

文章编号: 0258-7025(2002)02-0149-04

# 射频阱中基态 $\text{Sc}^{3+}$ 与 $\text{Ti}^{3+}$ 多电荷离子的产生及存储特性

蒋玉蓉<sup>1,2</sup>, 聂宗秀<sup>2</sup>, 李交美<sup>2</sup>, 高克林<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院武汉物理与数学研究所波谱与原子分子物理国家重点实验室, 湖北武汉 430071)  
(<sup>2</sup> 北京理工大学光电工程系, 北京 100081)

**摘要** 结合离子阱选择囚禁技术和垂直交叉的离子束碰撞冷却方法, 在射频阱中用激光溅射纯金属靶产生并选择囚禁了难熔元素钪与钛的低能多电荷离子  $\text{Sc}^{n+}$  ( $n = 1 \sim 3$ ) 和  $\text{Ti}^{n+}$  ( $n = 1 \sim 4$ )。在本底气压为  $5.6 \times 10^{-7}$  Pa 下, 测得  $\text{Sc}^{3+}$  与  $\text{Ti}^{3+}$  离子的衰减速率分别为  $1.98 \text{ s}^{-1}$  与  $0.58 \text{ s}^{-1}$ 。

**关键词** 射频离子阱, 多电荷离子, 激光溅射

中图分类号 O 431.2 文献标识码 A

## Production and Storage Property of Ground Multiply-charged Ions of $\text{Sc}^{3+}$ and $\text{Ti}^{3+}$ in RF Ion Trap

JIANG Yu-rong<sup>1,2</sup>, NIE Zong-xiu<sup>2</sup>, LI Jiao-mei<sup>2</sup>, GAO Ke-lin<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics,

Wuhan Institute of Physics and Mathematics, The Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071

<sup>2</sup> Department of Optical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

**Abstract** By means of the selective trapping and two separated crossed ion beams at right angles, the ground low-energy (electron-volt) multiply charged  $\text{Sc}^{n+}$  ( $n = 1 \sim 3$ ) and  $\text{Ti}^{n+}$  ( $n = 1 \sim 4$ ) ions have been produced from refractory pure metal targets in a RF ion trap. The measured decay rates of  $\text{Sc}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{3+}$  are  $1.98 \text{ s}^{-1}$  and  $0.58 \text{ s}^{-1}$  with the base pressure  $5.6 \times 10^{-7}$  Pa, respectively.

**Key words** RF ion trap, multiply-charged ions, laser ablation

## 1 引言

在过去的几十年里, 离子阱不仅在精确谱测量、基本物理定理的检验方面取得令人瞩目的成就, 而且被广泛地应用在亚稳原子态的平均寿命测量以及离子与中性分子的碰撞过程等方面的研究<sup>[1~5]</sup>, 这些领域研究的兴趣还在与日俱增。近年来发展起来的在离子阱中采用激光溅射产生多电荷离子的方法逐渐受到重视<sup>[6~8]</sup>, 离子阱能将离子囚禁在一个较小的空间范围内而不受外界干扰, 具有作用时间长、

检测灵敏度高等优点。激光溅射原则上可产生任何所需的多电荷离子, 特别是一些难熔的过渡金属离子。低能多电荷离子是化学、天文物理和等离子体物理等许多研究领域中的重点研究对象之一, 多电荷离子与原子或分子的气相化学反应与碰撞电荷转移一直是人们研究的热点<sup>[9]</sup>。

过渡金属钪广泛分布在自然界中, 月球、陨石、大气、地壳、动物、植物、矿物中均有它的存在, 高价钪离子广泛存在于溶液及地球化学中, 因此对  $\text{Sc}^{3+}$  离子与中性分子的电荷转移进行系统的研究具有重

收稿日期 2000-11-17; 收到修改稿日期 2001-03-12

基金项目 国家自然科学基金(批准号: 19804015)资助项目。

作者简介 蒋玉蓉(1973—)女, 北京理工大学光电工程系讲师, 博士, 主要从事原子与分子方面的研究。E-mail: yr-kitty@

要意义。此外,金属钪化学性质非常活泼,在冶金、化工、电子学、能源及放射等方面也有着极其广泛的应用。过渡金属钪由于具有高度化学稳定性、耐腐蚀性和工艺性能而被作为一种应用广泛的合金元素,而制造的锻钪也是医学及外科医疗仪器材料、化学仪器零件及真空器械和仪器的一部分,引起人们对多电荷钪离子研究的主要原因是聚变等离子体物理研究,特别在高温聚变等离子体中由于从限制器和反应器的器壁材料中产生大量的多电荷乃至高度剥离的金属离子,如钨、钼、钪、铁等,这些离子的电子捕获过程将对等离子体的平衡和辐射能量都有较大的影响, Kwong 小组<sup>[6,7]</sup>和我们组<sup>[10]</sup>都对它们开展了一些研究工作。到目前只对  $W^{2+}$ 、 $Mo^{6+}$ 、 $Ti^{4+}$  的难熔金属多电荷离子进行了相关研究。本文报道了采用激光溅射纯金属钪靶和钛靶(纯度 > 99.99%)方法产生  $Sc^{n+}$  ( $n = 1 \sim 3$ )、 $Ti^{n+}$  ( $n = 1 \sim 4$ ) 等多种离子。纯金属靶能避免产生其他大量的杂质离子,易于选择囚禁,通过垂直交叉束碰撞使部分离子冷却,从而在离子阱中有效地囚禁了能量为电子伏特量级的离子。利用离子阱的质量选择特性,分别选择囚禁了  $Sc^{3+}$  与  $Ti^{3+}$  离子,为进一步做  $Sc^{3+}$  与  $Ti^{3+}$  离子与中性气体分子  $H_2$ 、 $N_2$ 、 $O_2$  气体的碰撞电荷转移反应奠定了基础。有关它们的碰撞电荷转移反应的实验与理论研究均未见报道。

## 2 装置与方法

射频离子阱实验装置在文献 [11] 中已有详细描述。图 1(a) 为实验装置简图,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,离子阱的囚禁场由射频电压  $V_{AC}$  (频率为 1.1 MHz) 和直流电压  $V_{DC}$  提供。阱体置于真空室中,由一台 JBY-100 型溅射离子抽运维持超高真空。激光溅射系统的光源为 Nd:YAG 激光器的二倍频光(532 nm),激光强度为 5 ~ 10 mJ/脉冲,聚焦在样品表面的功率密度大约为  $10^8 \sim 10^9$  W/cm<sup>2</sup>,脉宽为 9 ns。输出的激光经过一个 50%:50% 半反镜分成两路,组成交点在阱中心的垂直交叉光束,分别会聚在两个靶上,如图 1(a) 所示,两个聚焦透镜  $L_1$ 、 $L_2$  焦距均为 50 cm。由于激光溅射产生的多电荷离子一般都有较高的能量,难于在阱中实现有效的囚禁,为了产生和囚禁低能多电荷离子,我们采用了垂直交叉离子束技术(如图 1(a))。在对

称轴成 90°角交叉于阱中心的真空室两个臂中放置两个固定样品转靶,每个靶盘上可安放四个直径为 7 mm,厚度 5 mm 的固体靶片,实验中在两个靶盘上分别安放了纯金属 Sc 和 Ti 两对靶片,由于激光束和靶室具有对称性,弹性碰撞可知一部分离子几乎失去所有动能成为近零动能离子而被囚禁于阱中。实验中选择囚禁离子控制时序中,我们采用了先加射频场,再将激光溅射离子注入阱中。虽然理论上这样不可能囚禁住任何离子,但我们实验发现也能囚禁住离子,而且容易囚禁较轻离子,这对我们做多电荷离子(其质荷比一般较小)实验是有利的。这可能是交叉束碰撞降低了离子的动能,而本底气体与离子的碰撞也进一步降低了离子的动能,这样本来可以穿越阱体的离子被囚禁,本底气体压力越大,预先建立射频场可囚禁离子强度也越大,当然同时也增加了离子存储后碰撞解离的几率。

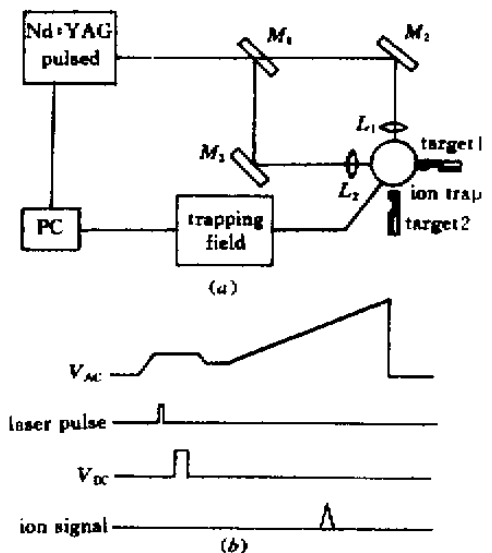


图 1 (a) 实验系统示意图 (b) 选择囚禁离子控制时序  
Fig. 1 (a) Arrangement of the experimental setup;  
(b) Timing sequence of the selective storage of specified ions

利用离子阱第一稳定区的上尖角(即  $a_z = 0.15$ ,  $q_z = 0.78$ ,  $a_z$ ,  $q_z$  为阱的工作参数)对离子进行选择囚禁操作,  $Sc^{3+}$  与  $Ti^{3+}$  选择囚禁工作点分别为  $V_{AC} = 141.8$  V,  $V_{DC} = 13.6$  V 与  $V_{AC} = 151.3$  V,  $V_{DC} = 13.45$  V, 由此产生的赝势阱深为 41.5 eV 与 44.3 eV, 所以  $Sc^{3+}$  离子平均动能约为 4.15 eV,  $Ti^{3+}$  离子的平均动能约为 4.43 eV<sup>[12]</sup>。囚禁后通过线性扫描加在环电极上的射频电压幅度使囚禁于阱中的离子运动轨道以荷质比为序数依次非稳定化抛出, 抛出

后的离子由一个通道电子倍增器(CEM)收集,CEM 信号输出由一个窄带放大器经 AD 转换送到计算机存储以备后期处理。

### 3 结果与讨论

$Sc^{3+}$  离子为类 Ar 离子,其基态电子构型为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ,它较其中性基态原子能量高 44.09 eV;  $Ti^{3+}$  离子的基态电子构型为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$ ,较其中性基态原子能量高 47.86 eV。激光溅射产生的多电荷离子可能处于不同的激发态,在进行电荷转移碰撞实验研究中,在完成选择囚禁后,经过一定时间的初始延迟  $t_0$  ( $t_0 \geq 40$  ms) 离子很快便从其激发态衰减到基态,在我们以前的实验中也没有发现有激发态离子存在。用激光溅射纯金属靶,易于对离子进行分辨,以前我们用氧化物靶( $TiO_2$ )在激光溅射条件下产生了非常丰富的离子,因而增加了选择囚禁的难度,用纯金属靶所需的激光功率稍大,且更难得到稳定的高价离子信号,可能是因为破坏化学键较单纯地从原子剥夺电子所需的能量更大。激光功率的增大使溅射离子动能增加而不易囚禁,图 2 为  $Sc^{3+}$  离子的相对强度随激光功率相对强度的变化。由图 2 可知,能量增大,虽然可能产生更多的  $Sc^{3+}$  离子,但其囚禁效率并不随之

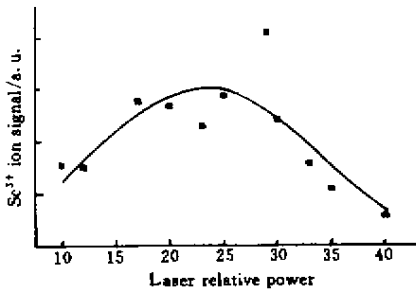


图 2  $Sc^{3+}$  离子强度随激光功率变化示意图

Fig.2  $Sc^{3+}$  ion signal intensity versus the laser power

增大。在实验中仔细选择合适的激光强度,使产生的离子信号强度和稳定性效果最佳。在我们的实验条件下,经 CEM 收集的  $Sc^{3+}$  离子信号强度为几个微安,CEM 的信号由一个窄带放大器经 AD 转换输送到计算机存储以备后期处理。图中的信号为相对信号强度。将直流电压调为零,得到了激光溅射 Sc 靶与 Ti 靶产物离子质谱图(图 3(a)与图 4(a)),除产生大量一价离子外,也产生了相应离子各个价态的离子,再调节囚禁场的直流电压,使阱的工作点分别

对  $Sc^{3+}$  和  $Ti^{3+}$  离子刚好处于离子阱第一稳定区的上尖角,其他离子处于稳定区外而被排出在阱外,分别得到选择囚禁的  $Sc^{3+}$  与  $Ti^{3+}$  离子,如图 3(b)与

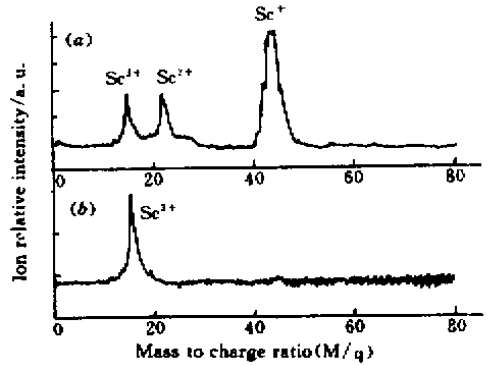


图 3 激光溅射 Sc 靶产物离子质谱图  
(a)全谱 (b)  $Sc^{3+}$  离子的选择囚禁

Fig.3 Mass spectrum of produced ions by laser ablation of Sc targets

(a) Full spectrum (b) Selective storage of  $Sc^{3+}$  ions

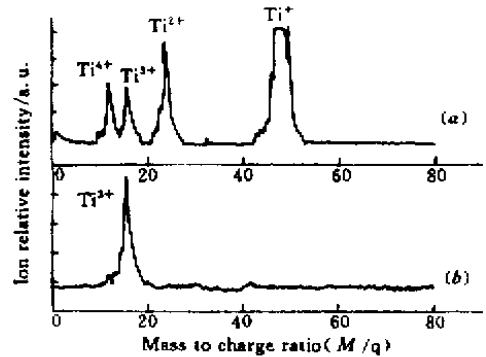


图 4 激光溅射 Ti 靶产物离子质谱图  
(a)全谱 (b)  $Ti^{3+}$  离子的选择囚禁

Fig.4 Mass spectrum of produced ions by laser ablation of Ti targets

(a) Full spectrum (b) Selective storage of  $Ti^{3+}$  ions

图 4(b)、图 5(a)、(b) 分别给出了选择囚禁后的  $Sc^{3+}$  与  $Ti^{3+}$  离子信号强度随时间的衰减曲线,可以看出低能多电荷离子在阱中都有较长的稳定囚禁时间,由于离子与本底气体的碰撞电荷转移等机制引起的离子损失使离子信号强度随时间呈指数衰减,衰减速度与离子的电荷态及其活性有关,也与阱中的本底气压有关,在我们的实验条件下,测得  $Sc^{3+}$  离子的衰减速率为  $v = 1.98 s^{-1}$ ,而  $Ti^{3+}$  离子的衰减速率为  $v = 0.58 s^{-1}$ ,图 6 为在阱中充入  $8.2 \times 10^{-6}$  Pa  $N_2$  气后得到的  $Sc^{3+}$  离子与  $N_2$  的低能热碰撞电荷

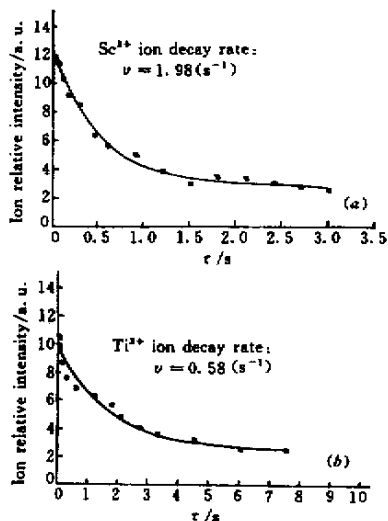


图5  $\text{Sc}^{3+}$  离子信号 (a) 和  $\text{Ti}^{3+}$  离子信号 (b) 随囚禁时间的衰减

Fig.5 Decay of the  $\text{Sc}^{3+}$  ion signals (a) and of the  $\text{Ti}^{3+}$  ion signals (b) with the storage time

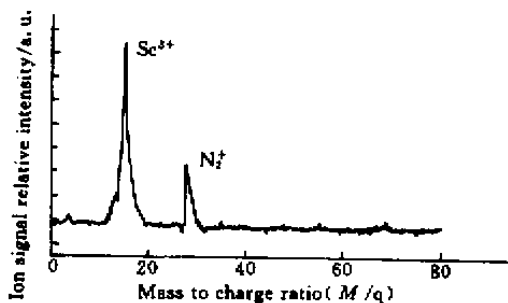
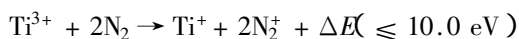
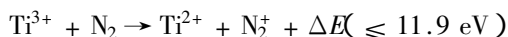
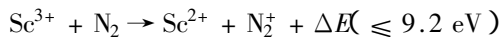


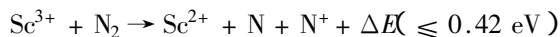
图6  $\text{Sc}^{3+}$  离子与  $\text{N}_2$  低能电荷转移碰撞的产物质谱图

Fig.6 Mass spectrum of ions produced in the low-energy charge-transfer collision of  $\text{Sc}^{3+}$  with  $\text{N}_2$

转移的结果,  $\text{Sc}^+$  与  $\text{Sc}^{2+}$  的电离能分别为 6.54 eV 和 19.34 eV,  $\text{Ti}^+$  与  $\text{Ti}^{2+}$  的电离能分别为 6.82 eV 和 20.39 eV, 而  $\text{N}_2$  分子的电离能为 226.8 kcal/mol。由此知道下列电子转移通道为强放热的



而弱放热电子转移通道



其速率反应非常小, 实验中也仅观察到  $\text{N}_2^+$  产物。我们是在测量阱中碰撞反应残存的  $\text{Sc}^{3+}$  离子, 通过在不同气压下它的衰减变化估算其电荷转移速率系数, 而未对反应产物进行分别测量, 因此得到的是上述反应通道的总的电荷转移速率系数。

## 参 考 文 献

- 1 H. G. Dehmelt. Radiofrequency spectroscopy of stored ions, I. Storage [J]. *Adv. At. Mol. Phys.*, 1967, **3**(1) 53 ~ 109
- 2 D. J. Wineland, W. M. Itano, R. S. Van Dyck Jr.. High-resolution spectroscopy of stored ions [J]. *Adv. At. Mol. Phys.*, 1983, **19**(1) 135 ~ 187
- 3 L. S. Brown, G. Gabrielse. Geonium theory: Physics of a single electron or ion in a Penning trap [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1986, **58**(1) 233 ~ 311
- 4 D. A. Church. Collision measurements and excited-level lifetime measurements on ions stored in Paul, Penning and Kingdon ion traps [J]. *Physics Reports: A Review Section of Physics Letters*, 1993, **228**(5-6) 253 ~ 358
- 5 V. H. S. Kwong, Z. Fang, T. T. Gibbons *et al.*. Measurement of the transition probability of the  $\text{C}_{III}$  190.9 nanometer intersystem line [J]. *Astrophys. J.*, 1993, **411**(1) 431 ~ 437
- 6 V. H. S. Kwong, T. T. Gibbons, Z. Fang *et al.*. Experimental apparatus for production, cooling, and storing multiply charged ions for charge-transfer measurement [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1990, **61**(7) 1931 ~ 1939
- 7 V. H. S. Kwong, Z. Fang, Y. Jiang *et al.*. Measurement of thermal-energy charge-transfer rate coefficient of  $\text{Mo}^{6+}$  and argon [J]. *Phys. Rev. A*, 1992, **46**(1) 201 ~ 205
- 8 Z. Fang, V. H. S. Kwong. Charge transfer between ground-state  $\text{N}^{2+}$  and  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , and Co at electron-volt energies [J]. *Phys. Rev. A*, 1997, **55**(1) 440 ~ 443
- 9 R. V. Jensen, D. E. Post, W. H. Grasberger *et al.*. Calculations of impurity radiation and its effects on Tokamak experiments [J]. *Nucl. Fusion*, 1977, **17**(6) 1187 ~ 1196
- 10 Yan Min, Feng Mang, Gao Kelin *et al.*. Charge transfer of  $\text{Ti}^{4+}$  with Ar and  $\text{N}_2$  at electron-volt energy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **289**(3/4) 298 ~ 302
- 11 Xu Jinlin, Zhu Xiwen, Yan Min *et al.*. Production and storage of carbon cluster ions by laser ablation in a RF ion trap [J]. *Chinese J. Lasers (中国激光)*, 1997, **A24**(7) 615 ~ 618 (in Chinese)
- 12 D. A. Church, H. G. Dehmelt. Radiative cooling of an electrostatically contained proton gas [J]. *J. Appl. Phys.*, 1969, **40**(9) 3421 ~ 3424