

Trabajo Fin de Grado en Física

# **Caracterización de una fuente de iones para su uso en el estudio de corrientes inducidas por iones atrapados en una Penning trap de 7 Tesla**

María Dolores Maldonado Leza y Rodríguez

Universidad de Granada

Septiembre de 2018



**UNIVERSIDAD  
DE GRANADA**

Tutores: Daniel Rodríguez Rubiales

Manuel Jesús Gutiérrez Torres

*Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear*

*Universidad de Granada*

## **Resumen**

Este Trabajo Fin de Grado se ha desarrollado en el marco del Laboratorio de Trampas de Iones y Láseres de la Universidad de Granada. Sentando las bases para la detección de corrientes inducidas por iones de Li. Para esto se ha llevado a cabo la caracterización de la fuente que produce los iones.

## **Abstract**

This Bachelor Thesis its been developed in the framework of the Laboratorio de Trampas de Iones y Láseres de la Universidad de Granada. Laying the foundations for the detection of induced currents by Li ions. This has been acomplished by the characterization of the ion source.

# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Estudio de la producción de iones y su confinamiento en una trampa magnética</b>	<b>6</b>
2.1	Mecanismos de producción de iones . . . . .	6
2.1.1	Fuentes de superficie . . . . .	6
2.1.2	Fuentes de desorción láser . . . . .	7
2.1.3	Ionización de gas neutro . . . . .	8
2.2	Movimiento en una trampa Penning . . . . .	9
2.2.1	Tratamiento clásico . . . . .	9
2.2.2	Tratamiento cuántico . . . . .	12
2.3	Detección de corrientes inducidas . . . . .	14
2.3.1	Detección en banda ancha . . . . .	17
2.3.2	Detección en banda estrecha . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Montaje experimental y resultados</b>	<b>19</b>
3.1	Montaje experimental . . . . .	19
3.1.1	Fuente de Litio . . . . .	19
3.1.2	Línea Penning . . . . .	20
3.1.3	Monocromador . . . . .	23
3.2	Resultados . . . . .	24
3.2.1	Optimización de la extracción en la fuente de superficie . . . . .	24
3.2.2	Caracterización de la dispersión en energía . . . . .	25
3.2.3	Caracterización de la intensidad de emisión . . . . .	29
3.2.4	Caracterización de las especies emitidas por la fuente de superficie . . . . .	30
3.2.5	Detección de corrientes inducidas . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Conclusions</b>	<b>34</b>

## 1 Introducción

El desarrollo de la Física depende de la interacción de la realización de experimentos y la construcción de modelos teóricos. El refinamiento teórico de las distintas disciplinas de la Física moderna depende de la obtención de medidas de alta precisión. En este sentido la trampa Penning, desde su invención, ha sido una herramienta vital en la comprobación de constantes y leyes fundamentales [1]. Un ejemplo es su uso en la medida de la estructura hiperfina de iones altamente cargados, que proporciona un nuevo régimen para comprobar las predicciones de la Electrodinámica Cuántica, que es hasta ahora la teoría Física con mejores predicciones cuantitativas [2].

El área experimental en la que destaca el uso de trampas Penning es la espectrometría de masas. La mejora de sus resultados tiene implicaciones más allá de la Física Atómica y de Partículas. La determinación de la masa de los neutrinos involucra problemas de la cosmología como es la composición de la materia oscura, dependiendo del valor de su masa estos podrían constituir entre un 0,2% y un 10% de la masa total de materia oscura, que tiene fuertes implicaciones a nivel del estudio de la estructura y evolución del universo [3].

Existen también aplicaciones de las trampas Penning en el avance tecnológico, utilizándose en la construcción de relojes atómicos y moleculares [4]. También pueden utilizarse para la implementación física de qubits, constituyentes básicos en el campo emergente de la computación cuántica [5].

Este amplio espectro de aplicaciones de la trampa y la calidad de sus medidas incentiva a la mejora y desarrollo de los métodos de detección usados en esta.

El conocimiento y control de los iones que se introducen o se producen en la trampa constituye un paso importante para garantizar el funcionamiento óptimo de la misma. De aquí nace la motivación del estudio de los distintos mecanismos de producción de iones, que nos permite elegir la técnica más adecuada en función de las medidas que se vayan a realizar en la trampa.

El trabajo que aquí se presenta se enfoca en el estudio de la producción de  $\text{Li}^+$  mediante una fuente de superficie, la caracterización de esta fuente es necesaria para valorar la viabilidad del uso de los iones generados por esta en el Laboratorio de Trampas de Iones y Láseres de la Universidad de Granada.

La estructuración de este trabajo se hace en dos partes, teórica y práctica. En la parte teórica (Sec. 2) se describen los procesos físicos que involucran las distintas técnicas de ionización y la dinámica de los iones dentro de la trampa. En el estudio del movimiento de los iones atrapados se hace una descripción tanto clásica como cuántica, la elección del formalismo utilizado dependerá de la energía de los iones confinados y si se puede aproximar su espectro al continuo o no, respectivamente. Por último se expone el fundamento de un método para medir la corriente inducida por el movimiento sobre los electrodos de la trampa. En él se explican las posibles complicaciones del método, debidas al reducido valor de la corriente y al ruido térmico, que suele ser el dominante y soluciones a las mismas.

En la parte práctica (Sec. 3) se presenta la fuente de ionización por superficie de  $\text{Li}^+$  y los distintos dispositivos experimentales utilizados en su caracterización. También se describe brevemente la configuración de la línea de trampas Penning, prestando especial atención a los elementos del manejo de la trayectoria del haz generado, pues el objetivo

de la caracterización de la fuente es la inyección de los iones para realizar medidas en la trampa.

Descrito el montaje experimental, se exponen la metodología seguida para la obtención de las medidas. Exponiendo los resultados obtenidos a partir de estas para la optimización de los parámetros de la fuente y su caracterización en dispersión de energía, intensidad de emisión y filtrado de especies isotópicas producidas. Se termina la discusión con una estimación del número mínimo de iones necesario para registrar una señal en frecuencia del movimiento en los circuitos adjuntos a la trampa.

## 2 Estudio de la producción de iones y su confinamiento en una trampa magnética

### 2.1 Mecanismos de producción de iones

En general el proceso de ionización se basa en la cesión de energía a la sustancia a ionizar. El modo de transferencia de dicha energía (térmica, óptica, eléctrica...) da lugar a los distintos mecanismos de ionización. La energía mínima necesaria para extraer un electrón de un átomo se denomina potencial de ionización y varía de una sustancia a otra.

La elección de un mecanismo de producción de iones u otro dependerá de la especie iónica con la que se desee trabajar, el número de iones que necesiten producirse, etc. El conocimiento del método de producción de iones nos permite a posteriori conocer bien las características de estos, facilitando su manipulación.

En lo siguiente de este apartado se describirán los fundamentos físicos de los medios de producción de iones utilizados en el laboratorio de trampas de iones y láseres de la UGR.

#### 2.1.1 Fuentes de superficie

Una fuente de superficie consta de dos elementos principales: el material a ionizar y un metal soporte sobre el que se coloca. Se hace circular una corriente sobre el metal soporte, provocando un aumento de su temperatura por efecto Joule. Cuando este incremento de la temperatura es suficiente los átomos de la superficie del material pierden un electrón quedando ionizados positivamente, además el aumento de la temperatura dará lugar a la evaporación de los iones. Una vez separados de la superficie, aplicando una diferencia de potencial, podremos acelerar los iones generados y dirigirlos con una lente electrostática.

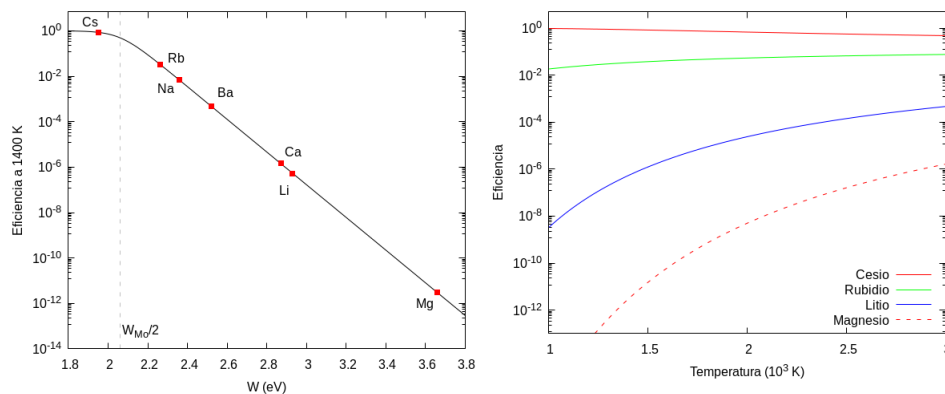


Figura 1: Eficiencia de la generación de iones respecto al potencial de ionización para algunos elementos.

La producción de iones mediante este método es un proceso intrínsecamente estadístico, la eficiencia de la ionización vendrá dada por [6]

$$\epsilon = \frac{1}{1 + \frac{n_0}{n_+} e^{\left(\frac{W_{material} - W_{metal}}{k_B T}\right)}} \quad (2.1)$$

donde  $T$  es la temperatura,  $W_{metal}$  es la función trabajo del metal soporte y  $W_{material}$  el de la muestra a ionizar,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $\frac{n_{\pm}}{n_0}$  la relación entre la población del estado iónico y el neutro . Siendo la relación entre estos dos estados [7]

$$\frac{n_{\pm}}{n_0} = e^{-\frac{W_{material}}{k_B T}} \quad (2.2)$$

De (2.1) y (2.2) vemos que las condiciones óptimas para la eficiencia se dan para valores función trabajo grandes para el soporte y pequeños para el material a ionizar.

### 2.1.2 Fuentes de desorción láser

No existe consenso sobre el mecanismo concreto que sigue el proceso de formación de iones por ablación y el conocimiento de su funcionamiento es empírico [8].

La producción de iones de este método se basa en la ablación láser, proceso que consiste en la irradiación de una superficie metálica con pulsos láser, causando la extracción del material. Si la energía del láser es lo suficientemente grande se dará lugar a generación de plasma, formado por especies iónicas y no iónicas. Mediante campos eléctricos se realiza la extracción y aceleración de las especies iónicas.

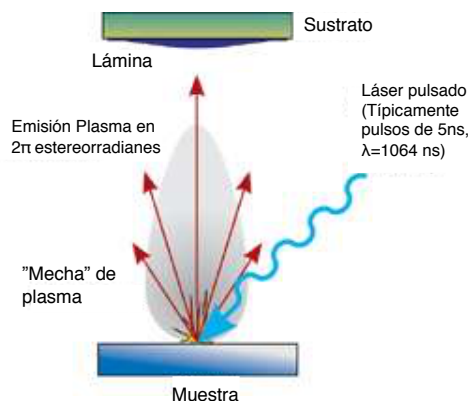


Figura 2: Esquema del funcionamiento del proceso de desorción láser.[9]

La placa que sostiene las muestras irradiadas se coloca a un potencial  $U_0$ , que será el que defina la energía cinética de los iones producidos

$$E = qU_0 \quad (2.3)$$

donde  $q$  es la carga de los iones.

La fuente utilizada en el laboratorio de la UGR se trata de una modificación del dispositivo MALDI comercial, modelo Reflex III, de Bruker Analytical Systems. El láser pulsado de Nd:YAG, Litron Nano SG 150-10. Este láser produce pulsos de 4 ns y emite en una longitud que al pasar por un doblador de frecuencias termina emitiendo con  $\lambda = 532$  nm (luz verde). La energía de los iones generados originalmente para este diseño es de 20 keV, se

han realizado modificaciones para emitir a energías más bajas (del orden de 100 eV) para atraparlos en la trampa Penning de preparación [10].

Este tipo de ionización ha sido especialmente utilizado en la espectrometría de masas de moléculas biológicas por su capacidad para ionizar moléculas sin romperlas y a su relativa sencillez. La configuración más usual para este tipo de experimentos consiste acoplar al MALDI un analizador de masas por tiempo de vuelo (MALDI-TOF).

La principal ventaja frente a los otros dos métodos expuestos está en que con este tipo de ionización es posible la producción de iones de un amplio intervalo de especies atómicas, positivos [11] o negativos [12].

### 2.1.3 Ionización de gas neutro

El funcionamiento de este tipo de fuentes se realiza en dos fases. En la primera el material a ionizar, regularmente un metal alcalino o alcalinotérreo, se evapora. El proceso de evaporación se lleva a cabo mediante el aumento de temperatura, transmitida por un metal calentado por efecto Joule.

Por lo tanto la energía suministrada por unidad de tiempo a la fuente es

$$\frac{dE}{dt} = I^2 R \quad (2.4)$$

donde  $I$  es la corriente aplicada a la fuente y  $R$  su resistencia.

Esta energía es la que da lugar a la evaporación de los átomos, proceso que viene gobernado por la expresión:

$$\frac{dE}{dt} = Q_L \frac{dm}{dt} \quad (2.5)$$

donde  $Q_L$  es el calor latente de evaporación del material a la presión en la que se realiza el proceso y  $dm/dt$  la cantidad de átomos evaporados por unidad de tiempo. A partir de estas dos relaciones se deduce que la producción de átomos será proporcional a  $I^2$ .

Como se comentó en el apartado anterior, es posible también la obtención de especies neutras utilizando la desorción láser. La generación del gas por este proceso da lugar a una emisión pulsada de iones, más limpia, frente a la continua de la evaporación, aunque es un sistema más complicado de implementar experimentalmente.

Una vez realizado el proceso de obtención de gas neutro se procede a su ionización. Este proceso puede realizarse dentro de la trampa, inyectando el gas neutro en ella. Existen dos métodos ampliamente utilizados para la ionización del gas neutro: la ionización con electrones y la fotoionización.

### Ionización por impacto de electrones

Este método de ionización consiste en incidir sobre el gas de átomos neutros con un haz de electrones. Si la energía transmitida en la colisión supera el potencial de ionización se arrancará uno de los electrones de la corteza electrónica, ionizando así el átomo. Al electrón arrancado en el proceso se le denomina secundario. Si llamamos  $M$  al elemento que se ioniza el proceso al que se da lugar es:





La sección eficaz y la probabilidad de ionización dependen fundamentalmente de la energía cinética del electrón incidente. Un cálculo de la probabilidad de suceso es posible, pudiendo determinar así el número de iones generados [13]. Cuando la energía transmitida excede la necesaria para la ionización la energía restante aumenta la energía cinética de los iones producidos.

Existen múltiples mecanismos para la generación de un haz de electrones, esto constituye una de las ventajas de este tipo de ionización, junto con la relativa facilidad para dirigir y controlar el haz. Normalmente esta generación de electrones se basa en el efecto campo o emisión termoiónica. En el laboratorio valores típicos para la energía del haz son de hasta 500 eV [7].

Una de los problemas de este método de ionización está en que el bombardeo de electrones ioniza la estructura metálica de la trampa, dando lugar a distorsiones en el campo eléctrico.

### Fotoionización

En la fotoionización la transferencia de energía a los átomos se realiza mediante fotones. La energía de estos viene determinada por su frecuencia como  $E = h\nu$ . El valor del potencial de ionización de los distintos elementos suele estar entorno a los 5 – 15 eV [15], lo que equivale a utilizar fotones del espectro ultravioleta.

Con este método es posible ajustar la frecuencia para ionizar precisamente la especie iónica deseada, evitando inconvenientes de otros tipos de ionización como es la generación de especies iónicas contaminantes. Además, este ajuste más preciso de la energía transmitida da lugar a la generación de iones con menor energía cinética, lo que facilita su enfriamiento posterior en la trampa.

## 2.2 Movimiento en una trampa Penning

Las trampas Penning confinan partículas cargadas utilizando un campo eléctrico cuadrupolar y un campo magnético homogéneo dirigido en una dirección que a partir de ahora llamaremos axial.

### 2.2.1 Tratamiento clásico

El potencial electrostático en la trampa Penning es de la forma

$$V = \frac{V_0}{d^2} (-x^2 - y^2 + z^2) = \frac{V_0}{d^2} \left( z^2 - \frac{\rho^2}{2} \right) \quad (2.7)$$

Donde  $V_0$  es la diferencia de potencial aplicada entre el electrodo y los *endcaps*,  $\rho = x^2 + y^2$  y  $d^2 = \frac{1}{2} (2z_0^2 + \rho_0^2)$ . Siendo  $\rho_0$  y  $z_0$  las dimensiones características de la trampa (ver Fig. 3).

Tomando el gradiente del potencial podemos hallar el campo electrostático:

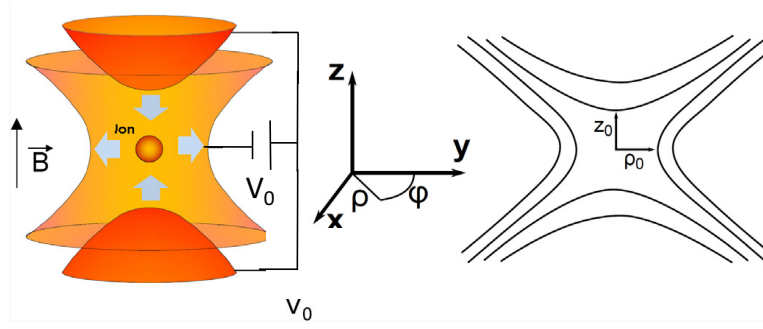


Figura 3: A la izquierda, esquema del electrodo (en naranja) y los endcaps (en rojo) de una trampa Penning de geometría hiperbólica. A la derecha, sección trasversal mostrando las líneas equipotenciales del potencial electrostático. Las distancias  $z_0$  y  $\rho_0$  van desde el centro de la trampa al electrodo [16].

$$\vec{E} = -\nabla V = \frac{V_0}{d^2} (-2z\hat{z} + \rho\hat{\rho}) \quad (2.8)$$

Si  $qV_0 > 0$  entonces el potencial electrostático estará compuesto de una parte de oscilador armónico y otra de un pozo parabólico invertido, en direcciones  $\hat{z}$  y  $\hat{\rho}$  respectivamente. El resultado es un movimiento no confinado de punto de silla, en equilibrio inestable en  $\hat{\rho}$ . Para pasar a un equilibrio estable y limitar el movimiento de la partícula cargada en la dirección radial, se hace uso de un campo magnético  $\vec{B}$  [1]. Si se añade un campo magnético homogéneo en la dirección axial  $\vec{B} = B\hat{z}$  la fuerza total que experimenta la partícula cargada es

$$\vec{F} = q\vec{E} + q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.9)$$

Entonces las ecuaciones del movimiento en coordenadas cartesianas quedan como:

$$\ddot{x} - \omega_c \dot{y} - \frac{1}{2}\omega_z^2 x = 0 \quad (2.10)$$

$$\ddot{y} + \omega_c \dot{x} - \frac{1}{2}\omega_z^2 y = 0 \quad (2.11)$$

$$\ddot{z} + \omega_z^2 z = 0 \quad (2.12)$$

donde  $\omega_c = \frac{|qB|}{m}$  es la frecuencia ciclotrón y  $\omega_z = \sqrt{\frac{2qV_0}{md^2}}$  es la frecuencia axial.

Usualmente para los parámetros de las trampas Penning se cumple que  $\omega_z \ll \omega_c$ .

De las ecuaciones del movimiento se observa que el movimiento en la dirección axial es una oscilación armónica, con frecuencia  $\omega_z$  totalmente desacoplada del movimiento en el plano XY.

Haciendo el cambio de variable  $u = x + iy$  para las ecuaciones del movimiento en el plano XY, la ecuación radial queda como

$$\ddot{u} + i\omega_c \dot{u} - \frac{1}{2}\omega_z^2 u = 0 \quad (2.13)$$

Tomando la solución oscilatoria  $u = e^{-i(\omega t + \theta)}$  se obtiene como solución general un movimiento epicicloide

$$u(t) = R_+ e^{-i(\omega_+ t + \theta_+)} + R_- e^{i(\omega_- t + \theta_-)} \quad (2.14)$$

donde  $\omega_{\pm} = \frac{1}{2} (\omega_c \pm \sqrt{\omega_c^2 - 2\omega_z^2})$  son las frecuencias ciclotrón reducida (signo +) y magnetrón (signo -),  $R_{\pm}$  y  $\theta_{\pm}$  las amplitudes y las fases de los movimientos ciclotrón modificado (circunferencia pequeña) y magnetrón (circunferencia grande), respectivamente (ver Fig. 4).

Sacando factor común  $\omega_c$  de esta expresión se obtiene

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_c}{2} \left( 1 \pm \sqrt{1 - \frac{2\omega_z^2}{\omega_c^2}} \right) \quad (2.15)$$

Que desarrollando en serie de Taylor en el límite  $\frac{2\omega_z^2}{\omega_c^2} \rightarrow 0$  da lugar a las siguientes expresiones

$$\omega_- \simeq \frac{\omega_z^2}{2\omega_c} = \frac{V_0}{d^2 |B|} \quad (2.16)$$

$$\omega_+ \simeq \omega_c - \frac{\omega_z^2}{2\omega_c} = \frac{|qB|}{m} - \frac{V_0}{d^2 |B|} \quad (2.17)$$

La expresión (2.16) muestra que la frecuencia magnetrón  $\omega_-$  es independiente de la carga y de la masa de la partícula atrapada hasta cuarto orden en  $\frac{\omega_z}{\omega_c}$ .

De estas ecuaciones también se infiere la jerarquía de las frecuencias del movimiento

$$\omega_- \ll \omega_z \ll \omega_+ \quad (2.18)$$

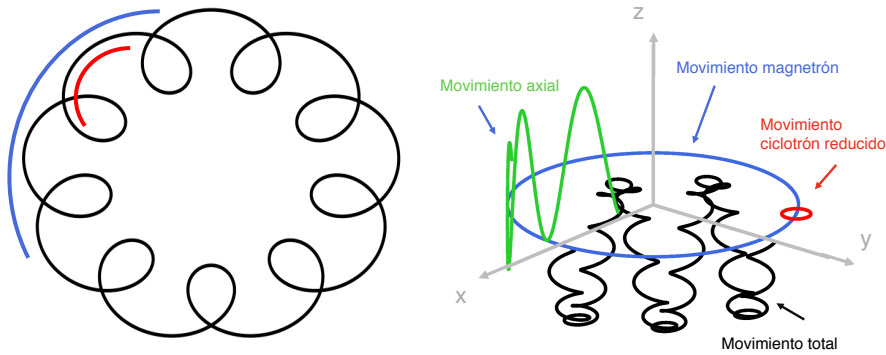


Figura 4: A la izquierda: movimientos ciclotrón reducido (rojo) y magnetrón (azul) en el plano XY. A la derecha, superposición de los tres movimientos. [17]

Si se toman las partes real e imaginaria de la expresión (2.14) y se separan en coordenadas cartesianas la solución de las ecuaciones del movimiento viene dada por:

$$x(t) = R_- \cos(\omega_- t + \theta_-) + R_+ \cos(\omega_+ t + \theta_+) \quad (2.19)$$

$$y(t) = -R_- \sin(\omega_- t + \theta_-) - R_+ \sin(\omega_+ t + \theta_+) \quad (2.20)$$

$$z(t) = R_z \cos(\omega_z t + \theta_z) \quad (2.21)$$

Con  $\theta_z$  la fase del movimiento axial.

La energía de una partícula atrapada en una trampa Penning puede calcularse sumando su energía potencial y cinética

$$E_{pot} = qV = \frac{qV_0}{d^2} \left( z^2 - \frac{\rho^2}{2} \right) \quad (2.22)$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \quad (2.23)$$

Sustituyendo  $\rho$ , los valores de  $x$ ,  $y$  y  $z$  de las ecuaciones del movimiento y sus derivadas y aplicando identidades de producto de senos y cosenos

$$E_{pot} = \frac{1}{2} m \omega_z^2 \left[ R_z^2 \cos^2(\omega_z t + \theta_z) - \frac{R_+^2 + R_-^2 + 2R_+ R_- \cos(\varphi_{\pm})}{2} \right] \quad (2.24)$$

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m \left[ \omega_z^2 R_z \sin^2(\omega_z t + \theta_z) + (\omega_+ R_+)^2 + (\omega_- R_-)^2 + \omega_z^2 R_+ R_- \cos(\varphi_{\pm}) \right] \quad (2.25)$$

Donde  $\varphi_{\pm} = \omega_+ t + \theta_+ - \omega_- t - \theta_-$  es la diferencia de fases del movimiento ciclotrón modificado y magetrón.

De la suma de las dos contribuciones de energía se obtiene la total

$$E_{tot} = \frac{1}{2} m \left[ \omega_+ (\omega_+ - \omega_-) R_+^2 + \omega_z^2 R_z - \omega_- (\omega_+ - \omega_-) R_-^2 \right] \quad (2.26)$$

Introduciendo la variable  $\omega_1 = \sqrt{\omega_c^2 - 2\omega_z^2}$  y teniendo en cuenta que  $\omega_+ = \frac{1}{2}(\omega_c + \omega_1)$  y  $\omega_- = \frac{1}{2}(\omega_c - \omega_1)$

$$E_{tot} = \frac{1}{2} m \left( R_z^2 \omega_z^2 + 2R_+^2 \omega_+ \omega_1 - 2R_-^2 \omega_- \omega_1 \right) \quad (2.27)$$

Expresión de la que se deduce que la energía de la partícula aumenta con las frecuencias axial y ciclotrón reducida y disminuye con el aumento de la frecuencia magnetrón.

### 2.2.2 Tratamiento cuántico

El desarrollo anterior es de carácter clásico y admisible cuando la energía del movimiento es lo suficientemente grande. Conforme se llegue a situaciones de menor energía la cuantización de esta será apreciable y un tratamiento cuántico será necesario.

En general, una partícula de masa  $m$  y carga  $q$  en un campo electromagnético tiene como Hamiltoniano

$$H = \frac{(\vec{p} - q\vec{A})^2}{2m} + qV \quad (2.28)$$

Donde  $\vec{A}$  es el potencial vector magnético.

Expandiendo el término  $(\vec{p} - q\vec{A})^2$  se obtiene

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 + q^2 (A_x^2 + A_y^2 + A_z^2) - 2q (p_x A_x + p_y A_y + p_z A_z) \quad (2.29)$$

Se elige el gauge simétrico  $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r} = \frac{1}{2}(-B_z y, B_z x, 0)$  para simplificar las expresiones. Sustituyendo (2.29) y el valor del potencial de una trampa Penning (2.7) en coordenadas cartesianas, la expresión (2.28) queda como

$$H = \frac{1}{2m} \left( p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 - qB (xp_y - yp_x) + \left( \frac{qB}{2} \right)^2 (x^2 + y^2) \right) + \frac{1}{2} m \omega_z^2 \left( z^2 - \frac{x^2 + y^2}{2} \right) \quad (2.30)$$

Reescribiendo en función de las frecuencias  $\omega_c = \frac{q|B|}{m}$  y  $\omega_1 = \sqrt{\omega_c^2 - 2\omega_z^2}$  podemos reagrupar esta expresión

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{\omega_c}{2} (xp_y - yp_x) + \frac{1}{8} m \omega_1^2 (x^2 + y^2) + \frac{1}{2} m \omega_z^2 z^2 \quad (2.31)$$

El Hamiltoniano (2.31) hasta ahora siguen siendo clásico. El proceso de cuantización se realiza escribiéndolo en términos de variables canónicas conjugadas e interpretándolas como operadores que actúan sobre el espacio de Hilbert del sistema. Estos operadores son los siguientes [19]:

$$\hat{q}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega_1}{2}} x + \sqrt{\frac{2}{m\omega_1}} p_y \right) \quad (2.32)$$

$$\hat{q}_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega_1}{2}} x - \sqrt{\frac{2}{m\omega_1}} p_y \right) \quad (2.33)$$

$$\hat{p}_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\sqrt{\frac{m\omega_1}{2}} y + \sqrt{\frac{2}{m\omega_1}} p_x \right) \quad (2.34)$$

$$\hat{p}_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \sqrt{\frac{m\omega_1}{2}} y + \sqrt{\frac{2}{m\omega_1}} p_x \right) \quad (2.35)$$

$$\hat{q}_z = \sqrt{m\omega_z} z \quad (2.36)$$

$$\hat{p}_z = \frac{1}{\sqrt{m\omega_z}} p_z \quad (2.37)$$

que cumplen las relaciones de conmutación

$$[\hat{q}_j(t), \hat{p}_k(t)] = i\hbar \delta_{jk} \quad (2.38)$$

$$[\hat{q}_j(t), \hat{q}_k(t)] = [\hat{p}_j(t), \hat{p}_k(t)] = 0 \quad (2.39)$$

Escribiendo (2.31) en términos de estos operadores se obtiene la expresión para el Hamiltoniano cuántico

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\omega_z (\hat{q}_z^2 + \hat{p}_z^2) + \frac{1}{2}\omega_+ (\hat{q}_+^2 + \hat{p}_+^2) - \frac{1}{2}\omega_- (\hat{q}_-^2 + \hat{p}_-^2) \quad (2.40)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck reducida. Expresado en función de estos operadores se da lugar al desacoplamiento de los movimientos en la base  $\{+, -, z\}$ .

Reescribiendo (2.40) utilizando los operadores creación y destrucción

$$\hat{a}_\pm = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} (\hat{q}_\pm + i\hat{p}_\pm) \quad (2.41)$$

$$\hat{a}_\pm^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} (\hat{q}_\pm - i\hat{p}_\pm) \quad (2.42)$$

Se obtiene

$$\hat{H} = \hbar\omega_z \left( \hat{a}_z^\dagger \hat{a}_z + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega_+ \left( \hat{a}_+^\dagger \hat{a}_+ + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_- \left( \hat{a}_-^\dagger \hat{a}_- + \frac{1}{2} \right) \quad (2.43)$$

que es el Hamiltoniano de la suma de tres osciladores armónicos cuánticos desacoplados, uno de ellos invertido (el correspondiente al movimiento magnetrón). Por lo tanto los autoestados de energía de este Hamiltoniano corresponden al producto directo de los autoestados de tres osciladores armónicos [1]

$$|\varphi\rangle = |n_z\rangle \otimes |n_+\rangle \otimes |n_-\rangle \quad (2.44)$$

autoestados con con energías

$$E_z = \hbar\omega_z \left( n_z + \frac{1}{2} \right), E_+ = \hbar\omega_+ \left( n_+ + \frac{1}{2} \right), E_- = -\hbar\omega_- \left( n_- + \frac{1}{2} \right) \quad (2.45)$$

Donde  $n_k = 0, 1, 2, \dots$

La energía total del sistema la suma de estas tres. Observamos que este resultado coincide con la obtenida para el tratamiento clásico (2.27) donde la energía disminuye conforme aumentan los cuantos  $n_-$  del movimiento magnetrón.

### 2.3 Detección de corrientes inducidas

Una vez confinados los iones en la trampa el objetivo es medir sus propiedades.

En este contexto existen principalmente dos tipos de detección, las medidas destructivas, en las que obtenemos información con métodos que destruyen la muestra atrapada (como la detección de tiempo de vuelo) y las medidas no destructivas, en las que el número de iones permanece constante. El uso de uno u otro tipo de medida dependerá de diversos factores, como las condiciones en las que podemos mantener los detectores (nivel de vacío, temperatura, ...) y el carácter de los campos eléctrico y magnético.

El método de detección por corrientes inducidas pertenece al segundo grupo, consiste en medir la corriente inducida por el movimiento del ion o iones sobre los electrodos de la trampa.

En el caso de tener dos electrodos plano-paralelos infinitos con una diferencia de potencial  $V_0$  fija separados una distancia  $d$  y una diferencia de potencial fija  $V_0$ , la carga inducida por el movimiento del ion en una de las direcciones es

$$Q(x) = -Nq \frac{x}{d} \quad (2.46)$$

donde  $x$  es el desplazamiento respecto de la posición de equilibrio. Por lo que la corriente inducida en los electrodos es

$$I_{ind} = \frac{dQ(x)}{dt} = -q \frac{\dot{x}}{D_{eff}} \equiv q \frac{x\omega}{D_{eff}} \quad (2.47)$$

la equivalencia (y no igualdad) viene del desfase de  $\frac{\pi}{2}$  entre  $x$  y su derivada,  $D_{eff} = \epsilon z_0$  es la distancia efectiva entre el ion y el electrodo que recoge la corriente inducida, siendo  $d$  la distancia real,  $z_0$  la distancia del centro de la trampa a uno de los endcap. El parámetro  $\epsilon$  se introduce para dar cuenta de que la geometría real de la trampa no es la de dos electrodos plano-paralelos.  $\epsilon$  se calcula como el cociente del campo eléctrico real y el generado por los generados por electrodos plano-paralelos a la misma distancia

$$\epsilon = \frac{E_{real}}{V/d}. \quad (2.48)$$

Se puede obtener la intensidad efectiva a partir de (2.47)

$$I_{eff} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T I_{ind}^2(t) dt} = \sqrt{\frac{I_{max}}{T} \int_0^{\frac{2\pi}{\omega}} \cos^2(\omega t) dt} \quad (2.49)$$

Obteniendo

$$I_{eff} = \frac{I_{max}}{\sqrt{2}} = q \frac{\rho\omega}{\sqrt{2}D_{eff}} \quad (2.50)$$

donde  $T$  es el periodo de oscilación de los iones y se ha tenido en cuenta que  $\rho$  es la amplitud de desplazamiento en  $x$  y la intensidad máxima se obtiene cuando  $\cos(\omega t) = 1$ .

Esta corriente inducida es pequeña, típicamente del orden de unos pocos fA si tenemos un único ion [20]. Es por esto que se necesitan varios procesos de amplificación. Después de la amplificación de la señal se realiza una transformada de Fourier para traducirla al espectro de frecuencias y determinar así la frecuencia propia del ion.

Existe un límite práctico en la sensibilidad de este tipo de medida, provocado por el ruido térmico que existe en la resistencia de un circuito. Este ruido se conoce como ruido Thomson y se puede calcular su señal en voltaje a través de la densidad espectral de potencia

$$PSD = 4k_B TR \quad (2.51)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann, y  $R$  y  $T$  la resistencia en la que se origina el ruido y su temperatura.

Por otro lado la densidad espectral de potencia

$$PSD = \frac{dV_{RTh}^2}{dv} \Rightarrow V_{RTh} = \sqrt{PSD \int_{\Delta\nu} dv} \quad (2.52)$$

Donde  $PSD$  es independiente de la frecuencia. Renombrando  $V_{RTh}$  como  $N$  (de noise, en inglés), expresamos finalmente el ruido térmico en voltaje como

$$N = \sqrt{4k_B TR \Delta\nu} \quad (2.53)$$

Donde  $\Delta\nu$  está relacionado con la respuesta en frecuencia de los iones atrapados y el sistema de detección.

Que seamos capaces de detectar la señal inducida por los iones dependerá de que esta sea mayor que la producida por el ruido térmico. Al cociente de estos dos voltajes se le llama relación señal-ruido ( $S/N$ ). El objetivo será ajustar los parámetros del experimento para aumentar este cociente y mejorar la resolución de la medida de la frecuencia.

La elección de la circuitería adjunta a los electrodos de la trampa será una u otra, dependiendo del número de iones atrapados, el número de especies distintas, la precisión deseada, etc. En concreto en este trabajo se distinguirá entre detección de banda ancha o banda estrecha (ver Fig. 5).

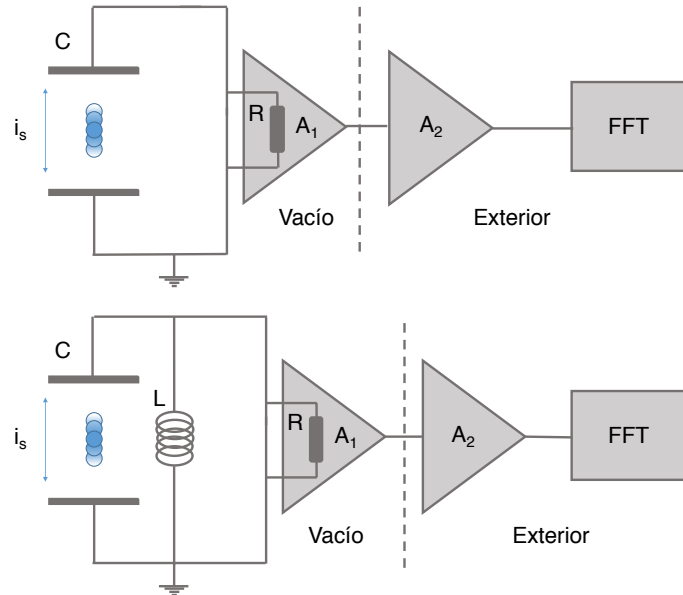


Figura 5: Esquema de los circuitos utilizados en la detección de corrientes inducidas para banda ancha (arriba) y banda estrecha (abajo).  $C$  es la capacidad parásita de la trampa,  $R$  la resistencia del primer amplificador, que es la única que tiene efectos relevantes en magnitud. Una vez amplificada la señal se le aplica la transformada rápida de Fourier (FFT) para obtener la señal en frecuencia.



### 2.3.1 Detección en banda ancha

Cuando tenemos del orden de cientos de iones se opta por este tipo de detección, también en el caso de tener una distribución heterogénea de especies, por ser un método que permite detectar corrientes inducidas en un espectro de frecuencias más amplio. Aunque el poder de resolución de masa decae conforme aumenta  $m/q$ , por lo que esta configuración será especialmente interesante para iones ligeros [20]. Como está generada por varios iones, la intensidad efectiva medida en banda ancha se calcula a partir de (2.50)

$$I_{BB} = N_i I_{Eff} \quad (2.54)$$

Donde  $N_i$  es el número de iones.

Como se comentó en la Sec. 2.3, existe un límite en la sensibilidad a causa del ruido térmico. Calculando el cociente entre (2.54) y (2.53) en este caso se tiene

$$\frac{S}{N} = \frac{I_{eff} R}{N} = N_i q \frac{\rho \omega}{D_{eff}} \sqrt{\frac{2\pi R}{4k_B T \Delta \omega}} = N_i q \frac{\rho \pi \nu \sqrt{R}}{D_{eff} \sqrt{2k_B T \Delta \nu}} \quad (2.55)$$

donde  $R$  es la resistencia del primer amplificador cuyo ruido es el único relevante en magnitud [10].

De la expresión (2.55) se infiere que una mejor relación señal ruido se obtendrá disminuyendo la temperatura a la que se encuentra la resistencia  $R$  del primer amplificador. es por esto que esta primera fase de amplificación se hace en zona de vacío en criogenia, ver Fig. (5). Aumentar el número de iones atrapados también favorece la relación  $S/N$ , aunque dentro de un límite, pues con  $N_i$  también crece  $\Delta \nu$  pues perdemos resolución en la frecuencia.

El número mínimo de iones medio para medidas a temperatura ambiente con este tipo de configuración es del orden de  $N = 1000$ . Valor que dependerá de la relación carga-masa de los mismos [21].

### 2.3.2 Detección en banda estrecha

En el caso de tener un único ion su masa puede ser medida con mayor precisión utilizando este tipo de medida. La detección de banda estrecha funciona acoplando a la trampa un circuito resonante, de tal forma que la frecuencia de resonancia del sistema circuito-trampa sea la frecuencia de oscilación del ion cuya corriente queremos detectar. Teniendo así un circuito RLC paralelo cuya impedancia viene determinada por

$$\mathcal{Z}_{RLC}(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\left(\omega C - \frac{1}{\omega L}\right)} \quad (2.56)$$

donde  $R$  es la resistencia del primer amplificador y  $j$  la unidad imaginaria,  $C$  la capacidad parásita de la trampa y  $L$  la inductancia equivalente del circuito.

La frecuencia de resonancia es aquella para la cual tenemos un extremo en  $|\mathcal{Z}_{LC}(\omega)|$  y viene dada por

$$\omega_{LC} = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (2.57)$$

Otro parámetro importante de los circuitos resonantes es el factor de calidad, que se determina a partir del ancho de resolución de frecuencias

$$\tilde{Q} = \frac{\omega_{LC}}{\Delta\omega} \quad (2.58)$$

A mayor sea el factor de calidad tendremos mayores amplificaciones de la señal para un espectro menor de frecuencias, favoreciendo la precisión de la medida.

Exigiendo  $|\mathcal{Z}(\omega_{LC} \pm \frac{\Delta\omega}{2}) / \mathcal{Z}(\omega_{LC})| = 1/\sqrt{2}$  podemos expresar el factor de calidad como

$$\tilde{Q} = \frac{R}{\omega_{LC}L} = R\omega_{LC}C \quad (2.59)$$

La señal en voltaje en resonancia producida por el circuito es

$$V_{LC} = \mathcal{Z}_{LC}I_{LC} \quad (2.60)$$

Teniendo en cuenta que en resonancia  $\mathcal{Z}_{LC} = R$ , se obtiene la señal de voltaje en resonancia a partir del valor de la corriente producida (2.54)

$$S = R \frac{q}{D_{eff}\sqrt{2}} \rho \omega_{LC} \quad (2.61)$$

que podemos expresar en función del factor de calidad  $\tilde{Q}$  como

$$S = \frac{q\rho}{D_{eff}\sqrt{2}} \frac{\tilde{Q}}{C} \quad (2.62)$$

Usando (2.53) la relación señal-ruido en voltaje es

$$\frac{S}{N} = \frac{q\rho\tilde{Q}}{2D_{eff}} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{Ck_B T}} \quad (2.63)$$

De esta expresión se deduce que mejorando el factor de calidad del circuito  $\tilde{Q}$  se obtendrá un mejor ratio señal-frecuencia. El factor de calidad aumenta conforme disminuye  $\Delta\omega$ , lo que hace que este método sea especialmente interesante para medidas de un único ion. También se disminuye el ruido usando temperaturas criogénicas al igual que en banda ancha.

### 3 Montaje experimental y resultados

Durante este proyecto se ha caracterizado una fuente de superficie de Li. En esta sección se describirán las distintas configuraciones experimentales utilizadas. Se expondrán los resultados obtenidos y se presenta una estimación del número de iones necesarios para detectar señal en la trampa Penning.

#### 3.1 Montaje experimental

##### 3.1.1 Fuente de Litio

La fuente de iones de aluminosilicato utilizada en este proyecto ha sido provista por Heat Wave Labs, Inc. (Modelo TB-118).

La fabricación de este tipo de fuentes consiste en la superposición de capas de aluminosilicatos, en nuestro caso para la fuente de  $\text{Li}^+$  se usa espodumena ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) o  $\beta$ -eucaripita ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) [18]. Este material es sintetizado en forma de polvo y, mediante sinterización, se solidifica de manera homogénea sobre una superficie porosa de Molibdeno. Los poros del soporte metálico tienen como objetivo evitar el desprendimiento por calor de la pastilla emisora tras múltiples usos [18].

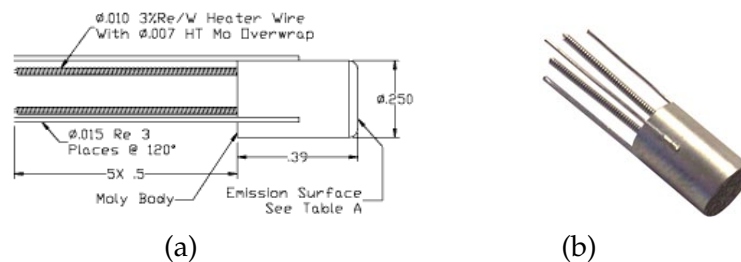


Figura 6: (a) Esquema y (b) foto de la pastilla de litio sobre el soporte metálico de molibdeno.

El funcionamiento de la fuente sigue el principio descrito en la Sec. 2.1.1 de este trabajo. El parámetro que controlamos de la fuente para la producción de iones es la corriente que le aplicamos que produce el aumento de temperatura del metal soporte. El aluminosilicato que se encuentra encima es considerado de resistencia infinita [7], por lo que en él solo existen efectos de cambio de temperatura. Según nos indica el fabricante la fuente utilizada está preparada para trabajar de manera óptima con una alimentación de 1,8 A de intensidad, alcanzando para esta una temperatura de 1400 K aproximadamente. Por su mecanismo de funcionamiento, la vida de este tipo de fuentes está limitada a la evaporación total de la pastilla. Además, existe un límite práctico sobre la intensidad del haz de iones que puede ofrecer este tipo de fuente. Determinada por la intensidad máxima con la que podemos alimentar la fuente, que está delimitada por la temperatura máxima a la que la pastilla puede funcionar, siempre por debajo de su temperatura de fusión (aprox. 1700 K obtenida a  $\sim 4$  A)

Una vez aumentada la población iónica se genera y controla el haz de iones aplicando potenciales a sus electrodos. El potencial extractor ( $V_{grid}$ ) se utiliza para acelerar los iones y es el que define la energía cinética del haz. El segundo potencial ( $V_{lens}$ ) se aplica sobre una lente electrostática para focalizar los iones. En la Sec. 3.2.1 se describe el proceso de

optimización del valor  $V_{lens}$  para este trabajo.

### 3.1.2 Línea Penning

En este apartado se describirá el equipo experimental que conforma la línea de trampas Penning en las instalaciones del laboratorio de trampas de iones y láseres de la UGR. La Fig. 7 muestra un dibujo técnico de la línea de trampas Penning (a partir de ahora referida como la línea), esta puede verse dividida en tres partes, en orden:

- La zona de transporte

Compuesta por un cuadrupolo, dos guías electrostáticas y 16 lentes electrostáticas. En esta zona de la línea, la tubería metálica está compuesta por cuatro cruces con aperturas en sus laterales, perpendiculares a la línea. En la primera de las cruces utilizamos las dos aperturas, en una de ellas anexamos la fuente de litio descrita en la Sec. 3.1.1. En la apertura delantera se encuentra un detector de microcanales. Este detector se utilizará para hacer pruebas de diagnóstico y calibraciones (como se verá en la Sec. 3.2.1). En esta primera cruz también se encuentra el cuadrupolo electrostático.

En el marco experimental del proyecto se utilizarán fundamentalmente dos elementos de óptica de iones, las lentes Einzel y el cuadrupolo electrostático.

#### Lentes Einzel

Este tipo de lentes electrostáticas funciona utilizando tres cilindros huecos, coaxiales y equiespaciados. El voltaje aplicado a las dos placas externas es el mismo  $V_{ext}$  y distinto del potencial en el cilindro interno  $V_{int}$ . El campo eléctrico generado dentro de los electrodos es el que cambiará la trayectoria de los iones y los focalizará (ver Fig.8 (a)). Dependiendo de si  $V_{ext} > V_{int}$  o viceversa tendremos lentes de deceleración-aceleración o aceleración-deceleración en la dirección axial. El primero de los modos es preferible debido a que causa menos aberraciones radiales.

Una expresión analítica de la focal de este tipo de lentes no es práctica. Este parámetro es dependiente de del voltaje aplicado, la longitud y diámetro de los cilindros y la velocidad inicial de los iones. Las trayectorias que estos seguirán por las lentes suelen calcularse con herramientas de simulación de óptica de iones como SIMION.

En la Sec. 3.2.2 se describe otro modo de funcionamiento de la lente.

#### Cuadrupolo electrostático

El cuadrupolo está formado por cuatro electrodos cilíndricos enfrentados dos a dos perpendicularmente (ver Fig. 8 (b)), dependiendo de la polaridad de los electrodos el campo eléctrico enfocará y desenfocará los iones en una dirección u otra. Para su funcionamiento como deflector de  $90^\circ$  los dos electrodos en el eje  $y$  se les aplica un potencial negativo  $-V_0$  y a los dos del eje  $x$  un o positivo de misma magnitud  $V_0$ . El valor de  $V_0$  viene determinado por el valor del potencial de extracción utilizado en la fuente cuyo haz queremos desviar ( $V_0 = |V_{grid}|$ ).

Para el cálculo del potencial se aproxima la geometría de los electrodos cilíndricos por hiperbólicos, por lo tanto el potencial generado es

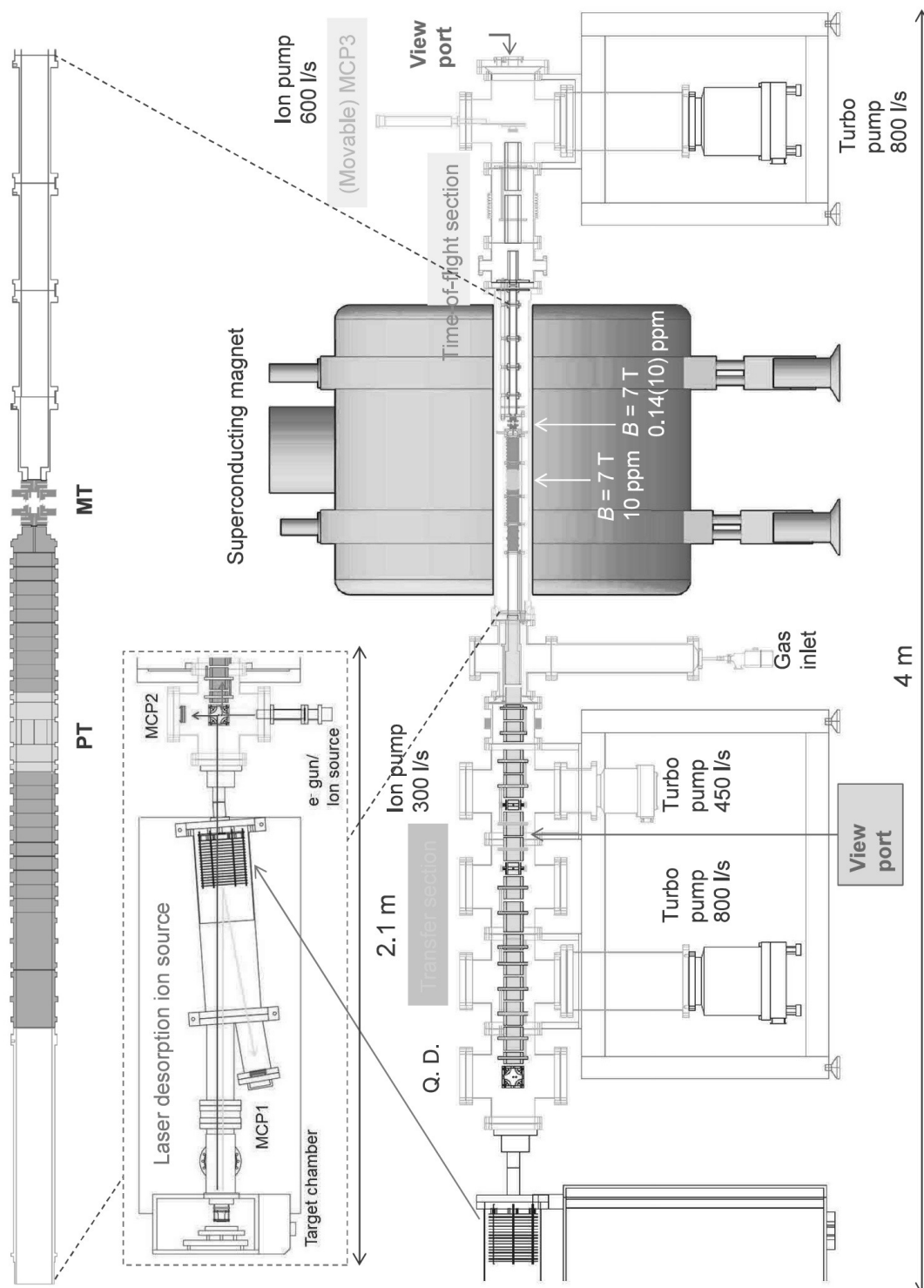


Figura 7: Dibujo técnico de la configuración actual de la línea de trampas Penning del laboratorio de trampas de iones y láseres de la UGR. [22]

$$V(x, y) = \left( \frac{V_0}{a^2} \right) (x^2 - y^2) \quad (3.1)$$

donde  $a$  es la distancia mínima del centro del cuadrupolo a los electrodos y  $V_0$  es el potencial eléctrico de la superficie de los electrodos.

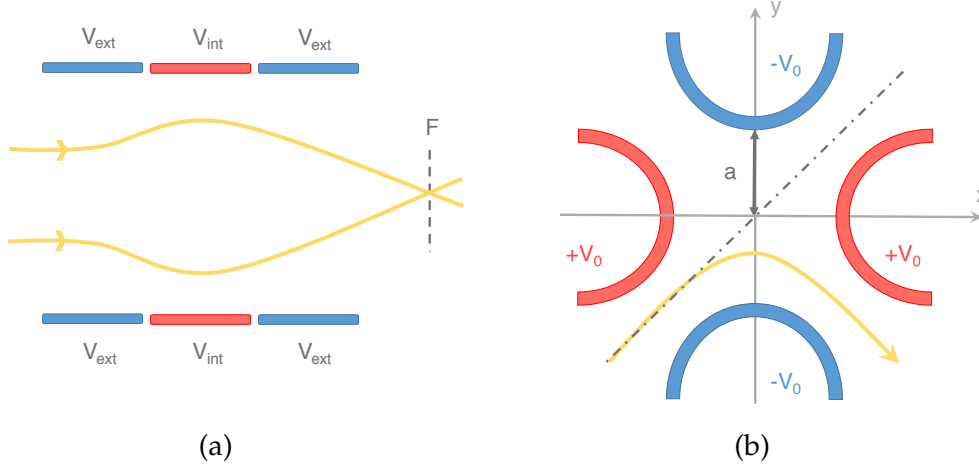


Figura 8: Esquemas: (a) Lente einzel formada por tres electrodos cilíndricos, con  $V_{int} > V_{ext}$ . Las líneas amarillas son la trayectoria de los iones que la atraviesan y marcada en línea discontinua se indica cuál sería el análogo del punto focal de un sistema óptico. (b) Cuadrupolo electrostático, la línea amarilla indica la trayectoria del un haz de iones positivos incidiendo desde  $(-x, -y)$  con el cuadrupolo funcionando. La línea discontinua gris indica la trayectoria si no se aplican diferencias de potencial a los electrodos.

Los valores del campo eléctrico por lo tanto son

$$E_x = -E_0 \left( \frac{x}{a} \right) \quad (3.2)$$

$$E_y = E_0 \left( \frac{y}{a} \right) \quad (3.3)$$

con  $E_0 = \frac{2V_0}{a}$  el valor del campo en la superficie de los electrodos.

De estas expresiones se puede ver que, para un cierto valor de  $V_0$ , los iones seguirán la trayectoria mostrada en la Fig. 7b

Dentro de la zona de transporte el cuadrupolo se encuentra en la primera cruz, una descripción de su uso en la línea se hará en 3.2.1.

- El imán superconductor y las trampas Penning:

Rodeando el resto de elementos de esta zona de la línea se encuentra un imán superconductor de 7 T (Agilent™ 7T/160MM AS). El campo magnético es generado por espiras de un metal superconductor (NbTi) cuyo funcionamiento requiere temperaturas criogénicas, esta refrigeración se consigue con helio líquido.

Dentro se encuentran las dos trampas Penning de la línea: la primera es una trampa Penning de geometría cilíndrica, la trampa de preparación, utilizada para enfriar y purificar el haz de iones que se transmite a la segunda trampa. El enfriamiento se realiza

mediante la inyección de gas, las colisiones de los iones con los átomos del gas dentro de la trampa harán que estos disminuyan su energía, enfriando así la muestra.

La segunda trampa es la de medida, la trampa *open-ring* consiste en dos juegos de cuatro anillos concéntricos que tienen como eje la dirección de la línea. Esta configuración en abierto mejora el acceso en la dirección radial del movimiento, facilitando la medida de fluorescencia y la manipulación con láser de los iones atrapados [17].

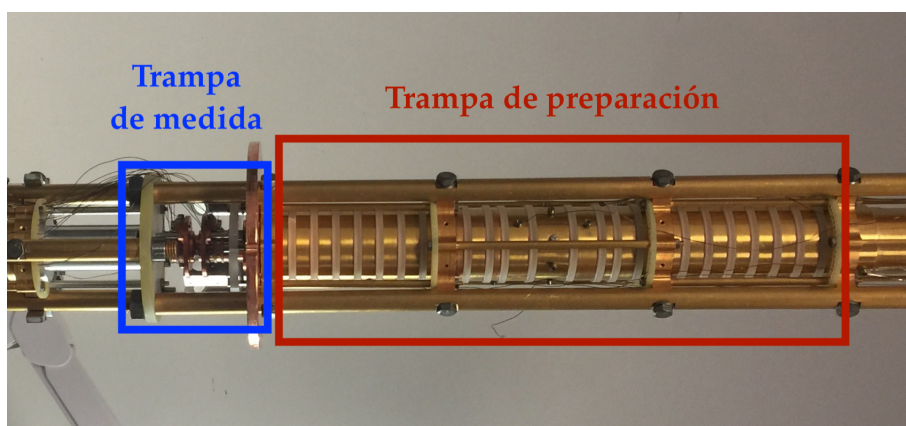


Figura 9: Trampa de preparación y trampa de medida utilizadas en el laboratorio de trampas de iones y láseres de la UGR.

- Zona de tiempo de vuelo (TOF):

Finalmente los iones almacenados en las trampas Penning son extraídos hasta la zona de tiempo de vuelo. Al igual que en la zona de transporte, el haz de iones es dirigido con lentes Einzel (ocho en esta zona) y medido por un detector de microcanales.

Toda la configuración experimental de la línea se encuentra alojada en el interior de una tubería metálica en la que se realiza un alto vacío, Evitando así la pérdida de iones por colisión con partículas contaminantes. El sistema de vacío consta de varias bombas turbomoleculares distribuidas a lo largo del montaje.

### 3.1.3 Monocromador

En el desarrollo de este trabajo se han utilizado para la obtención de medidas tres instrumentos de detección distintos, todos basados en un mismo principio. Al colisionar los iones con el detector, la interacción detector partícula genera corriente, de la cual se deduce el número de partículas que colisionan por unidad de tiempo. Proceso que no hace distinción en la especie iónica que lo provoca.

Este montaje experimental, en adelante llamado monocromador, nos proporciona una herramienta de separación isotópica. Consiste en un disco de material no magnético ni magnetizable, con ocho aperturas que permiten su sellado en vacío. Rodeando el disco se encuentra un sistema de electroimanes capaz de generar un campo magnético regulable por la corriente que circula por estos y de dirección perpendicular a la superficie de soporte.

La dependencia del campo magnético generado con la intensidad que atraviesa los electroimanes es lineal ( $B \propto I$ ), una descripción más detallada de este dispositivo puede

encontrarse en [7]. Para la adquisición de datos se han colocado colimadores: a la salida de la fuente de iones y delante del detector con el fin de delimitar mejor la trayectoria de los iones.

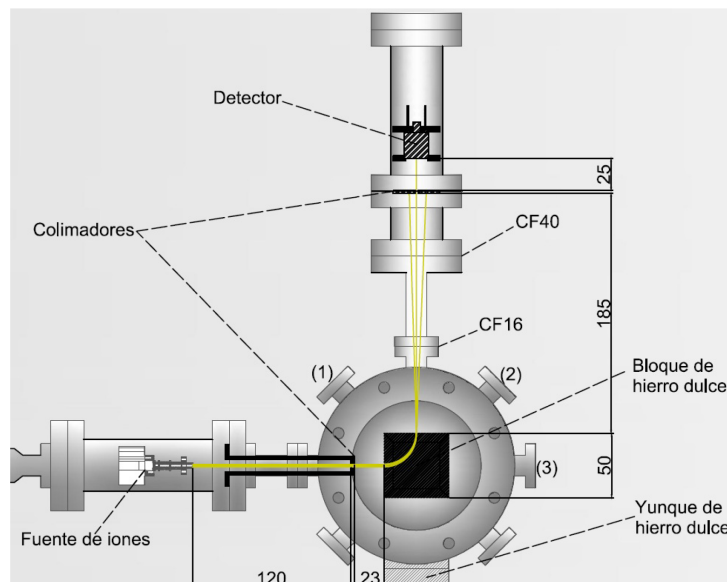


Figura 10: Dibujo técnico del monocromador. Medidas expresadas en  $mm$ . En amarillo el desvío que sufren las trayectorias de los iones. En una de las aperturas se colocará la fuente de iones y en otra a  $90^\circ$  un detector. Previamente realizado el vacío se alimentan con corriente los electroimanes y la fuente de litio [7].

Al pasar por la cámara el campo magnético desviará la trayectoria de los iones, según como muestran las líneas amarillas en la Fig. 7, aquellos que se desvíen  $90^\circ$  serán los que pasen por el colimador y sean detectados, cumpliendo:

$$m = \frac{q^2 B^2 R^2}{2E} \quad (3.4)$$

Donde  $q$  es carga de los iones,  $m$  su masa,  $E$  su energía cinética,  $R$  el radio de curvatura de la trayectoria y  $B$  el campo magnético aplicado. Expresión que se obtiene al igualar la fuerza de Lorentz a la fuerza centrípeta que experimentan los iones.

## 3.2 Resultados

### 3.2.1 Optimización de la extracción en la fuente de superficie

Para esta serie de medidas la fuente de litio se coloca en perpendicular a la dirección de la línea. Se utilizarán además el cuadrupolo y los dos detectores de microcanales, el del final de la línea y el frontal al cuadrupolo.

El potencial al que se encuentra la pastilla de litio será el que defina la energía cinética de los iones emitidos, fijándolo a  $V_{grid} = 250$  V.

Utilizando el detector de microcanales frontal se recorrerán valores para ajustar el voltaje de la lente de la fuente  $V_{lens}$ , que focalizará el haz de iones optimizando el número



de cuentas registradas por este. Estas medidas corresponden a los puntos azules de la Fig. (11)

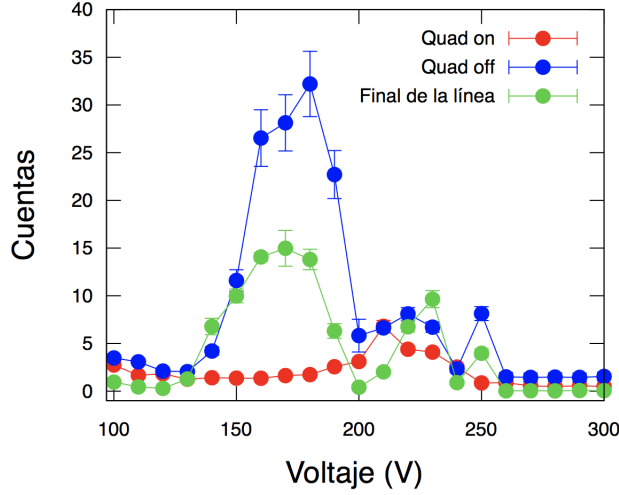


Figura 11: Optimización del valor de  $V_{lens}$ . Buscamos el valor de voltaje que maximiza el número de iones dirigidos hacia detector de microcanales frontal. En azul, con el cuadrupolo apagado, observamos un máximo en el número de cuentas para un  $V_{lens} = 170V$ . En rojo tenemos el número de cuentas con el cuadrupolo encendido y la desaparición del máximo debido al desvío de los iones hacia la zona de transferencia de la línea. En verde, para el cuadrupolo encendido, el registro de los iones desviados por el cuadrupolo hasta el final de la línea. Esta optimización del valor de  $V_{lens}$  ha sido la utilizada en todas las medidas de este trabajo. Otros valores de  $V_{grid}$  se han aplicado, siempre manteniendo la relación entre  $\frac{V_{lens}}{V_{grid}}$ .

Una vez focalizado ( $V_{lens} = 170 V$ ) se encenderá el cuadrupolo, desviando los iones  $90^\circ$  hacia la zona de transferencia. Los iones pasan por la línea hasta llegar a la zona de tiempo de vuelo donde se miden con el detector de microcanales.

El correcto funcionamiento del cuadrupolo puede comprobarse comparando las medida para el detector frontal de la primera cruz y el del final de la línea, en la Fig. (11) observamos que una vez encendido el cuadrupolo el máximo en el número de cuentas para el valor de optimización  $V_{lens}$  no aparece (medidas en rojo). En cambio para las medidas del final del detector (verde) con el cuadrupolo encendido observamos un un máximo entorno a  $V_{lens} = 170 V$  correspondiente a los iones desviados por el cuadrupolo. La disminución en altura de este máximo es debida, probablemente, a la pérdida de iones tras el paso por la línea, esto se podría corregir ajustando las focales de las lentes de la línea.

En este proceso de optimización se observó un aumento aparente del número de iones registrados para valores del potencial alejados del óptimo ( $V_{lens} < 100 V$ ). Este aumento tiene su origen en una alta producción de electrones secundarios causados por la incidencia en el cuadrupolo del haz de iones desenfocado.

### 3.2.2 Caracterización de la dispersión en energía

Hasta ahora se ha asumido que la energía cinética axial de los iones queda definida por el potencial  $V_{grid}$  que aplicamos a la fuente (en este apartado lo que se caracteriza

es la energía cinética axial de los iones, por lo que aquí se hará referencia a esta como “energía”). En esta toma de medidas se pretende obtener con mayor precisión un valor medio para la energía del haz de iones  $E_0$ , además la dispersión entorno a este valor medio  $\Delta E$ .

Los iones generados por la fuente de litio se desvían  $90^\circ$  hacia la línea usando el cuadrupolo. introduciéndose en la zona de transporte. Aquí se hará un uso alternativo para una de las lentes einzel (L8) de la línea.

Fijados sus electrodos externos a tierra ( $V_{ext} = 0$ ), se ajustará el valor del potencial del electrodo central  $V_{int}$ .

Cuando el valor del potencial  $V_{int}$  se acerca o supera el valor de la energía de los iones, el campo eléctrico generado los desacelera, frenando su trayectoria o incluso llegando a revertirla. Actuando como una barrera de potencial.

Variando el potencial de barrera aplicado se mide el número de iones que llegan hasta el final de la línea. Obteniendo así una distribución del número de cuentas en función del potencial de barrera aplicado. El ajuste de estas distribuciones a la función de Fermi-Dirac nos proporcionará una medida para el valor de la energía media central  $E_0$  y su dispersión  $\Delta E$  (ver Fig. 12).

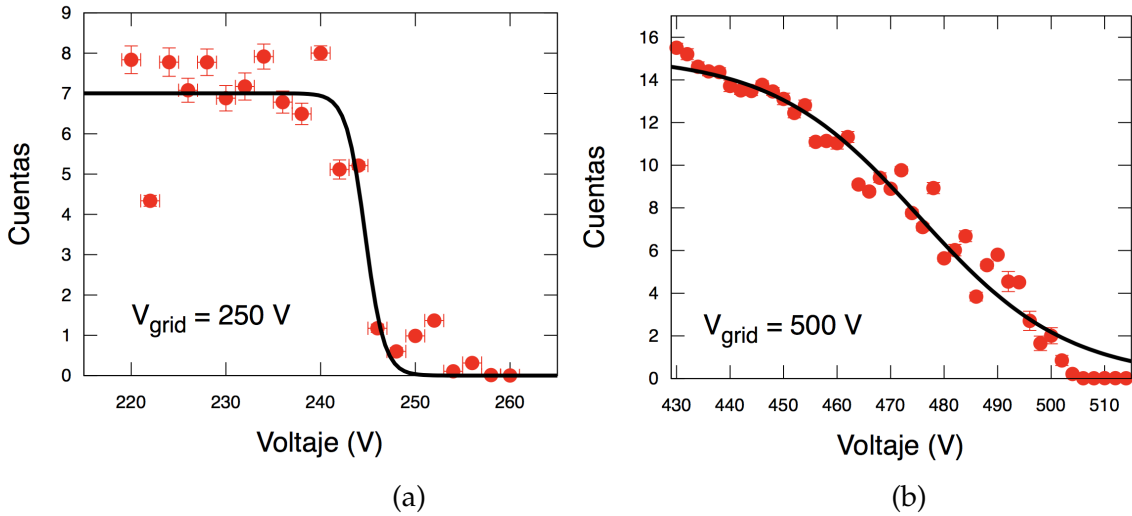


Figura 12: Distribuciones del número de cuentas en función del voltaje de potencial de barrera aplicado, obtenidas para dos potenciales de extracción distintos.  $V_{grid} = 250 \text{ V}$  (a) y  $V_{grid} = 500 \text{ V}$  en (b). Las líneas negras son los ajustes de los datos a distribuciones de Fermi-Dirac. Para ambos casos observamos cómo el número de cuentas desciende hasta anularse conforme aumenta el potencial de barrera. Los resultados de los ajustes se comentarán en el texto.

En la Tabla 1 se presentan los valores para  $E_0$  y  $\Delta E$  obtenidos a partir de los ajustes.

La medida de la dispersión nos indica lo representativo que es el valor de la energía central obtenida para el haz de iones. A mayor sea la dispersión menos representativo será este valor, pues habrá una cantidad mayor de población que se alejen del mismo.

Para comparar las medidas de  $V_{grid}$  para 250 eV y 500 eV se hace uso de la dispersión

de energía relativa  $\frac{E}{\Delta E}$ . Obteniendo una dispersión relativa de un orden de magnitud mayor para  $V_{grid} = 500$  V respecto a la de  $V_{grid} = 250$  V. Podemos observar esto cualitativamente en la Fig. (12). La pendiente en (a) es mucho más acusada ya que prácticamente todos los iones tienen el valor de la energía central, mientras que en (b) el descenso del número de cuentas tiene menos pendiente, esto es así porque hay un número significativo de iones con valores por encima y por debajo de la energía media. Por lo que la energía media obtenida para el haz acelerado con  $V_{grid} = 500$  V será menos representativa.

Voltaje extracción	$E_0$	$\Delta E$	$E/\Delta E$
250 V	244,64(57) eV	1,33(50) eV	3,78
500 V	475,4(1,5) eV	13,8(1,2) eV	36,54

Tabla 1: Valores de las energías centrales y su dispersión para los valores de potencial de extracción aplicados. También se presenta la dispersión de energía relativa.

Existen elementos que se ajustan en función de la energía cinética de los iones, por ejemplo el enfoque de las lentes. Una dispersión de energía pequeña favorece su correcto funcionamiento.

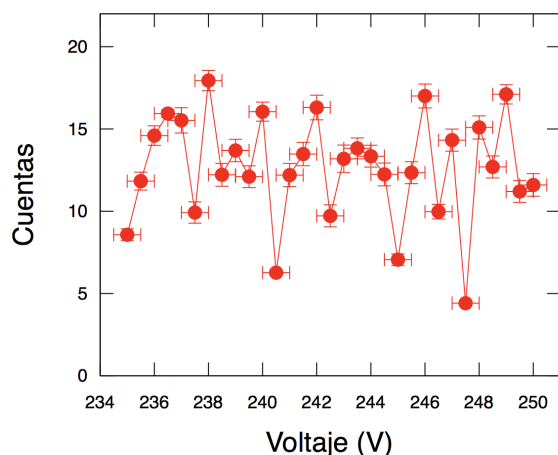


Figura 13: Representación de las cuentas registradas en función del potencial de barrera. Aquí  $V_{grid} = 250$  eV. Debido al mal funcionamiento de la lente L1 no se observa la distribución de Fermi-Dirac esperada (ver Fig. 12). En cambio se observa la oscilación del número de cuentas causada por la carga y descarga de la lente.

Durante la obtención de estas medidas se presentaron oscilaciones en el número de cuentas que no parecían depender del voltaje de L8. Las lentes electrostáticas deben tener una buena conexión a las fuentes de alimentación, de forma que tengan un potencial bien definido que no cambie si el haz impacta sobre ellas. Las oscilaciones registradas aparecieron debido a que una de las lentes (L1) se encontraba desconectada. La ionización de la lente dio lugar a un campo eléctrico que desviaba la trayectoria de los iones y consecuentemente disminuía el número de cuentas. Cuando la lente recuperaba su neutralidad los iones volvían a su trayectoria inicial y el proceso se repetía, generando un patrón oscilatorio como el que se muestra en la Fig. (13). Se encontró el problema realizando un diagnóstico de las lentes. Se aplicó a cada lente por separado un potencial muy por en-

cima de la energía de los iones para ver si interrumpía el paso del haz. Al llegar a L1 se observó que se seguían detectando cuentas, indicando que estaba desconectada.

Después de conectar L1 a tierra se pudo continuar con la realización correcta de las medidas.

### 3.2.3 Caracterización de la intensidad de emisión

Por el mecanismo de funcionamiento de la fuente de superficie sabemos que el aumento de la intensidad suministrada a la fuente supone el aumento de la producción de especies iónicas de la pastilla de litio (2.2)

Para la medida de la relación entre estas dos intensidades se utilizará el monocromador con el campo magnético apagado. En una de sus entradas se coloca la fuente y en la apertura frontal una taza de Faraday con la que se mide la intensidad del haz de iones.

La taza de Faraday es un recipiente metálico cilíndrico abierto, con dos electrodos conectados a este. La detección del número de iones incidentes se realiza mediante la recolección de iones por su apertura. Conectando un amperímetro a los electrodos de la taza se puede medir la corriente generada por estos. Al tratarse de una fuente de emisión continua el número de cuentas según la corriente medida se puede obtener como:

$$\frac{N}{t} = \frac{I_{med}}{e} \quad (3.5)$$

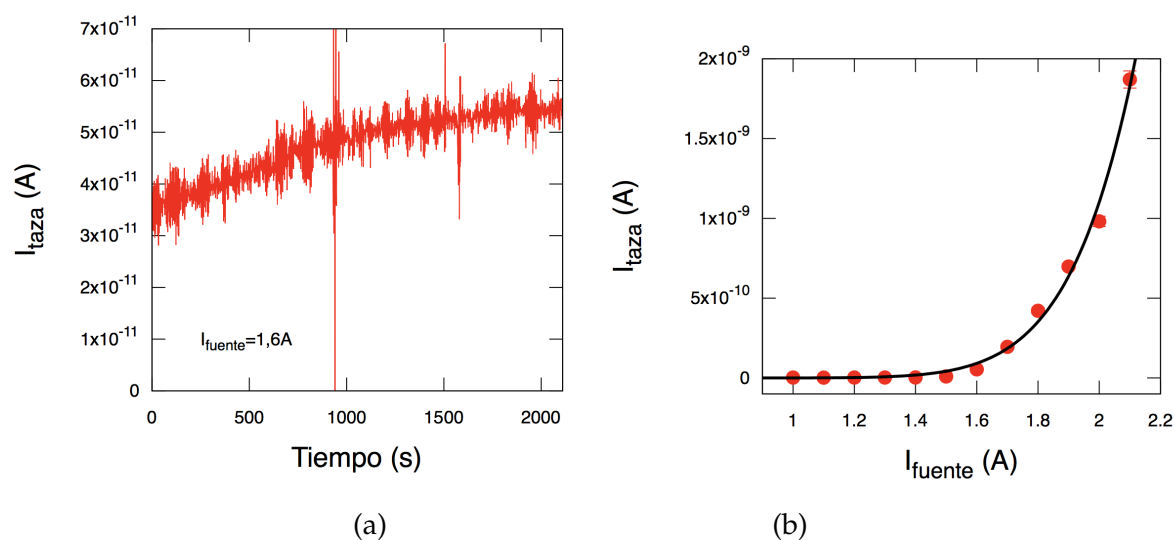


Figura 14: (a) Estabilización de la producción de iones de la fuente. Al comienzo de la toma de estas medidas la fuente se encontraba apagada y a temperatura ambiente. La corriente aplicada a la fuente es de 1,6 A. (b) En rojo las medidas de la intensidad del haz de iones en función de la intensidad suministrada al soporte de molibdeno. En negro un ajuste de la dependencia entre las dos intensidades a partir de la eficiencia (2.1). En el texto se describen las consideraciones tomadas para este ajuste.

El cambio de temperatura de la fuente no es instantáneo, es necesario esperar un tiempo (del orden de 100 s por cada 0,1 A que aumentamos la intensidad suministrada a la fuente) hasta que la producción de iones se estabiliza. En la Fig. 14(a) pueden observarse esta estabilización de la producción de iones frente al tiempo.

La Fig. 14 (b) presenta la medida de corriente de emisión frente a la corriente de alimentación de la fuente. Para el ajuste se ha asumido proporcionalidad entre la corriente de emisión y la eficiencia  $\epsilon$  de la producción de iones (2.1)

En la expresión de la eficiencia tenemos dos parámetros que dependen de  $I_{fuente}$ . La temperatura  $T$ , cuya relación con  $I_{fuente}$  consideraremos lineal para el intervalo en el que

se trabaja y la función trabajo del molibdeno ( $W_{\text{Mo}}$ ) que depende indirectamente de  $I_{\text{fuente}}$  por depender de la temperatura [14].

Sustituyendo el cociente entre especies ionizadas y neutras (2.2) en la expresión de la eficiencia, podemos calcular la función trabajo del litio a partir del ajuste. Obteniendo  $W_{\text{Li}} = 2,931(54)$  eV valor en concordancia con el de la literatura  $W_{\text{Li}}(\text{literatura}) = 2,9(1)$  eV[15].

### 3.2.4 Caracterización de las especies emitidas por la fuente de superficie

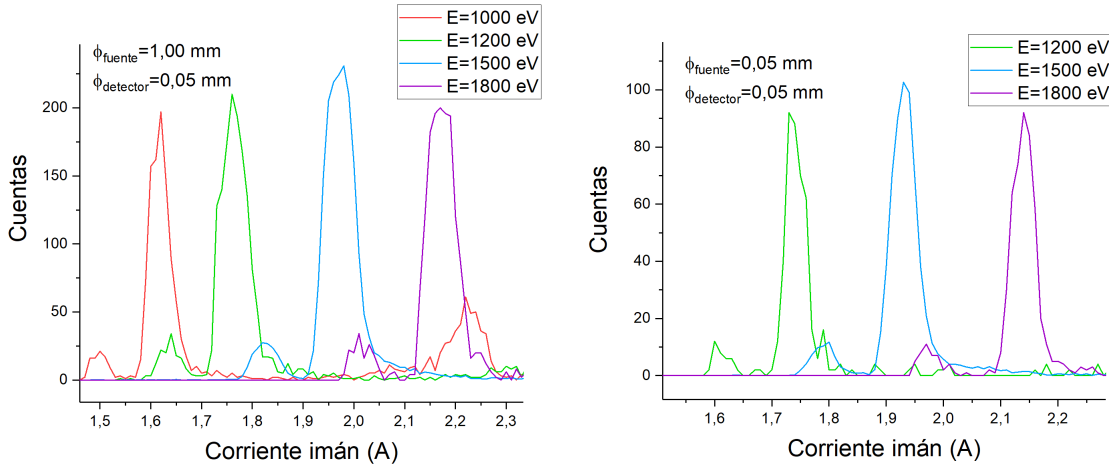


Figura 15: Espectro de la fuente de litio en función de la intensidad para distintas energías. Observamos un aumento en la intensidad (y por tanto del campo magnético) necesario para curvar la trayectoria de los iones conforme aumenta su energía cinética  $E$ , en concordancia con (3.4). A la derecha se observan las distribuciones utilizando colimadores de 1 mm en la fuente y 0,5 mm en el detector. A la izquierda ambos colimadores son de 0,5 mm. Para cada valor de energía observamos que hay dos valores distintos de intensidad que provocan un aumento en la señal de litio. Estos dos máximos corresponden a las dos masas de los iones generados por la fuente,  ${}^6\text{Li}^+$  para el primer máximo y  ${}^7\text{Li}^+$  para el segundo máximo.

Utilizando la configuración experimental del monocromador descrita en la Sec. 3.1.3 se realizará un estudio de las especies isotópicas emitidas por la fuente. Fijada la energía de los iones  $E$  con el potencial  $V_{\text{grid}}$ , se realiza un barrido en valores de campo magnético cambiando la intensidad de los electroimanes. Las dependencias medidas para la intensidad se pueden traducir a dependencias con el campo magnético, debido a la relación lineal que hay entre estos ( $B \propto I$ ) [7].

Las señales de  $\text{Li}^+$  obtenidas se muestran en la Fig. 15.

Sobre los distintos máximos de las distribuciones se han realizado ajustes gaussianos. Obteniendo un valor central  $I_0$ , una anchura  $\sigma$  y una altura  $h$  para cada uno de ellos.

De (3.4) sabemos que  $m \propto B^2$  y por lo tanto, podemos obtener la resolución de masa relativa del monocromador a partir de los ajustes gaussianos como

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{FWHM}{I_0} = \frac{2\sigma}{I_0} \quad (3.6)$$

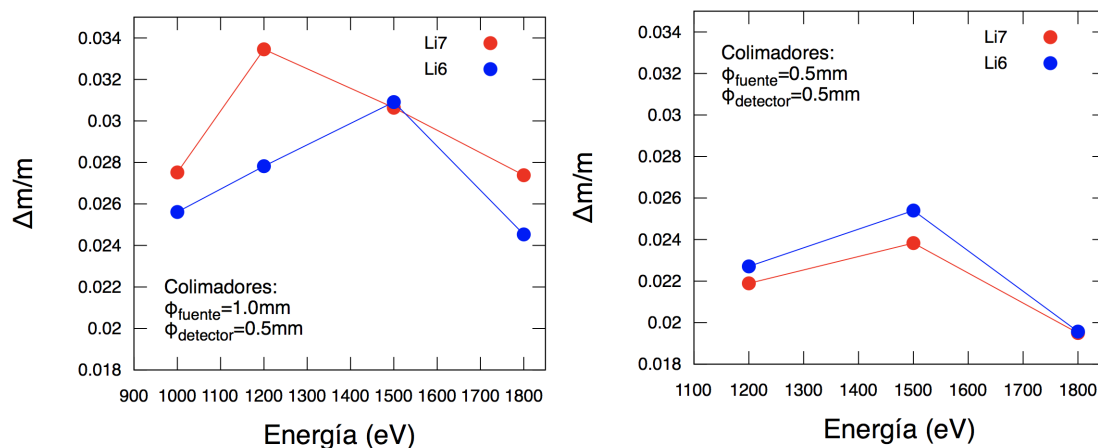


Figura 16: Comparativa del poder de resolución en masa para distintas energías y para distintos diámetros del colimador del detector, derecha ( $\phi = 1,0\text{ mm}$ ) e izquierda ( $\phi = 0,5\text{ mm}$ ). Se muestran para las dos especies isotópicas de  $\text{Li}^+$  generadas por la fuente. Se observa un aumento del poder de resolución con la reducción del diámetro del colimador de la fuente.

donde  $FWHM$  es la anchura a media altura

Calculando la resolución de masa para los distintos valores de energía podemos encontrar la energía óptima para hacer medidas de  $m$ . Estos resultados se exponen gráficamente en la Fig. 16

De la comparación de la altura  $h$  de los dos máximos para cada distribución se puede obtener la abundancia isotópica de cada especie. Normalizando a la suma de los dos máximos se obtiene una abundancia isotópica del 9 % para  ${}^6\text{Li}$  y del 91 % para  ${}^7\text{Li}$ , valores cercanos a los de la literatura (7,5 % y 92,5 % respectivamente)[15].

Estos resultados muestran la utilidad del monocromador para la selección en masa de los iones.

### 3.2.5 Detección de corrientes inducidas

En la Sec. 2.3 se explicó cómo la corriente inducida por el movimiento de los iones dentro de la trampa permitía determinar el valor de la frecuencia de oscilación  $\nu$  de estos. La detección por corrientes inducidas se lleva a cabo en los electrodos de la trampa de preparación y los circuitos que se le anexan han sido desarrollados por la Universidad de Granada y la compañía SEVEN SOLUTIONS. Los parámetros circuitales y de la trampa utilizados aquí se encuentran en la tesis doctoral [10], donde se realiza la caracterización completa de estos dos elementos.

En este apartado se pretende realizar una estimación del número mínimo  $N_i$  de iones de  $\text{Li}^+$  necesarios para su detección en banda ancha.

Para su detección, la señal producida debe pasar por un proceso de amplificación. Esta se realiza en dos etapas. El primer amplificador se encuentra en la zona de vacío y está preparado para trabajar a temperaturas de criogenia. El segundo se encuentra fuera de la zona de vacío, a temperatura ambiente. Tras ser amplificada se le aplica una transformada rápida de Fourier, obteniendo así la señal en frecuencia de los iones.

Como se explicó en la Sec. 2.3 las resistencias del circuito darán lugar a un ruido térmico que se registra junto con la corriente inducida por los iones  $I_{eff}$ .

Se puede demostrar que, si el valor de la resistencia del primer amplificador es muy alto, entonces la única señal de ruido relevante es la producida en esta resistencia. Pudiendo simplificarse el cociente señal ruido como [10]

$$\frac{S}{N} \approx \frac{I_{eff}}{I_N \sqrt{\Delta\nu}} \quad (3.7)$$

donde  $I_{eff}$  es la corriente inducida por los iones (2.50),  $I_N$  es la señal en intensidad del ruido térmico y  $\Delta\nu$  ancho de banda.

Si además se usa una configuración diferencial, en la que dos electrodos opuestos recogen corriente y se amplifica la diferencia de ambas señales (doblando la amplitud de la señal), se aumenta la  $S/N$  en un factor 2

$$\frac{S}{N} \approx \frac{2I_{eff}}{I_N \sqrt{\Delta\nu}} \quad (3.8)$$

Además, al medir la señal en los dos electrodos a la vez se eliminan las fluctuaciones en voltaje que pudieran producirse en solo uno de los electrodos.

Tanto para la detección en banda ancha y estrecha se utilizarán segmentos (distintos para banda ancha y estrecha) del electrodo *ring* de la trampa Penning de preparación. En el caso de la detección de banda estrecha se utiliza un circuito cuyo elemento resonante es un cristal de cuarzo en lugar de una inductancia, de forma que la resonancia de establece con los modos vibracionales del cristal. La frecuencia de resonancia debe ser la frecuencia ciclotrón reducida de la especie de interés.

Para estimar el número de iones mínimo necesario  $N_i$  para detectar señal en banda ancha se suele utilizar la condición  $S/N = 3$ . Imponiéndola obtenemos

$$\frac{S}{N} = \frac{2I_{BB}}{I_N \sqrt{\Delta\nu}} = 3 \quad (3.9)$$

sustituyendo la expresión para la intensidad en banda ancha (2.54) y despejando  $N_i$

$$N_i = \frac{3I_N \sqrt{\Delta\nu}}{2I_{eff}} \quad (3.10)$$

donde

$$I_{eff} = q \frac{\sqrt{2\pi\rho\nu_+}}{D_{eff}}. \quad (3.11)$$

Para hacer una estimación de  $N_i$  primero se hará una aproximación del valor de la frecuencia ciclotrón reducida  $\nu_+$ .

$$\nu_+ \approx \frac{1}{2\pi} \left( \frac{|qB|}{m} \right) \quad (3.12)$$

Para estimar  $\nu_+$  se utilizarán los valores de la literatura para  $m$  y  $q$  de  $\text{Li}^+$ . En el caso de  $V_0$ ,  $D_{eff}$  y  $B$  sus magnitudes se han obtenido de [10]. Obteniendo:



$$\nu_+ \approx 15 \text{ MHz} \quad (3.13)$$

donde  $B = 7 \text{ T}$ ,  $V_0 \approx 40 \text{ V}$  y  $D_{eff} \approx 30 \text{ mm}$ .

Usando este valor de  $\nu_+$  y estimando como amplitud máxima para el movimiento ciclotrón reducido la el diámetro de la trampa ( $\rho \approx 5 \text{ mm}$ ) obtenemos

$$I_{eff} \approx 700 \text{ pA} \quad (3.14)$$

Finalmente, para el cálculo de  $N_i$  podemos usar la señal de ruido a temperatura ambiente o de criogenia ( $10^4 \text{ fA}$  y  $10 \text{ fA}$  respectivamente), obteniendo

$$T = 300 \text{ K} \Rightarrow N_i \approx 70 \quad (3.15)$$

$$T = 10 \text{ K} \Rightarrow N_i \approx 5 \quad (3.16)$$

La diferencia en  $N_i$  de dos órdenes de magnitud de esta estimación confirma la utilidad de utilizar temperaturas de criogenia en la primera fase de amplificación. Puesto que a menor número de iones se atrapan más resolución habrá en el espectro de frecuencias, permitiendo medidas de  $\nu_+$  más precisas.

## 4 Conclusions

In the development of this Bachelor Thesis a characterization of a Lithium surface ionization source has been made. Focusing in the most important aspects to its confinement in a Penning Trap of 7 T. The election of the lithium element its motivated by its low charge-mass ratio  $m/q$ , that makes it specially suitable for measuring its reduced cyclotron frequency signal, since this frequency is inversely proportional to  $m/q$ . As it was exposed in this work, a greater  $\nu_+$  translates to a better  $S/N$  signal. Compared with the most used ion used currently in this laboratory,  $\text{Ca}^+$ , Li's  $\nu_+$  frequency is  $\frac{m_{\text{Ca}}}{m_{\text{Li}}} \approx 6$  times greater. Since  $S/N$  its linearly proportional to  $\nu_+$  to obtain the same signal-noise ratio the minimum number of ions needed to detect Ca it would be increased by a factor of 6. Thus, loosing accuracy in the measurement.

In the number of ions that we want to obtain lays the importance of the characterization intensity emission of the ion source. The precise knowledge of the intensity of the beam allows us to control the number of ions generated per unit time. In this process of characterization we've obtained a more precise measurement fo Li's work function than the one proportioned from the references. Besides of the number of ions generated we need to know the dispersion in its energy distribution. The Penning trap is configured to trap ions of a certain energy. The characterization of the dispersion in energy allows to know the amount of generated ions that would be in the desired energy interval.

Finally, the measurements obtained by the magnetic filter yields knowledge about the isotopic abundance of each Lithium species generated, and thus the mass spectrum of the ion cloud trapped. The coupling of the monochromator to the Penning line would make possible to trap only  ${}^6\text{Li}^+$  or  ${}^7\text{Li}^+$ , allowing us to compare the measurements obtained using this to isotopes. This kind of comparison of measurements its used to calculate the nuclear binding energy of atoms. The next step to this work could be obtaining a pulsed beam from this ion source, to facilitate the control of the number of ions generated. Using lithium to measure induced currents will contribute to the characterization of the circuits developed further in collaboration with M. Block's group in Mainz, and will be tested in Granada in the coming months.

## Referencias

- [1] Lowell S. Brown and Gerald Gabrielse,  
*Geonium theory: Physics of a single electron or ion in a Penning trap*  
Reviews of Modern Physics (1986)
- [2] J. Biesheuvel, J.-Ph. Karr, L. Hilico, K. S. E. Eikema, W. Ubachs & J. C. J. Koelemeij  
*Probing QED and fundamental constants through laser spectroscopy of vibrational transitions in HD<sup>+</sup>*  
Nature Communications (2016)
- [3] Steen Hannestad  
*Neutrinos in Cosmology*  
New Journal of Physics (2004)
- [4] S. Schiller  
*Tests of time independence of the electron and nuclear masses with ultracold molecules*  
Physical Review (2005)
- [5] J. Goldman · G. Gabrielse  
*Optimized planar Penning traps for quantum information studies*  
Springer Science (2011)
- [6] Lowell S. Brown and Gerald Gabrielse,  
*Geonium theory: Physics of a single electron or ion in a Penning trap*  
Reviews of Modern Physics. 58: 233, R. G. Wilson,  
*Surface ionization ion sources,*  
IEEE Transactions on nuclear science (1967)
- [7] Carlos Vivo Vilches,  
*Estudio de una fuente de iones de superficie en el marco del proyecto TRAPSENSOR y primeros resultados de enfriamiento por láser (laser cooling) de iones de 40Ca<sup>+</sup>,*  
Master Thesis, Universidad de Granada, Universidad de Sevilla, 2014.
- [8] Knochenmuss, R  
*Ion formation mechanisms in UV-MALDI*  
Analyst (2006).
- [9] Oxford instruments  
<https://www.oxinst.com/learning/uploads/inline-images/laser-plume-ablation1-20171121121706.jpg>
- [10] Juan Manuel Cornejo  
*A preparation Penning Trap and Recent Developments on High-Performance Ion Detection for the Project TRAPSENSOR*  
Tesis doctoral, Universidad de Granada, 2016
- [11] J.M. Cornejo, A. Lorenzo, D. Renisch, M. Block, Ch.E. Düllmann and D. Rodríguez  
*Status of the project TRAPSENSOR: Performance of the laser-desorption ion source*  
Nucl. Instrum. Methods (2013).

- [12] D. Rodríguez, V. Sonnenschein, K. Blaum, M. Block, H.-J. Kluge, A.M. Lallena, S. Raeder and K. Wendt  
*Production of negative osmium ions by laser desorption and ionization*  
Rev. Sci. Instrum (2010).
- [13] Michael Schöppner *A Prototype Ion Source for the Functionality Test of the KATRIN Transport Section* Tesis Doctoral, Universidad de Munster, 2008
- [14] R. G. Wilson  
*Vacuum Thermionic Work Functions of Polycrystalline Nb, Mo, Ta, W, Re, Os, and Ir*  
Journal of Applied Physics (1966)
- [15] David R. Lide  
*CRC Handbook of Chemistry and Physics*  
CRC Press, 2005
- [16] J.M. Cornejo, M.J. Gutiérrez, E. Ruiza, A. Bautista-Salvadorb, C. Ospelkaus, S. Stahld, D. Rodríguez  
*An optimized geometry for a micro Penning-trap mass spectrometerbased on interconnected ions* International Journal of Mass Spectrometry (2016)
- [17] Manuel Jesús Gutiérrez Torres  
*Estudio de la fluorescencia de un ion de  $^{40}\text{Ca}^+$  en una trampa magnética de 7 T*  
Trabajo fin de Master, Universidad de Granada, 2016
- [18] Model 101139 Alkali Ion Source  
<http://www.cathode.com/i.alkali.htm> Ian G. Brown  
*The Physics and Technology of Ion Sources*  
Monographs on Physics (2004)
- [19] Martin Kretzschmar.  
*Theory of the elliptical Penning trap.*  
International Journal of Mass Spectrometry (2008)
- [20] Alan G. Marshall, Christopher L. Hendrickson and George S. Jackson,  
*Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer,*  
(1998).
- [21] M. Ubieto-Díaz, D. Rodríguez, S. Lukic, Sz. Nagy, S. Stahl, K. Blaum,  
International Journal of Mass Spectrometry (2009)
- [22] M.J. Gutiérrez et al,  
enviado para consideración de una revista científica