

# 离子阱中碳原子簇离子的碰撞反应\*

徐进林 朱熙文 陈永泰 蔡 永

(中国科学院武汉物理所 波谱与原子分子物理国家重点实验室 武汉 430071)

**提要** 用激光溅射法产生并在射频离子阱中囚禁了碳原子簇离子,进而利用离子阱的质量选择存储和离子存储时间长等特点,研究了经过选择存储的碳原子簇离子在离子阱中的碰撞解离和碰撞缔合。根据碰撞解离的结果以及碰撞前后的焓变,分析了团簇离子发生碰撞解离的条件和吸热范围,以及团簇离子的囚禁工作点与碰撞活化的关系。在此基础上,进一步研究了团簇离子碰撞解离后的各碎片之间发生缔合反应的过程,探讨了计算有效碰撞截面的方法。

**关键词** 离子阱,选择存储,碰撞解离,碰撞反应

## 1 引 言

原子簇及其离子作为一种特殊的物质形态,种类繁多,是有待探索的介观体系。特别是对于各种复杂的碰撞过程,需要特殊的手段和较理想的真空、离子控制和检测等条件,才能得到较好的研究结果。

射频离子阱由于其洁净环境(无外界干扰、真空优于  $10^{-7}$  Pa)和质谱计功能,使其成为一种研究离子过程的较理想手段。并且由于囚禁技术和离子原位抛出检测技术不断完善,从而在质量分析范围、质量分辨率和灵敏度等方面有了很大的提高<sup>[1]</sup>。射频离子阱及其质谱计除了体积小,还具有很长的离子存储时间以及质量选择存储等特点<sup>[1]</sup>;并且随着近几年来激光溅射技术的发展,可以利用这一方法在离子阱中有效地产生原子簇离子,从而可以方便地在其中进行原子簇离子的碰撞诱发解离<sup>[2]</sup>、光解离<sup>[3]</sup>、化学反应<sup>[4]</sup>等研究,精确分析级联产物的质谱,得出反应物结构、反应活性、反应历程以及团簇生长过程的详细信息。本文报道我们在射频离子阱中进行的碳原子簇离子的碰撞解离和碰撞反应研究。

## 2 实 验

碳原子簇离子的碰撞实验均是在射频离子阱中进行的。射频离子阱由环电极和上下帽电极(内表面形状为旋转双曲面,  $r_0 = 9.9$  mm,  $z_0 = 7$  mm)、真空室、相关的控制系统、信号检测和数据采集系统组成(如图 1 所示,图中所示的反应气体和缓冲气体为团簇离子的化学反应所设,本次实验未加)。由于产生原子团簇和碰撞反应的需要,在通常的离子阱装置上增加了激光

\* 国家自然科学基金资助项目。

溅射系统和相应的激光脉冲和射频囚禁场快速控制电路,使产生的团簇离子进入阱中的时间和射频电压建立的时间能达到协调一致,并且可对质量选择存储的操作时序和碰撞反应时间进行精确的调整。

射频离子阱中的囚禁场由加在环帽电极上的射频和直流电压所建立。由倍频后的 Nd:YAG 激光(532 nm, 5 mJ/脉冲)经会聚后,穿过环极上的一对小孔,到达阱外的碳靶上。当靶表面的光斑直径小于 0.5 mm 时,激光功率密度可达到  $10^8 \text{ W/cm}^2$ ,从而溅射出各种质量的等离子体。在发出激光脉冲后  $10 \mu\text{s}$  内,快速建立适当的射频和直流电压,使得离子到达阱中心时能将其捕获。为了囚禁某一质量的  $\text{C}_n^+$ ,需要对射频和直流电压进行精确的时序控制,以排除不需要的团簇离子和杂质离子。选择囚禁的  $\text{C}_n^+$  及其产物离子,可以用连续增加射频幅度的方法,将它们抛出到阱外的高灵敏度电子通道倍增器,转变为电流信号。该信号作为时间或电压的函数,对应不同离子的质谱,其强度为相对离子丰度。其它相关的实验条件如下:射频电压幅度为  $0 \sim 3000 \text{ V}_{\text{RF}}$ ,频率为 1.1 MHz,直流电压为  $0 \sim 80 \text{ V}$ ,本底真空度优于  $10^{-6} \text{ Pa}$ ,温度设定为室温( $25^\circ\text{C}$ )。在此条件下,进行了经过选择存储的碳原子簇离子的碰撞解离和碰撞缔合实验。

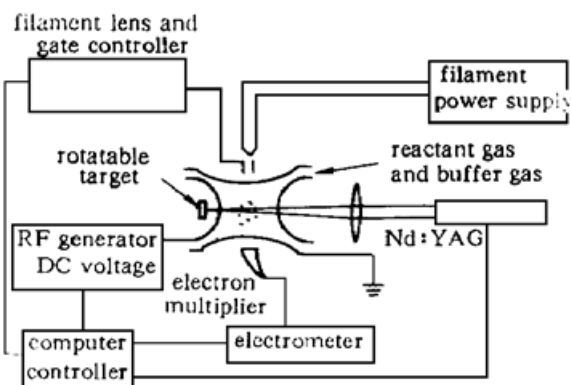


图 1 离子阱装置结构与实验安排

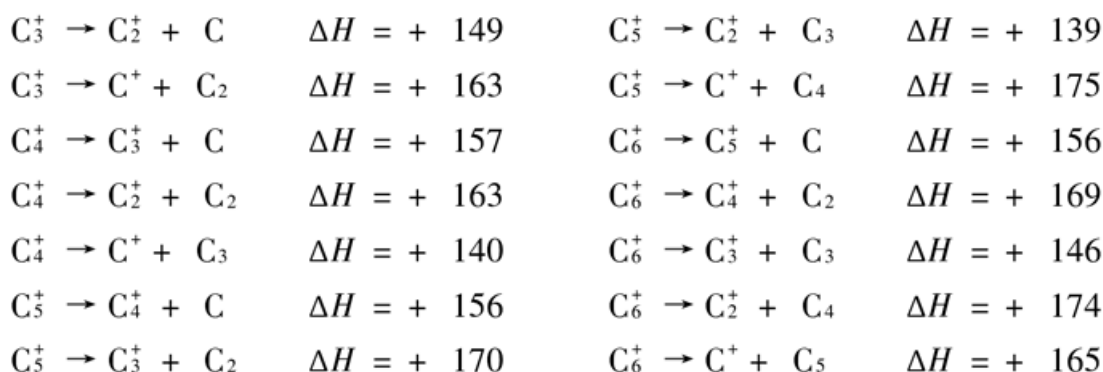
Fig. 1 Experimental arrangement

### 3 结果和讨论

当碳原子簇离子  $\text{C}_n^+$  经过选择存储操作后,继续囚禁若干时间,  $\text{C}_n^+$  会由于碰撞而解离出一些小的碎片:  $\text{C}_{n-1}^+$ ,  $\text{C}_{n-2}^+$ , ...。随着囚禁时间的增长,还会解离出更多的碎片来,在发生碳原子簇离子的碰撞解离的同时,也观测到了它们的缔合产物,如图 2 所示,图中  $T_c$  为碰撞时间。由于缔合产物的产额同缔合产物的缔合速率、解离速率、结构稳定性、反应历程等相关,因而有些缔合产物在测量时,得不到足够强的谱峰。为此,我们进一步对此结果分别进行了团簇离子的碰撞解离、缔合实验和机理分析,以期得到产生的条件和过程。

#### 3.1 碳原子簇离子的碰撞诱发解离(CID)

根据选择存储的团簇离子碰撞解离结果以及团簇离子解离前后能量的变化,可以得出解离得以进行的条件。碳原子簇离子解离过程的热焓变化如下( $\Delta H$  为反应热效应,单位为 4.18 kJ/mol,反应温度为  $25^\circ\text{C}$ ):



其中,  $\text{C}_n^+$  以及  $\text{C}_n$  的热焓值引自文献[5, 6],计算方法见[7, 8]。从以上的反应热效应结果可以看出,所有可能的解离过程均为吸热过程,相应的能量范围为  $6 \sim 7.6 \text{ eV/离子}$ 。因此,要使团

簇离子的解离过程得以进行, 离子必须获得 6 eV 以上的能量。这部分能量, 主要通过碰撞活化来获得。

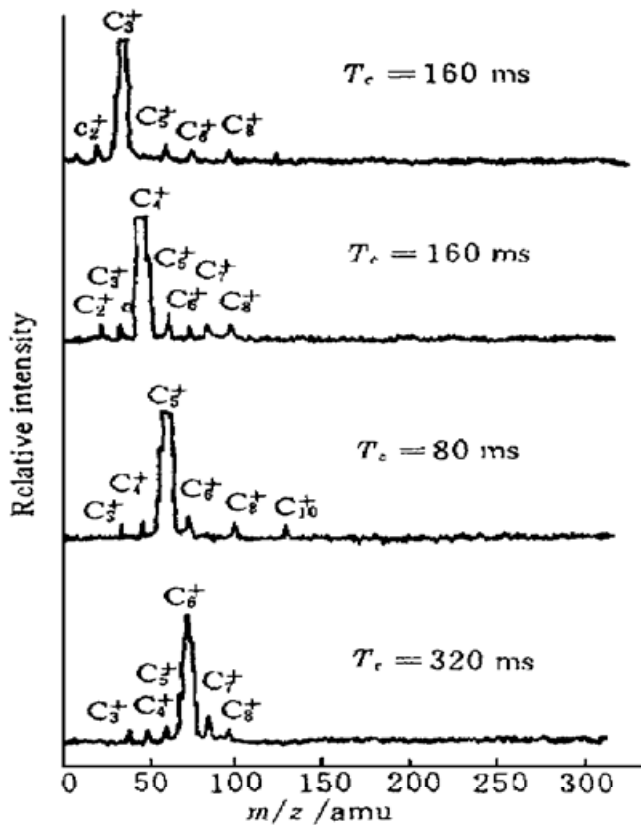


图 2  $C_n^+$  的碰撞解离与缔合反应质谱

Fig. 2 ITMS spectra of CID and association of  $C_n^+$

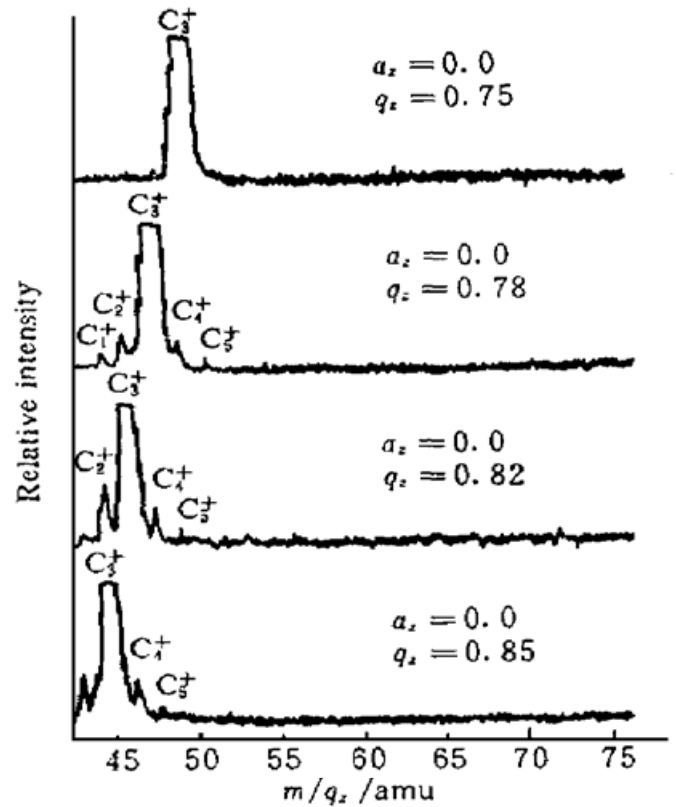


图 3 团簇离子碰撞解离随囚禁工作点的变化

Fig. 3 ITMS spectra of CID of  $C_3^+$  with different  $q_z$

在碰撞过程中, 团簇离子的活化取决于团簇离子之间的有效碰撞, 也即反应截面的大小

$$\sigma_r = \pi d^2 \left[ 1 - \frac{\epsilon_c}{\epsilon_r} \right]$$

其中,  $d$  为两离子中心距离;  $\epsilon_c$  为反应阈能, 对于不同的团簇离子,  $\epsilon_c$  的值不相同;  $\epsilon_r$  为团簇离子间的相对动能。因为  $\epsilon_r = \frac{1}{2} \mu u_r^2$ ,  $\mu$  为折合质量,  $u_r$  为两团簇离子的相对速度, 所以  $\sigma_r$  也是  $u_r$  的函数。

在离子阱中, 根据赝势模型, 囚禁离子的速度或动能随  $q_z$  的增大而增大<sup>[9]</sup>

$$\frac{1}{2} m \langle \dot{u}_z \rangle^2 = \frac{4}{\pi^2} e D_z = \frac{m z_0^2 \Omega^2}{4\pi^2} q_z^2$$

因此, 我们可以控制囚禁离子的工作点  $q_z$  值来改变其碰撞活化程度。例如, 对于  $C_3^+$ , 当  $a_z = 0$ ,  $q_z = 0.78$  时, 其动能大约为 13 eV, 而当  $a_z = 0$ ,  $q_z = 0.9$  时, 其动能增加到大约 18 eV。

根据以上分析, 我们进行了碳原子簇离子的碰撞解离实验, 从而验证了团簇离子的碰撞解离随工作点的变化趋势以及团簇离子在离子阱中由于工作点的改变而所能获得能量的大小, 并且这一能量足以使团簇离子在碰撞中发生解离, 结果如图 3 所示。当  $q_z = 0.75$ , 尽管离子能量超过了 6 eV, 可能发生解离, 但测量结果是一个宏观量, 还同有效碰撞截面相关, 可以推测, 离子发生宏观可测的解离所需的能量要远大于 6 eV, 所以此时的  $C^+$ ,  $C_2^+$  峰并不明显。进一步的实验表明, 解离的碎片离子强度, 除了与工作点有关外, 还与选择存储过程后, 母团簇离子的强度有关, 母团簇离子强度越大, 碎片离子强度也越大。这一结果是预料之中的: 因为母团簇离

子强度越大, 有效碰撞截面也越大, 所以碎片离子的产额也越丰富。

### 3.2 碳原子簇离子的碰撞缔合反应

选择存储后的母团簇离子, 经过碰撞解离的碎片离子, 进而在相互的碰撞过程中发生缔合, 产生更大的离子。同团簇离子的碰撞解离一样, 仍然可以从碰撞缔合反应前后的能量变化来分析这些过程的可能性。根据文献[5~8], 可以计算出所有可能的碰撞缔合反应均为放热反应, 如表1所示。

表1  $C_3^+ \sim C_8^+$  及碎片离子之间的碰撞缔合反应和热效应

Table 1 Reactions and thermal effects of collision-induced association of  $C_3^+ \sim C_8^+$  and daughters

reactions	$C_2^+ + C_2$	$C_2^+ + C_3$	$C_2^+ + C_4$	$C_2^+ + C_5$	$C_3^+ + C$	$C_3^+ + C_2$	$C_3^+ + C_3$	$C_3^+ + C_4$	$C_3^+ + C_5$	$C_4^+ + C$	$C_4^+ + C_2$	$C_4^+ + C_3$
$\Delta H$	-163	-139	-174	-157	-157	-170	-146	-174	-163	-156	-169	-138
reactions	$C_4^+ + C_4$	$C_4^+ + C_5$	$C_5^+ + C$	$C_5^+ + C_2$	$C_5^+ + C_3$	$C_5^+ + C_4$	$C_6^+ + C$	$C_6^+ + C_2$	$C_6^+ + C_3$	$C_7^+ + C$	$C_7^+ + C_2$	$C_8^+ + C$
$\Delta H$	-172	-151	-156	-162	-137	-161	-149	-161	-126	-155	-157	-145

在碳原子簇离子解离出  $C_{n-1}^+$ ,  $C_{n-2}^+$ , ... 和  $C_{n-1}$ ,  $C_{n-2}$ , ... 碎片后, 由于它们之间的缔合均为放热反应, 所以这些碎片以及母离子之间很快会缔合到一起, 成为较大的团簇离子。随着时间增加, 它们还会继续生长。但是由于碰撞的原因, 有的产物还来不及继续长大, 就有可能已经分解。因此, 产物的生长存在一个限度, 同时也使产物离子的强度具有随机性。

表2列出了碳原子簇母离子与碎片产物离子的分支比。从分支比看, 碰撞反应产物的离子强度相对母离子还是比较小的, 但从时间分布看, 似乎产物离子在开始某一时段内逐渐增多, 然后随着时间继续增加, 产物离子逐渐减少, 直到消失。

表2 碳团簇母离子与碎片产物离子的分支比

Table 2 Relative intensity ratios of carbon cluster parents and daughters

daughter \ parents	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$	$C_9$	$C_{10}$
$C_3$	0.02	0.09	1.00	0.04	0.09	0.11	0.04	0.04	-	0.03
$C_4$	0.02	0.09	0.07	1.00	0.09	0.04	0.08	0.11	0.06	0.03
$C_5$	0.03	0.06	0.05	0.07	1.00	0.10	0.07	0.07	-	0.04
$C_6$	0.04	0.05	0.08	0.07	0.09	1.00	0.13	0.08	0.06	-

用质量选择存储的方法来研究碰撞过程中的解离和缔合现象, 显示了它的优越性。例如, 由于碰撞过程中的解离产物和缔合产物的强度相对较小, 如果不进行选择存储, 这些产物一方面会经过更多的碰撞而迅速分解掉, 另一方面这些较小的信号会淹没在更多更大的信号中。即使经过质量选择存储, 也还需要仔细反复调试各种工作参数, 以得到合适强度的母离子, 最后才能得到较好的解离和缔合产物质谱。

### 参 考 文 献

- 1 R. E. March. Ion trap mass spectrometry. *J. Mass Spectrom. Ion Processes*, 1992, **71**: 118
- 2 St. Becker, G. Dietrich, H.-U. Hasse *et al.*. Collision induced dissociation of stored gold cluster ions. *Z. Phys.*, 1994, **30**: 341
- 3 M. E. Geusic, M. F. Jarrold, T. J. McIlrath *et al.*. Photodissociation of carbon cluster cations. *J.*

*Chem. Phys.*, 1987, **86**(7): 3862~ 3869

- 4 N. Watanabe, H. Shiromaru, Y. Neigishi *et al.*. Reactions of scandium-carbon binary cluster ions  $C_nS_c^+$  ( $n = 2 \sim 6$ ) with  $O_2$  molecules in an rf ion trap. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **207**(4~ 6): 493~ 497
- 5 S. W. McElvany, B. I. Dunlap, A. O'Keefe. Ion molecule reactions of carbon cluster ions with  $D_2$  and  $O_2$ . *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**(2): 715~ 725
- 6 Xu Zhihong, Wang Leshan. Database of Inorganic Thermochemistry. Beijing: Sciences Press, 1987. 193 ~ 200 (in Chinese)
- 7 Zhao Guoliang, Jin Changde. Data Calculation of Organism Thermodynamics. Beijing: High Level Education Press, 1983. 31~ 35 (in Chinese)
- 8 Fu Yilu, Xu Shuqian, Qiu Lianxiong. Basis of Chemistry-Thermodynamics and Statistics-Thermodynamics. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1984. 59~ 71 (in Chinese)
- 9 R. E. March, R. J. Hughes. Quadrupole Storage Mass Spectrometry. New York: Wiley, 1989. 25~ 37

## Collision Reactions of Carbon Cluster Ions in a RE Ion Trap

Xu Jinlin   Zhu Xiwen   Chen Yongtai   Cai Yong

(Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics, Wuhan Institute of Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071)

**Abstract** Carbon cluster ions have been produced by laser ablation and stored in a RF ion trap. Taking the advantage of mass selective storage and long storage time of the ion trap, we have studied the collision-induced-dissociations and collision-association reactions of  $C_n^+$  cluster ions through the mass selective storage in the ion trap. According to the findings of collision-induced-dissociations and the variations of enthalpy before and after collisions, the conditions that collision-induced-dissociations can happen to cluster ions are obtained. And, the range of endotherm and the dependence of collision-induced activations on trapping parameters of cluster ions are analyzed. Based on the above analyses, the processes of association reaction of ions produced through collision-induced-dissociations of cluster ions are further studied. The method of calculation of effective collision cross section is also investigated.

**Key words** ion trap, selective storage, collision-induced-dissociation, collision-association reaction