1952 г. Июль Т. LXVII, вып. 3

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

НОВЫЕ ТИПЫ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ, ОСНОВАННЫХ НА ИЗМЕРЕНИИ ВРЕМЕНИ

Разделение изотопов по массам в масс-спектрометрах обычно основывается на различии в отклонении ионов в электрическом или магнитном полях.

Стремление к упрощению конструкции масс-спектрометра с целью превращения его в доступный лабораторный прибор и также стремление повысить его разрешающую способность (что особенно актуально для тяжёлых изотопов) побудили исследователей искать новые принципы конструкции этих приборов.

В последнее время всё большее внимание привлекает возможность разделения изотопов на основе различия во времени полёта соответствующих ионов в электрическом или магнитном полях.

Сконструированные на этом принципе масс-спектрометры можно разделить на три группы.

Наиболее простыми по идее и наиболее грубыми по точности являются так называемые импульсные масс-спектрометры [1,2]. В этих приборах ионы различных масс ускоряются в электрическом поле до некоторой определённой энергии; дальше они свободно движутся в вакуумной камере, достигая детектора через интервалы времени, зависящие от массы ионов. Интервалы времени измеряются при помощи катодного осциллографа, присоединённого к детектору. Таким образом, удаётся одновременно регистрировать ионы, принадлежащие целой области масс-спектра, что особенно ценно тогда, когда приходится анализировать газы с быстро меняющимся составом. Другим достоинством этих приборов является их сравнительная простота (отсутствие магнитного поля). Однако их разрешающая способность весьма невелика и точность измерений падает в области больших масс.

Ко второй группе можно отнести так называемые радиочастотные масс-спектрометры [3,4]. В этих приборах также не используется магнитное поле. Ионы, предварительно ускоренные в электрическом поле до определённой энергии, попадают в область переменного радиочастотного электрического поля. Количество добавочной кинетической энергии, приобретаемой ионом в этом поле, зависит от его массы и от частоты поля. При определённом соотношении между этими двумя величинами ионы приобретают максимальное количество кинетической энергии, позволяющее им преодолеть тормозящее электрическое поле, наложенное перед коллектором. Существуют и другие варианты масс-спектрометров, использующие принцип оптимума приобретения добавочной кинетической энергии в радиочастотном электрическом поле [5].

Разрешающая способность этих приборов невысока по сравнению с магнитными масс-спектрометрами, однако их простота и портативность

позволяют думать, что в скором времени подобные масс-спектрометры получат распространение в химических и заводских лабораториях.

Наиболее перспективными с точки зрения возможности повышения точности измерений масс представляются масс-спектрометры, основанные на измерении времени обращения иона в однородном магнитном поле. Как известно, этот период $T = \frac{2\pi c}{e/m\,H} = 655\,\frac{M}{H}$ (M — в атомных единицах массы, H в гауссах) не зависит ни от скорости, ни от начального направления движения иона, и в этом смысле имеет место своеобразная «двойная фокусировка». Это чрезвычайно ценное свойство уже использовано в ряде новых типов масс-спектрометров, которые мы и рассмотрим несколько подробнее.

В «омегатроне»[6], напоминающем во многом миниатюрный циклотрон и примыкающем по принципу действия к радиочастотным масс-спектрометрам, непосредственно определяется частота ω обращения иона в однородном магнитном поле (отсюда и название прибора). Ионы удельной массы m/e ускоряются однородным электрическим полем радиочастоты $E_0 \sin \omega t$, направленным перпендикулярно к магнитному полю H. При резонансе между частотой электрического поля ω и циклотронной частотой ионов $\omega_c = \frac{eH}{mc}$ радиус R траектории ионов соответствующей массы постепенно возрастает, пока при некотором значении R_0 ионы не попадают на детектор.

На самом деле в детектор в какой-то мере попадают и ионы, циклотронная частота которых отличается от радиочастоты на некоторую величину $\varepsilon = |\omega - \omega_c$ Максимальная возможная величина $\varepsilon = \varepsilon'$ определяет разрешающую способность прибора $\frac{M}{\Delta M} = \frac{\omega_c}{2\varepsilon'}$. Эту величину легко определить, если вспомнить, что ионы движутся по спирали радиусом $r = \frac{E_0}{H\varepsilon} \sin \frac{\varepsilon t}{2}$. Если детектор находится на расстоянии R_0 от начала движения ионов, то в него попадут лишь те ионы, у которых $\varepsilon \leqslant \varepsilon' = \frac{E_0}{HR_0}$. Следовательно, разрешающая способность

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{\omega_c}{2\varepsilon'} = \frac{R_0 H^2 e}{2E_0 M}.$$

При постоянной напряжённости магнитного поля разрешающая способность падает с увеличением массы ионов. Если же частоту электрического поля сохранять постоянной и варьировать напряжённость магнитного поля, то абсолютная точность измерений ΔM оказывается независимой от массы. Однако этот последний метод измерений практически менее удобен.

В построенном приборе[6] электрическое поле подавалось на две плоские пластинки размером 3×5 *см*. Расстояние между пластинками равнялось 2 см. Напряжённость магнитного поля $H = 4700$ гаусс. Детектор помещался на окружности радиусом в 0,9 *см*.

Измерения проводились только с лёгкими изотопами. Разрешающая способность для иона H оказалась равной 10 000; для наиболее тяжёлого из измеренных ионов N_2^+ разрешающая способность равнялась 5000.

Прямое измерение времени обращения иона в однородном магнитном поле осуществлено в остроумном и сравнительно простом масс-спектрометре, названном его автором «хронотроном»[7,8].

В вакуумной камере с вертикальным магнитным полем помещается источник ионов и на расстоянии 12 *см* под ним — детектор. Ионы, выходя из источника, двигаются по винтовой линии и после некоторого числа оборотов N попадают в детектор. При этом имеет место «пространственная фокусировка» ионов, заключающаяся в том, что после каждого оборота все ионы, независимо от их скорости или направления вылета, пересекают силовую линию, проходящую через источник. Следовательно, достаточно помещать детектор ионов на одной силовой линии с источником.

В детектор попадают ионы, вылетающие из источника с подходящей вертикальной составляющей скорости. Один оборот перед попаданием в детектор совершают ионы, обладающие максимальной допустимой вертикальной скоростью. Практическое значение имеет то обстоятельство,

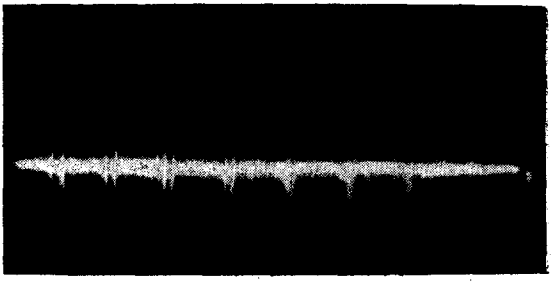

Рис. 1.

что для получения необходимой вертикальной составляющей скорости не требуется специального электрического ускоряющего поля; вполне достаточным для этого оказывается тепловое движение ионов, испускаемых источником. В результате импульсы различных «порядков» N разнятся по интенсивности в соответствии с распределением ионов по тепловым скоростям. Импульсы первого порядка получаются малоинтенсивными и плохо видны на осциллограмме (см. рис. 1); наиболее интенсивными оказались импульсы третьего порядка.

Для повышения точности измерений выгодно регистрировать ионы возможно более высоких порядков. При заданном расстоянии между источником и детектором максимальное число наблюдаемых оборотов определяется размерами источника. Ионы, движущиеся по винтовой линии с очень малым шагом, после первого оборота попадают на заднюю стенку источника и, следовательно, не регистрируются. В описываемом приборе удалось наблюдать ионы до двенадцатого порядка.

Импульсы ионов получались от источника обычного типа. Длительность импульсов была порядка 0,25—0,5 микросекунды. Ускоряющее напряжение доходило до 600 *в*. Благодаря сравнительно небольшой длительности ускоряющего напряжения все ионы, лежащие в определённом интервале масс, проходили через выходную щель источника уже после прекращения действия ускоряющего поля. Следовательно, в указанном интервале все ионы, независимо от массы, обладают одинаковой горизонтальной составляющей количеств движения и, следовательно, движутся по спиралям одинакового радиуса $R = \frac{mv_{\perp}c}{eH}$. Это позволяет одновременно измерять массы ионов, лежащих в довольно широком интервале

масс, без необходимости изменения параметров источника (ускоряющего напряжения или длительности импульса).

В качестве детекторов ионов был испытан ряд приборов. Кроме высокой чувствительности и малой инерционности к детектору предъявляется ещё и требование удовлетворительной работы в магнитном поле.

Первоначально применялся сцинтилляционный счётчик[9]; свет от фосфора, помещённого внутри вакуумной системы, передавался к фотоумножителю по кварцевому «светопроводу». Довольно значительная длительность свечения фосфора, искажающая форму ионного импульса (см. ниже), и также необходимость тщательной оптической экранировки заставили авторов отказаться от этого типа детектора и использовать специально разработанный для этих целей магнитный электронный умножитель, имеющий диноды из бериллиевой бронзы.

Весьма ответственной частью прибора является аппаратура для измерения времени. На экране осциллографа, присоединённого к детектору, получается ряд равноотстоящих импульсов, соответствующих ионам различных порядков (рис. 1). Расстояние между соседними импульсами определяет время одного оборота. Обычно измерялось время между вторым и девятым импульсами.

Практически два импульса, между которыми производится определение интервала времени, подавались на две отдельные строки развёртки второго быстрого осциллографа. Один из импульсов затем совмещается со вторым и по соответствующему смещению начала развёртки судят о первоначальном расстоянии между импульсами. Для лучшего совмещения желательно, чтобы формы импульсов были идентичны.

Этим способом удалось измерять интервалы времени с точностью до 0,01 микросекунды. При применявшемся поле $H = 450$ гаусс это теоретически соответствует 0,001 атомной единицы массы. На опыте были измерены массы изотопов, начиная с S^{32} и кончая Xe^{134}. Средняя точность оказалась порядка 0,002 единицы массы. Для тяжёлых изотопов такая точность является вполне удовлетворительной.

Для увеличения точности измерений следует делать возможно бо́льшим время движения ионов.

Уменьшение для этой цели напряжённости магнитного поля нежелательно, так как, во-первых, это влечёт за собой необходимость увеличения радиуса вакуумной камеры и, во-вторых, сильно возрастает влияние рассеяния ионов вследствие того, что уменьшается энергия ионов, движущихся по окружности данного радиуса: $E = \frac{H^2R^2}{144^2M}$. Увеличение числа оборотов N может быть достигнуто ценой удлинения трубки или уменьшения размеров источника; обе эти возможности также неудовлетворительны с практической точки зрения.

Интересное решение задачи увеличения числа оборотов осуществлено в несколько иного типа масс-спектрометре, названном «синхрометром»[10]. В этом приборе регистрируются ионы, сделавшие N оборотов в плоскости, перпендикулярной магнитному полю. В отличие от омеготрона здесь не используется ускоряющее электрическое поле, и ионы движутся по одной и той же окружности.

Для предотвращения попадания ионов на источник ионы после первого полуоборота замедляются импульсным электрическим полем. Для этого на пути ионов, выходящих из источника, ставится система из трёх щелей (рис. 2). Щели S_2 и S_4 заземлены, щель S_3 присоединена к генератору прямоугольных импульсов небольшой длительности. Замедленные импульсы ионов в дальнейшем движутся по окружности меньшего диаметра, проходя после каждого оборота через систему щелей. Спустя некоторый известный интервал времени t на S_3 подаётся второй за-

медляющий импульс и в детектор попадают те ионы, для которых $t = NT$, где T — период одного оборота.

В построенной модели ионы двигались в поле, создаваемом магнитом с полюсами диаметром 38 *см* и зазором 5 *см*. Диаметр основной орбиты равнялся 25 *см*. Напряжённость поля $H = 820$ гаусс.

Ионы массой 18 регистрировались после $N = 70$ оборотов. Время полёта $NT \approx 1$ миллисекунды измерялось с точностью $\Delta\ (NT) \approx 0{,}1$ микросекунды (ширина соответствующего импульса тока в детекторе). Разре-

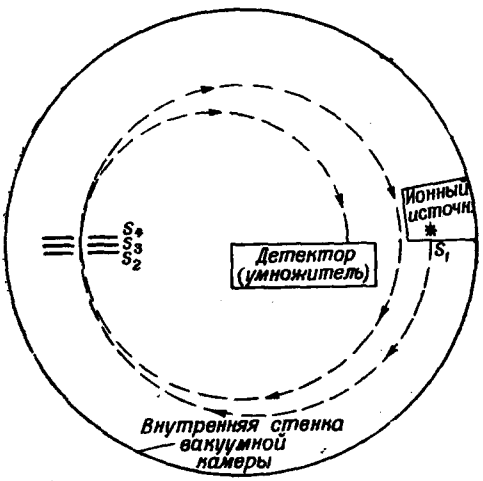

Рис. 2.

шающая способность прибора $\frac{M}{\Delta M} = \frac{NT}{\Delta(NT)}$ равнялась, следовательно, 10 000. Удалось также измерить массу изотопа серы с точностью до 0,001 атомной единицы массы [11].

Автор считает, что в строящемся большом синхрометре удастся повысить точность до 10^6.

Основное преимущество синхрометра перед хронотроном — это возможность получения большого числа оборотов ионов при сравнительно небольшом размере вакуумной трубки; кроме того, значительно меньше оказывается и перекрывание ионов различных порядков. Наконец, интенсивность импульсов может быть значительно увеличена за счёт уменьшения рассеяния, а также путём применения простой электрической фокусировки ионов, вылетающих из источника.

По сравнению с омеготроном приходится применять магнитное поле существенно большей протяжённости; при этом, однако, практически не влияет пространственный заряд, заметно затрудняющий получение высокой точности в омеготроне.

Л. Б.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. Keller, Helv Phys Acta **22**, 386 (1949); УФН XLIII, 299 (1951).
2. A. Cameron, D. Eggers, Rev. Sci. Instr. **19**, 605 (1948); УФН XL, 619 (1950).

3. W. Bennett, J. Appl. Phys. **21**, 143 (1950); УФН XLIII, 301 (1951).
4. A. Henson, J. Appl. Phys. **21**, 1063 (1950).
5. P. Schissel, J. Appl. Phys. **22**, 680 (1951).
6. H. Sommer, H. Thomas, J. Hipple, Phys. Rev. **82**, 697 (1951).
7. S. Goudsmit, Phys. Rev. **74**, 622 (1948); УФН XL, 619 (1950).
8. E. Hays, P. Richards, S. Goudsmit, Phys. Rev. **84**, 824 (1951).
9. P. Richards, E. Hays, Rev. Sci. Instr. **21**, 99 (1950).
10. L. Smith, Rev. Sci. Instr. **22**, 115 (1951).
11. L. Smith, Phys. Rev. **81**, 295 (1951).