

一种用于研究激光等离子体反应的质谱仪

黄荣彬* 张 鹏 李文莹 郑兰芬

(厦门大学化学系)

[摘要]本文介绍了一种自行设计与研制的可用于研究激光等离子体反应的质谱仪。它以高能量密度的脉冲激光作用于固相的反应体系,产生高温等离子体,以两台飞行时间质谱计同时记录激光等离子体反应产生的正负离子质谱。作为反应研究的实例,本文还介绍并讨论了硫、磷与银、铈等简单二元体系的反应结果。

近年来,化学与物理学家对等离子体反应的兴趣不断增加。激光能将极高的能量作用于固相的反应体系,产生高温等离子体,所以是产生等离子体及研究其中化学反应的一种有效手段。这些等离子体反应的产物,几乎只能以原位质谱来加以检测、分析和研究。我们最近在一台自制的激光等离子体源飞行时间质谱计上开展了这一领域的研究。初步结果显示,该装置能够同时记录激光等离子体反应产生的正负离子的飞行时间质谱,并进行相关分析与研究,作为一台立足于国内现有条件和技术自建的质谱装置,具有较强的分析能力和技术特色。

仪器基本原理与构造

激光,尤其是脉冲激光,聚焦后能在固体样品表面集中极高的能量,当能量密度超过 $10^7\text{W}/\text{cm}^2$ 后,被作用的样品即迅速蒸发,进而发生电离形成高温等离子体。本装置中,反应物被研成细粉,均匀混合后压成片状,作为激光作用的“靶”。如果反应截面足够大,在激光等离子体中将发生广泛的离子-分子反应,生成各种组分的产物,其中可能包括由单一物种分子(离子)自聚成的簇离子。

提高激光等离子体的密度,是保证等离子体中离子-分子反应能充分进行的决定性因素。为此,我们在实验开始时先以脉冲激光束轰击样品,直至样品上蒸发出一个直径小于1mm、深度超过1mm的小孔。由于受到孔壁的束缚,在这一小孔中的激光等离子体密度大

1991年8月16日收

- 国家教委优秀青年教师研究基金资助项目
- 通讯联系人

为提高。实验证明：“小孔”的产生明显地影响着激光等离子体反应进行的程度，有时甚至是反应进行的必要条件。

目前该仪器配置的激光器是 Spectra-Physics 公司生产的 DCR-11 型 Nd:YAG 激光器。实验中经常使用的是该激光器的倍频输出，波长 532nm(绿光)，调 Q 后的脉宽为 7ns。激光束以一焦距为 83.7cm 的透镜会聚于样品表面。光束直径小于 0.5mm。实验中，作用于样品的激光功率密度接近 $10^8\text{W}/\text{cm}^2$ 。

激光等离子体的产生与检测必须在高真空中进行，以保证其中的离子不与背景气体发生碰撞。本装置中，激光等离子体源与质谱计均在同一真空系统中，由 K-150 型油扩散泵获得，并配有液氮冷阱。加液氮后系统的极限真空可达 $5 \times 10^{-7}\text{torr}$ ，实验通常在 $2 \times 10^{-6}\text{torr}$ 的真空下进行，这时一般分子(离子)的平均自由程已经超过 10 米。

实验测得激光等离子体的初始动能可达 60eV，由此推算出等离子体的温度可达几十万度。这些等离子体从产生至进入质谱计的加速区约需飞行 8cm。等离子体中的物种均具有极高的内能，所以可能发生在常规条件下观察不到的反应；而且由于缺乏介质的碰撞来转移内能，许多产物离子可能在飞向加速区的途中即已离解，所以质谱计能检测到的离子应当具有比较稳定的结构，因而能承受较高的内能而在几十微秒的飞行过程中不离解。

质谱是对激光等离子体反应的产物离子进行原位检测的唯一有效手段。激光器在脉冲状态下工作，所以飞行时间质谱计是各种质谱手段中的最佳者。飞行时间质谱计还能检测激光等离子体中的所有离子，并在几十微秒内录完全谱，这是其他质谱手段难以企及的。

在激光等离子体中，带有正负电荷的粒子具有相近的含量，所以正负离子质谱的记录同样重要。在许多情形下，正负离子的质谱是彼此相关的，为了进行比较研究，就要求同时记录。这套装置在国际上首次实现了这一功能。由于将样品架的平面设计成与离子加速方向平行而不是相互垂直，且放置在加速区之外，所以当加速电场加速正(负)离子时，也同时向相反的方向加速电荷极性相反的离子，这就实现了激光等离子体中正负离子的同时检测。图 1 显示了这套装置的基本构造。

这台飞行时间质谱计仍采用 Wiley-McLaren 的设计^[1]，以双电场加速的方式来克服离子的初始空间分布。激光等离子体的初始能量分布较广，是影响仪器质量分辨能力的主要因素。为此，我们采取以脉冲电场延迟加速的方式。调整脉冲加速电场相应于脉冲激光的延迟时间，可以有选择地分析初始能量较低的离子。在样架前 5mm 处还安置了一块挡板，它允许离子通过的孔径只有 5mm，使发散方向较大的离子无法进入质谱计的加速区。

从图 1 看出，正负离子的飞行时间质谱计共用第一加速区。为了保证质荷比相同的正负离子有大致相同的飞行时间，正负离子质谱计的脉冲电场都是 1000V，离子的无场漂移距离都是 1.15m，第二加速区的宽度与两级加速区间电压的分配也相等。但为了简化仪器的结构，两个质谱计中各电极上电压的设置并不对称。负离子质谱计的无场漂移区的电位为零，而正离子质谱计的相应电位则在 -1850V 左右，确定第一加速区的两片电极上的电位则分别为 -850 与 -1000V。这样，负离子质谱计一端的真空管就能提供无场漂移区的电位，而正离子质谱计一端则需再衬入一根绝缘套管。能提供 -1000V 脉冲加速电压

的电源是自行研制的,高压脉冲的上升沿小于 $0.5\mu\text{s}$,脉宽 $20\mu\text{s}$,幅度可调。上述 -850 与 -1850V 的电位也需经常调谐,以保证仪器的正负离子质谱计都有较好的质量分辨率。

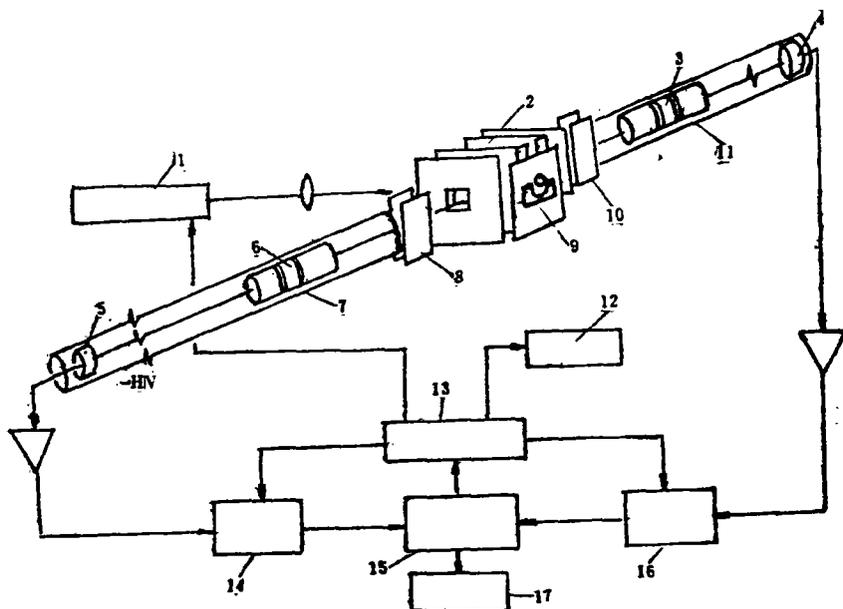


图1 仪器装置图

1. 激光器 2. 脉冲加速电场 3. 离子透镜 4. 检测器 5. 检测器 6. 正离子质谱计 7. 离子透镜 8. 导向电极 9. 样品 10. 导向电极 11. 负离子质谱计 12. 脉冲高压 13. 程控脉冲发生器 14. 瞬态记录 15. IBM PC 16. 瞬态记录 17. 输出设备

四片加速电极均是 $146 \times 160\text{mm}^2$ 的不锈钢片,面积之大足以保证加速电场的均匀,电极中央开有 $25 \times 25\text{mm}^2$ 的方孔,上面焊了栅网供离子通过。紧靠加速电极两端出口的是两对导向电极,用于克服正负离子加速前所具有的垂直于加速方向的初始动能(离子正是凭借此动能进入加速区的)。两根飞行管的中部还各有一组离子聚焦系统,用于缩小离子束的径向分布。它由三个直径相等、相互绝缘的圆管构成,两端圆管的电位与无场漂移区电位相等,中间的电位可调。

采用的双微通道板离子检测器是中国科学院电子研究所的产品,它的接收面积接近 40cm^2 ,增益可达 10^7 。负离子质谱计的信号由检测器的阴极输出,正离子质谱计的信号则取自检测器的阳极,这就避免了以高压电容隔离,排除了检测器电源中交流成份的干扰,保证了信号后处理装置的安全。由于从检测器输出的离子信号已有几百个毫伏,所以自制的两台前置放大器的放大倍数只有几倍,同时使其输出信号的相位一致。

正负离子信号的模数转换与暂时存储各由一台取样速度为 20 兆次/秒的瞬态记录仪完成。两台记录仪存储的数据经由 DMA 通道进入一台 IBM PC/XT 微机的内存。该微机还控制了一台程控脉冲发生器,它可以输出八路不同时序的同步脉冲,用以触发激光器、加速电压与两台瞬态记录仪。上述部件均由中国科技大学近代物理系快电子室研制,均做成微机内的插件。所用的软件是自编的。

激光等离子体反应研究

在该仪器上进行的一些初步的激光等离子体反应主要是一些金属元素与非金属元素之间的二元反应,其中包括钼、铌、银与硫、银、铜与磷等。以下简介一些反应结果。

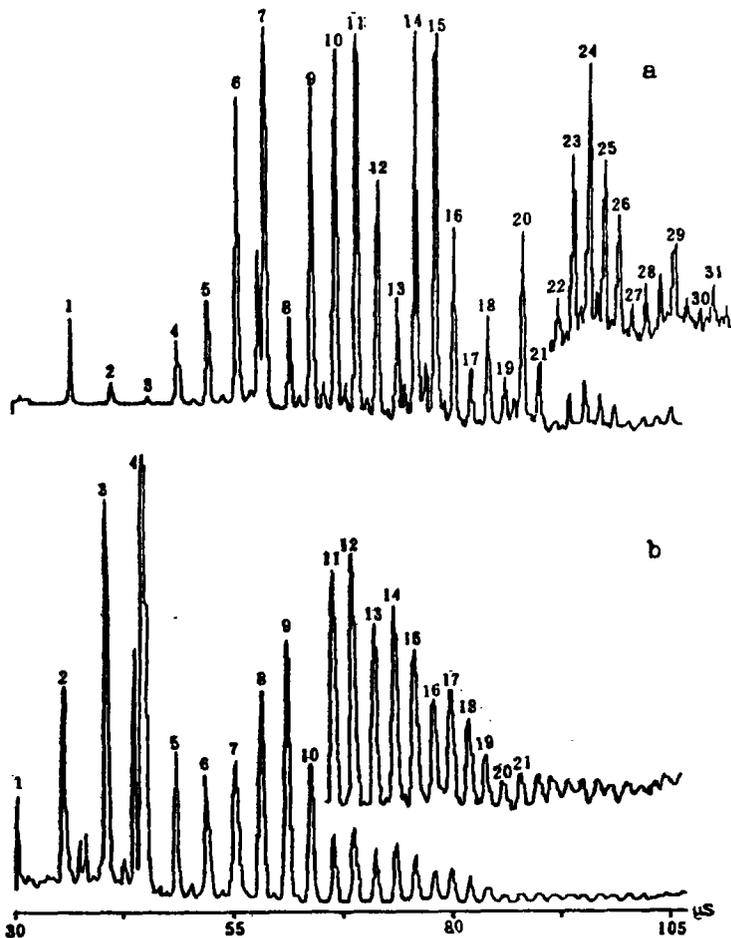


图2 铌与硫激光等离子体产生的正负离子的质谱

2a. 正离子 1-S₂, 2-S₄, 3-S₆, 4-NbS₂, 5-NbS₄, 6-NbS₆, 7-NbS₈, 8-NbS₇, 9-Nb₂S₆, 10-Nb₂S₈, 11-Nb₂S₇, 12-Nb₂S₆, 13-Nb₂S₅, 14-Nb₂S₇, 15-Nb₂S₈, 16-Nb₂S₉, 17-Nb₂S₇, 18-Nb₂S₆, 19-Nb₂S₄, 20-Nb₂S₁₀, 21-Nb₂S₁₁, 22-Nb₂S₉, 23-Nb₂S₁₀, 24-Nb₂S₁₁, 25-Nb₂S₁₂, 26-Nb₂S₁₁, 27-Nb₂S₁₄, 28-Nb₂S₁₂, 29-Nb₂S₁₁, 30-Nb₂S₁₃, 31-Nb₂S₁₄.

2b. 负离子 1-S₂, 2-Nb, 3-NbS, 4-NbS₂, 5-NbS₄, 6-NbS₆, 7-NbS₈, 8-NbS₆, 9-NbS₇, 10-NbS₈, 11-NbS₉, 12-Nb₂S₇, 13-Nb₂S₈, 14-Nb₂S₁₂, 15-Nb₂S₁₀, 16-Nb₂S₈, 17-Nb₂S₉, 18-Nb₂S₁₀, 19-Nb₂S₄, 20-Nb₂S₉, 21-Nb₂S₁₁.

图 2 显示了硫与铌的激光等离子体反应的原位正负离子质谱,是连续采样 100 次的平均结果。不难看出:铌与硫之间的反应十分复杂,无论在正离子质谱或是在负离子质谱中都能观察到十分丰富的反应产物,这在常规条件下不能实现。一般说来,反应产物中所含原子数越多,在它生成过程中所需经历的离子-分子反应的步数就越多,在所有产物离子中所占的丰度越低。但并不完全如此,如图 2 所示,各反应离子的信号强度并不单纯是组成原子数的单调递减函数,而有相当复杂的变化,信号强度较突出的离子应当具有较为稳定的构型。图 2 正负离子质谱中的一些未加标注的小峰主要是带双电荷的离子,这是因为如果它们是单电荷,则其中硫原子的个数将比整数多 0.5 个。小峰两侧的大峰也可能有部分双电荷离子,如 NbS_7^+ 与 $Nb_2S_7^{2+}$ 的质荷比完全相同,但从峰高的显著差别来看主要为单电荷离子。

在图 2 所示的 NbS_n^- 中, NbS_6^- 的信号强度最为突出,在 NbS_n^+ 中,当 $n > 7$ 后,其信号强度显著降低。可以认为,在 NbS_n^+ 中, Nb_6^+ 与 Nb_7^+ 的结构在正负离子中分别较为稳定。有趣的是,尽管这两个离子所带的电荷极性相反,所含的硫原子数也不同,但将铌原子的价电子加上每个硫原子所提供的两个配位电子,再考虑各自所带的正负电荷后,它们的电子总数都是 18 个,正是形成稳定的满电子壳层所需要的电子数。同样有意思的是,从图 2 所观察到的带双电荷的离子(不论正负)所含的铌原子个数均为偶数。由于 Nb 本身具有奇数个价电子,而每个硫原子无论如何配位,均提供偶数个价电子,所以可以认为,激光等离子体反应产生的所有正负离子中的电子均已成对。也就是说,电子构型的稳定性在很大程度上决定等离子体反应产物的组成与相对丰度。

提高谱图的分辨率后,发现在图 2 的正离子质谱中,所有质量高于 NbS_7^+ 的谱峰都由二个以至六个谱峰组成,只是由于 Nb 的质量(93)与 S_6 (96)较为相近而不易分辨,图 2 中仅标出每个谱峰所对应的含铌原子数最多的离子的组成。有趣的是,这些正离子中铌原子数与硫原子数的比值几乎可以是任意值,如 NbS_n^+ 中, n 值可以从 1 至 20。正离子质谱中这一“重叠”的现象在负离子质谱中却几乎不出现,即负离子中硫与铌的摩尔比具有一定的范围。如在 NbS_n^- 中, n 只能从 3 至 7,在 $Nb_2S_n^-$ 中, n 值则从 5 至 9,所以各离子间的质量差很大,各谱峰均能很好地分辨。负离子质谱中各离子信号强度的起伏也很大,在 NbS_n^- 中, NbS_6^- 的信号强度最高;而在 $Nb_2S_n^-$ 中, $Nb_2S_7^-$ 的信号最强;随着负离子中铌原子数的增加,相应的 n 值依次是 8、10、11、14……,也有所增大。这些显著差异暗示正负离子间的基本构型也有很大差别。就此推测:在铌与硫反应生成的负离子中,铌原子聚合成簇,硫原子配位在簇的周围;而在相应的正离子中,铌原子间可能没有相互作用,纯粹通过硫原子联系在一起。

与上述的体系相比,Ag 与 S 之间激光等离子体反应的截面要小得多,在原位质谱中观察到的主要是 Ag^+ 和 S_n^- 。反应生成的 Ag_nS_m 的信号强度都较低,而且全部是负离子,其 n 值从 1 至 5, m 值则从 2 至 6,而且随着 n 值的增大, m 值的分布范围逐渐缩小^[3]。

Ag 和 P 的反应截面也不大,实验所观察到的反应产物均只含一个银原子,而且主要是正离子。在反应生成的 AgP_n^+ 中, AgP_1^+ 的信号强度十分突出,它也具有 18 电子的稳定电子构型; AgP_2^+ 、 AgP_3^+ 、 AgP_4^+ 均未观察到,而 AgP_5^+ 、 AgP_6^+ 与 AgP_7^+ 却又出现。我们推测在后三种离子中,部分磷原子可能成环^[4]而成为 π -配体,使得磷原子的配位数增加。在负离

子质谱中仅观察到信号强度很低的 AgP_n^- ($n=2, 4, 6, 8$)。Ag 与 P 之间只能形成单银核的离子显然与磷原子不易成桥有关。

通过对以上二元反应体系的反应结果的介绍与解析,可以看到激光等离子体反应具有以下特点:

1. 反应产物十分丰富。如实验观察到的铈与硫的反应产物(包括正负离子)竟有近百种,这在其他反应条件下难以实现。在激光等离子体反应中各物种大都处于激发态,使得一些活化能垒很高的反应也得以进行。

2. 反应产物的相对丰度主要决定于产物结构的稳定性,而基本上不受动力学因素的影响。在进行硫与银的反应时,我们曾先后选择反应体系中的 $\text{Ag} : \text{S} = 1 : 4, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1$ (摩尔比),所记录的质谱几乎没有差异。

3. 反应产生的正负离子的组成及不同组成的离子间相对强度显著不同。所以在实验中,正离子和负离子的质谱均需加以记录,而且必须同时记录,以排除反应条件改变(如激光在样品上的作用深度)而造成的不同。

4. 不同体系间的反应截面有很大不同,反应截面的相对大小基本上与这些元素间的亲和性一致。如铈、铈都是亲硫的元素,它们之间的反应进行得很彻底,而银与磷、硫间的反应就很不充分。我们曾尝试过银与硒的激光等离子体反应,没有观察到任何反应产物。

5. 反应产物离子也可以是多电荷的,但它们的丰度比单电荷离子低得多。

激光等离子体反应已经引起了广泛的兴趣,但是研究开展还不多,更缺少专门化的研究装置。我们仅是初步的尝试,还不能检测中性分子,使得对激光等离子体反应的研究还不够全面,有待改进和完善。

参 考 文 献

- [1] W. C. Wiley et al., Rev. Sci. Instrum., 26(12), 1150(1955)
 [2] 黄荣彬等,科学通报,(2), 119(1992)
 [3] 黄荣彬等,物理化学学报, 7(6), 411(1991)

A Mass Spectrometer for Studies of Laser Plasma Reactions

Huang Rongbin* * Zhang Peng Li Wenying Zheng Lansun
 (Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, PRC)

Received 16, Aug. 1991

Abstract

A home-made mass spectrometer specially designed for studies of laser plasma reactions is in-

roduced in this paper. In this instrument, pulsed laser beam of high energy density is focused on the sample which consists of the mixed reagent in solid state. The mass spectra of both positive and negative ions in laser plasma are recorded on two time-of-flight mass spectrometers coincidentally in situ. As the samples of the reactions, the experimental results of reactions among sulfur, phosphorous, silver and niobium are described. Brief discussions and analysis of these results are also presented in this paper.