

深紫外激光光化学反应仪 与在线检测系统

文/李娜¹ 佟振合¹ 曹凝^{2*}

1 中国科学院理化技术研究所 北京 100190

2 中国科学院计划财务局 北京 100864

【关键词】科研装备,深紫外激光光化学反应仪,在线检测系统



中国科学院

1 科学背景

化学是创造新物质的科学,合成化学是人类认识物质和创造物质的重要途径与手段。随着各种高新技术和产业的发展,人类对物质的功能不断提出新的要求,合成化学的突破和新物种的出现将极大地推动科学发展和进步。

传统的化学是分子处于基态发生的化学,而光化学是研究分子和原子电子激发态的化学,它所涉及光的波长范围通常为100—1 000 纳米,即由深紫外至近红外波段。激发态分子的电子转移、能量传递和化学转换广泛存在于多种光化学、光物理和光生物过程中,电子激发态分子的性质和化学反应机理、动力学过程往往与基态分子不同,研究激发态分子的性质和变化规律具有重要的科学意义和应用价值。随着光化学理论的建立和光化学研究技术的发展,近紫外和可见光区的光化学和光物理研究得到

快速发展,光化学在合成化学、材料科学、信息科学、能源科学、生命科学以及环境科学等领域发挥了很大作用。但由于缺乏光源,有关深紫外区域的光化学研究工作开展得非常少。

只有吸收光的分子才能发生光化学反应,这是光化学第一定律。迄今为止,化学家们已合成3 000多万个化合物,其中在紫外和可见光区有吸收的化合物不到总量的10%,这些化合物的光化学已被研究的比较清楚,相关研究为现代分子光化学理论的建立提供了实验基础,并使光化学在各研究领域得以发展和应用。更多的化合物吸收在深紫外区,由于缺乏相应的光源,这些占合成化合物总量约90%化合物的光化学研究尚不多见。深紫外激光光源的发展,为只在深紫外区域有吸收的大量化合物的光化学研究提供了可能。利用深紫外激光激发这些化合物,将有可能对其激发态的光物理和光化学过程进行观察,发现新的反应,创造新的物质,发展新的理论,引领国际深紫外光化学研究的发展。

* 中科院计划财务局副局长。E-mail: zbc@cashq.ac.cn

收稿日期:2012年10月24日

基于此,在2007年设立的“深紫外固态激光源前沿装备研制”项目中,由中科院理化技术所牵头,利用具有完全自主知识产权的深紫外激光光源技术,开展了“深紫外激光光化学反应仪与在线检测系统研制”的工作。

2 装置综述

该项目的目标是研制一套深紫外激光光化学反应仪与在线检测系统,使用自主研制的深紫外激光光源,将深紫外激光光源与快速时间分辨技术相结合,实现对深紫外激光光化学反应的研究,并对反应中间体及反应动力学过程进行快速时间分辨检测,时间分辨可达ps量级。

该装置有4个部分:光化学反应腔及特殊样品池;稳态光化学反应检测子系统;时间分辨发光光谱检测子系统;瞬态吸收光谱检测子系统。

(1)光化学反应腔及特殊样品池。痕量的氧气或水蒸气对深紫外光的吸收和衰减影响明显,深紫外光的传输和光化学反应必须在高真空或高纯氮气保护气氛下进行,对真空腔和样品池的密闭性和压力承受方面的设计要求比较高。根据系统要求,委托在真空领域具有丰富经验的北京中科科仪技术发展有限责任公司进行了真空腔的设计和加工。另外,根据系统真空度的要求,并结合腔体的大小,采用了德国普发MVP070隔膜泵作为前级,与TMU261和Hicube80分子泵一起构成二级真空系统,分别对深紫外腔体和光化学反应腔体进行抽真空处理,30分钟内,可使体系的真空度达到 10^{-5} mbar以下。

液体样品池的密封效果直接关系到实验测试的可行性,因为密封不好导致的液体溢出将会污染整个腔体,对整个测试体系带来不利影响。经过多次试验发现单层密封圈的密封效果很难实现真空度达到 10^{-5} mbar以下的要求,通过与技术单位的多次沟通,设计和加工了具有多层密封的样品池,可以实现高真空条件下的液体密封。

样品测试过程中要求样品池处于转动状态,

以保证样品测试过程中的均匀性,通常样品的转动可以采用联杆传动和皮带传动两种形式,考虑到联杆传动需要通过真空腔体,会对真空腔的密封效果产生不利影响,而且联杆传动设计相对复杂。皮带传动则比较简单,只需真空电机通过皮带带动样品池转动,因此选择合适的真空电机是皮带传动的关键。通过比较,最终选择了德国进口的FAULHABER真空直流微电机,实现了样品池的转速可调(0—100转/分钟)。

(2)稳态光化学反应检测子系统。该子系统主要包括稳态反应样品池和用于样品检测分析的高分辨色质联用分析仪(LC-TOF)。稳态光化学反应只要求深紫外光照射到样品上,不需光路透过样品池,其材料采用聚四氟乙烯,主要是因为聚四氟乙烯材料便于样品的密封,同时易于加工,还定制了中心带有不同大小和不同厚度凹槽的样品池,便于将有机样品密封于该凹槽中进行深紫外光照反应。

色-质联用仪用于对深紫外光化学反应产物进行检测,需要配备具有自动进样系统、柱温可控的液相色谱及分辨率高、分子质量范围大、定性分析性能良好的质谱。经过深入调研,选择使用了Waters公司生产的质量精确度高、具有很好定性分析能力的Alliance 2695/LCT Premier XE高效液相色谱/飞行时间质谱联用仪。

(3)时间分辨发光光谱检测子系统。稳态发光光谱检测是时间分辨发光光谱检测的基础,该子系统设计并搭建了基于深紫外激光激发的稳态发光光谱检测光路和检测系统,通过选择合适样品,以177.3nm脉冲激光为激发光源,利用光纤光谱仪来检测化合物的稳态发光。通过筛选,选择了具有聚集荧光增强性质的四苯基乙烯衍生物作为样品,实现了以177.3nm激光为激发光源的稳态发光光谱的检测。

在时间分辨发光光谱检测方面,采用条纹相机作为检测器来实现时间分辨发光光谱的检测。将条纹相机和光谱仪对接,在触发扫描模式下,利

用皮秒激光作为光源,测试得到时间分辨发光光谱检系统的时间分辨率为35ps,优于100ps的项目指标。

光谱分辨率代表了光谱仪对精细光谱结构的分辨能力,主要取决于检测系统中分光设备的色散能力和CCD的成像质量。以具有分立谱线的汞灯作为光源,利用光谱仪对汞灯谱线进行扫描,所得谱线的半峰宽即为光谱分辨率。通过汞灯检测得到的系统在不同波长下的光谱分辨率达到0.3nm以下,优于项目指标值1nm。

光谱检测范围是指光谱仪对光谱波段的响应范围,主要取决于光谱仪、检测器及相关光学元件等。分别采用发光范围位于紫外和可见光区的氙灯和卤钨灯作为光源,对该子系统在紫外可见波段范围的光谱响应进行测试,系统的光谱检测范围达到200~420nm,优于200~800nm的项目指标范围。

(4)瞬态吸收光谱检测子系统。该子系统包含了紫外可见光源瞬态吸收光谱测试系统和深紫外皮秒瞬态吸收光谱测试系统两套设备,其中,紫外可见光源瞬态吸收光谱测试系统主要包括飞秒激光光源系统和瞬态吸收光谱测试系统,皮秒瞬态吸收光谱系统主要包括皮秒深紫外光源、白光产生装置、时间延时装置、光学系统、光谱仪、检测器和控制器。

该子系统的时间分辨率主要取决于泵浦光和探测光的脉宽以及延时线的最小步长,由于延时线采用的是步进电机,最小步长可以达到0.78fs,远远小于激光的脉宽,因此其时间分辨率主要由泵浦光或探测光的脉宽来决定。由于瞬态吸收光谱检测系统中探测光是1064nm泵浦光经重水非线性转换得到,探测光的脉宽相比泵浦光有所展宽,因此,探测光脉宽将决定该子系统的

时间分辨率,通过条纹相机检测得到该子系统的时间分辨率达到49ps,优于项目指标100ps。

利用该子系统检测汞灯特征谱线的光谱,得到汞灯谱线光谱的半峰宽即为该子系统的光谱分辨率,光谱半峰宽(光谱分辨率)均小于0.5nm,也优于项目的1nm指标。

以氙灯和卤钨灯为光源检测该子系统的光谱响应曲线,在200nm范围内均有明显的光谱响应,因此,其光谱检测范围为200nm,优于项目要求的200~800nm指标。

在完成了各子系统的研制后对整套设备进行了集成,以光化学反应腔为联接体,实现了深紫外激光光源与各子系统的对接。利用集成后的系统对蒽甲酸二聚体的深紫外光解聚反应进行在线检测。蒽甲酸二聚体在深紫外光照下解聚形成的蒽甲酸单体实验中,可以明显观察到单体激基缔合物的发光,实现了深紫外激光光化学反应的在线检测。

2012年5月7日,中科院计划财务局主持召开了该项目验收会。验收专家认为,该项目利用我国自主研制的177.3nm深紫外激光光源,成功研制了国际上首台深紫外激光光化学反应仪与在线检测系统,该系统以深紫外全固态激光器为光源,在光化学反应系统中引入了超快(ps级)时间分辨发光光谱检测系统和瞬态吸收光谱检测系统,可用于深紫外光化学原位反应动态学研究,并已初步开展了有机化学、材料等领域深紫外光化学和光物理过程研究,显示出该系统独特的优势,一致同意通过验收。

3 组织与管理

根据《国家重大科研装备研制项目管理办(试行)》要求,该项目建立了项目领导小组和项目实施小组,实行项目领导小组监



中国科学院

督下的项目负责人责任制。

项目领导小组由理化技术所所长担任组长,组员为研究所科技处、资产处、财务处、人事处等各职能管理部门的负责人。项目领导小组主要负责审定项目工程进度计划、财政预算与决算等,负责深紫外激光光化学反应仪与在线检测系统研制过程中与深紫外激光器研制人员之间的协调,以及研究所内部人员、设备、房屋、水电等资源的调配使用,协助项目负责人对实施过程重要的技术细节进行方案论证,对研制过程中遇到的技术问题提出解决措施和工作建议,并对项目组的研制工作实行监督管理。

项目实施小组由该项目负责人担任组长,全面负责深紫外激光光化学反应仪与在线检测系统研制项目工作,包括设计、加工、安装、调试和验收等。项目在实施过程中,由项目负责人按照任务书的要求具体组织实施,并按照项目计划要求,将工作落实到人,明确各自的任务目标和节点,制定出切实可行的工作进度和严格的项目管理措施,以减少项目实施中的风险。

在制度建设方面,项目根据研制内容、性能指标、研制期限、研制经费等建立切实可行的实施方案,从管理构架、经费和固定资产管理、计划进度安排、质量控制和风险控制、科技档案管理、知识产权管理等方面入手,加强研究所对该项目的管理。

在工作程序方面,项目严格按照质量管理体系进行管理。在执行过程中,项目负责人严格按照任务节点计划实施。项目领导小组每月召开一次会议,听取项目进展汇报,并研究决定有关事宜,对项目组工作提供指导,并对项目实施小组的工作实行监督。项目实施小组每半个月召开一次研制项目技术研讨会,讨论项目研制过程中所遇到的技术问题。

4 应用与发展展望

深紫外激光光化学反应仪与在线检测系统研制成功后,可开展以前因光源限制而无法进行的研究,将使90%只在深紫外有吸收的化合物的深紫外光化学和10%在紫外/可见区有吸收的化合物的高级激发态深紫外光化学研究得以进行,将有可能发现新的化学反应,创造新的物质,创建新的理论,引领国际深紫外光化学研究的发展。

为促进全社会科技资源高效配置和综合利用,提高我国科技创新能力,该项目将纳入北京大型仪器共享网,整套设备将全部共享开放,供国内外相关研究人员使用。另外,项目依托单位中科院理化技术所将提供各项基础条件保证仪器的正常运行。为促进大型科学研究仪器设备的充分、高效利用,在优先保证国家科学研究任务的前提下,将有不少于50%的机时向全国科研人员开放使用。



图 深紫外激光光化学反应仪与在线检测系统