

Оценка точности прибора может быть сделана также из следующих расчётов. Время полёта иона D^+ определяется из формулы

$$t(\text{мксек}) = 3,2 \frac{l(\text{м})}{\sqrt{u(\text{кв})}}$$

Поскольку первая часть прибора длиной в 0,38 м пробегается ионом после ускорения четырьмя киловольтами, а вторая часть в 0,38 м — 30 киловольтами, то время пролёта равно $0,61 + 0,20 = 0,81$ мксек. К этому времени надо добавить время вылета иона из ионной пушки, равное 0,12 мксек. Таким образом, расчётное время пролёта равно 0,93, а измеренное время 0,98 мксек. Совпадение вполне удовлетворительное.

Можно предполагать, что этот простой и остроумный метод разделения и измерения масс атомов будет усовершенствован и применён.

К. Вульфсон

РАДИОЧАСТОТНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТР

Наряду с усовершенствованием масс-спектрометров, действие которых основано на отклонении сфокусированного пучка ионов магнитным и электрическим полями, за последние годы начали разрабатываться новые методы масс-спектроскопии путём отбора частиц по скоростям. Различные варианты таких отбирающих устройств предлагались и испытывались рядом авторов, причём были достигнуты известные успехи^{1-7*}. Хотя разрешающая способность масс-спектрометров, использующих селекцию по скоростям, как правило, невысока (значительно ниже, чем может быть достигнуто в приборах, где применяется отклонение частиц силовыми полями), однако они обладают рядом преимуществ, делающих их особо ценными для аналитических и промышленных целей. Главным их преимуществом являются простота, портативность и дешевизна.

К числу такого рода селекторов принадлежит и оригинальное устройство, разработанное автором реферируемой работы⁸. Будучи в высшей степени портативным, оно обладает сравнительно высокой разрешающей способностью по массам (порядка нескольких процентов) и с успехом может быть использовано в качестве масс-спектрометра для целей газового анализа. В сущности оно представляет собой обычную многоэлектродную лампу специализированной конструкции, работающую в должным образом подобранном режиме. Этим определяется ещё одно важнейшее достоинство — высокая стабильность и отсутствие необходимости в тщательной юстировке и уходе. Особенность конструкции заключается в том, что вместо цилиндрических электродов используются электроды плоские, расположенные параллельно друг другу. Основным техническим требованием здесь являются высокая точность взаимного расположения и ориентации электродов, а также качество их выполнения.

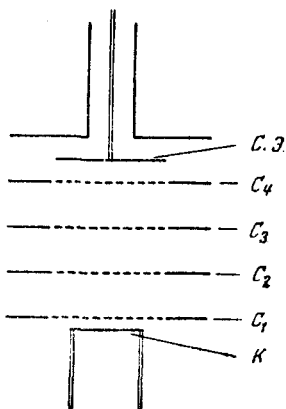


Рис. 1. Схема однокаскадного селектора.

*) См. также предыдущий реферат К. Вульфсона.

Схема однокаскадного селектора представлена на рис. 1. Электроны, покидающие катод K , ускоряются разностью потенциалов между сеткой C_1 и катодом и, попадая в пространство между сетками C_1 и C_2 , создают в нём (в результате соударений с молекулами газа) положительные ионы (спектрометр хорошо работает в интервале давлений от 10^{-4} до 10^{-6} мм рт. ст.). Ионы, образованные в пространстве между сетками C_1 и C_2 , ускоряются полем, существующим в этой области, и минуют сетку C_2 , обладая энергией, не превышающей значения qV , где q — заряд иона и V — разность потенциалов между сетками C_1 и C_2 .

Положим теперь, что сетки C_2 , C_3 и C_4 расположены на равных расстояниях s друг от друга, что потенциалы сеток C_2 и C_4 равны и что на сетку C_3 подается переменный потенциал с циклической частотой ω . Тогда напряжённость поля между сетками C_2 и C_3 может быть представлена в виде:

$$E_{23} = E \sin(\omega t + \theta),$$

а между сетками C_3 и C_4 :

$$E_{34} = -E \sin(\omega t + \theta).$$

Счёт времени t будем вести с момента, когда данный ион минует сетку C_2 и вступает в пространство между сетками C_2 и C_3 , т. е. θ означает фазу переменного поля в момент, когда в него вступает данный ион. Если амплитуда переменного потенциала на сетке C_3 мала по сравнению с ускоряющей ионы разностью потенциалов V , то влиянием переменного поля на время прохождения иона между сетками C_2 и C_4 можно пренебречь и в первом приближении положить это время равным $\frac{2s}{v}$, где средняя скорость иона v определяется известным соотношением

$$qV = \frac{1}{2} A m_0 v^2$$

(A — массовый номер иона, m_0 — атомная единица массы).

Пренебрегая также влиянием пространственного заряда, нетрудно найти приращение энергии иона на пути между сетками C_2 и C_4 . Оно равно

$$\Delta W = \frac{EqV}{\omega} \left[\cos \theta - r \cos \left(\frac{s\omega}{v} + \theta \right) + \cos \left(\frac{rs\omega}{v} + \theta \right) \right].$$

Условие максимума ΔW приводит к выражению

$$\frac{s\omega}{v} + \theta = \pi,$$

где $\theta = 46^\circ 26'$, откуда

$$\frac{s\omega}{v} = 133^\circ 34'.$$

Частицы, минуящие сетку C_2 при других значениях θ или со скоростью, отличной от оптимальной, приобретут меньшую добавочную энергию.

Наибольшее значение энергии, которой может обладать ион, достигший сетки C_4 , будет равно

$$W_{\text{макс}} = qV + (\Delta W)_{\text{макс}},$$

что для однократно заряженных ионов будет иметь место при выполнении условия

$$A = \frac{0,266 \cdot 10^{13} V}{s^3 \omega^3},$$

где V выражено в вольтах, s — в см и ω — в герцах.

Таким образом, при данной частоте ω и данном ускоряющем потенциале V оптимальное значение энергии могут иметь только ионы вполне определённой массы.

Если между сеткой C_4 и собирающим электродом C_5 наложена тормозящая разность потенциалов, соответствующая энергии, лишь немногим меньшей $W_{\text{макс}}$, то достигнуть собирающего электрода смогут только те частицы, массовый номер которых удовлетворяет условию оптимума, и прибор может быть использован в качестве масс-селектора.

Чтобы оценить разрешающую способность устройства, обратимся к рис. 2, а, на котором представлена зависимость добавочной энергии ΔW , приобретаемой ионами на пути между сетками C_2 и C_4 , от числа N периодов изменения потенциала на сетке C_3 за время движения иона в переменном поле (для случая, когда в момент прохождения ионом сетки C_3 фаза переменного поля равна π). Положение главного максимума соответствует значению

$$N = \frac{2s\omega}{v} = 267^\circ = 0,74 \text{ периода.}$$

Если тормозящий потенциал соответствует энергии $qV + Z$ (см. рис. 2), то на собирающий электрод попадут частицы, для которых $\frac{2s\omega}{v}$ лежит в интервале от A до B (рис. 2, а).

Соответствующая зависимость силы анодного тока от частоты переменного поля для случая положительных ионов ртути показана на рис. 3, а. Как видно из рисунка, разрешающая способность такого устройства весьма невелика. Однако она может быть значительно повышена последовательным применением ряда селекционирующих устройств, т. е. последовательным расположением в трубке нескольких групп строненных электродов с подачей на средний электрод каждой группы переменного потенциала той же частоты. При этом необходимо только тщательно соблюсти как равенство расстояний между электродами

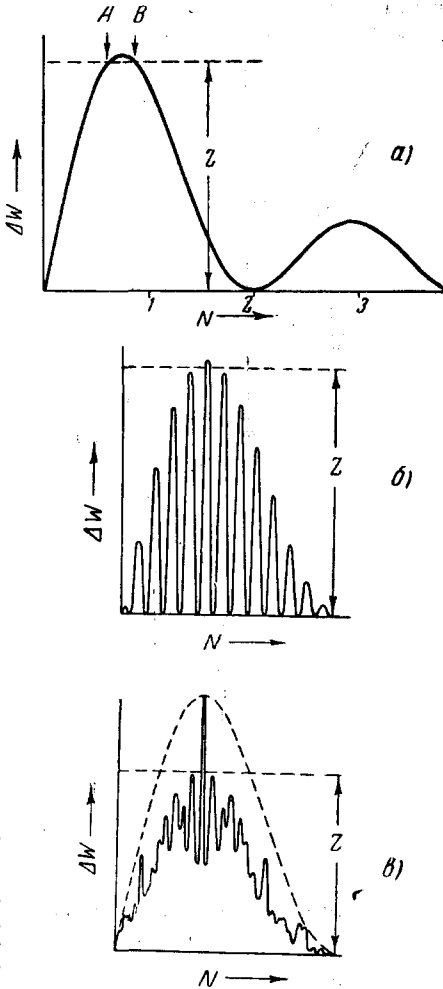


Рис. 2. Зависимость энергии, приобретаемой ионом в переменном поле, от числа периодов, охватывающих время пребывания иона в переменном поле: а — однокаскадный селектор, б — двухкаскадный селектор, в — трёхкаскадный селектор.

каждой группы, так и расстояния между отдельными группами. Внешние электроды каждой группы должны иметь одинаковые потенциалы. Так как условие оптимума связано с определённым значением фазы переменного поля в момент прохождения ионом первого электрода,

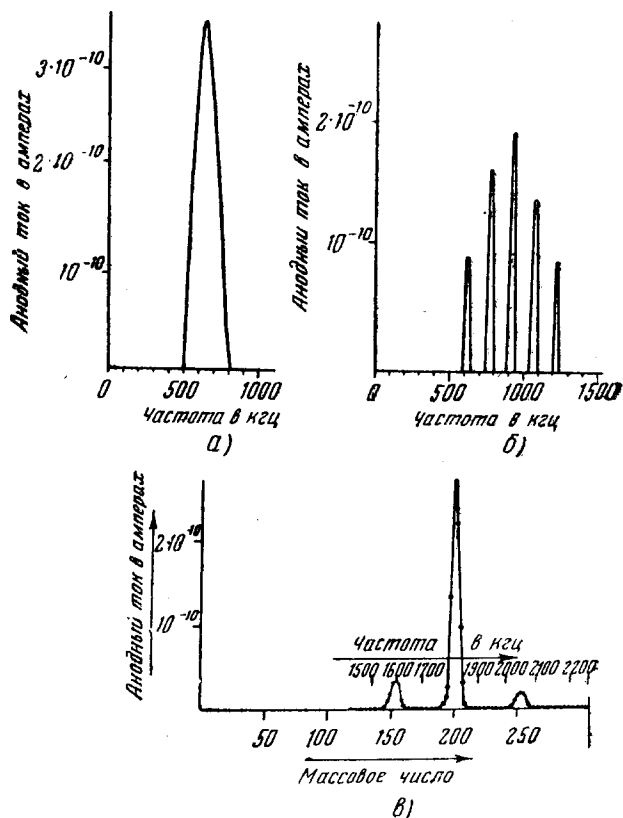


Рис. 3. Зависимость анодного тока от частоты переменного поля для ионов данной массы: *a* — однокаскадный селектор (ионы ртути), *b* — двухкаскадный селектор (ионы иода), *в* — трёхкаскадный селектор (ионы ртути).

то время прохождения ионом расстояния от какого-нибудь электрода одной группы до такого же электрода следующей группы должно быть равно целому числу периодов. Отсюда расстояние между выходным электродом данной группы и входным электродом следующей группы должно быть равно

$$(2,70n - 2) s,$$

где *n* — произвольное целое число.

На рис. 2, б и 3, б показаны соответственные зависимости ΔW от N и анодного тока от ω в случае отрицательных ионов иода при давлении 10^{-4} мм рт. ст. для двухкаскадного селектора с $n = 6$.

На рис. 2, в и 3, в показаны соответствующие кривые (для положительных ионов ртути) в случае трёхкаскадного селектора с $n_1 = 9$ и $n_2 = 7$. Такой выбор n_1 и n_2 продиктован требованием наилучшего устранения побочных пиков. Увеличением тормозящего поля побочные максимумы могут быть полностью устранены, в результате чего получается картина, показанная на рис. 4. Вертикальные линии на этом рисунке показывают положение и относительную концентрацию различных изотопов ртути.

Таким образом, трёхкаскадный селектор имеет разрешающую способность по массам около 3—6%. Можно ожидать, что дальнейшее увеличение числа каскадов позволит повысить её ещё больше. Общий вид трёхкаскадного масс-спектрометра показан на рис. 5.

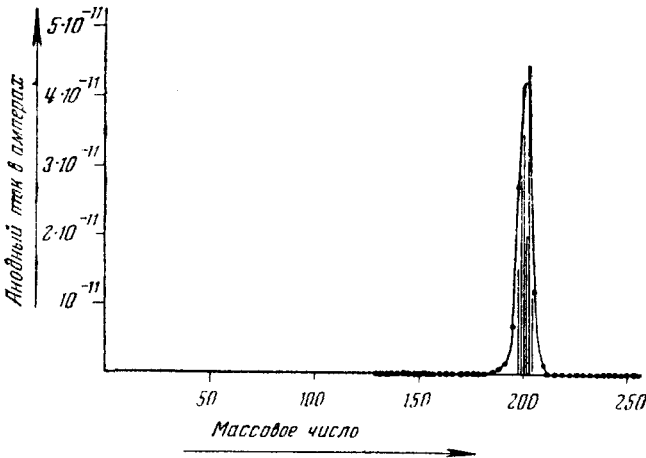


Рис. 4. Масс-спектрограмма ионов ртути с трёхкаскадным селектором.

Практически оказывается удобным использовать переменный потенциал того же порядка, что и ускоряющий. Это ведёт к некоторым изменениям рабочих потенциалов различных сеток, чего мы касаться не будем, так же как и вопросов, которые связаны с селекцией отрицательно заряженных ионов, необходимостью освободиться от маскирующего влияния электронного тока, а также использованием для создания ионов электронного пучка.

Чрезвычайно важной характеристикой масс-спектрометра является его «светосила». Как видно из сказанного, описываемое устройство свободно от щелей или других приспособлений, ограничивающих сечение пучка. Наиболее существенным фактором, определяющим мощность ионного пучка, является прозрачность сеток; так, при прозрачности одной сетки 65% общая прозрачность всей системы трёхкаскадной трубки составляла бы всего 0,5%. Вместе с тем для хорошей работы прибора необходимо, чтобы сетки были «идеальными», т. е. чтобы размеры отверстий в сетках были бы малы по сравнению с расстояниями между сетками (в описанном трёхкаскадном селекторе это условие не было выполнено); так как расстояния между сетками малы (порядка

20 мм), то это условие предъявляет чрезвычайно жёсткие требования к технологии изготовления сеток.

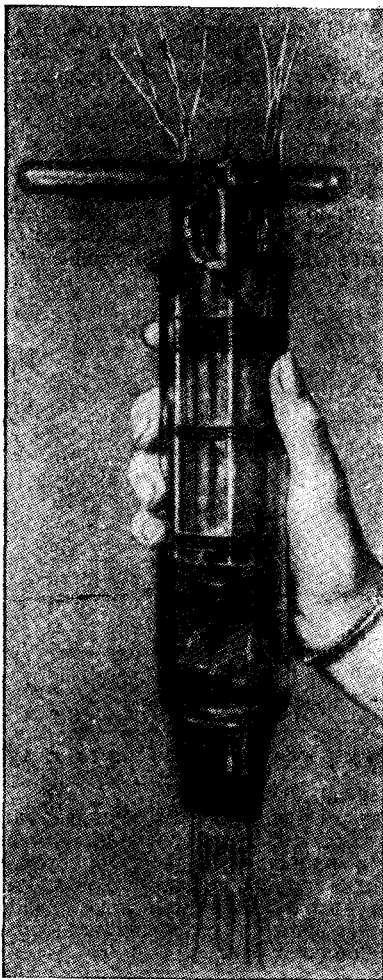


Рис. 5. Общий вид трёхкаскадного масс-спектрометра.

Автор изготовлял сетки из вольфрамовой проволоки диаметром $\varnothing 2,5$ и с размером отверстий около 0,75 мм.

Таким образом, площадь отверстий составляла около 95% общей площади сетки и прозрачность трёхкаскадного селектора достигала огромной величины порядка 50% (ток на рис. 3, в соответствует примерно 5% всех ионов, образуемых в установке).

В заключение следует отметить, что описанный масс-спектрометр не нуждается в предварительной градуировке по известным пикам и в этом смысле является абсолютным прибором.

Вряд ли приходится сомневаться, что описанный масс-спектрометр найдёт себе после надлежащего совершенствования широкое применение.

Р. Г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. R. Smythe a. J. Mattauch, Phys. Rev. 40, 423 (1932).
2. S. H. Bauer, J. Phys. Chem. 39, 959 (1935).
3. W. F. Stephens, Phys. Rev. 69, 691 (1946).
4. P. B. Weisz, Phys. Rev. 70, 91 (1946).
5. A. E. Cameron a. D. F. Eggers, Rev. sci. Instr. 19, 605 (1948).
6. S. A. Goudsmit, Phys. Rev. 74, 622 (1948).
7. J. A. Hipple a. H. A. Thomas, Phys. Rev. 75, 1616 (1949).
8. W. H. Bennett, J. Appl. Phys. 21, 143 (1950).

КОЛЬЦЕВАЯ ДИФфуЗИЯ В МЕТАЛЛАХ

При изучении собственной диффузии в меди¹ было найдено, что механизм обмена двух атомов местами требует много больше работы, чем работа, соответствующая наблюдающейся энергии активации. Отсюда было сделано заключение, что механизмом диффузии является миграция «дырки».

Последний механизм, по мнению Зейтца², подтверждается интересными опытами, в которых было найдено движение при диффузии отметки на границе между медью и латунью (70—30) в сторону латуни³. Такие же явления наблюдались на 5 других металлических системах⁴.

В реферируемой работе⁵ автор обобщает обменный механизм диффузии и показывает, что такое обобщение освобождает этот механизм от дефектов, которые заставляли предпочесть ему механизм миграции «дырки».

Схемы кольцевой диффузии изображены на рисунке для простейших решёток. В кольцо может быть вовлечено, вообще говоря, любое количество атомов. Тот обменный механизм, который рассматривался ранее, может быть назван 2-кольцо; в общем случае диффузия может происходить по n -кольцу. Если потребовать, чтобы переход атома вдоль кольца совершался бы так, чтобы из своего места атом переходил в ближайшее, то для гранецентрированной решётки будут возможны показанные на рисунке 3-кольцо и 4-кольцо, а для объёмноцентрированной лишь 4-кольцо.

Предполагается, что во время движения вдоль кольца остальные атомы смещаются с тем, чтобы по возможности уменьшить работу вращения кольца.

Автором произведено вычисление энергии активации, нужной для кольцевой диффузии. Эта энергия отождествляется с величиной потенциального барьера, который должно преодолеть кольцо в своём вращении. Расчёт производится с учётом кулоновского взаимодействия и отталкивательного обменного действия положительных ионов. В расчёте предполагалось, что электронная плотность остаётся без изменения при вращении кольца.

Если для 2-кольца ранее¹ было найдено, что кулоновское взаимодействие даёт теплу активации 250 000 кал/моль (в последующих ра-