

W 1948 r. uruchomiono w Katedrze Fizyki Doświadczalnej UMCS własnej konstrukcji Spektrometr mas i rozpoczęto badania zjawisk jonizacyjnych oraz składu izotopowego pierwiastków. W 1963 r. została opublikowana pierwsza praca dotycząca składu izotopowego siarki, zaś od kilku lat, po otrzymaniu nowej aparatury prowadzone są na szerszą już skalę badania składu izotopowego siarki i węgla w złożach na terenie Polski. Wyniki badań były przedmiotem sesji naukowej Sekcji genezy Ziół Rud PTG. Ważniejsze prace przedstawiamy Czytelnikom „Przeгляdu Geologicznego” w postaci krótkich komunikatów.

WŁODZIMIERZ ZUK

Zakład Fizyki Jądrowej Instytutu Fizyki UMCS

SPEKTROMETRIA MAS JAKO METODA BADAŃ NAUKOWYCH

UKD [550.84:543.51]:001.6:[539.1+531.56]/57+550.42]

Metoda spektrometrii mas umożliwia analizę masową wiązek jonowych. Podobnie jak w spektroskopii optycznej działaniem przyzmatu i soczewek możemy otrzymać widmo optyczne promieniowania widzialnego tak i w spektrometrii mas za pomocą pól magnetycznych i elektrycznych uzyskujemy widmo mas jonów. Metoda spektrometrii mas pozwala na pomiary:

1. Dokładnych mas poszczególnych jonów wchodzących w skład analizowanej wiązki,
2. Natężeń linii widma mas, co równoważne jest z określeniem zawartości jonów wybranych mas w wiązce jonowej,
3. Energii jonów wchodzących w skład wiązki.

Możliwość wyznaczenia tych parametrów pozwala stosować metodę spektrometrii mas zarówno w badaniach czysto naukowych, jak też i w praktyce.

ZASADA ROZDZIELANIA MAS POLEM MAGNETYCZNYM I ELEKTRYCZNYM

Celem uzyskania widma mas najczęściej stosuje się jednorodną pole magnetyczne ograniczone dwiema płaszczyznami tworzącymi kąt Φ_m . Takie sektorowe pole magnetyczne w optyce jonowej nosi nazwę soczewki magnetycznej. Działanie pola na rozbieżną wiązkę jonów monoenergetycznych, lecz różnych mas jest dwójakie, pole ogniskuje rozbieżną wiązkę tych samych mas, jednak miejsca ogniskowania zależą od mas. Wynikiem tej ostatniej własności pola jest dyspersja mas umożliwiająca ich rozdzielenie. Zasadę działania sektorowego pola magnetycznego na wiązkę rozbieżną jonów monoenergetycznych o masach M_1 i M_2 pokazano na ryc. 1. Wynika ona bezpośrednio z podstawowego równania elektrodynamiki wyrażającego równość sił Lorenza i dośrodkowej, działających na naładowaną cząstkę poruszającą się w polu magnetycznym. Wyznaczając z takiego równania promień krzywizny r_m toru znajdujemy, że jest on proporcjonalny do pędu cząstki mv :

$$r_m = \frac{mv}{eH} \quad [1]$$

W przypadku, gdy wiązka jonów jest monoenergetyczna w wyniku przyspieszenia wszystkich jonów tą samą różnicą potencjałów U , na miejsce zależności [1] mamy:

$$r_m = 143,6 \frac{\sqrt{MU}}{H} \text{ cm} \quad [2]$$

W równaniu [2] M oznacza masę jonu w j.m.a., U — napięcie przyspieszające w woltach, H — pole magnetyczne w oerstedach. Dla monoenergetycznej wiązki jonów sektorowe pole magnetyczne jest więc analizatorem mas.

Działanie najczęściej stosowanych typów spektrometrów mas oparte jest na tej zasadzie. Spektrometry te posiadają odpowiedniej konstrukcji źródła jonów zapewniające dostatecznie wysoką monoenergetyczność wiązek jonowych i odpowiednio do tego zdolność rozdzielczą rzędu 1000.

Wyższą zdolność rozdzielczą spektrometru można uzyskać przepuszczając wiązkę jonów przed jej wejściem w pole magnetyczne przez monochromator energii, radialne pole elektryczne. Wynikiem działania takich dwóch pól, radialnego elektrycznego i jednorodnego magnetycznego jest ogniskowanie jonów tych samych mas niezależnie od ich kierunków i prędkości, zwane podwójnym ogniskowaniem. Spektrometry tego typu uzyskują zdolność rozdzielczą dochodzącą do 70 000 i noszą nazwę podwójnie ogniskujących (ryc. 2). Głównym zastosowaniem spektrometrów podwójnie ogniskujących jest bardzo dokładne wyznaczanie mas atomowych. Spektrometry te pozwalają w widmie mas rozdzielać dublety, czyli linie należące do tych samych liczb masowych, lecz o różnych masach, np. linie dwóch izobarów lub molekuł tej samej liczby masowej.

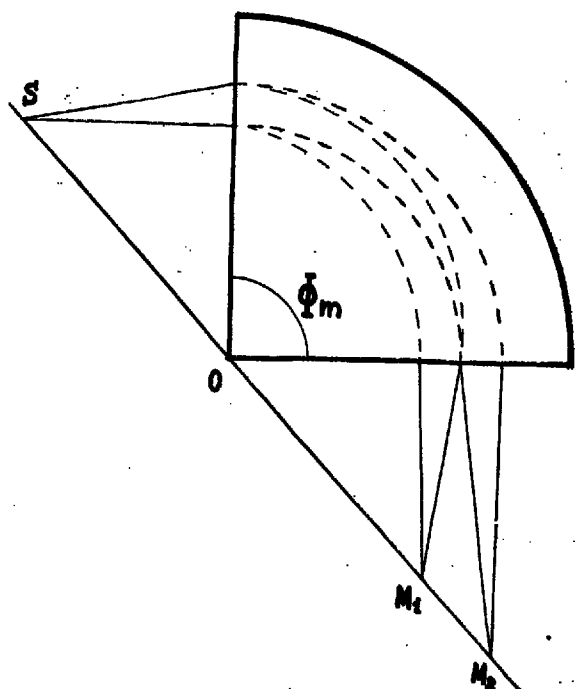
Spektrometrami mas są także elektromagnetyczne separatory izotopów. Są to przyrządy wykorzystujące własności ogniskujące i dyspersyjne sektorowych pól magnetycznych, jednak znacznie większe od spektrometrów. W spektrometrach natężenie wiązek jonowych jest rzędu 10^{-11} A, zaś energia jonów do 4000 eV, natomiast w separatorach laboratoryjnych prądy jonowe dochodzą do 10^{-2} A przy energii jonów od 30 do 600 keV. Separatory elektromagnetyczne służą do ilościowego rozdzielania izotopów, w fizyce jądrowej do badań na wiązce, w fizyce ciała stałego do badań nad oddziaływaniem jonów z siecią krystaliczną, a także do implantacji jonów do półprzewodników.

ZASTOSOWANIE SPEKTROMETRII MAS

Możliwość wyznaczania mas atomowych, jak też składu analizowanej wiązki jonowej pozwala na wszechstronne stosowanie spektrometrii mas w nauce i do celów praktycznych.

a. Dokładne masy atomowe i struktura jądra atomowego

Dokładne wyznaczenie mas atomowych nuklidów możliwe jest tylko przy zastosowaniu względnej metody pomiaru. W tym celu wykorzystuje się w widmie mas blisko położone linie należące do jonów o tych samych liczbach masowych przyjmując jako wzorzec masę atomu węgla 12, zaś jako jednostkę masy $1/12$ masy tego nuklidu. Metoda otrzymała nazwę metody dubletów i pozwala na określenie masy atomów z dokładnością około $1:10^6$. Masa atomu wodoru znana jest z dokładnością do 7 miejsca po przecinku, deuteru i tlenu z dokładnością do 6 miejsca po przecinku, innych nuklidów — do 5 miejsca:



Ryc. 1 Zasada działania spektrometru z sektorowym polem magnetycznym.

S — szczelina źródła jonów, M_1 , M_2 — obrazy szczeliny dla masy M_1 i M_2 , ϕ_m — kąt rozwarcia pola magnetycznego.

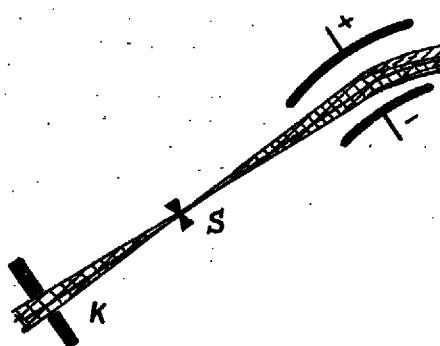
Fig. 1. Principle of operating of spectrometer with sector magnetic field.

S — ion source slit, M_1 and M_2 — views on slits for masses M_1 and M_2 , respectively, ϕ_m — angle of magnetic field.

$$M_H = 1,0078252 \text{ j.m.a.}$$

$$M_D = 2,014102 \text{ "}$$

$$M_{160} = 15,994915 \text{ "}$$



Ryc. 2. Zasada działania spektrometru podwójnie ogniskującego.

Fig. 2. Principle of operating of double-focussing spectrometer.

Różnice mas tzw. podstawowych dubletów odpowiednio wynoszą:

$$H_2 - D \quad 1548 \pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ j.m.a.}$$

$$D_2 - \frac{1}{3} {}^{12}C \quad 42291 \pm 12 \text{ " "}$$

$${}^{12}CH_4 - {}^{16}O \quad 36383 \pm 1 \text{ " "}$$

Masa jest podstawową wielkością charakteryzującą jądro atomu i jej dokładna znajomość pozwala obliczyć wiele ważnych parametrów jądra atomowego. Należą do nich:

1. Energia wiązania jądra, która w jednostkach masy atomowej wyraża się wzorem:

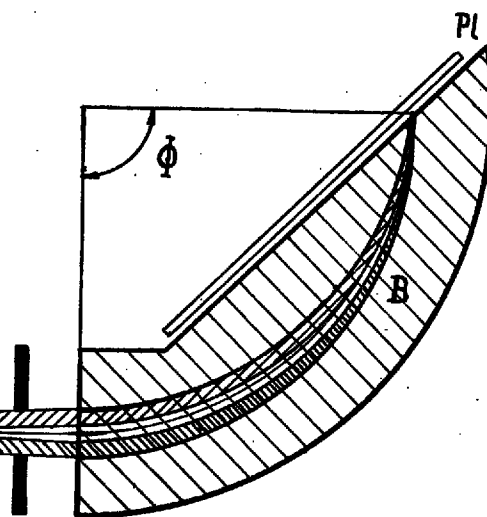
$$E_w = Z M_p + (A - Z) M_n - M_j$$

gdzie Z — liczba porządkowa jądra, A — liczba masowa, M_p , M_n i M_j odpowiednio masy protonu, neutronu i jądra.

2. Energia wiązania na jeden nukleon:

$$w = E_w/A.$$

Dokładna znajomość energii wiązania przypadającej na nukleon dostarcza interesujących danych o strukturze jądra atomowego. Uwidacznia się zależność energii wiązania od sił łączących nukleony w pary i od struktury powłokowej jądra. Największa wartość energii wiązania przypada na jądra parzysto-parzyste i na jądra, dla których Z lub $N = A - Z$ odpowiadają tzw. liczbom magicznym, tj. zamkniętym powłokom protonowym lub neutronowym (ryc. 3).



3. Znajomość dokładnych mas atomowych pozwala obliczyć takie wielkości, jak energię oderwania od jądra ostatniego protonu S_p lub ostatniego neutronu S_n :

$$S_p = M_{Z+1, N} - M_{Z, N}$$

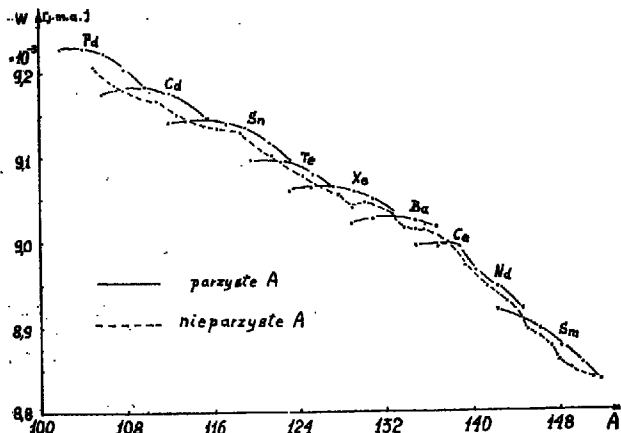
$$S_n = M_{Z, N+1} - M_{Z, N} \text{ względnie ener-}$$

gię oddzielenia od jądra pary neutronów lub pary protonów, S_{2p} , S_{2n} .

4. Energie reakcji jądrowych.

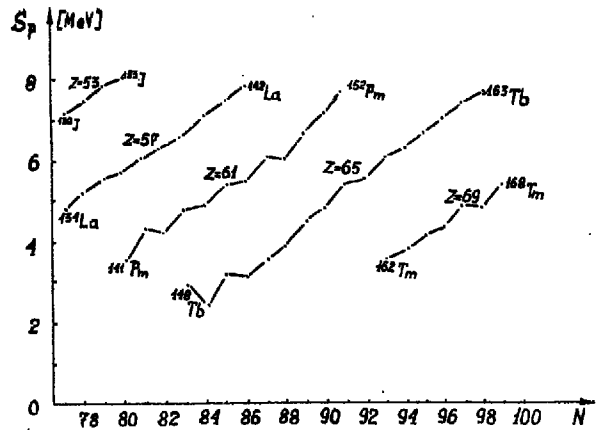
b. Zastosowanie separatorów w fizyce jądra atomowego

W ostatnich latach elektromagnetyczne separatory znalazły szczególnie szerokie zastosowanie w fizyce



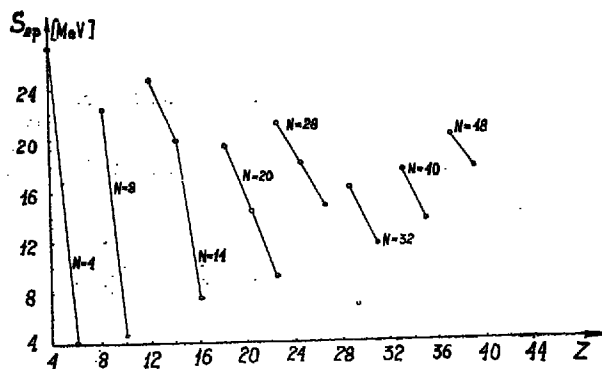
Ryc. 3. Energia wiązania przypadająca na jeden nukleon dla jąder parzystych i nieparzystych.

Fig. 3. Bond energy per one nucleon for paired and unpaired nuclei.



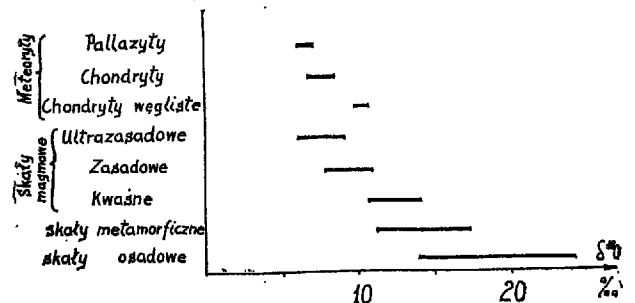
Ryc. 4. Energia oderwania protonu od jądra jako funkcja liczby neutronów.

Fig. 4. Energy of separation of proton from nucleus as a function of a neutron number.



Ryc. 5. Energia oddzielenia pary protonów w funkcji Z.

Fig. 5. Energy of separation of pair of protons as a Z function.



Ryc. 6. Wahania składu izotopowego tlenu różnego pochodzenia.

Fig. 6. Variation in isotope composition of oxygen of different origin.

jądrowej. Umożliwiają one rozdzielanie krótkożyciowych produktów reakcji jądrowych natychmiast po ich wytworzeniu i następnie ich identyfikację. Metoda ta nazywana metodą na wiązce („on line”) pozwoliła na identyfikację szeregu krótkożyciowych izotopów. Stosując tę metodę można było także potwierdzić syntezę nowych pierwiastków transuranowych, do pierwiastka o liczbie porządkowej 105 włącznie.

c. Skład izotopowy pierwiastków

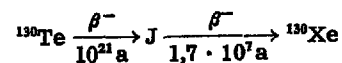
Izotopy neonu wykrył metodą parabol w 1911 r. J. J. Thomson. W 1919 r. W. F. Aston za pomocą spektrografu mas stwierdził istnienie izotopów szeregu pierwiastków. W 1940 r. A. O. Nier zbudował nowoczesny spektrometr mas z 60° sektorowym polem magnetycznym i przeprowadził systematyczne badania składu izotopowego pierwiastków występujących w przyrodzie. W ostatnich trzech dziesięcioleciach szereg autorów zajmowało się badaniem wahań występujących w składzie izotopowym pierwiastków.

W zależności od stosowanej metody, pomiaru dokładność wyznaczenia składu izotopowego pierwiastków waha się w granicach 0,1—0,01%. Zastosowanie

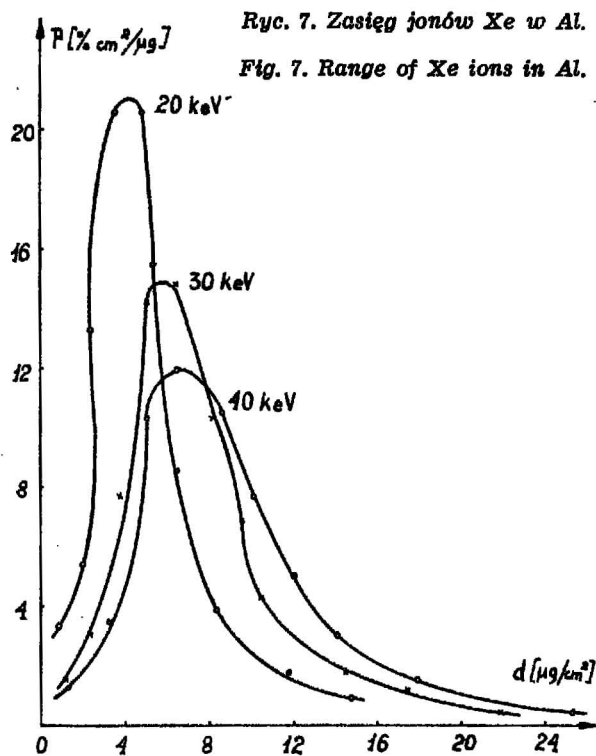
iskrowego źródła jonów i spektrometru podwójnie ogniskującego pozwala na wykrycie stężeń 1:10⁹ przy dokładności 5—30%.

Pomiary składu izotopowego pierwiastków występujących w złożach mogą posiadać duże znaczenie dla badań geologicznych. W wielu przypadkach pozwalają bowiem ustalić pochodzenie złoża, wiek oraz niektóre inne dane związane z przeszłymi okresami geologicznymi, jak zmiany składu izotopowego zachodzące z czasem lub panujące w ubiegłych okresach geologicznych temperatury (ryc. 6).

Pomiary składu izotopowego znajdują szerokie zastosowanie w fizyce jądra atomowego. Tą drogą zostały określone produkty rozszczepienia uranu i toru, jak też produkty szeregu reakcji jądrowych. Metoda spektrometrii mas może służyć do wyznaczania czasów połowicznego zaniku bardzo długożyciowych izotopów promieniotwórczych, dla których bezpośredni pomiar bardzo słabej aktywności nie daje wyników. Przykładem może służyć izotop ¹³⁰Te, który z czasem połowicznego zaniku 10²¹ lat rozpada się w ksenon.



Wyznaczenie zawartości ksenonu w mineralu zawierającym telur pozwala określić czas połowicznego zaniku.



d. Zastosowanie spektrometrii mas w fizyce atomowej

Spektrometria mas jest idealną metodą dla badania zjawisk zachodzących w zjonizowanych gazach. Tą drogą można zidentyfikować jony powstające w gazie, wyznaczyć ich koncentrację, a także, stosując specjalne metody, jak np. metodę parabol, wyznaczyć rozkłady energetyczne powstające w określonych procesach jonów.

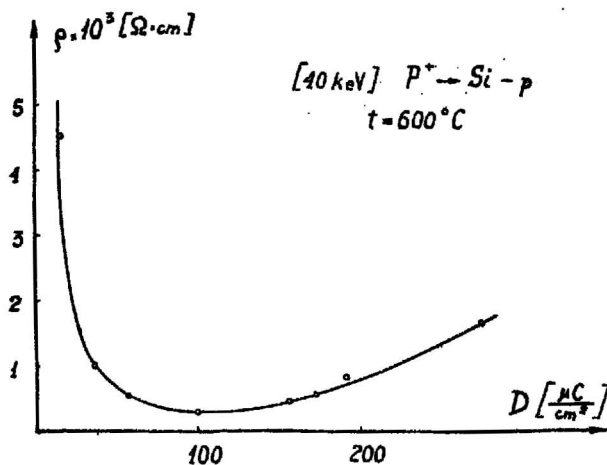
e. Implantacja jonów do półprzewodników

Najnowszym zastosowaniem spektrometrii mas jest implantacja jonów do półprzewodników. Ta metoda wprowadzania domieszek do półprzewodników umożliwia kontrolę zarówno ilości wprowadzanych domieszek, jak też głębokości domieszkania i w następstwie prowadzi do uzyskania wyższej jakości półprzewodników.

Obok znaczenia praktycznego z implantacją wiąże się szereg zagadnień teoretycznych wymagających wyjaśnienia lub opracowania jak zagadnienie efektu kanałowania, hamowania jonów i ich zasięgu w sieci krystalicznej, uszkodzeń radiacyjnych i zmiany związanych z nimi własności elektrycznych półprzewodników (ryc. 7 i 8).

LITERATURA

1. Koch J., Nielson K. O. — Electromagnetic Isotope Separators and their Applications. North-Holland Publ. Co. Amsterdam, 1965.
2. Waldron J. D. — Advances in Mass Spectrometry. Pergamon Press, London, 1959.
3. Żuk W. — Badania nad oddziaływaniem jonów średnich energii z materią przy zastosowaniu elektromagnetycznych separatorów izotopów. Postępy Fizyki, 1965, t. XVI.
4. Żuk W. — Obszar małej stabilności jąder i zagadnienie elektromagnetycznej separacji izotopów na wiązce. Ibidem, 1970, t. XXI.



Ryc. 8. Zależność oporu właściwego krzemu od dozy implantowanego jonu fosforu.

Fig. 8. Dependence of specific resistance of silicon on the amount of implanted phosphorus ion.

5. Żuk W. — Separatory elektromagnetyczne i ich zastosowanie w fizyce jądrowej. Nukleonika, 1958, t. III.
6. Żuk W. — Spektrometria mas i jej zastosowanie. Postępy Fizyki, 1954, t. V.
7. Żuk W. Spektrometria mas i jej zastosowanie w fizyce atomu i jądra atomowego. Cząstki elementarne, jądro atomowe, promieniotwórczość. Warszawa, PWN, 1968.
8. Żuk W. — Spektrometria masowa. Warszawa, PWN, 1956.

SUMMARY

The mass spectrometry method is widely applied both in scientific research and in current practise. In the present paper the principles and applicability of analysis of ion beams by means of magnetic and electric polars are discussed. Particular attention should be paid to application of mass spectrometry in nuclear physics, due to the possibility of making highly accurate estimations of atomic masses values. Other applications include analysis of nuclear reaction products formed in the course of the reaction, i.e., the beam method.

Analysis of isotopes of persistent elements occurring in the Earth's crust may be applied to geological studies. The mass spectrometry was initially applied in solving problems of atomic physics, and ionization phenomena, including problems of ionizations in gases and on surface of solid bodies. The newest problems of that discipline, such as implantation of ions into semi-conductors, and mutual interaction of ions and crystalline network, are also discussed.

РЕЗЮМЕ

Метод масс-спектрометрии нашел широкое применение в решении как научных, так и практических проблем. В работе рассмотрены принципы анализа ионных пучков магнитным и электрическим полями, а также область применения этого анализа. Важную роль масс-спектрометрия играет в ядерной физике, позволяя с большой точностью определять массы атомов. Другой областью применения является анализ продуктов ядерных реакций, образующихся уже во время реакции.

Анализ устойчивых изотопов элементов, распространенных в земной коре, может применяться в геологических исследованиях. Наконец, этот метод анализа издавна применяется в решении проблем атомной физики, в изучении явлений иони-

зации в газообразной среде и на поверхности твердых тел. В работе рассматриваются и новейшие области применения этого анализа — в исследовании полупроводников и изучении взаимодействия ионов в кристаллической решетке.