

Z Katedry Fizyki Doświadczalnej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Żuk

Janusz M. ZINKIEWICZ

Wyznaczanie pierwszego potencjału jonizacji atomów wapnia metodą jonizacji powierzchniowej przy zastosowaniu spektrometru mas

Определение первого потенциала ионизации атомов кальция методом поверхностной ионизации с применением масс-спектрометра

Determination of the First Ionization Potential of Calcium by the Surface Ionization Method, Using a Mass Spectrometer

Przy zastosowaniu 90-stopniowego spektrometru mas typu symetrycznego, zbudowanego w Katedrze Fizyki Doświadczalnej UMCS w Lublinie, przebadano temperaturową zależność emisji prądów jonowych Ca^+ i K^+ , otrzymywanych metodą jonizacji powierzchniowej na rozżarzonej wolframie. Do badań używano termoemisyjnego źródła jonów z rozdzielonym procesem parowania i jonizacji, skonstruowanego przez autora.

Najdokładniejsze wartości potencjałów jonizacji V atomów różnych pierwiastków można otrzymać metodą widm atomowych. Jednakże w niektórych przypadkach (np. pierwiastki grupy ziem rzadkich i niektóre pierwiastki promieniotwórcze) spektroskopia atomowa nie daje pożądaných rezultatów ze względu na znaczną złożoność uzyskanych widm [1].

W niniejszej pracy zastosowano metodę określania różnicy potencjałów jonizacji atomów dowolnych dwu pierwiastków, ulegających jednocześnie jonizacji na rozżarzonej powierzchni metalu. Metoda ta została wprowadzona przez Bakulinę i Jonowa przy określaniu różnic energii powinowactwa do elektronu atomów, których jony ujemne mogą powstawać drogą jonizacji powierzchniowej [1, 2].

Według teorii jonizacji powierzchniowej [3, 4], stosunek liczby jonów dodatnich (n_+) do liczby atomów obojętnych (n_a), parujących z tej samej powierzchni rozżarzonego jonizatora w jednostce czasu, nazywamy stopniem jonizacji powierzchniowej i oznaczamy literą α . Równanie Langmuira określa zależność α od temperatury powierzchni metalu, na której zachodzi jonizacja [5]:

$$\alpha = \frac{n_+}{n_a} = A \cdot \exp \left[-\frac{e}{k \cdot T} (V - \varphi) \right] \quad (1)$$

gdzie: V — potencjał jonizacji atomów parujących z powierzchni metalu, φ — praca wyjścia elektronu z metalu, T — temperatura powierzchni metalu (w skali Kelvina), e — ładunek elementarny, k — stała Boltzmana, A — stała statystyczna.

Ze względów praktycznych wygodniej jest brać stosunek n_+ do liczby n atomów padających na daną (jednostkową) powierzchnię metalu w jednostce czasu. Stosunek ten oznaczamy literą β i nazywamy współczynnikiem jonizacji powierzchniowej.

$$\beta = \frac{n_+}{n} \quad (2)$$

W stanie równowagi termodynamicznej zachodzi zależność:

$$n = n_+ + n_a,$$

więc

$$\beta = \frac{\alpha}{1 + \alpha}. \quad (3)$$

α w danej temperaturze zależy od wartości wyrażenia: $-(V - \varphi)$ (patrz równanie 1). Jeżeli $\alpha \ll 1$, co ma miejsce w przypadku jonizacji powierzchniowej pierwiastków o wysokim potencjale jonizacyjnym, zachodzącej na powierzchni metalu o małej pracy wyjścia, to

$$\beta \approx \alpha \quad (4)$$

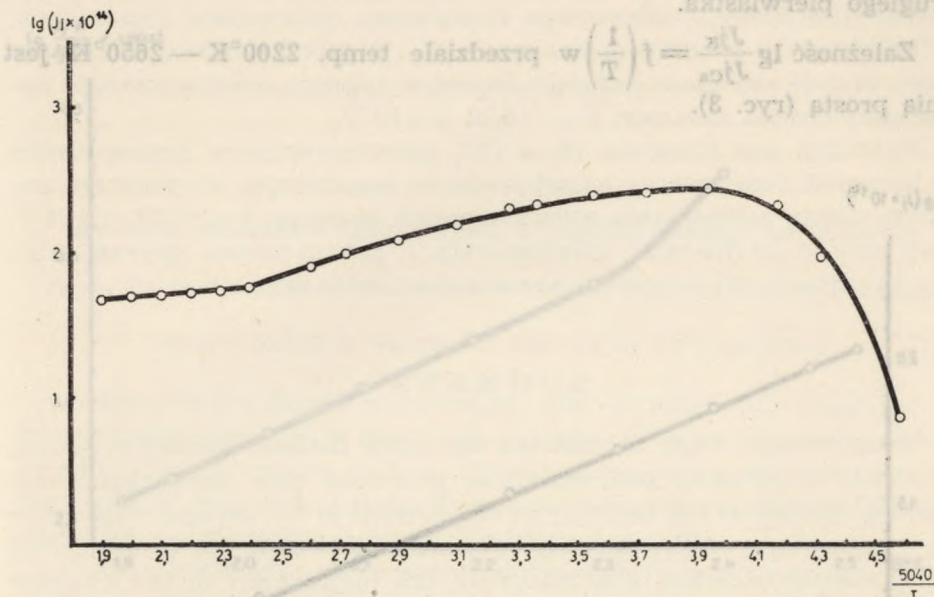
Zatem gęstość prądu jonowego, opuszczającego powierzchnię jonizatora, dana jest również wzorem Langmuira (wzór 1). Po uwzględnieniu wartości stałych i zlogarytmowaniu otrzymujemy zależność:

$$\lg J_j = \frac{5040}{T} [- (V - \varphi)] \quad (5)$$

Wykresem tej zależności powinna być linia prosta, której tangens kąta nachylenia = $-(V - \varphi)$. Wykreślając zatem zależność $\lg J_j$ od odwrotności temperatury jonizatora można wyznaczyć wartość różnicy energii jonizacji eV i pracy wyjścia φ z powierzchni jonizatora, a znając wartość φ można określić potencjał jonizacji V badanego pierwiastka.

Dla potasu (ryc. 1) i dla wapnia (ryc. 2) otrzymano w przedziale temp. $2200^\circ\text{K} - 2650^\circ\text{K}$ ($\frac{5040}{T} = 2,3 - \frac{5040}{T} = 1,9$) linie proste, co jest wg Weiershausena [6] dowodem stałości w tych temperaturach pracy wyjścia z powierzchni wolframu, na której zachodziła jonizacja.

Z nachylenia otrzymanych prostych znaleziono wartość wyrażenia: $-(V - \varphi)$. Przyjmując pracę wyjścia z powierzchni wolframu równą $\varphi_w = 4,52$ eV [6, 7] — znaleziono wartość potencjału jonizacji atomów wapnia równą: $V_{Ca} = 6,22 \pm 0,10$ V.



Rys. 1. Zależność logarytmu natężenia prądów jonowych $^{39}K^+$ od odwrotności temperatury przy jonizacji powierzchniowej potasu na wolframe

Potasu używano w celu sprawdzenia zastosowanej metody, gdyż posiada on dokładnie wyznaczony (różnymi metodami) potencjał jonizacyjny.

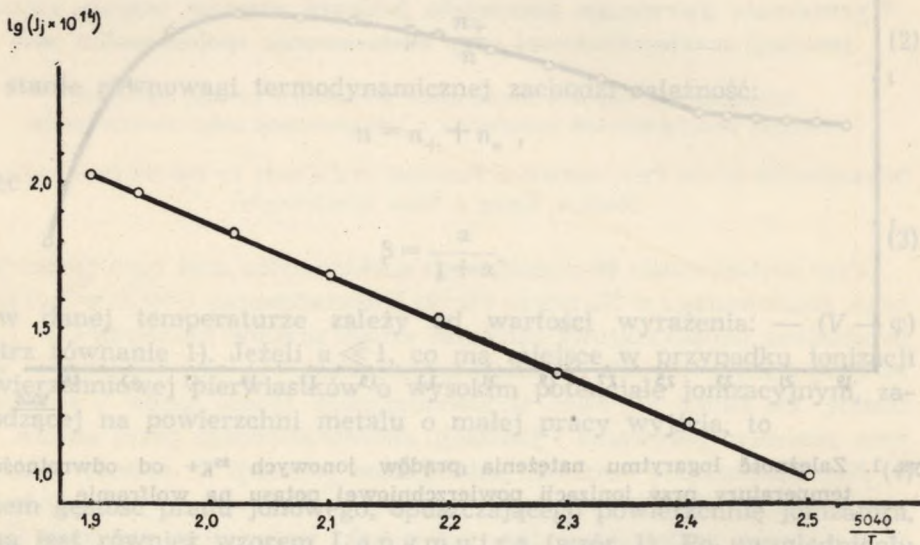
Dokładniejsza metoda, nie wymagająca znajomości pracy wyjścia, polega na badaniu temperaturowych zależności natężeń prądów jonowych dwu różnych pierwiastków, ulegających jednoczesnej jonizacji na tej samej powierzchni rozżarzonego metalu. Jeżeli więc na tej samej powierzchni jonizatora jonizowane są atomy dwu różnych pierwiastków o potencjałach jonizacyjnych V_1 i V_2 (zachodzące w ilościach n_1 i n_2 w ciągu sekundy), to logarytm stosunku natężeń ich prądów jonowych

$\frac{J_1}{J_2}$ z powierzchni określa się wzorem:

$$\lg \frac{J_1}{J_2} = \lg \frac{A_1 \cdot n_1}{A_2 \cdot n_2} + \frac{5040}{T} (V_1 - V_2) \quad (6)$$

Zatem wykres zależności $\lg \frac{J_1}{J_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ powinien być również linią prostą o tangensie kąta nachylenia równym $(V_1 - V_2)$. Znając wartość potencjału jonizacyjnego jednego z tych pierwiastków, można z nachylenia otrzymanej prostej wyznaczyć wartość potencjału jonizacji atomów drugiego pierwiastka.

Zależność $\lg \frac{J_{jK}}{J_{jCa}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ w przedziale temp. 2200°K — 2650°K jest linią prostą (ryc. 3).



Rys. 2. Zależność logarytmu natężenia prądu jonowego $^{40}\text{Ca}^+$ od odwrotności temperatury jonizatora w przypadku jonizacji wapnia na powierzchni wolframu

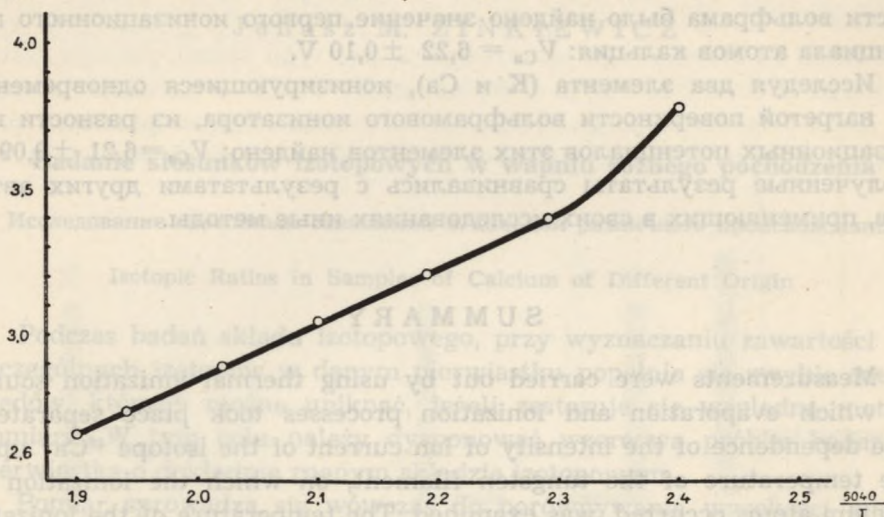
Z nachylenia tej prostej znaleziono wartość $(V_{Ca} - V_K) = 1,87 \text{ V} \pm \pm 0,09 \text{ V}$. Stąd, znając V_K ($V_K = 4,34 \text{ V}$) [8] — otrzymano wartość potencjału jonizacyjnego atomów wapnia równą:

$$V_{Ca} = 6,21 \text{ V} \pm 0,09 \text{ V}.$$

Otrzymane wartości dobrze zgadzają się z danymi uzyskanymi przez innych autorów przy pomocy różnych metod. Na przykład metodą bombardowania elektronami w r. 1963 Mesnard [9] uzyskał dla potencjału jonizacji atomów wapnia wartość: $V_{Ca} = 6,1 \pm 0,2 \text{ V}$, a wartość podawana przez Kiserę, uzyskana na drodze spektroskopii ultrafioletowej, wynosi $V_{Ca} = 6,111 \text{ V}$ [8].

Metoda jonizacji powierzchniowej, zastosowana przez autora po raz pierwszy do wyznaczania potencjałów jonizacji atomów wapnia, dała zadowalające rezultaty, które można traktować jako eksperymentalne potwierdzenie zastosowania teoretycznych wzorów do jonizacji powierzchniowej atomów potasu i wapnia na rozżarzonym wolfromie.

$$\lg \frac{J_j K}{J_j Ca} + \text{const}$$



Rys. 3. Zależność logarytmu stosunku natężeń prądów jonowych $^{39}K+$ i $^{40}Ca+$ od odwrotności temperatury, otrzymana przy jednoczesnej jonizacji atomów potasu i wapnia na powierzchni rozżarzonego wolframu

PIŚMIENNICTWO

1. Бакулина И. Н., Ионоу Н. И.: Ж.Э.Т.Ф., 36, 4, 1001 (1959).
2. Бакулина И. Н., Ионоу Н. И.: Д.АН. СССР, 105, 680 (1955).
3. Зандберг Э. Я., Ионоу Н. И.: Ж.Т.Ф., 28, 11, 2444 (1958).
4. Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В.: Эмиссионная электроника. Изд. Наука, Москва 1968, с. 452—491.
5. Зандберг Э. Я., Ионоу Н. И.: У.Ф.Н., 67, 581 (1959).
6. Weiershausen W.: Advances in Mass Spectrometry. Pergamon Press. New York 1959, vol. I, s. 120.
7. Beynon J. H.: Mass Spectrometry and Its Applications to Organic Chemistry. Elsevier Publishing Company. Amsterdam—London—New York—Princeton 1960.
8. Kiser R. W.: Introduction to Mass Spectrometry and Its Applications. Prentice-Hall INC 1965, s. 300—307.
9. Mesnard G., Uzan R., Cabaud B.: Chariers phys., 17, 156, 333 (1963).

РЕЗЮМЕ

Применяя термоэмиссионный источник с отдельным процессом испарения и ионизации, исследовалась температурная характеристика ионного тока изотопа $^{40}\text{Ca}^+$. Ионный ток получался методом поверхностной ионизации на поверхности накаленной вольфрамовой ленты. Температура ионизатора измерялась оптическим пирометром.

Из разности энергии ионизации $e \cdot V_{\text{Ca}}$ и работы выхода с поверхности вольфрама было найдено значение первого ионизационного потенциала атомов кальция: $V_{\text{Ca}} = 6,22 \pm 0,10 \text{ V}$.

Исследуя два элемента (K и Ca), ионизирующиеся одновременно на нагретой поверхности вольфрамового ионизатора, из разности ионизационных потенциалов этих элементов найдено: $V_{\text{Ca}} = 6,21 \pm 0,09 \text{ V}$. Полученные результаты сравнивались с результатами других авторов, применяющих в своих исследованиях иные методы.

SUMMARY

Measurements were carried out by using thermal ionization source in which evaporation and ionization processes took place separately. The dependence of the intensity of ion current of the isotope $^{40}\text{Ca}^+$ upon the temperature of the tungsten filament, on which the ionization of calcium atoms occurred, was examined. The temperature of the ionizator was measured with optical pirometer. The value of the ionization potential of calcium atoms was found from the difference between the energy of the ionization $e \cdot V_{\text{Ca}}$ and the work function of tungsten. The value obtained was: $V_{\text{Ca}} = 6.22 \pm 0.10 \text{ V}$.

From the examination of two elements, K and Ca, ionized simultaneously on the heated surface of tungsten, a similar result was obtained: $V_{\text{Ca}} = 6.21 \pm 0.09 \text{ V}$. A comparison of the above results with those of other workers was given.