ANNALES

UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA LUBLIN – POLONIA

VOL. IV, 3.

SECTIO AA

1949

Z Zakładu Fizyki Doświadczalucj Wydz. Mstematyczno-Przyrodniczego U. M. C. S. Kierownik Zakładu: prof. dr St. Ziemecki

Włodzimierz ŻUK

Badania nad zjawiskami jonizacyjnymi w spektrometrze masowym

The investigations on ionization phenomena in mass spectrometer

I. Wstęp

W roku 1946 przystąpiłem do budowy spektrometru masowego, przeznaczonego do oddzielania izotopów i jonów ciał złożonych. Wybrałem typ A. O. Niera o polu magnetycznym 60°. W konstrukcji przyrządu wprowadziłem oryginalne zmiany i ulepszenia, o których podaję wiadomość niżej.

Przy budowie części spektrometru stanowiącej źródło jonów napotkałem szereg nieoczekiwanych trudności, przy czym wyłoniły się też zupełnie nowe zagadnienia nie rozpatrywane dotychczas w odnośnej literaturze naukowej. W związku z tym podjąłem systematyczne badania nad zjawiskami jonizacyjnymi, mającymi swe siedlisko w źródle jonów. Dopiero po wyjaśnieniu podstawowych procesów, zachodzących w tej części aparatury, mogłem nadać spektrometrowi masowemu odpowiadającą celowi konstrukcję i dokonać pierwszych pomiarów.

W pracy niniejszej podaję przeważną część mych wyników eksperymentalnych, pomijając na razie niektóre mniej istotne szczegóły, opisuję również krótko skonstruowany przeze mnie spektrometr

Ze względu na to, iż w języku naszym brak wielu terminów, wiążących się ze spektroskopią masową, musiałem niejednokrotnie tworzyć pewne nowe wyrażenia techniczne. W każdym z takich przypadków omawiałem dokładnie treść nowo wprowadzonych terminów.

II. Zasada działania i ogólna konstrukcja spektrometru masowego

Cząstki naładowane wbiegając w obręb jednorodnego pola magnetycznego prostopadle do jego linii sił zataczają okręgi kół. Aby otrzymać promień koła, po którego okręgu porusza się cząstka, wystarczy napisać, że rolę siły dośrodkowej odgrywa sila oddziaływania pola magnetycznego na poruszający się ładunek:

(1)
$$\frac{mv^2}{r} = \frac{veH}{c}$$

skąd otrzymujemy na promień koła:

(2)
$$r = c \frac{m}{e} \frac{v}{H}$$

W równaniu (2) c oznacza prędkość światła w cm/sek., m masę cząstki w gramach, e jej ladunek w jednostkach elektrostatycznych i H natężenie pola magnetycznego w oerstedach. W spektrografie masowym prędkość cząstki jest wynikiem jej przyśpieszenia w polu elektrostatycznym o różnicy potencjałów V — O. Na energię kinetyczną możemy więc napisać wyrażenie:

(3)
$$\frac{\mathbf{m} \mathbf{v}^{\mathbf{a}}}{2} = \mathbf{eV} = \frac{\mathbf{e} \mathbf{V}'}{300}$$

Przy czym V oznacza potencjał wyrażony w jednostkach elektrostatycznych, zaś V' ten sam potencjał wyrażony w woltach.

Rugując z równań (2) i (3) prędkość v, otrzymujemy na promień koła wyrażenie:

(4) $r^2 = \frac{m}{e} \frac{(V' c^2)}{150 H^2}$

Z ostatniego równania widzimy, że promień koła, po którego okręgu porusza się cząstka przy ustalonym V' oraz H zależy jedynie od stosunku jej ładunku do masy e/m. Jeżeli w jednorodne pole magnetyczne wbiega nie jedna cząstka, lecz wiązka równoległa cząstek posiadających te same prędkości, odpowiadające temu samemu stosunkowi e/m, cząstki wprawdzie na ogół będą poruszać się po różnych okręgach kół, lecz o tym samym promieniu, zaś po wyjściu z pola magnetycznego po liniach prostych, stycznych do okręgów.

Jeżeli pole magnetyczne jest ograniczone dwiema płaszczyznami przecinającymi się pod kątem φ fig. 1, łuki kół, a co zatem idzie i kąty odchyleń promieni skrajnych nie będą równe. Pisząc równania promieni przekonamy się, że po wyjściu z pola magnetycznego promienie te skupią się w jednym punkcie. Omawiane pole magnetyczne w stosunku do jednorodnej energetycznie wiązki cząstek naelektryzowanych zachowuje się jak soczewka. Punkt, w którym skupiona zostaje równoległa wiązka nazywa się ogniskiem soczewki magnetycznej. Teoria spektrografu masowego podana przez R. Herzoga i J. Mattaucha ⁽¹⁾. T. Bainbridge'a i E. B. Jordana ⁽²⁾ oraz A. J. Dempstera ⁽³⁾ wykazuje, że można tu stosować zwykłe wzory optyki geometrycznej dla soczewek, z odpowiednią tylko interpretacją oznaczeń. Jednorodne pole magnetyczne podobnie jak zwykła soczewka ogniskuje wiązkę rozbieżną cząstek naelektryzowanych dając w ten sposóh obraz szczeliny traktowanej jako przedmiot.



Fig. 1. Zasada działania spektrometru z 60 stopniową soczewką magnetyczną.

Rysunek (1) podaje schemat zbudowanego przeze mnie spektrometru masowego. Kąt rozwarcia pola magnetycznego $\varphi = 60^{\circ}$, szczelina S₁ odgrywa rolę przedmiotu zaś szczelina S₂ obrazu. Promień krzywizny wiązki głównej został oznaczony przez r. Jako odległość ogniskową soczewki magnetycznej bierze się wielkość określoną równaniem:

(5)
$$f = \frac{r}{\sin \varphi}$$

Geometrycznie oznacza ona odległość ogniska od punktu przecięcia się pierwotnego kierunku promienia głównego z kierunkiem tegoż promienia po jego załamaniu się. Odległość ogniska od płaszczyzny ograniczającej pole magnetyczne oznaczę przez g. Z definicji wynika, że g można, podobnie jak i f wyrazić przy pomocy promienia krzywizny i kąta rozwarcia pola magnetycznego ⁽⁴⁾, a mianowicie:

(6)

$g = r \operatorname{ctg} \varphi$

Odległość przedmiotu i obrazu od brzegów pola magnetycznego oznaczmy odpowiednio przez l_1 i l_2 . Celem lepszego uzmysłowienia dane te zaznaczyłem schematycznie na fig. (2).



Fig. 2. Graficzne przedstawienie zasadniczych wielkości soczewki magnetycznej. Rysunki fig. 1 i 2 są sobie równoważne, w obu przypadkach przestrzeń objęta polem magnetycznym została zaznaczona powierzchnią zakreskowaną.

We wzorze analogicznym do wzoru soczewkowego jako odległość przedmiotu i obrazu należy wziąć:

(7)
$$a' = f + 1_1 - g$$
 $a'' = f + 1_2 - g$

Przy podanych oznaczeniach, rozpatrując trójkąty podobne, można wyprowadzić podstawowy wzór dla soczewki:

(8)
$$\frac{1}{f} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a''}$$

Po podstawieniu do (8) wyrażeń (7) otrzymujemy ostatecznie:

(9)
$$f^2 = (l_1 - g) (l_2 - g)$$

Wzór (9) jest wygodniejszy od (8) ponieważ 1₁ i 1₂. odległości przedmiotu i obrazu od płaszczyzn ograniczających pole magnetyczne łatwo można wyznaczyć bezpośrednio przy pomocy pomiaru.

Wielkość A" i A' obrazu i przedmiotu związane są wzorem:

(10)
$$\frac{A''}{A'} = \frac{a''}{a'}$$

Po podstawieniu wartości (7) na a" i a' otrzymujemy wyrażenie:

(11)
$$\frac{A''}{A'} = \frac{f + 1_1 - g}{f + 1_2 - g}$$

Zbudowany spektrometr posiada pole mognetyczne o kącie rozwarcia $\varphi = 60^{\circ}$, promień krzywizny wiązki jonów biegnących w polu wynosi a = 20 cm.





Zgodnie z wzorem (5) ogniskowa pola wynosi:

 $f_{10} = a/\sin \varphi = 20/\sin 60^\circ = 23.1 \text{ cm},$

a odległość ogniska od brzegu pola magnetycznego

 $g_{20} = a \operatorname{ctg} \varphi = 11,5 \operatorname{cm}.$

Odległość 1₁ i 1₂ przedmiotu i obrazu były równe, wobec tego równanie (9) przybierze postać

f = 1 - g

i następnie możemy napisać $l_1 = l_2 = f + g$.

Warunkiem ogniskowania jest więc warunek, aby szczelina wyjściowa źródła jonów oraz szczelina kollimatora były ustawione w odległościach od brzegów pola magnetycznego równych:

1 = f + g = 23,1 cm + 11,5 cm = 34,6 cm

Rozpatrując ten warunek pod względem geometrycznym latwo przekonać się, że równoważny on jest warunkowi ustawienia szczeliny S_1 , środka krzywizny torów 0 oraz szczeliny kollimatora S_2 na jednej prostej fig. (1). Wobec równej odległości szczelin od brzegów pola znajdujemy z wzoru (10), że wielkość obrazu powinna równać się wielkości przedmiotu. Szczelina wyjściowa źródła jonów miała rozmiary 0,2 x 8 mm², takie więc wymiary powinien posiadać i obraz.

Dyspersja masowa. Jeżeli w obręb jednorodnego pola magnetycznego wchodzą cząstki o tych samych prędkościach, lecz różnym stosunku e/m, to zgodnie z równaniem (2) promienie kół zakreślanych przez te cząstki będą różne i w wyniku tego po wyjściu z pola magnetycznego zogniskowanie cząstek dla różnych wartości stosunku e/m nastąpi w różnych miejscach.

Załóżmy, że masy cząstek wchodzących do pola magnetycznego są zawarte między m i m_o można wtedy napisać:

(11) $m = m_0 + dm = m_0 (1 + \gamma)$

skąd

$$\gamma = \frac{dm}{m_o}$$

Różniczkując wzór (4) względem r i m w założeniu stałości pola magnetycznego i napięcia przyśpieszającego cząstki, otrzymujemy:

(12)
$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathbf{r}} = \frac{1}{2} \frac{\mathrm{d}\mathbf{m}}{\mathbf{m}}$$

Badania nad zjawiskami jonizacyjnymi w spektrometrze masowym

Ostatecznie, uwzględniając (11) oraz (12) piszemy:

(13)
$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathbf{r}} = \frac{1}{2}\gamma$$

Wzór (13) wyraża zależność między dyspersją mas, a dyspersją promieni krzywizny torów cząstek znajdujących się w polu magnetycznym.



Fig. 4. Tory cząstek o różnych wartościach e/m w polu magnetycznym.

W wyniku dyspersji promieni krzywizn torów, kąty odchyleń cząstek w polu magnetycznym są też różne. Dyspersja promieni dr powoduje dyspersję odchyleń d φ przytem zachodzi znana⁽⁴⁾ zależność:

(14)
$$d \varphi = - \frac{dr}{r} \sin \varphi$$

Na ekranie ustawionym w odległości a" liczonej od środka soczewki magnetycznej nastąpi przesunięcie obrazu D_m' dla małych wartości d φ równe iloczynowi a" d φ .

Po uwzględnieniu (13) i (14) możemy napisać:

(15)
$$D'_{m} = -a'' d \phi = -\frac{1}{2} \gamma \sin \phi a''$$

Lub też uwzględniając wzór (7) otrzymamy:

(15')
$$D'_{m} = -\frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot \sin \varphi (f + 1_{s} - g)$$

Zazwyczaj podaje się przy charakterystyce spektrografów wartość D_m , dyspersję liniową odpowiadającą dyspersji masowej $\gamma = 1%$.

W naszym przypadku mamy:

 $\varphi = 60^{\circ}, f + 1_2 - g = 2 f = 2.23,1 \text{ cm}$

Po podstawieniu tych wartości do wzoru (15) otrzymujemy:

$$D_m = -0.2$$
 cm.

Jeżeli natomiast rozbieżność mas nie równa się $1^{9/6}$, lecz wynosi wartość dowolną γ , to na przesunięcie obrazu wywołane tą dyspersją mas otrzymamy wzór bardziej ogólny:

$$D_m = -\gamma \cdot 20$$
 cm.

Wartość D_m , czyli przesunięcie obrazu na ekranie, wywołane rozbieżnością mas równą 1%, podaje się zazwyczaj celem scharakteryzowania danego spektrografu. Wartość ta zależy bez względu na typ spektrografu, także w spektrografach podwójnie ogniskujących, od właściwości pola magnetycznego, nie zależy natomiast od pola elektrycznego. Dla spektrografu podwójnie ogniskującego Dempstera wynosiła ona – 0,1 cm, dla spektrografu Bainbridge'a i Jordana (5) – 0,5 cm, zaś dla spektrografu Mattaucha (6) — r/200, przy czym wartość r zmieniała się w granicach od 6,5 do 36 cm. Wartość $D_m = -0,2$ cm, charakteryzująca zbudowany przeze mnie spektrometr, jest więc zbliżona do wartości otrzymanych przez innych autorów.

D y s p e r s j a p r ę d k o ś c i o w a. Jeżeli w pole magnetyczne wchodzą cząstki o różnych prędkościach, w wyniku niejednakowych różnic potencjałów, które przebiegają, to następuje również dyspersja wiązki jonowej. Różniczkując wzór (2) względem prędkości otrzymujemy:

(16)
$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathbf{r}} = \frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathbf{v}} = \beta$$

Przy pomocy podobnego rozumowania jak w przypadku dyspersji masowej na podstawie (16) możemy napisać wzór analogiczny do (15')

(17)
$$D'_{y} = -\beta \sin \varphi \cdot (f + I_{2} - g).$$

Jeżeli natomiast przez $\beta' = \frac{dV}{V}$ oznaczymy dyspersję nie prędkości, lecz napięć przyspieszających jony, to wobec tego, że zależność między β , a β' wyraża się wzorem:

$$2\beta = \beta'$$

(18)

Badania nad zjawiskami jonizacyjnymi w spektrometrze masowym

otrzymamy:

$$D_v = -\frac{1}{2} \beta' \cdot \sin \varphi \cdot (f + 1_2 - g)$$

Z wzoru (15) i (19) jest widoczne, że w zbudowanym spektrografie masowym, przesunięcie obrazu wywołane zmianą masy jest równe przesunięciu wywołanym zmianą napięcia przyśpieszającego jeżeli tylko wartości γ i β' są sobie równe. Różniczkując natomiast wzór (4) względem H, przy założeniu stałości napięcia przyspieszającego otrzymujemy:

$$\frac{\mathrm{dr}}{\mathrm{r}} = -\frac{\mathrm{dH}}{\mathrm{H}}$$

i stąd wzór analogiczny do wzorów (15'), 17) lub (19).

(20)
$$D_{\rm H} = \frac{\rm dH}{\rm H} \cdot \sin \varphi \cdot (f + I_2 - g)$$

Przesunięce obrazu wywołane na skutek zmiany natężenia pola magnetycznego jest dwukrotnie większe niż przesunięcie spowodowane zmianą napięcia przyspieszającego. Stąd wynika konieczność zapewnienia elektromagnesowi stałości prądu zasilającego procentowo lepszej od stałości napięcia przyśpieszającego jony.

III. Części spektrometru

A. Źródło jonów

Zbudowany przeze mnie spektrometr masowy składa się z trzech zasadniczych części: źródła jonów, elektromagnesu wytwarzającego pole odchylające oraz układu pomiarowego.

W spektrografach ogniskujących jony o jednakowym stosunku e/m niezależnie od ich energii i prędkości istnieją zawsze dwa odchylające pola, elektryczne i magnetyczne. Dyspersję w polu elektrycznym, wywołaną różnymi prędkościami cząstek, znosi odwrotnie skierowana dyspersja prędkościowa pola magnetycznego, co w rezultacie pozwala na ogniskowanie cząstek o różnych prędkościach jedynie w zależności od wartości stosunku ladunku do masy. W takich spektrografach źródło jonów ma bardzo prostą budowę, gdyż jest zwykłą rurą do wyładowań w gazach rozrzedzonych, z przewierconym w katodzie otworkiem o średnicy około 1 mm⁽⁷⁾. Ciśnienie w takim źródle jonów jest rzędu 0,01 mm Hg, co przy napięciu wysokości 20.000 do 40.000 V pozwala na otrzymanie wyładowania.

Po przeciwnej stronie katody, stosując szybko pracujące pompy dyfuzyjne, można otrzymać ciśnienia wystarczająco niskie dla utworzenia wiązki jonów o znacznym natężeniu. Jednak jony tak wytworzone powstają w najrozmaitszych miejscach rury wyładowania, wobec czego przebywają rozmaite różnice potencjałów, i w następstwie tego nie są jednorodne pod względem energetycznym.

Jeżeli chcemy ogniskować jony w zależności od ich stosunku e/m jedynie przy pomocy pola magnetycznego, zgodnie z podaną wyżej teorią spektrografu masowego musimy rozporządzać wiązką jonów w wysokim stopniu jednorodnych pod względem energetycznym. Temu warunkowi najlepiej odpowiadają źródła jonów z jonizującą gaz wiązką elektronów. Pomysł stosowania elektronów celem otrzymania jonizacji gazu nie jest nowy ⁽⁸⁾ i literatura dotycząca otrzymywana jonów powolnych, jednorodnych pod względem energetycznym jest obszerna. Mimo to nie można uważać, że zagadnienie to zostało ostatecznie rozwiązane. Świadczą o tym najrozmaitsze formy jakie nadają źródłom jonów konstruktorzy celem otrzymania możliwie jednorodnej i silnej wiązki jonów.^(9, 10, 11, 12, 13)

Fakt ten tłumaczy się trudnością pogodzenia dwóch zasadniczych warunków, których spełnienia żąda się od źródła jonów: jednorodności energetycznej otrzymanej wiązki, a równocześnie -- dość znacznego jej natężenia.

W zbudowanym przeze mnie źródle jonów jonizacja gazu jest otrzymywana przy pomocy wiązki elektronów przebiegającej prostopadle do kie-



Fig. 5. Schemat źródła jonów.



Fig. 6. Fotografia źródła jonów.

runku biegu wytworzonych jonów. Gaz wprowadza się do źródła bez określonego kierunku. W wyniku dyfuzji następuje przenikanie gazu do obszaru znajdującego się między częścią (3) i (4) źródła (fig. 5), gdzie następuje jego jonizacja.

W obszarze jonizacji wytworzone jony są wyciągane przez szczelinę S_3 , a następnie przyśpieszane między szczelinami S_3 i S_7 , do określonych prędkości.

Omawiane źródło jonów różni się od opisywanych w literaturze tym, że do jego funkcjonowania, w szczególności do prowadzenia wiązki elektronowej, nie jest potrzebne zewnętrzne pole magnetyczne; wiązka elektronów przebiega w poprzek szczeliny wyciągającej jony S_3 , poza tym istnieje osłona drucika żarzenia, zaznaczona na rysunku jako część 9, która jak wykazał eksperyment uniemożliwia oddziaływanie napięcia przyspieszającego jony na natężenie prądu emisji elektronowej.

W działaniu swym zbudowane źródło odznaczało się małą różnicą prędkości wytwarzanych jonów, jak również stałością natężenia strumienia jonowego. Natężenie strumienia jonów nie zależało w sposób dostrzegalny od napięcia przyśpieszającego, przy tym jony powstawały już przy niskich napięciach, zarówno wyciągającym, jak też i przyśpieszającym. Właściwe źródło jonów zaznaczone na fig. (5) i fot. (6) zbudowane było z elektrolitycznej miedzi; jako izolacji użyłem porcelany i miki. Jedynie puszka zamykająca źródło i na rysunku nie uwidoczniona została sporządzona z mosiądzu.

Część zaznaczoną na rysunku numerem (1) stanowił drucik wolframowy o średnicy 0,156 mm, długości 20 mm, będący źródłem elektronów. Drucik ten był żarzony prądem ok. 3,2 A z 6 V akumulatora samochodowego. Natężenie prądu żarzenia było regulowane przy pomocy zwykłej 6 omowej cpornicy suwakowej. W czasie pracy opór drucika wynosił ok. 1 oma przy napięciu na jego końcach równym 3,2 V.

Część (2) stanowiła soczewkę elektryczną skupiającą elektrony w równoległą wiązkę. Część ta składała się z dwóch wąskich szczelin 0,8 x 20 mm² ustawionych od siebie w odległości 15 mm.

Część (3), (4) i (5) osłaniały wiązkę elektronów od pola elektrycznego przyśpieszającego jony i jednocześnie ograniczały przestrzeń jonizacji.

Część (5) wraz z częścią (6) stanowiły tak zwaną pulapkę elektronów, zapobiegającą powstawaniu wewnątrz źródła elektronów wtórnych.

. W części (3) znajdowała się wymienna szczelina S_3 o wymiarach 0,2 x 8 mm² lub 0,5 x 8 mm². Część (7) oddzielała źrodło jonów od obszaru wysokiej próżni. W części tej umieszczona była wyjściowa szczelina S_7 długości 8 mm i o szerokości zmiennej w granicach od 0 do 0,5 mm. Drucik żarzenia znajdował się od części (2) w odległości 1,5 mm, natomiast odległość szczelin S_3 i S_7 równała się 5 mm. Droga elektronów jonizujących gaz wynosiła 53 mm, taka bowiem była odległość drucika żarzenia od części (6).

Gaz do źródła jonów był wpuszczany przez kapilarę na rysunku nie zaznaczoną, i dochodził do przestrzeni, gdzie pod wpływem zderzeń elektronów z cząstkami gazu następowała jego jonizacja. Do przestrzeni jonizacji gaz przenikał ze wszystkich kierunków nie posiadając zdefiniowanego strumienia jak ma to miejsce w niektórych źródłach jonów ⁽¹⁴⁾.

Rozkład napięć w źródle jonów jest widoczny z załączonego schematu, połączeń elektrycznych (fig. 7). Napięcie części (2), (3), (4), (5) i (6) źródła

były uzyskiwane przy pomocy zwykłych baterii anodowych, napięcie zaś przyśpieszające jony dodatnie między częścią (3) a (7) dawał specjalny zasilacz.

Napięcie wyjściowe zasilacza było stabilizowane przy pomocy 10 neonowych lamp stabilizacyjnych, natomiast napięcie wejściowe metodą elektromagnetyczną. Napięcie wyjściowe można było przy pomocy odgałęzień od poszczególnych lamp stabilizacyjnych oraz potencjometru, zmieniać w sposób ciągły w zakresie od 0 do 1600 V.



Fig. 7. Schemat połączeń elektrycznych źródła jonów.

W obwodach poszczególnych części źródła jonów załączone były mikro-, względnie miliamperomierze celem kontroli emisji elektronowej i przebiegu wiązki jonizującej. W szczególności zadania ich były następujące: miliamperomierz (2) mierzył prąd elektronowy płynący między drucikiem żarzenia, a częścią (2), mikroamperomierz (6) mierzył prąd dochodzący do części (6), mikroamperomierz (5) miał zadanie kontrolne.

Jeżeli położenie drucika wolframowego oraz rozkład potencjałów były właściwe ,przez ten mikroamperomierz prąd nie płynął. Miliamperomierz (3) miał także zadanie kontrolne, ponieważ przez część (4) oraz (3) prąd elektryczny nie powinien płynąć, więc wskazania mA (3) winne były równać się sumie wskazań mA (2) i A (6).

Mikroamperomierz (1) wyznaczał prądy natury jonowej lub prądy będące wynikiem powstawania w źródle elektronów wtórnych, a płynące między właściwym źródłem jonów tj. częścią (1), (2), (3), (4), (5) i (6), a osłoną źródła jonów oraz częścią (7) połączoną z ziemią. Mikroamperomierz ten w ten sposób mógł kontrolować ciśnienie gazu panujące w źródle jonów.

B. Elektromagnes

Elektromagnes został sporządzony z żelaza armco, dostarczonego na ten cel przez jedną z hut śląskich.



Fig. 8. Elektromagnes spektrometru masowego.

Ciężar żelaznego rdzenia elektromagnesu wynosił 320 kg. Do nawinięcia cewek użyłem drutu izolowanego częściowo bawełną, częściowo natomiast emalią o średnicach odpowiednio równych 2 i 2,5 mm. Nawiniętych zostało na czterech cewkach elektromagnesu 2008 zwojów drutu o całkowitym oporze 9,2 oma. Ciężar uzwojenia wynosi 53,5 kg. Elektromagnes składał się z 5 części, które w łatwy sposób można było przy pomocy śrub zmontować w całość.

Szczelina elektromagnesu posiadała kształt podany na rysunku. Szerokość jej z dokładnością do 0,1 mm równała się 12 mm, powierzchnia całkowita 332 cm², płaszczyzny ścięć bocznych tworzyły dokładnie kąt 60°. Promień krzywizny torów jonowych w polu magnetycznym mógł być w niewielkim zakresie zmieniany przez głębokość wsuwania części środkowej spektrografu w pole magnetyczne i odpowiednią zmianę ustawienia szczelin leżących w płaszczyznach ograniczających pole. Dane niniejszej pracy dotyczą takiego ustawienia spektrometru i szczelin, przy których promień krzywizny torów jonowych wynosił 20 cm.

Przez cewki elektromagnesu można było przepuszczać prąd do 10 A otrzymując w szczelinie natężene pola magnetycznego do 12.000 oerstedów. Dla rozdzielania izotopów pierwiastków oraz jonów cząstek złożonych o masie nie przekraczającej 50 jednostek masowych wystarczało w zupełności pole magnetyczne do 1300 oerstedów. Takie natężenie pola można było osiągnąć już przy natężeniu prądu w cewkach elektromagnesu wynoszącym 0,725 A. Wobec oporu cewek elektromagnesu 9,2 oma zużycie mocy przez

elektromagnes równa się 4,8 W, jest więc niezmiernie niskie. Pozwoliło to zrezygnować ze specjalnej stabilizacji prądu zasilającego elektromagnes. To też do zasilania elektromagnesu użyłem wprost prądu z 12 woltowej baterii akumulatorów o pojemności 450 Ah.

Jeżeli przez B oznaczymy wektor indukcji magnetycznej w szczelinie elektromagnesu, przez S powierzchnię szczeliny, to na zależność strumienia indukcji magnetycznej od prądu elektrycznego w cewkach elektromagnesu mamy wzór:

 $\frac{4 \pi}{10} \cdot in = B. S. R$

Przez R została oznaczona suma oporów magnetycznych szczeliny i rdzenia. Ponieważ dla szczeliny powietrznej mamy $\mu = 1$, więc B = H, gdze H oznacza natężenie pola magnetycznego w szczelinie.

(21)
$$\frac{4 \pi \ln}{10} = \text{H. S. R}$$

Zakładając, że dla małych zmian w natężeniu prądu w cewkach, przenikliwość magnetyczna żelaza pozostaje stała, a więc opór magnetyczny R nie ulega zmianie, z wzoru (21) znajdujemy przez różniczkowanie

(22)
$$\frac{\mathrm{di}}{\mathrm{i}} = \frac{\mathrm{dH}}{\mathrm{H}}$$

Podstawiając wyrażenie (22) do (20) otrzymamy wzór na dyspersję wynikłą ze zmiany natężenia prądu w cewkach elektromagnesu:

(23) $D_i = \frac{d i}{i} \sin \varphi \cdot (f + l_2 - g)$

W czasie wyznaczania mas jonów pole magnetyczne powinno pozostać stałe. Dopuszczalne zmiany w natężeniu pola magnetycznego muszą, o ile są nieuniknione, być tak małe, aby przesunięcie obrazu szczeliny źródła wywołane nimi było wielokrotnie mniejsze od przesunięcia obrazu jakie daje dyspersja mas, którą chcemy jeszcze wyznaczać.

Wzór (15') podaje przesunięcie obrazu wynikłe z dyspersji mas. Jeżeli chcemy wyznaczać masy z dokładnością do 1%, to dozwolona zmiana pola magnetycznego może przesuwać obraz najwyżej o jedną dziesiąlą wartości $D'_{m'}$ podanej we wzorze (15'). Wobec tego we wzorze (15') winniśmy napisać $\gamma = 1/1000$ i porównać prawą stronę (15') z (23). Z porównania tych dwóch wzorów otrzymujemy dozwoloną wartość na zmianę prądu w cewkach elektromagnesu:

(24)
$$\frac{\mathrm{di}}{\mathrm{i}} = \left| -\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1000} \right| = 5 \cdot 10^{-4}$$

Dzięki temu, że moc elektromagnesu, potrzebna do rozdzielania jonów nawet o średniej liczbie masowej, jest bardzo mała, żądaną stabilizację pola magnetycznego udało się zapewnić przez użycie do zasilania cewek elektromagnesu prądu z baterii akumulatorów o dużej pojemności. Elektromagnes zbudowany był jednak w taki sposób, że można było zwiększyć natężenie pola magnetycznego do wartości potrzebnych także do rozdzielania i jonów pierwiastków ciężkich.

C. Układ pomiarowy

Maksymalny prąd jonowy jaki mogło wytworzyć źródło jonów nie przekraczał wartości 10⁻¹⁰A. Natomiast prądy jonowe mierzone po rozdzieleniu strumienia jonowego przez pole magnetyczne były rzędu 10⁻¹² do 10⁻¹⁴A. Dokonywałem ich pomiaru przy pomocy lampy elektrometrycznej T 113 połączonej ze wzmacniaczem przeciwsobnym i następnie galwanometrem o czułości 10⁻⁷ do 10⁻⁹ A/mm.

W obawie przed upływem ładunków elektrycznych z siatki po wilgotnej powierzchni szkła, całą lampę elektrometryczną wraz z przymocowaną do jej siatki puszką Faraday'a umieściłem w wysokiej próżni. Tuż przed puszką Faraday'a dałem dwie szczeliny w odległości 1,5 cm od siebie, miały one wymiary 8 x 1 mm² oraz 12 x 2 mm².

Zadaniem tych szczelin było ograniczenie strumienia jonów dochodzących do puszki Faraday'a do wiązki tworzącej obraz szczeliny wyjściowej źródła jonów. Przez odcięcie rozproszonych części strumienia jonów uniknąłem także niebezpieczeństwa falszowania wyników pomiaru przez elektrony wtórne, powstające w wyniku bombardowania metalowych ścianek aparatury przez jony.

Opor siatkowy był rzędu 5.10 ¹⁰ oma i został sporządzony z odpowiednio dobranego gatunku szkła przez rozpuszczenie w nim miedzi drogą dłuższego ogrzewania. Celem zabezpieczenia od wilgoci, powierzchnia wykonanego oporu została pokryta parafiną. Dla tak sporządzonych oporów nie zauważyłem widocznych zmian w ich wartości w ciągu trzech lat; odznaczały się one jednocześnie bardzo małymi rozmiarami i mogły być z łatwością umieszczane przy siatce lampy elektometrycznej w aparaturze próżniowej razem z całą lampą. Zabezpieczało to także i opory siatkowe od wpływów wilgoci.

Lampa elektrometryczna byla żarzona prądem z akumulatora 4 V o pojemności 75 Ah. Takiej pojemności akumulator olowiowy przy pracy na poziomej części krzywej charakterystyki wyładowania dawał napięcie o tyle stałe, że przy pomiarach prądu jonowego, po jego uprzednim wzmocnieniu, galwanometrem o czułości 10⁻⁸ A/mm nie zauważyłem widocznego wędrowania punktu zerowego *). Zarówno napięcie anodowe, wynoszące dla lampy elektrometrycznej tego typu 12 V, jak też napięcia siatkowe dawały baterie suche. Schemat połączeń lampy elektrometrycznej podaje fig. 10.



Fig. 9. Lampa elektrometryczna w układzie pomiarowym.

Akumulator obwodu żarzenia lampy elektrometrycznej, bateria anodowa i siatkowa były umieszczone w uziemionym pudełku żelaznym, podobnie wszystkie przewody jak również sama lampa były dokładnie ekranowane od wpływów zewnętrznych pól elektrycznych i magnetycznych. Okazało się także koniecznym zabezpieczenie samej lampy elektrometrycznej od rozproszonego pola elektromagnesu.

Zmiany napięcia na siatce lampy elektrometrycznej, które powodował przepływ prądu wywołanego ładunkiem jonów, sprawiały zmianę prądu anodowego. Zmiany w natężeniu prądu anodowego nie były jednak duże i zachodziła konieczność ich wzmocnienia. Do wzmocnienia tych wahań prądu anodowego użyłem wzmacniacza przeciwsobnego, prostej konstrukcji, bo składającego się jedynie z podwójnej triody EDD11. Pozwalał on na wzmocnienie wahań prądu anodowego lampy elektrometrycznej do wielkości możliwych już do odczytania na galwanometrze.

Strumień jonów dochodzących do puszki Faraday'a powodował prąd I_j płynący przez opór siatkowy r_s . Jeżeli napięcie siatkowe dawane przez

*) Tj. wychylenia galwanometru przy nieobecności prądu jonowego.

baterię było tak dobrane, że prądy siatkowe, dodatni i ujemny były sobie równe i wypadkowy prąd siatkowy równał się zeru, to prąd płynący przez opór siatkowy I_j równał się prądowi jonowemu. Zmiana napięcia na siatce w tym przypadku równała się iloczynowi natężenia prądu jonowego oraz



Fig. 10. Schemat układu wzmacniającego.

oporu siatkowego. Wyznaczając doświadczalnie wychylenie galwanometru dla określonej zmiany napięcia na siatce lampy elektrometrycznej oraz wychylenie galwanometru dla danego strumienia jonów można natychmiast określić zmianę napięcia siatki V_i , wywołaną prądem jonowym, a tym samym i natężenie prądu jonowego.

Dla zbudowanego układu wzmacnającego stosunek wzmocnienia prądów wynosi 3,3.10⁵, natężenie więc prądu odczytane na galwanometrze należało mnożyć przez 3.10⁻⁶, aby otrzymać wartość natężenia prądu jonowego. Granica czułości lampy elektrometrycznej jest określona przez wartość prądu siatkowego. Dla lampy elektrometrycznej T 113 na prąd siatkowy podawana jest wartość 10⁻¹⁵ A. Przy napięciu jednak siatki sterującej odpowiadającym przecięciu się krzywej charakterystyki prądu siatkowego z osią napięć siatkowych czułość lampy można kilkakrotnie zwiększyć dochodząc do wartości rzędu 10⁻¹⁴ A. ⁽¹⁵⁾.

Mierzenie tak słabych prądów wymaga jednocześnie zastosowania galwanometru o czułość 10⁻⁸ do 10⁻⁹ A na 1 mm skali. Użycie jednak galwanometru takiej czułości do pomiaru zmian natężenia prądu anodowego lampy elektrometrycznej już po wzmocnieniu przy pomocy podwójnej triody jest możliwe tylko w przypadku dokładnej stabilizacji punktu zerowego lampy elektrometrycznej oraz uwolnienia się od wpływu zewnętrznych pól elektrycznych i magnetycznych. Nawet jednak przy spełnieniu wszystkich tych warunków pomiar prądów rzędu 10⁻¹⁴A jest bardzo kiopotliwy ze względu na długi okres ustawiania się lusterka galwanometru. Większość pomiarów została wykonana przy użyciu galwanometru o czułości 10⁻⁷ A/mm podziałki. Odpowiada to, zgodnie z wyżej podanym stosunkiem wzmocnienia, prądowi 3.10⁻¹³ A na mm podziałki galwanometru, a więc prądowi rzędu 10⁻¹¹ A przy maksymalnym wychyleniu galwanometru. Mierzenie prądów tego rzędu nie przedstawiało większych trudności.

IV. Zjawiska jonizacyjne zachodzące w źródle jonów

Celem wyjaśnienia mechanizmu działania źródła jonów zostały zbadane zjawiska jonizacyjne zachodzące pod wpływem wiązki elektronowej w wodorze, azocie, tlenie i dwutlenku węgla. Otrzymane widma masowe wspomnianych gazów potwierdzają zgodność z danymi doświadczalnymi wielkości obliczonych teoretycznych dla spektrometru masowego.

A. Ogólny prąd emisji elektronowej

Zródłem elektronów był drucik wolframowy o średnicy 0,152 mm, długości 20 mm. Wolfram okazał się dobrym materiałem do pracy w ciężkich warunkach, gdyż wytrzymywał stosunkowo wysokie ciśnienie gazu bez zmiany w widoczny sposób swego prądu emisji. Natomiast próby stosowania niklu pokrytego tlenkami baru nie dały pożądanego wyniku, gdyż prąd emisji elektronowej wskutek niszczenia warstwy emisyjnej przez bombardujące jony ulegał ciągłej zmianie. W literaturze spotykamy jednak często opisy spektrometrów, w których źródłem elektronów jest warstwa tlenku baru ⁽¹⁶⁾. Dotyczy to jednak przypadków, w których wiązka otrzymywanych elektronów winna posiadać bardzo duże natężenie. Zazwyczaj też natężenie prądu emisji jest automatycznie kontrolowane przez układ lamp.

Na gęstość prądu nasycenia zgodnie z wzorem Richardsona mamy

$$I_s = A T^2 e^{-\frac{\varphi}{kT}}$$

Dla temperatury bezwzględnej 2500 K, którą wolfram dobrze wytrzymuje, po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy:

$$I_s = 60 \ (2500)^s \ e^{-\frac{52400}{2500}} = 0,290 \ A/cm^s.$$

Po uwzględnieniu powierzchni drucika w moim przypadku wzór ten daje na prąd emisji całkowitej I = 28,6 mA. Celem zaoszczędzenia drucika,

który z biegiem czasu ulegał powolnemu rozpylaniu, regulowałem opornikiem natężenia prądu żarzenia tak, by przy napięciu 120 V między drucikiem a anodą prąd emisji elektronowej nie przekraczał wartości 12,5 mA.

Z konieczności wolfram był żarzony bezpośrednio, wskutek czego powierzchnia drucika nie była powierzchnią ekwipotencjalną. Napięcie żarzenia nie przekraczało 3,5 V, zaś napięcie przyśpieszające elektrony 120 V, co powoduje niejednorodność energetyczną wiązki elektronowej ok. 2,7%. Wywołana tym niejednorodność energetyczna jonów wobec wzajemnie prostopadłych kierunków rozchodzenia sie wiazki elektronowej i strumienia jonów jest bardzo mała i może być zaniedbana. O wiele wieksze znaczenie dla pracy źródła jonów miało zapewnienie prądowi emisji elektronowej stałości natężenia. W tym celu użyłem w roli siatki osłony (fig 5, cz. 9), którą umieściłem nie między katodą i anodą, lecz po stronie przeciwnej anodzie. Część 9 grająca rolę siatki posiadała potencjał ok. 10 V niższy od potencjału ujemnego bieguna drucika żarzenia. Uniezależniała ona wielkość emisji drucika żarzenia od napięć w źródle jonów, a w szczególności od napięcia przyśpieszającego jony. Na poniżej zamieszczonym wykresie 11 uwidoczniona jest właśnie zależność prądów emisji elektronowej (2) i (6) oraz na skutek tego również i prądu jonowego od napięcia przyśpieszającego jony, występująca po usunięciu omawianej osłony (9).



Fig. 11. Zależność prądów elektronowych oraz prądu jonowego od napięcia przyśpieszającego jony po usunięciu siatki.

Po umieszczeniu części (9) tak prądy elektronowe, jak też natężenie strumienia jonów nie zależały zupełnie od napięcia przyśpieszającego, co

Badania nad zjawiskami jonizacyjnymi w spektrometrze masowym

oczywiście było warunkiem prawidłowego funkcjonowania spektrometru i możliwości wykonywania pomiarów.

B. Formowanie wiązki elektronowej jonizującej gaz

Dwie szczeliny na fig. (5) oznaczone S_1 i S_2 tworzyły soczewkę elektryczną, formującą z ogólnego prądu emisji elektronowej cienką równoległą wiązkę elektronów powodującą jonizację gazu. Wiązka ta dochodziła do części (6), gdzie przy pomocy mikroamperomierza włączonego w obwód można było mierzyć jej natężenie. Przy ciśnieniu w źródle rzędu 10⁻³ mm Hg i niezbyt dużej emisji elektronowej zależność natężenia wiązki jonizującej J₆ od całkowitego prądu emisji elektronowej J₂ była dokładnie liniowa, natomiast dla ciśnień rzędu 10⁻¹ mm Hg, jak widzimy z załączonego wykresu, J₆ nie jest już proporcjonalne do J₂.



Fig. 12. Zależność natężenia wiązki elektronowej J₆ jonizującej gaz od całkowitej emisji elektronowej J₂ przy różnych ciśnieniach gazu.

Tlen: I — 10⁻³ mm Hg; II — 5.10⁻³ mm Hg; III — 4.10⁻² mm Hg; IV — 10⁻¹ mm Hg.

Odchylenie krzywych od liniowego przebiegu przy większych ciśnieniach należy tłumaczyć zmianą zdolności skupiającej soczewki elektrycznej, spowodowaną istnieniem w gazie ładunków przestrzennych. Jednocześnie ze wzrostem ciśnienia elektrony ulegały rozproszeniu, co uwidacznia się na wykresie zmniejszeniem kątów nachylenia krzywych wraz ze wzrostem ciśnienia gazu. Normalnie pracowalem przy takich warunkach doświadczalnych, w szczególności przy takim ciśnieniu gazu, że prąd całkowitej emisji elektronowej I2 równał się 12,5 mA, zaś natężenie wiązki jonizującej I6 wynosiło 100 mikroamperów, co stanowi 0,8% wydajności. Ten stosunkowo niski procent wydajności należy tlumaczyć koniecznością sformowania bardzo wąskiej wiązki elektronowej, której szerokość nie wpływałaby decydująco na rozbieżność energetyczną jonów. Szczeliny S1 i S2 miały rozmiary 20 x 0,8 mm², zaś szczelina w części (5) źródła - wielkość 30 x 2,4 mm². W tych granicach musiały być zawarte wymiary sformowanej wiązki elektronowej. W przypadku, gdy wskutek rozpraszania na cząstkach gazu lub z powodów geometrycznych wiązka elektronowa stawala się w swej końcowej drodze szerszą od szczeliny (5) o wymiarach 30 x 2,4 mm², następowało wychwytywanie elektronów przez części (3), (4) i (5) co uwidaczniały załączone w obwód tych części przyrządy pomiarowe. Ffekt rozpraszania wiazki elektronowej w zależności od ciśnienia gazu w źródle podaje załączona tabelka.

Ciśnienie gazu w komorze źródła w mm Hg	Potencjały poszczególnych części względem drucika żarzenia i prądy płynące w obwodach tych części				
2 State of the Tak	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	120 V	110 V	130 V	120 V	180 V
A STATE AND A STATE	m A	μΑ	μA	μA	μA
10-3	8	0	2	1	100
1,6 . 10-2	8,5	0	3	1	100
3.10-2	8,8	0	3,5	. 1	100
4.10-2	9,5	0	6	1	100
7.10-2	12	0	7	1,5	100
1.10-1	13	0	12	5	100

AZOT

Z przedstawionej tabelki widzimy, że przy ciśnieniu 10⁻³ mm Hg rozproszenie na boki nie przekracza 3% natężenia wiązki elektronowej przebiegającej przez całe źródło jonów do części (6). Przy dość znacznym ciśnieniu gazu, bo wynoszącym około 10⁻¹ mm Hg rozproszenie wynosi jeszcze tylko 1/8% natężenia wiązki.

Utrzymanie rozproszenia elektronów na niskim poziomie było konieczne dla właściwego funkcjonowania źródła. Okazalo się, że rozproszone elektrony powodują powstawanie elektronów wtórnych, które z kolei mogą wywołać jonizację gazu także w przestrzeni, gdzie powinno odbywać się już tylko przyśpieszenie wyciągniętych jonów.

Elekt ten w następstwie powoduje dużą niejednorodność energetyczną strumienia jonów i wpływa wydatnie na rozmycie linii widmowych.

C. Jonizacja przez zderzenie elektronów z cząsteczkami gazu

Liczba jonów wytwarzanych przez przebiegający w gazie elektron zależy od szeregu czynników, w pierwszym rzędzie od rodzaju gazu i jego ciśnienia, a następnie od energii elektronu. Oznaczmy przez α liczbę jonów wytwarzanych przez jeden elektron w gazie o ciśnieniu 1 mm Hg i o temperaturze 0°C na drodze 1 cm. Ilość cząstek gazu zawartych w 1 cm³ przy ciśnieniu 1 mm Hg w temperaturze 0°C oznaczmy przez n, zaś ilość cząstek 1 cm³ gazu rozpatrywanego przez n. Oczywiście m, ilość jonów wytworzonych przez elektron na pewnej drodze 1 jest proporcjonalna do ilości zderzeń, a więc do ilości cząstek zawartych w 1 cm³ gazu, oraz do drogi elektronu. Możemy więc napisać:

(25)
$$\mathbf{m} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{n}_{\mathbf{n}}} \cdot \mathbf{l}$$

Jeżeli będziemy rozpatrywać nie pojedynczy elektron, lecz prąd elektronowy, o natężeniu I_e oraz przez I'_i oznaczymy natężenie prądu jonowego jaki mógłby powstać z wyworzonych jonów, to zależność między tymi prądami wobec (25) wyrazi się wzorem:

(26) $I'_{i} = \alpha \cdot I_{e} \cdot \frac{n}{n_{e}} \cdot l$

W równaniu (26) $I_{e,n}$, n, l z łatwością mogą być wyznaczone; n_o jak wiadomo z teorii kinetycznej gazów równa się 3.6.10¹⁶ cząstek/cm³ natomiast α zależy od rodzaju gazu i energii elektronów. Przeprowadzono bardzo wiele badań mających na celu stwierdzenie zależności natężenia prądu jonowego, a więc i współczynnika α od energii elektronów jonizujących gaz. Okazało się, że dla bardzo powolnych elektronów jak też dla bardzo prędkich α posiada małą wartość osiągając najwyższą dopiero dla energii około 100 elektronowoltów.

Tak np. Alfred Vaughan⁽¹⁷⁾ znajduje maksymalną wartość na α zależnie od rodzaju gazu przy następujących energiach elektronów:

Badany gaz	Powstały jon	Energia elektronów odpowia- dająca maksymalnej jonizacji w elektronowoltach	Wartość Q
СО	CO+	102	10
со	CO++	125	0,14
со	C+	105	0,5
N,	ogólny prąd jonowy	100	
N ₂	N_2^+	60	

Alfred O. Nier i Elmo E. Hanson ⁽¹⁸⁾ w swej pracy nad jonizacją HCl pod wpływem zderzeń z elektronami znaleźli na energię odpowiadającą maksymalnej jonizacji dla jonów HCl+ ok. 75 eV, takąż wartość dla Cl+, zaś dla Cl++ około 120 eV. Blakne'y ⁽¹⁹⁾ dla jonów rtęci znalazł maksimum przy 50 eV i na α wartość 20 jonów na 1 elektron i 1 cm drogi przy ciśnieniu 1 mm Hg.

Już z podanych przykładów można wysnuć wniosek, że maksymalna jonizacja dla większości gazów przypada na energię elektronu od 60 do 120 eV. Dla cząstek zjonizowanych pojedynczo energia ta jest nieco niższa niż dla cząstek zjonizowanych kilkakrotnie.

Ilość jonów wytworzonych przez 1 elektron na drodze 1 cm przy ciśnieniu 1 mm Hg dla jonów dodatnich o pojedynczym ładunku i nie powstałych w wyniku dysocjacji wynosi około 10, natomiast dla cząstek wielokrotnie zjonizowanych jest kilkakrotnie mniejsza. Krzywa zależność α od energii elektronów opada stromo w kierunku niskich energii oraz łagodnie w kierunku wysokich energii elektronów.

Uwzględniając właśnie wspomiany kształt krzywych jonizacji gazu, używałem elektronów o energii 120 V, dla większości gazów jak widzieliśmy leżącej już nieco poza maksimum, lecz na części krzywej łagodnie opadającej.

Przez szczelinę S₃ źródła jonów (fig. 5) wydostawała się tylko pewna część β wytworzonych jonów, tworząc strumień o natężeniu I_j Równanie (26) można więc napisać w postaci:

(27)
$$I_{i} = \beta \cdot I_{i}' = \beta \cdot I_{e} \cdot \alpha \cdot \frac{n}{n_{o}} l$$

W założeniu stałości współczynników α i β zależność między prądem jonowym I_j, a elektronowym I_e powinna więc być liniowa. Rzeczywiście dla szeregu budowanych źródeł jonów taką właśnie zależność znajdowano ⁽²⁰⁾. W moim przypadku początkowo ze wzrostem natężenia prądu jonizującego prawie ściśle liniowo wzrastało natężenie wiązki jonowej. Jednak przy wartości około 30 μ A natężenia jonizującej wiązki elektronowej następowało nagłe załamanie się krzywej wyrażającej zależność omawianych prądów. Z dalszym wzrostem natężenia wiązki elektronowej prąd jonowy wprawdzie nadal wzrastał w przybliżeniu liniowo, lecz krzywa posiadała bardzo mały kąt nachylenia. W niektórych przypadkach wzrost prądu jonowego przy wzroście prądu elektronowego był tak mały, że krzywa nie wiele odbiegała od linii prostej równoległej do osi prądu elektronowego. Zależności te zostały uwidocznione na wykresach (13) i (14).

Na fig. (13) uwidoczniona jest zależność prądu jonowego od natężenia wiązki jonizującej, natomiast na fig. (14) zależność prądu jonowego od całkowitego prądu emisji elektronowej I_2 . Jednocześnie na tym ostatnim wykresie podana jest zależność wzajemna prądów elektronowych I_6 oraz I_2 .



Fig. 13. Zależność prądu jonowego od natężenia wiązki elektronowej I_e. Azot, ciśnienie 10⁻³ mm Hg; Dwutlenek węgla 5.10⁻³ mm Hg.

Nieoczekiwany przebieg krzywych wykresu (13) i (14) można tłumaczyć w dwojaki sposób.

1. Ze wzrostem natężenia wiązki elektronowej wszystkie cząstki zostają zjonizowane, wobec czego otrzymujemy prąd nasycenia. Nie można więc α we wzorze (27) uważać za wielkość stałą.

2. I'_i , a więc ilość wytworzonych jonów wzrasta proporcjonalnie do prądu elektronowego I_6 . Jednak ze wzrostem ilości powstałych jonów nie

wszystkie mogą być wyciągnięte, wobec czego I_j nie wzrasta proporcjonalnie do I_j'. We wzorze (27) nie można więc założyć stałości współczynnika β . W tym drugim przypadku można przypuścić, że część wytworzonych jonów zostaje przyciągnięta przez ścianki ograniczające obszar zderzeń i jest w ten sposób stracona dla strumienia jonowego I_j. Celem ustalenia, która z tych dwóch ewentualność zachodzi, rozpatrzmy zjawisko dokładniej.



Fig. 14. Zależność natężenia wiązki elektronowej le oraz prądu jonowego lj od prądu emisji I₂. Tlen, ciśnienie 10-3 mm Hg.

Jeżeli ciśnienie gazu w przestrzeni zderzeń wyrazimy w mm Hg i oznaczymy przez p, to wobec tego, że $\mathbf{p}/\mathbf{p}_o = \mathbf{n}/\mathbf{n}_o$ w stalej temperaturze, przy założeniu $\mathbf{p}_o = 1$, możemy napisać $\mathbf{p} = \mathbf{n}/\mathbf{n}_o$. Wzór (26) przepiszemy wtedy w postaci:

$$l_i' = l_e \cdot \alpha \cdot p \cdot l$$

Zakładając zgodnie z wymiarami źródła l = 1,5 cm oraz przyjmując $\alpha = 10$, otrzymujemy na całkowity możliwy prąd jonowy wartość:

$$l'_i = I_e \cdot p \cdot 15$$

Dla ciśnienia gazu w źródle 1,6. 10^{-3} mm Hg oraz natężenia prądu elektronowego I_e = 100 µ A na natężenie całkowitego prądu jonowego otrzymujemy wartość:

$$l'_{i} = 2,4 \, \mu \, A$$

Celem stwierdzenia sluszności podanego rozumowania był mierzony dla ciśnienia azotu w źródle jonów 1,6.10⁻³ mm Hg całkowity prąd jonizacyjny płynący między częścią (3) a (4) źródła. W tym celu na części te zostało przyłożone napięcie 20 V. Zależności między natężeniem wiązki elektronowej jonizującej gaz oraz prądem jonowym podaje wykres (15).



Fig. 15. Prąd jonowy między częścią (3) i (4) w zależności od natężenia jonizującej wiązki elektronowej. Azot, ciśnienie 1,6 · 10⁻⁸ mm Hg.

Z wykresu widzimy, że zależność między I_j a I_e jest rzeczywiście liniowa. Dla natężenia wiązki elektronowej 100 μ A prąd jonowy, którego wartość z obliczenia przewidziana została na 2,4 μ A w rzeczywistości wynosi 3 μ A, co należy uważać za bardzo dobrą zgodność. Ta mała rozbieżność między wartością obliczoną, a stwierdzoną doświadczalnie jest wynikiem przyjęcia na α wartości 10, gdy natomiast pomiar daje wartość 12 jonów na 1 cm drogi elektronu.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów doszedłem do wniosku, że rzeczywiście ilość wytworzonych jonów jest proporcjonalna do natężenia prądu jonizującego. W miarę jednak zwiększania się jonizacji gazu coraz mniejszy procent jonów jest przez szczelinę wyciągany na zewnątrz i stąd charakterystyczny przebieg krzywych na wykresach fig. (13) i (14), pozornie przypominających krzywe nasycenia.

We wzorze (27) współczynnik α należy więc przyjąć za stały, natomiast β za zmienne i zależne od wartości natężenia wiązki elektronowej, powodującej jonizację gazu. Rozpatrywany elekt można wytłumaczyć jakościowo zakładając, że część środkowa przestrzeni jonizacyjnej, w której znajdują się jednakowe ilości ładunków dodatnich i ujemnych czyli tzw. plazma w wyniku większej ruchliwości elektronów niż dodatnich jonów oto-

czona jest przy ściankach warstwą o nadmiarze ładunków dodatnich, tzw. otoczką. Grubość i zmieniający się wraz z nią kształt otoczki jonowej spowodowany zmianą natężenia prądu jonizującego wpływa na ilość wyciąganych przez szczelinę jonów.

Jak widzieliśmy przy natężeniu wiązki elektronowej jonizującej gaz równym 100 μ A prąd jonowy między elektrodami przy ciśnieniu gazu 1,6.10⁻³ wynosił 3 μ A, co stanowi 3% natężenia wiązki elektronów. W tym samym jednak czasie natężenie strumienia jonów wyciągniętych przez szczelinę (fig. 13 i 14) po uwzględnieniu stosunku wzmocnienia, było rzędu najwyżej 10⁻¹⁰ A. Dzieląc więc wartość natężenia strumienia jonów 10⁻¹⁰ A przez natężenie wiązki elektronowej 10⁻⁴ A, otrzymujemy na wydajność efektywną wartość 10⁻⁶ jonów w wiązce uformowanej na jeden elektron wiązki jonizującej gaz. Wydajność ta jest więc bardzo niska, co wynika z konieczności operowania wiązką jonową jednorodną pod względem energetycznym.

Bardzo powolny wzrost natężenia prądu jonowego po osiągnięciu przez wiązkę elektronową natężenia 30 µ A, co odpowiadało 5 mA ogólnej emisji elektronowej, pozwalał na zaniechanie specjalnej stabilizacji prądu emisji elektronowej. Z wykresu (14) widzimy, że zmiana natężenia I2 z 10 mA na 15 mA czyli o 50% powoduje zmianę natężenia strumienia jonowego z 80 jednostek na 82 jednostek natężenia, czyli tylko o 2,5%. Była to cecha bardzo ważna zbudowanego źródła, korzystając z niej pracowalem wyłącznie na poziomej części charakterystyki, osiągając tym samym znaczną stałość prądu jonowego. W literaturze nigdzie nie znalazłem wzmianek o wykorzystaniu tej charakterystycznej postaci krzywych. W pracy R. Dudley Fowler i G. E. Gibson⁽²¹⁾ podobny kształt posiadają krzywe dopiero dla końcowych faz przebiegu nie mając jeszcze sformowanej części poziomej charakterystyki. Konstruktorzy źródel wprost pracują na stromej części krzywych, nie starając się wyjść poza ten obszar. Jest to niedogodne, gdyż niewielkie zmiany w prądzie żarzenia powodują wtedy duże wahania prądu jonowego.

D. Napięcie wyciągające jony z obszaru jonizacji

Przestrzeń jonizacyjna w skonstruowanym źródle jonów znajdowała się między częścią (4) a (3) źródła (fig. 5). Zawarty w tej przestrzeni gaz ulegał jonizacji pod wpływem zderzeń z elektronami, zaś powstałe jony dodatnie wyciągane były na zewnątrz obszaru jonizacji przy pomocy słabego pola elektrycznego i dopiero następnie przyśpieszane.

1

Część (4) odgrywała rolę anody, zaś część (3), w której znajdowała się szczelina S_3 , — katody. W plaszczyźnie anody poprowadzimy oś współrzędnych Y, zaś prostopadle do elektrod oś X. Odległość między elektrodami oznaczymy przez d.



Fig. 16. Przestrzeń jonizacji w źródle jonów.

Zagadnienie napięcia, jakie winno być przyłożone między A i K, aby wyciągnąć z przestrzeni jonizacyjnej powstałe tam jony jest w pracy spektrografu zagadnieniem dużej wagi Napięcje to z jednej strony winno być tak małe, aby nie wpłynęło w widoczny sposób na rozbieżność energetyczną wiązki jonowej, z drugiej zaś dostatecznie duże celem wyciągnięcia wszystkich powstałych i możliwych do wyciągnięcia jonów. Z zależności natężenia strumienia jonów od wielkości napięcia wyciągającego można wnioskować o rozkładzie potencjałów w przestrzeni zderzeń. Napięcie wyciągające, a w konsekwencji i krzywa potencjału dla przestrzeni jonizacji ulegają zmianie wraz z wahaniami gęstości lub zmianą rodzaju badanego gazu.

Rozkład potencjalu w przestrzeni zderzeń jest określony przez równanie Poissona, które dla omawianego przypadku zgodnie z oznaczeniami fig. 16 można napisać w postaci:

$$\frac{\mathrm{d}^2 \mathrm{V}}{\mathrm{d} \mathrm{x}^2} = - 4 \cdot \pi \cdot \rho \, (\mathrm{x})$$

Zarówno V potencjał jak też gęstość ładunku przestrzennego p jest w naszym przypadku funkcją tylko X. Gęstość ładunku p jest sumą gęstości ładunku przestrzennego dodatnich jonów i elektronów.

$$\rho = \rho - \rho$$

(28)

Gęstość przestrzennego ładunku ujemnego znajdujemy dzieląc gęstość prądu elektronowego i przez prędkość elektronów v:

$$\vec{\rho} = \frac{\mathbf{i}_{e}}{\mathbf{v}_{e}}$$

Chcąc znaleźć gęstość dodatniego ładunku przestrzennego dla wybranej wartości wspólrzędnej x = d, rozpatrzymy element przestrzeni jonizacyjnej 1. d x cm³ (fig. 16).

. W wyniku jonizacji zachodzącej w wybranym elemencie, może zgodnie z wzorem (26) i odpowiadającymi mu założeniami powstać prąd jonowy o natężeniu:

$$\mathbf{l'}_{\mathbf{j}} = \mathbf{I}_{\mathbf{e}} \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{n}_{\mathbf{o}}} \cdot \mathbf{l}$$

Dla rozpatrywanego elementu d x piszemy $I'_i = i'_i$, $I_e = i_e d x$ oraz 1 = 1, gdzie i_e i i'_i oznaczają odpowiednio gęstość prądu elektronowego i jonowego.

Po podstawieniu tych wyrażeń do napisanego wyżej wzoru (26) otrzymujemy:

(31)
$$\mathbf{i}'_{\mathbf{j}} = \mathbf{i}_{\mathbf{e}} \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{n}_{\mathbf{o}}} \cdot \mathbf{d} \mathbf{x}$$

Wzór (31) wyraża gęstość prądu jonowego przepływającego przez płaszczyznę x = d w założenu, że jonizacja zachodzi tylko w elemencie d x, oraz że wszystkie powstałe jony zostają wyciągnięte. Podstawiając do wzoru (30) wyrażenie (31) otrzymujemy:

(32)
$$\stackrel{+}{\rho} (\mathbf{d}, \mathbf{d} \mathbf{x}) = \frac{\mathbf{i}_{\mathbf{e}} \cdot \boldsymbol{\alpha} \cdot \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{n}_{\sigma}} \cdot \mathbf{d} \mathbf{x}}{\mathbf{v}_{\mathbf{j}} (\mathbf{x}, \mathbf{d})}$$

W napisanym wzorze (32) przez ρ (d, d x) należy rozumieć gęstość dodatniego ładunku dla x = d, przy założeniu, że gaz jest jonizowany tylko między x i x + d x. Natomiast v_j (x, d) oznacza prędkość jonów osiągniętą dla x = d po przejściu drogi od x do d. Przy uwzględnieniu, że jonizacja zachodzi w całej przestrzeni między anodą i katodą, wyrażenie na gęstość dodatniego ładunku przestrzennego dla współrzędnej x = d przyjmie postać:

(33)
$$\stackrel{+}{\rho}(\mathbf{d}) = \int_{0}^{\mathbf{d}} \mathbf{i}_{\mathbf{e}} \cdot \alpha \cdot \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{n}_{0}} \frac{1}{\mathbf{v}_{i}(\mathbf{x}, \mathbf{d})} \mathbf{d} \mathbf{x}$$

Ponieważ prędkość cząstki zjonizowanej v, wyraża się wzorem:

(34)
$$\mathbf{v}_{i} = \int \frac{2 \mathbf{e}}{\mathbf{M}} \cdot \Delta \mathbf{V}$$

przytem we wzorze (34) M oznacza masę, e ładunek, Δ V różnicę potencjałów, którą przebiegł jon. Ostatecznie więc zamiast (33) możemy napisać: Badania nad zjawiskami jonizacyjnymi w spektrometrze masowym

(33')
$$\stackrel{+}{\rho} = i_{e} \cdot \alpha \cdot \frac{n}{n_{o}} \cdot \sqrt{\frac{M}{2 e}} \int_{0}^{d} \frac{d x}{\sqrt{v(x) - v(d)}}$$

Wprowadzając oznaczenia:

(35)
$$\mathbf{a} = 4\pi \cdot \overline{\mathbf{\rho}} = 4\pi \frac{\mathbf{i_e}}{\mathbf{v_e}}$$

oraz

(36)
$$\mathbf{b} = 4 \pi \cdot \mathbf{i}_{\mathbf{e}} \cdot \alpha \cdot \frac{\mathbf{n}}{\mathbf{n}_{\mathbf{o}}} \cdot \frac{1}{2 \mathbf{e}}$$

równanie (28) przepiszemy w postaci:

(37)
$$\frac{\mathrm{d}^{\mathbf{z}} V}{\mathrm{d} x^{\mathbf{z}}} = \mathbf{a} - \mathbf{b} \int_{\mathbf{o}}^{\mathbf{d}} \frac{\mathrm{d} x}{\sqrt[4]{\mathbf{v}(\mathbf{x}) - \mathbf{v}(\mathbf{d})}}$$

Równanie (37) posiada rozwiązanie:

$$V(\mathbf{x}) = -\gamma^2 \cdot \mathbf{x}^2$$

Wstawiając (38) do (37) przy uwzględnieniu warunków brzegowych V(0) = 0 oraz V' (0) = 0 otrzymujemy równanie:

(39)
$$\gamma \cdot \left(\gamma^2 + \frac{\mathbf{a}}{2}\right) = \mathbf{b} \ \frac{\pi}{4}$$

Z równania (38) widzimy, że krzywa rozkładu potencjału ma postać paraboli. Dla małych wartości b odpowiadających zgodnie z wzorem (36) małym gęstościom gazu, w wyrażeniu (39) można zaniedbać γ² i wtedy:

(40)
$$\gamma = \frac{\pi}{2} \frac{b}{a}$$

Podstawiając otrzymane wyrażenie do wzoru (38) otrzymujemy na napięcie wyciągające wartość:

(41)
$$U_w = -\frac{\pi^2}{4} \frac{b^2}{a^2} \cdot d^2$$

Zmniejszenie napięcia poniżej wartości U_w odpowiada przesunięciu krzywej rozkładu potencjału. W tym przypadku nie wszystkie wytworzone jony zostaną przyciągnięte przez katodę, jony znajdujące się po lewej stronie maksimum wrócą do anody. Taki sam elekt daje przy ustalonym napięciu wyciągającym zwiększenie ładunku przestrzennego między elektrodami w wyniku wzrostu ciśnienia gazu w źródle. Wreszcie można otrzymać

97



Fig. 17. Rozkład potencjału w przypadku małej gęstości gazu i napięcia przyłożonego równego lub większego od Uw.

jony i wtedy, gdy szczelina wyjściowa jest na potencjale dodatnim (fig. 18 b), krzywa rozkładu potencjału będzie wtedy zwierciadlanym odbiciem postaci przedstawionej na fig. 18 a.



Krzywe rozkładu potencjału w przypadku gdy napięcie przyłożone do elektrod jest mniejsze od Uw. Fig 18a przedstawia przypadek gdy szczelina wyciągająca jest katodą, fig. 18b gdy anodą.

Aby otrzymać krzywe fig. 17 i 18 a. b. wyznaczałem natężenie prądu jonowego w zależności od potencjału części (3), zawierającej szczelinę wyciągającą jony S_3 . Wyniki pomiarów są podane na wykresach fig. 19.

Z wykresów fig. 19 jest widocznym, że kształt krzywych rozkładu potencjału zgadza się z podaną teorią.



Fig. 19. Zależność natężenia prądu jonowego od potencjału szczeliny wyciągającej przy różnych ciśnieniach w przypadku N₂ i CO₂.

1. Dla małych ciśnień krzywa rozkładu potencjału ma postać wskazaną na fig. 17. Potencjał szczeliny winien być ujemny, aby można było otrzymać prąd jonowy. Przy potencjale szczeliny równym — 5 V wszystkie jony są już wyciągnięte, możemy więc dla tego przypadku (CO₂ lub N₂ przy ciśnieniu 1.10⁻³ mm Hg) na wartość U_w podać – 5 V.

2. Dla większych ciśnień kształt krzywych rozkładu potencjału odpowiada wykresom fig. 18a lub b, co znaczy, że nie wszystkie jony zostają wyciągnięte, przy tym możemy otrzymywać strumień jonów przy zerowym, a nawet dodatnim potencjale szczeliny wyciągającej. (CO₂ lub N₂ przy ciśnieniu 7.10⁻² mm Hg).

3. Natężenie prądu jonowego po przekroczeniu przez napięcie przyłożone do elektrod wartości napięcia wyciągającego U_w pozostaje stałe.

Małe wartości napięcia wyciągającego, nie przekraczające – 5 V były korzystne dla pracy spektrometru, gdyż nie powodowały dużej rozbieżności energetycznej wiąźki jonów.

E. Przyśpieszenie jonów w polu elektrycznym

Szczelina (3) źródła jonów znajdowała się na potencjale ok. 1500 V wyższym od potencjału szczeliny (7) oraz osłony źródła. W wyniku powstałego pola elektrycznego jony wyciągnięte przez szczelinę (3) były przyśpieszane między (3) i (7), aby następnie przez szczelinę (7) wejść do próżni rzędu 10⁻⁶ mm Hg. Aby ustalić zależność natężenia strumienia jonów od napięcia przyśpieszającego, mierzyłem całkowity prąd jonowy dla poszczególnych gazów, oczywiście nie poddając go działaniu pola magnetycznego. Strumień wytworzonych jonów rozchodził się po linii prostej, puszka Faraday'a była umieszczona w odległości 65 cm od szczeliny wyjściowej S₇.

Okazało się, że nie każde napięcie przyśpieszające może sformować wiązkę jonów. Istnieje pewien próg czułości spektrometru masowego; dla napięć leżących poniżej niego nie otrzymujemy zupełnie wiązki jonowej. Z chwilą osiągnięcia progu następuje nagłe pojawienie się wiązki jonowej, której natężenie prawie od razu osiąga wartość stałą, nie ulegającą już dalszemu wzrostowi mimo powiększania napięcia.



Fig. 20. Zależność natężenia całkowitego prądu jonowego od napięcia przyśpieszającego. Krzywa I – powietrze przy ciśnieniu w źródle jonów 10⁻³ mm Hg, krzywa II – powietrze przy ciśnieniu 10⁻³ mm Hg.

Krzywa I fig. 21 podobnie jak i krzywa II, posiada część poziomą, która jednak nie została zanaczona na rysunku.

W literaturze dotyczącej źródeł jonów podaje się na próg czułości ok. 600 V. Nigdzie jednak nie spotkałem próby tłumaczenia, dlaczego taki próg występuje. Na podanych wykresach fig. 20 widzimy także, że natężenie strumienia jonów po przekroczeniu progu pozostaje stałe. Szereg opisywanych źródeł wykazuje jednak zazwyczaj wraz ze wzrostem napięcia przyśpieszającego dalszy, chociaż już powolny wzrost natężenia. Jest to oczywiście niepożądaną cechą źródła, gdyż na skutek niej należy wprowadzić poprawki dla otrzymanych maksimów widma masowego. Używając jednak nie szczeliny wyciągającej o szerokości 0,2 mm, jak w przypadku pokazanym na fig. 20, lecz poszerzonej do 0,5 mm, zauważyłem także i w swojej aparaturze zależność natężenia prądu jonowego od napięcia przyśpieszającego. Przy tym, co jest charakterystyczne, zależność ta zwiększa się ze wzrostem ciśnienia gazu w źródle.





Wykresy fig. 20 i 21 nasuwają następujące wnioski:

1. Istnieje pewna wartość napięcia przyśpieszającego, tak zwany próg napięcia, poniżej której nie obserwuje się prądu jonowego.

2. Po przekroczeniu progu napięcia prąd jonowy gwałtownie wzrasta.

3. W przypadku wąskiej szczeliny wyciągającej S_3 , na przykład o szerokości 0,2 mm, po przekroczeniu progu natężenie prądu jonowego w widoczny sposób nie zależy od napięcia przyśpieszającego.

4. Po założeniu rozszerzonej do 0,5 mm szczeliny S_3 obserwuje się powolny wzrost prądu jonowego także po przekroczeniu progu.

5. Próg napięcia w zależności od ciśnienia gazu w źródle miał wartość od 200 do 550 V, przy tym niższym ciśnieniem odpowiadały niższe napięcia.

Nawet przy napięciach wyciągających rzędu kilku wolt tworzy się strumień jonów mogący wydostać się przez wąską szczelinę S_3 . Dlatego też przypuszczam, że i stosunkowo niskie napięcie przyśpieszające wytwarza strumień jonów. Jeżeli jednak obserwujemy go dopiero przy napięciach od 200 do 550 V wzwyż, świadczyłoby to tylko o tym, że przy niższych energiach zasięg jonów jest mniejszy, niż odległość puszki Faraday'a od szczeliny wyjściowej (w doświadczeniu odległość ta wynosiła 65 cm). W miarę wzrastania ciśnienia gazu w źródle, odpowiednio mogło wzrastać także ciśnienie w całej aparaturze powodując zmniejszenie zasięgu jonów. Celem otrzymania dostatecznie dużego zasięgu istniała konieczność przesunięcia napięcia przyśpieszającego w stronę napięć wyższych.

Zależność natężenia strumienia jonów od napięcia przyśpieszającego poza progiem napięcia, nie była obserwowana przy wąskiej szczelinie wyciągającej oraz przy niskim ciśnieniu w źródle. Zależność ta jednak występowała już przy rozszerzonej do 0,5 mm szczelinie S₃, a także przy zwiększonym ciśnieniu. Należy więc przypuszczać, że jest ona wynikiem powstawania jonów w obszarze przyśpieszeń jeżeli ciśnienie gazu jest zbyt wysokie, a także wynikiem przenikania linii sił z obszaru przyśpieszeń do obszaru jonizacji jeżeli szczelina S₃ (fig. 5) rozgraniczająca te obszary jest rozmiarów rzędu 0,5 mm lub więcej.

V. Widma masowe azotu i dwutlenku wegla

Wzór (4) wyprowadzony na początku tej pracy podaje zależność między promieniem krzywizny toru jonu w polu magnetycznym, natężeniem pola w szczelinie elektromagnesu i napięciem przyśpieszającym, a stosunkiem ładunku do masy cząstki naładowanej.

W zbudowanym przeze mnie spektrometrze promień krzywizny torów jonowych został przez układ geometryczny szczelin jak widzieliśmy na stałe określony. W czasie pomiaru stałym także pozostawało natężenie pola magnetycznego. W takim przypadku stosunek e/m był jednoznaczną funkcją tylko napięcia przyśpieszającego jony Znaczy to w praktyce, że zmieniając napięcie przyśpieszające do puszki Faraday'a będziemy wprowadzać jony o coraz innym stosunku ładunku do masy. Z wzoru (4) mamy:

$$\frac{\mathbf{m}}{\mathbf{e}} = \frac{\mathbf{r}^2 \cdot \mathbf{150} \ \mathbf{H}^2 \ \mathbf{1}}{\mathbf{c}^2 \ \mathbf{V}}$$

Zakładając r i H dla danego pomiaru stałe, można napisać:

$$\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{e}} = \mathrm{A}' \cdot \frac{1}{\mathrm{V}}$$

Jeżeli rozpatrujemy jony o stałym ładunku, np. jednowartościowe, to ostatni wzór można napisać w postaci:

$$m = A \frac{1}{V}$$

102

(42)

oznacza to, że dla danego maksimum w widmie masowym, masa jonu dającego to maksimum jest odwrotnie proporcjonalna do napięcia przyśpieszającego, przy którym omawiane maksimum powstaje.

Przy ustalonej wartości A wyznaczalem wychylenie galwanometru w zależności od napięcia przyśpieszającego jony. Posługując się następnie wzorem (42) określałem masy badanych jonów. W ten sposób dokonałem analizy masowej szeregu gazów. Fig. 22 oraz 23 podają otrzymane widma masowe dla azotu i dwutlenku węgla.



Fig, 22. Widmo masowe azotu. Ciśnienie gazu w źródle jonów 10⁻³ mm Hg, energia clektronów 120 eV.

Pragnąc rozszerzyć zakres pomiarów na jony o większej lub mniejszej liczbie masowej, zmieniałem natężenie pola magnetycznego wskutek czego ulegała zmianie wartość stałej A. Zależność pomiędzy natężeniem pola w szczelinie elektromagnesu, a wartością A podaje załączona na str. 105 tabelka.

Azot daje dwie główne linie masowe, jedną o bardzo dużym natężeniu, odpowiadającą masie 28 j. m. a. i drobinie azotu pojedynczo zjonizowanej N_2^+ oraz drugą w przybliżeniu osiem razy mniej intensywną dla masy 14



Fig. 23. Widmo masowe dwutlenka węgla. Ciśnienie gazu w źródle jonów 10-3 mm Hg, energia elektronów 120 eV.

odpowiadającej N_1^+ . Także widoczne jest bardzo dobrze słabe maksimum dla N_1^{15} +. Prócz tych linii obserwujemy maksimum dla masy 32, 19, 18, 17 i 16. Odpowiadają one kolejno jonom O_2^+ , HDO+, H₂O+, $O_1^{16}H_1^+$ i O_1^{17} +, oraz O_1^{16} +. Ostatnio wymienione maksimum są wynikiem obecności w azocie tlenu oraz pary wodnej.

Znaczne większe natężenie linii N_2^+ niż N_1^+ jest zrozumiałe, jeżeli uwzględnimy, że pod wpływem zderzeń z elektronami jonizacja winna mieć następujący przebieg:

$$N_2 \rightarrow N_2^+ + e$$

Energia jonizacji tego procesu jest stosunkowo niska i wynosi 15,8 eV. Natomiast proces jonizacyjny:

$$N_2 \rightarrow N^+ + N^- + e$$

wobec energii jonizacji 24,5 eV jest o wiele mniej prawdopodobny (22).

A. Kallmann i B. Rosen⁽²³⁾ w pracy swej znajdowali dla stosunku natężenia wiąźki jonów N_2^+ i N_1^+ wartość 50. Pracowali oni jednak przy energii elektronów 30 eV, gdy natomiast w moim przypadku napięcie przyśpieszające równało się 120 V. Jest wobec tego zupełnie zrozumiałym, że przy energii elektronów znacznie przewyższającej energię jonizacji zarówno N_2^+ jak też N_1^+ zanika uprzywilejowane stanowisko pierwszego procesu

Stała A ze wzoru (42) w zależności od natężenia prądu w cewkach elektromagnesu

Natężenie prądu w cewkach elektro- magnesu w amperach	Natężenie pola magnetycznego w szczelinie w oerstedach	Wartość A obliczona na podstawie odchyleń jonu o znanym e/m
0,4	920	18000
0,45	1035	22900
0,5	1110	26300
0,725	1368	39900

jonizacyjnego. Pomimo to, jak widzieliśmy, natężenie N_2^+ do N_1^+ jeszcze wyrażało się stosunkiem 8 : 1.

Należy jeszcze uwzględnić także i ten fakt, że stosunek wydajności jonów cząsteczkowych do jonów atomowych gazu dwuatomowego, oprócz od energii elektronów jonizujących zależy także i od innych czynników jak ciśnienie w źródle jonów oraz w przestrzeni odchyleń.

W przypadku CO₂, natężene CO⁺₂ było ok 30 razy większe niż natężenie wiązki CO⁺. Oprócz CO⁺₂ oraz CO⁺ występowało także maksimum odpowiadające jonom O⁺, C⁺ oraz zanieczyszczeniom, w tym silne maksimum dla wody. Procesy jonizacyjne dla CO₂ według H. Kallmanna i B. Rosena ⁽²⁴⁾ winny przebiegać według poniższego schematu:

Cząstka ulegająca jonizacji	Powstałe jony Fnergia jon			
CO2	$CO_2^+ + e$	14 eV		
CO,	$CO^+ + O + e$	18 eV		
CO,	$CO + O^+ + e$	17 eV		
* CO2	$C^+ + O + O + e$	29 eV		
Jonizacji ulega także produkt rozpadu CO, tlenek węgla :				
СО	$CO^+ + e$	14 eV		
СО	$C + O^+$	25 eV		
СО	$C^+ + O$	21,5 eV		

Podobnie jak i dla innych gazów najsilniejsze maksimum przypada na jednowartościowy jon niezdyssocjowanej cząstki dwutlenku węgla, CO⁺₂.

Charakterystycznym jest, że w przypadku jonizacji CO_2 nie obserwowałem jonów O_2^+ , występujących bardzo silnie przy jonizacji tlenu. Należy to tłumaczyć położeniem środkowym atomu węgla w drobinie CO_2 . W wyniku takiego ukształtowania drobiny możliwym jest odszczepienie atomu tlenu, nigdy natomiast drobiny O_2 .

VI. Dane dotyczące konstrukcji spektrometru

Optyka jonowa

Kąt rozwarcia pola magnetycznego	60°
Promień krzywizny środkowego promienia wiązki	
jonowej	20 cm
Ogniskowa soczewki magnetycznej	?3,1 cm
Odległość ogniska od brzegu pola magnetycznego	11,5 cm
Odległość szczelin, wyjściowej i zbierającej, od brze-	
gów pola magnetycznego	34,6 cm
Szerokość szczeliny wyjściowej	0,08 cm
Przesunięcie obrazu odpowiadające dyspersji mas 1%	0,2 cm

Elektromagnes

Ciężar rdzenia elektromagnesu	320 kg
Ciężar uzwojenia	63,5 kg
Liczba zwojów cewek elektromagnesu	2008
Całkowity opór uzwojenia	9,2 oma
Powierzchnia szczeliny	332 cm ²
Maksymalne natężenie pola magnetycznego w szcze-	and the shares
linie	12000 oerstedów
Maksymalny pobór mocy	1000 W
Natężenie odchylającego pola magnetycznego przy	and the second
analizie jonów do 50 j. m. a.	1400 oerstedów
Pobór mocy przy natężeniu pola magnetycznego	
1400 oerstedów	4,8 W

Źródło jonów

Ciśnienie gazu w źródle jonów w czasie pracy.	1.5	10-4 do 10-2 mm Hg
Srednia wartość prądu emisji elektronowej		12,5 mA
Natężenie wiązki elektronowej jonizującej gaz .		100 µ A
Srednie natężenie strumienia jonowego		10-11 A
Maksimalne natężenie strumienia jonowego .		5.10-10 A
Minimalne mierzone natężenie strumienia jonów	12	10-14 A

Rozbieżność energetyczna jonów mniejsza	od	1	0,5%
Energia elektronów jonizujących gaz .	-		120 eV
Napięcie wyciągające jony			-5 V
Napięcie przyśpieszające jony do .			2000 V

Odrębne cechy konstrukcji źródła jonów

Omawiane źródło jonów posiadało kilka cech konstrukcyjnych różniących go od źródeł, ktorych opisy znajdujemy w literaturze.

Do cech tych należy zaliczyć:

- a) możliwość pracy bez pomocy zewnętrznego pola magnetycznego działającego na elektrony,
- b) poprzeczny do szczeliny wyjściowej jonów kierunek wiązki elektronowej jonizującej gaz,
- c) stałość emisji elektronowej zabezpieczona przy pomocy specjalnego kształtu siatki,
- d) praktyczna niezależność w punkcie pracy natężenia strumienia jonów od natężenia prądu emisji elektronowej.

VII. Zestawienie wyników badań nad jonizacją gazów

1) Wyznaczałem zależność natężenia wiązki elektronowej I_6 uformowanej przy pomocy soczewki elektrycznej od natężenia całkowitego prądu emisji elektronowej I_2 . Dla małych ciśnień gazu zależność była liniowa, dla ciśnień rzędu 10⁻¹ mm Hg zaznaczały się już znaczne odstępstwa od przebiegu liniowego (fig. 12).

2) W przedziale ciśnień od 10^{-2} do 10^{-4} mm Hg jonizacja gazu była proporcjonalna do natężenia wiązki elektronowej I₆. Zależność prądu jonowego między elektrodami (3) i (4) od I₆ uwidoczniona jest na fig. 15 w postaci linii prostej. Stwierdziłem słuszność wzoru I'_i = $\alpha \cdot I_6 \cdot p \cdot I$.

3) Określiłem współczynnik α , dla azotu miał on wartość 12 jonów na 1 elektron i 1 centymentr drogi przy ciśnieniu 1 mm Hg.

4) Jakkolwiek zgodnie z punktem (2) jonizacja całkowita jest proporcjonalna do natężenia wiązki elektronowej, to jednak wyciągnięty na zewnątrz strumień jonów J, tej proporcjonalności nie wykazuje.

Zależności J, od I₂ lub I₆ nie można przedstawić w postaci linii prostej (fig. 13 i 14). Dla natężenia prądu emisji elektronowej I₂ od 8 do 20 mA natężenia strumienia jonowego pozostaje prawie stałe (fig. 14).

Ten przebieg krzywej wykorzystałem celem zapewnienia dokładnej stabilizacji natężenia strumienia jonów. W literaturze nie spotkałem wzmianek dotyczących takiej postaci krzywych, jak też wskazówek możliwości praktycznego ich wykorzystania. 5) Tablica (21) podaje wykres zależności między natężeniem prądu jonowego, a potencjałem szczeliny wyciągającej. Wykazałem, że wyznaczając natężenie prądu jonowego jako funkcję napięcia wyciągającego, można przy pomocy równania Poissona wnioskować o rozkładzie potencjału w przestrzeni zderzeń.

Przy znacznych ciśnieniach gazu w źródle rzędu 10⁻¹ do 10⁻² mm Hg w wyniku istnienia dużego dodatniego ładunku przestrzennego otrzymywałem strumień jonów dodatnich nawet przy dodatnim potencjale szczeliny wyciągającej.

6) Wyznaczyłem zależność prądu jonowego od napięcia przyśpieszającego jony. Zależność taką zauważyłem dla rozszerzonej szczeliny wyciągającej lub też zwiększonego ciśnienia gazu w źródle. Wobec tego przypuszczam, że zależność ta jest wynikiem:

- a) przenikanie linii sił pola elektrycznego z obszaru przyśpieszeń do obszaru zderzeń,
- b) dodatkowego powstawania jonów w przestrzeni przyśpieszeń.

Tłumaczenia istoty zależności natężenia strumienia jonowego od napięcia przyśpieszającego w literaturze nie znalazłem.

7) Wyznaczałem próg napięcia, tj. napięcie przyśpieszające, od którego począwszy formuje się wiązka jonów. Znalazłem najrozmaitsze wartości od 200 do 550 V. Przypuszcza, że próg napięcia dla szczeliny danego kształtu zależy nie od ciśnienia gazu w źródle jonów, lecz od ciśnienia panującego w przestrzeni odchyleń spektrometru. W miarę zwiększania rozrzedzenia próg napięcia maleje.

8) Przeprowadziłem analizę masową azotu i dwutlenku węgla. Dla azotu przy ciśnieniu 10⁻³ mm Hg i energii elektronów 120 eV znalazłem na stosunek natężeń $\frac{N_2^+}{N_1^+}$ wartość 8, natomiast dla dwutlenku węgla stosunek natężeń $\frac{CO_2^+}{CO^+} = 30.$

Czuję się w obowiązku podziękować P. Prof. Dr. Stanisławowi Ziemeckiemu za cenne uwagi, których mi udzielał w czasie wykonywania mej pracy, oraz za przychylne uwzględnianie mych potrzeb aparaturowych.

Ministerstwu Oświaty dziękuję za przyznanie mi stypendium na wykonanie pracy. Wreszcie chciałbym podziękować pracownikom Warsztatu Mechanicznego przy Zakładzie Fizyki, w szczególności P. Kierownikowi Tadeuszowi Lewandowskiemu za wykonanie wymagających specjalnej precyzji części aparatury.

LITERATURA

- 1. Mattauch J. Z. f. Physik 89, 447 (1934).
- 2. Bainbridge T. i Jordan E. B. Phys. Rev. 50, 282 (1936).
- 3. Dempster A. J. Phys. Rev. 51, 67 (1937).
- 4. Mattauch J. Erg. d. Ex. Natwissn. 171 (1940).
- 5. Bainbridge T. i Jordan E. B. Phys. Rev. 50, 282 (1936).
- 6. Mattauch J. i Herzog R. Z. f. Physik 89, 786 (1934).
- 7. Hibby J. W. Annalen d. Physik, 34, 473 (1939).
- 8. Dempster A. J. Phys. Rev. 11, 316 (1918).
- 9. Bleakney W. Phys. Rev. 40, 496 (1932).
- 10. Nier A. O. Phys. Rev. 50, 1041 (1936).
- 11. Nier A. O. Phys. Rev. 52, 933 (1937).
- 12. Sampson B. i Bleakney W. Phys. Rev. 50, 456 (1936).
- 13. Nier A. O. Rev. Sci. Instr. 11, 212 (1940).
- 14. Walcher W. Z. f. Physik, 122, 62 (1944).
- 15. Schintlmeister J. Die Elektronenroehre als physikalisches Messgeraet (Springer Verlag, 1943).
- 16. Finkelstein A. T. -- Rev. Sc. Instr. 11, 94 (1940).
- 17. Vaughan A. L. The Phys. Rev., 38, 1687 (1931).
- 18. Nier A. O., i Hanson E. E. Phys. Rev., 50, 722 (1936).
- 19. Bleakney W. Phys. Rev., 34, 139 (1930).
- 20. Scott G. W. Phys. Rev., 55, 954 (1939).
- 21. Dudley Fowler R. i Gibson G. E. Phys. Rev., 46 (1934).
- 22. Vaughan A. L. -- Phys. Rev., 38, 1687 (1931).
- 23. Kallmann H. i Rosen B. -- Zeit. f. Physik, 58, 52 (1929).
- 24. Kallmann H. i Rosen B. -- Zeitschr. f. Phys., 1, 61 (1930).

SUMMARY

A mass spectrometer of the A. O. Nier type with 60° magnetic lens has been constructed at the Institute for Experimental Physics of the M. Curie-Skłodowska University at Lublin

The ion source was arranged in such a way as to permit it to work without an external magnetic field. Gas present in the source emitting the ions under the pressure of the 10^{-3} mm of Hg order was ionized by means of an electron beam passing through the drawing out slit. The stabilization of the electronic emission was achieved by means of a grid placed near the tungsten wire.

The total intensity of the ion beam was below 10^{-10} A. The ion beam was monokinetic, its energetic divergence did not exceed a few electron volts.

The investigation of the ionization phenomena in the source was carried out for air, nitrogen, oxygen and carbon dioxide. A linear dependence of the number of produced ions on the intensity of the electron beam was found, the coefficient of proportionality α amounting to 12 ions per 1 cm electron beam. The dependence, however, of the intensity of the ion stream on the beam of electrons was not linear; it was found that the intensity of the ion current remained almost constant for certain values of the electronic current. This shape of the curve representing the ion current presented a possibility to keep the intensity of the ion beam constant. It was proved that the form of this is not to be ascribed to the saturated current.

Eurther investigations dealt with the dependence of the ion beam intensity on the accelerating potential. It was shown that the intensity of the ionic current above the threshold value depends on the accelerating potential only if the slit from which the ions are drawn out is too wide or if the pressure between the two slits (the drawing out and the output slit) is too great.

The threshold value of the potential however, does not depend on the pressure in the ion source but on the pressure in the space within which the deflection takes place.

The dependence of the ion current on the potential of the drawing-out slit was tested. It has been shown that from this dependence we are able to deduce the data as to the potential distribution in the ionization space.

More detailed studies were carried out with nitrogen and carbon dioxide. In the mass spectra obtained for nitrogen and carbon dioxide the greatest intensity show the lines of N_2^+ and CO_2^+ . The ratio of the intensities of these lines to that of the lines N_1^+ and CO_2^+ was 8 and 30 respectively.

Annales U. M. C. S. Lublin 1951. Drukarnia Prasowa, Lublin, ul. Kościuszki 4. Zam. nr 327. 30.1.51. A-2-12570 750-100 egz. Data otrzymania manuskryptu 30.1.51. Data ukończenia druku 21.VII.51.