、寿命 τ

Table 2 The dissociation fractions $D/(P+D)\%$, the dissociation rate constants (k_d), lifetimes (τ) of the metastable cluster ions for different n

N	$D/(P+D)\%$	k_d/s^{-1}	τ/ms	N	$D/(P+D)\%$	k_d/s^{-1}	τ/ms
3	0.125	46.79	21.4	12	10.4	2303	0.434
4	0.323	108.5	9.21	13	11.2	2402	0.416
5	0.494	151.9	6.58	14	16.3	3476	0.288
6	1.18	337.7	2.96	15	16.8	3480	2.87
7	1.63	437.9	2.28	16	19.1	3892	2.57
8	2.44	621.1	1.61	17	25.1	5158	0.193
9	3.45	838.1	1.19	18	34.7	7405	0.135
10	5.16	1206	0.829	19	38.3	8183	0.122
11	6.48	1462	0.684	20	39.1	8164	0.122

对于 $x = 1$ 的情况,单分子解离的动力学方程可写为:

$$C_A = C_A{}^0 e^{-k_d t}, \quad D/(P + D) = 1 - e^{-k_d t} \tag{3}$$

式中,$C_A{}^0$、C_A 为解离前后母离子的浓度;t 为离解经历的时间;k_d 为解离速率常数;E_d 为解离所需的最低能量;A 为常数。如果知道反应时间 t,解离速率常数就可由式(3)得到。本实验中团簇离子解离所经历的时间是由离化区到飞入反射器中间的自由飞行时间,可以由总的飞行时间,在反射区往返飞行时间的和及自由飞行距离计算出来。母离子的总飞行时间是实验测量值,飞行距离是仪器的参数,唯一需要计算的是离子在反射区内往返飞行逗留的时间。设母离子和子离子均进入第二级反射电场,离子在反向电场中作匀减速运动。已知母离子的平动能为 qU_0,其速度为

$$V_1 = \sqrt{2qU_0/m_p}$$

这就是它进入第一级电场时的初速度。母离子通过第一级电场后进入第二级电场时的初速度 V_2 可由下式计算

$$V_2 = \sqrt{2q(U_0 - U_K)/m_p}$$

式中,$U_K = E_K d_K$ 为第一级电场的电压。按匀速运动计算,离子通过第一级电场飞行的时间 t_1 和离子从进入第二级电场到反转点的飞行时间 t_2 由下式计算:

$$V_1 - V_2 = \frac{qE_K}{m_p} t_1$$

$$V_2 = \frac{qE_T}{m_p} t_2$$

母离子在反射区往返飞行的总时间 t_s 为

$$t_s = 2(t_1 + t_2)$$

由此得到反应时间:

$$t = (t_{\mathrm{TOF}} - t_s) L'/L$$

式中,L 为自由飞行总距离;L' 为电离区至反射区的距离。

有了反应时间和产率,由式(3)可以计算速率常数 k_d,结果列于表 2 中。对于单分子解离反应,由速率常数的倒数可以表征分子的寿命 τ。计算表明,质子化氨团簇离子的寿命与团簇的大小有关,n 由 3 增大到 20,寿命 τ 由 21 ms 减小到 122 μs,有两个数量级。n 越大,团簇离子越不稳定。*Wei* 等曾估算了氨团簇离子的结合能[9],团簇离子越大,结合能越小。也就是说,解离需要的能量越少。在动力学中,必然是 k_d 值随 n 值增大而变大。另一方面,不同 n 值的质子化团簇离子,到达探测器经历的时间也有所不同。质量大的离子飞行速度相对地慢,在自由飞行过程中所经历的反应时间要长一些,发生解离的分子也就越多。正是这两个方面的原因导致了解离率随 n 的增大迅速上升。

仔细观察实验结果还会发现,n 为 6 的团簇离子的解离速率比 n 为 5 的解离速率有一个显著的跳跃式升高。从动力学来看,5 个或 5 个以下氨分子的质子化团簇相对比较稳定,与结构分析的结果[18]一致。

需要指出的是,团簇离子的单分子解离速率或寿命是团簇离子特定能态所固有的。由于团簇的复杂性,目前尚不能确定团簇离子产物的能态,只能说这是在 355 nm 激光波长下多光子电离条件下的实验结果。亚稳态的确认有待工作的进一步深入。

4 结 论

本实验用直射式和反射式飞行时间质谱仪研究了中性氨分子团簇在 355nm 激光下发生的多光子电离过程,观察到一系列的质子化团簇离子$(NH_3)_nH^+$,同时还观察到超价氨团簇离子$(NH_3)_nH_2^+$。应用反射式飞行时间质谱仪研究了亚稳态氨团簇离子的解离反应,得到解离反应的速率常数,估算了亚稳态的质子化团簇离子的寿命。随着团簇离子尺寸增大,解离速率增大,寿命减小,稳定性变差。动力学结果也表明含 5 个氨分子的质子化团簇相对稳定,与结构分析的结构一致。

参 考 文 献

[1] Lethbridge P G, Stace A J. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**: 4062

[2] Magnera T F, David D E, Michi J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, **86**: 2427

[3] Walder G, Margreiter D, Winkler C, Stamatovic A, Herman Z, Mark T D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, **86**: 2395

[4] Klots C E. *Z. Phys. D*, 1991, **21**: 335

[5] Morgan S, Castleman A W Jr. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**: 4544

[6] Weerasinghe S, Amar F G. *Z. Phys. D*, 1991, **20**: 167

[7] Xia Ping, Michael Hall, Thomas R Furlani, James F Garvey. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 12235

[8] Echt O, Dao P D, Morgan S, Castleman A W Jr. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**: 4078

[9] Wei S, Tzeng W B, Castleman A W Jr. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**: 332

[10] Wei S, Castleman A W Jr. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1994, **131**: 233

[11] Biesner J, Schnieder L, Ahlers G, Xie Xiaoxiang, Welge K H. *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**: 2901

[12] Ziegler L D. *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**: 664

[13] Dobber M R, Buma W J, De Lange C A. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 1671

[14] Wei S, Purnell J, Buzza S A, Castleman A W Jr. *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**: 755

[15] Buzza S A, Wei S, Purnell J, Castleman A W Jr. *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**: 4832

[16] Li Yue, Liu Xianghong, Wang Xiuyan, Lou Nanquan. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**: 2572

[17] Gohl W, Kutscher R, Laue H J, Wollnik H. *Int. J. Mass Spectron. Ion Processes*, 1983, **48**: 411

[18] Wei S, Tzeng W B, Castleman A W Jr. *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**: 2506

[19] Li Lianbin(李连斌), Liu Xianghong(刘向红), Wang Xiuyan(王秀岩). *Chinese Chemical Letters*, (中国化学快报), 1999, **10**: 321

Kinetic Study of the Metastable Ammonia Cluster Ions Using Reflection Time – of – Flight Mass Spectroscope

Hu Yongjun*, Wang Xiuyan, Lü Richang

(*State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics Dalian Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Science, Dalian* 116023)

Abstract The multiphoton ionization of the ammonia clusters at 355nm was studied using both conventionaland reflection time – of – flight mass spectrometers. Aseries of protonated ammonia clusters $(NH_3)_nH^+$ were obtained, and the hypervalent ammonia cluster ions $(NH_3)_nH_2^+$ ($n > 2$) were observed. The daughter ions which were produced from dissociation of the metastable ammonia cluster ions during their free flight were also observed. The dissociation rate constants were derived from the experimental result which depends upon the number of the ammnia molecules in a cluster ion. The life times of the metastable cluster ions were estimated, which range from 21ms to 122μs for different cluster size from $n = 3$ to 20. The larger the cluster size, the faster the dissociation rate and the shorter of the life time of the cluster ions. The kinetics shows that with $n = 5$ or smaller the cluster ionsare more stable comparing to those with $n \geqslant 6$, which is consistant with the observation reported in literature.

Key words TOF – MS, Metastable ammonia cluster ion, Dissociation

* To whom correspondence should be addressed.