

用激光溅射的方法在离子阱中产生和囚禁碳原子团簇离子*

徐进林 朱熙文 颜 蜚 陈永泰

(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)

曹立宏

(武汉工业大学 武汉 430071)

提要 利用激光溅射的方法,已经在离子阱中产生并囚禁了 C_n^+ ($n = 1 \sim 13$) 原子团簇离子,并取得了溅射产生原子团簇的质量范围随激光脉冲能量的变化以及原子团簇离子的稳定存储随囚禁时间的变化关系等结果。囚禁时间可达 20 s。

关键词 原子团簇离子,激光溅射,射频离子阱

原子团簇及其离子作为一种特殊的物质形态,它种类繁多,是属介观范围的有待探索的体系。由于原子团簇离子在许多物理、化学、天体和生物过程中起着关键作用,因此,研究原子团簇离子的结构和相互作用特性,将促进新型材料、能源、化学和生命科学的发展。射频离子阱由于高真空度($< 10^{-6}$ Pa)环境及内部不受外界干扰等优点,为在其中研究原子团簇离子提供了极好的条件。近几年来,随着激光溅射技术的发展,可以用该方法在离子阱中有效地产生并囚禁原子团簇离子,进而利用质量选择存储技术,方便地研究某一种或某一质量的原子团簇的化学反应活性^[1~4]、光谱^[5]、光解^[6]、碰撞和碰撞诱发解离^[7]等。同 FTMS 和 TOF 等方法相比,在离子阱中研究原子团簇还具有囚禁时间长、检测灵敏度和质量分辨高等优点^[8]。

实验装置结构如图 1 所示。它由 RF 离子阱、真空室、固体样品转靶(转靶上的样品包括碳、钛、钴、钨等过渡元素,它们都由均匀的微细晶粒压制或烧结而成)、用作溅射激光源的 Nd:YAG 脉冲激光器(532 nm)等组成。RF 离子阱的内表面为旋转双曲面($r_0 = 9.9$ mm, $z_0 = 7$ mm),由环极和帽极组成。在其间所加的射频频率为 1.1 MHz,幅度为 0~ 3000 V_{o-p}。真空度优于 10^{-6} Pa。

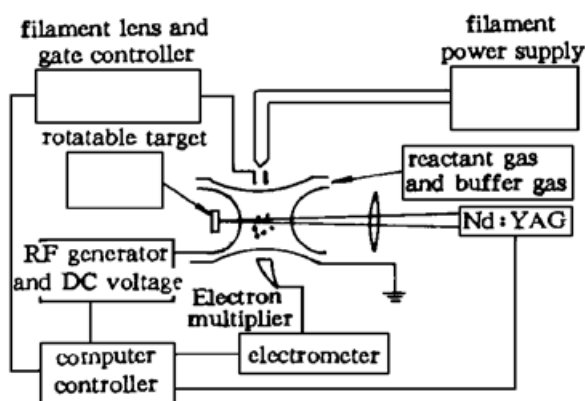


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental arrangement

* 国家自然科学基金和中国科学院支持项目。

将会聚的激光束穿过环极的一对小孔,到达转靶上的石墨表面。当一个脉宽为 6 ns 激光脉冲的能量超过 5 mJ, 聚焦在样品表面的光斑直径小于 0.5 mm 时, 就可达到溅射等离子体所需的最低功率密度 $1 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ 。当激光功率密度达到或超过此值时, 溅射出的不同质量的正负离子以极快的速度向四周扩散。按平均速度计算, 它们将在小于 $10 \mu\text{s}$ 的时间内穿过阱中心。

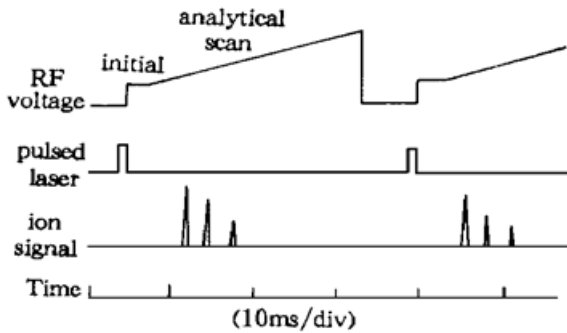


图 2 质量选择不稳定模型中离子阱的运算

Fig. 2 Operation of the ion trap in the mass-selective instability mode

所以为了有效地捕捉住高速的离子, 必须在激光脉冲到达以后 $10 \mu\text{s}$ 内建立起射频囚禁场。这就对射频源提出了极高的要求: 既要响应速度快, 又要线性度好。对于激光脉冲的触发控制、交变电场和直流电场的建立、抛出离子信号的接收和采集这几种不同的动作, 还必须要利用计算机来进行精确的时序控制(如图 2 所示), 使得它们之间能协调一致, 以完成产生、囚禁和抛出离子的过程。图 2 中从 Initial 点到射频扫描(A analytical Scan)起点之间为可变囚禁时间段, 一般为十几毫秒到几十秒, 根据囚禁离子的种类和大小由计算机控制。

原子团簇离子被稳定地囚禁在离子阱之后, 可以用扫描射频幅度的方法, 使得阱中的离子按质量由小到大连续变得不稳定, 而沿轴向穿过帽极被抛出到阱外。为了将连续抛出的离子变成可检测的电流信号, 需要采用高灵敏的电子通道倍增器来收集这些离子。增强后的离子信号仍嫌微弱(小于几微安), 需再增加两级宽带低噪声放大, 才可达到足够的电平驱动数据采集系统。

射频扫描速度决定了抛出离子的快慢和抛出离子数的多少, 并且还影响质谱信号的分辨率。如果射频扫描速度过快, 则会不同程度地扰动(与抛出离子)相邻质量离子的运动轨道, 使离子的速度和空间分布变得分散, 从而使谱峰变宽。如果射频扫描速度过慢, 由于单位时间内抛出的离子数减少, 则会使谱峰信号减弱。对较重质量的离子, 影响尤为显著。我们经过大范围的比较, 扫描速度在 $3000 \sim 5000 \text{ amu/s}$ 时, 可得到较好分辨率的谱峰。

在溅射的离子到达离子阱内之后快速建立的射频电压, 决定了离子阱的势阱深度, 因而也决定了离子囚禁的质量范围和数目。所以对不同质量范围的离子囚禁, 需要找出合适的 Initial 射频囚禁电压。当囚禁质量范围在 $10 \sim 150 \text{ amu}$ 时, 合适的 Initial 值为 $80 \sim 90 \text{ V}$ 。

离子阱中气压的变化对离子的产生和囚禁有显著的影响。真空度越高, 进入离子阱中的离子数并被稳定捕获的离子越多, 信号也越纯净。当真空劣于 10^{-4} Pa 时, 由于弹性碰撞增多(主要由于本底的氮、氧等增多)和空间电荷效应增加, 进入离子阱中的离子大大减少, 导致主信号减弱, 杂散信号增多增强, 分辨率显著下降。所以为了获得好的谱峰, 离子阱真空应优于 10^{-5} Pa 。

我们使用单次激光脉冲来溅射石墨样品。激光脉冲能量从 3 mJ 增加到 15 mJ, C_n^+ 的范围从 $\text{C}_1^+ - \text{C}_4^+$ 增加到 $\text{C}_1^+ - \text{C}_8^+$ 。当激光脉冲能量达到 25 mJ, C_n^+ 的范围可达 $\text{C}_1^+ - \text{C}_{13}^+$, 见图 3, 囚禁时间约为 5 s。

由于阱中的原子团簇必然伴随因逃逸和各种碰撞引起的离子数减少, 所以囚禁的时间越长, 离子的损失越多。并且首先消失的离子是一些质量较大的原子团簇。这意味着质量较大的比较小的团簇离子的囚禁时间更短。所以, 经过较长时间的囚禁后, 从图 4 中已见不到较重的

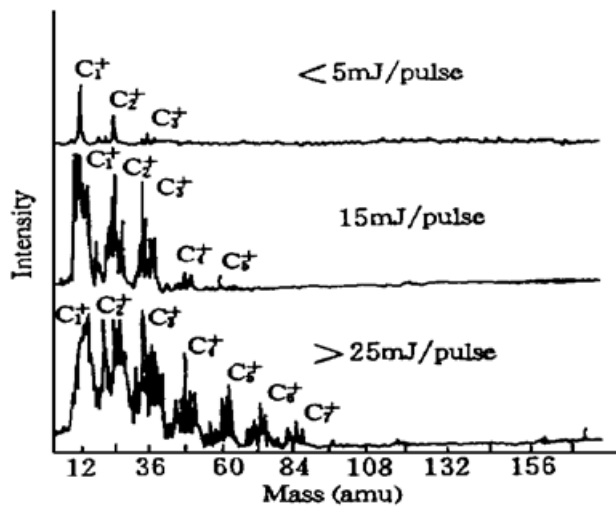


图 3 相对能量和团簇离子的尺寸随消融脉冲能量的变化

Fig. 2 Variations of the relative intensity and the size of cluster ions with the energy of the ablating laser pulse

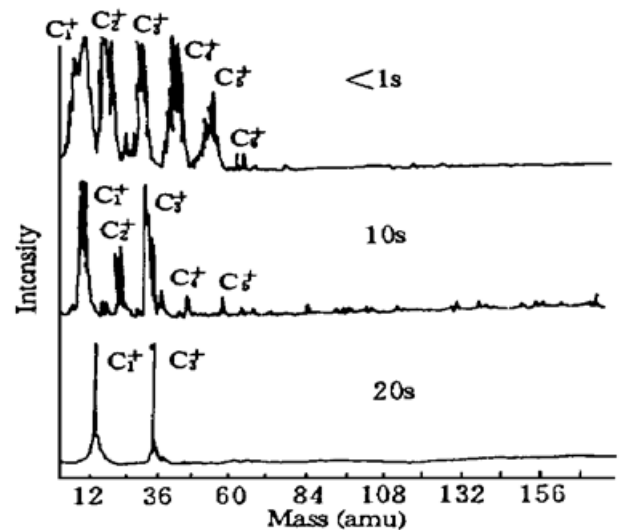


图 4 团簇离子的质谱随囚禁时间的变化

Fig. 4 Variations of the mass spectra of cluster ions with the storage time

离子。但是经过质量选择存储的原子团簇离子, 由于碰撞和空间电荷效应的减少可以存活得更长。

另一个有趣的结果是偶数的比奇数的原子团簇离子消失得更快。很明显, 在碰撞过程中, 偶数的原子团簇离子的结构同奇数的相比显得更不稳定。对于 C_3^+ , 稳定囚禁时间可达 20 s, 见图 4。

Raghavachari^[9]等人通过对小质量数碳原子团簇 ($n = 2 \sim 10$) 的结构和能量的理论计算, 得到奇数的原子团簇为线状的几何结构, 而偶数的原子团簇有环状的几何结构(见图 5), 并且得出奇数的原子团簇比邻近的偶数的原子团簇稳定得多的结论。我们的实验结果对此是一个很好的印证。

通过溅射产生的原子团簇的质量范围随激光脉冲能量的变化及其稳定存储随囚禁时间的变化关系, 可以进而在离子阱中实现某一种类或质量的原子团簇的选择存储。并为进一步在离子阱中开展更广泛的团簇离子研究(诸如碰撞诱发解离、化学反应、光谱、光解等)提供了一个良好的基础和开端。

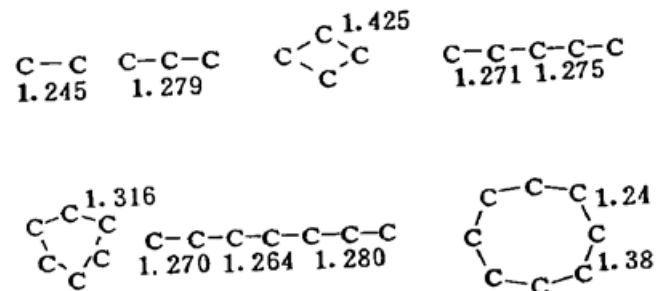


图 5 C_2-C_8 的计算基态的几何形状
键长为零点几纳米级

Fig. 5 The calculated ground state geometries of C_2-C_8 . Bond lengths are shown in angstroms

参 考 文 献

- 1 N. Watanabe, H. Shiromaru, Y. Negishi *et al.*. Reactions of carbon cluster ions stored in an RF trap. *Z. Phys.*, 1993, **D26**: S252
- 2 Y. Matsuo, H. Maeda, M. Takami. Gas-phase ion-molecule reaction in an RF ion trap. Reactivity of the 5d transition series of metal ions (Lu^+ , Hf^+ , Ta^+ , and W^+) with O_2 . *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **201**: 341

- 3 N. Watanabe, H. Shiromaru, Y. Neigishi *et al.*. Reactions of scandium-carbon binary cluster ions C_nSc^+ ($n = 2 \sim 6$) with O_2 molecules in an rf ion trap. *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **207** : 493
- 4 N. Zhang, Y. Matsuo, M. Takami. Reaction of $Fe_2S_2^+$ with C_2H_2 studied with a radiofrequency ion trap/time-of-flight mass spectrometer. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **244** : 133
- 5 Y. Matsuo, H. Maeda, M. Takami. High resolution laser spectroscopy of metallic atoms and molecules: storage of singly and doubly charged ions transferred from externally generated laser plasmas. *Hyperfine Interactions*, 1992, **74** : 269
- 6 M. E. Geusie, M. F. Jarrold, T. J. McIlrath *et al.*. Photodissociation of carbon cluster cations. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86** : 3862
- 7 St. Becker, G. Dietrich, H.-U. Hasse *et al.*. Collision induced dissociation of stored gold cluster ions. *Z. Phys.*, 1994, **D30** : 341
- 8 R. E. March. Ion trap mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process*, 1992, 118/119 : 71
- 9 K. Raghavachari, J. S. Binkley. Structure, stability, and fragmentation of small carbon clusters. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87** : 2191

Production and Storage of Carbon Cluster Ions by Laser Ablation in a RF Ion Trap

Xu Jinlin Zhu Xiwen Yan Min Chen Yongtai

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

Cao Lihong

(Wuhan University of Technology, Wuhan 430071)

Abstract We have produced and successfully stored C_n^+ ($n = 1 \sim 13$) cluster ions by means of laser ablation in our RF ion trap. The storage time is up to 20 seconds.

Key words cluster ions, laser ablation, RF ion trap