



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ - ΠΕΤΡΟΛΟΓΙΑΣ -
ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΩΝ ΚΑΙ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΚΗΣ
ΒΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΠΟΣΤΗΡΙΞΗ ΤΗΣ ΕΡΜΗΝΕΙΑΣ
ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΜΑΖΑΣ ToF-SIMS ΜΕ ΤΟ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ spaceTOF**

Διπλωματική Εργασία των

Αντωνοπούλου-Αθέρα Νικολέττας & Μαυρογιαννίδου Ειρήνης

Επίβλεψη: Χατζηθεοδωρίδης Ηλίας

ΑΘΗΝΑ

Ιούλιος 2011

Πίνακας περιεχομένων

Πίνακας περιεχομένων.....	i
Πίνακες	vi
Εικόνες.....	vii
Πρόλογος	xii
Poster	xiii
Περίληψη	xiv
Abstract.....	xvi
1. Εισαγωγή	1
2. Βασικές αρχές της τεχνικής Φασματομετρίας Μάζας Δευτερογενών Ιόντων (SIMS).3	
2.1. Εισαγωγή.....	3
2.2. Ιστορικά στοιχεία	4
2.3. Δευτερογενή ιόντα.....	5
2.3.1. Διαδικασία sputtering	5
2.3.2. Ιονισμός δευτερογενών ιόντων	7
2.3.3. Απόδοση sputtering	10
2.3.4. Εκπομπή ηλεκτρονίων και φωτονίων έπειτα από βομβαρδισμό ιόντων	11
2.3.5. Κατανομή ενεργειών των δευτερογενών ιόντων	11

2.4. Διαχωρισμός των δευτερογενών ιόντων	12
2.4.1. Στατική και δυναμική SIMS	12
2.5. Εξουδετέρωση φορτίου (Charge Compensation)	13
2.6. Παρεμβολές μάζας (Mass Interferences)	13
2.6.1. Ισοβαρικές παρεμβολές από ισότοπα	15
2.6.2. Υδρίδια.....	15
2.6.3. Οξείδια και υδροξείδια	16
2.6.4. Υδρογονάνθρακες.....	17
3. Time-of-flight SIMS	18
3.1. Εισαγωγή	18
3.2. Τεχνική ToF-SIMS	19
3.3. Βασική αρχή λειτουργίας της τεχνικής ToF-SIMS	21
3.3.1. Πρωτογενείς πηγές ιόντων.....	24
3.3.2. Προβλήματα κατά το sputtering στην ToF-SIMS	25
3.4. Οργανολογία ToF-SIMS	25
3.4.1. Περιγραφή οργάνου ToF-SIMS.....	26
3.4.2. Λειτουργία του οργάνου ToF-SIMS.....	31
3.5. Ποσοτικοποίηση.....	33
3.5.1. Γραμμικότητα του ανιχνευτή.....	33
3.5.2. Κλασμάτωση κατά μάζα.....	34
3.6. Ανάλυση στοιχείων	35

3.6.1. Υδρογόνο	36
3.6.2. Άνθρακας	36
3.6.3. Οξυγόνο	37
3.6.4. Πυρίτιο	38
3.6.5. Γάλλιο	38
3.7. Ευαισθησία SIMS.....	38
3.8. Ανάλυση ισοτόπων	39
3.9. Οργανικά μόρια	41
3.10. Επεξεργασία δεδομένων	42
4. Βιοϋπογραφές (Biosignatures).....	43
4.1. Εισαγωγή	43
4.2. Βιοϋπογραφές.....	44
4.2.1. Μορφολογικές βιοϋπογραφές	44
4.2.2. Μοριακές βιοϋπογραφές/ Βιοδείκτες (Biomarkers)	45
4.2.3. Υπογραφές σταθερών ισοτόπων	46
4.2.4. Βιο-ορυκτά.....	46
4.2.5. Βιοϋπογραφές από ιχνοστοιχεία και σπάνιες γαίες (Trace and rare earth elements – TREE)	47
5. Σφάλματα	48
5.1. Εισαγωγή	48
5.2. Αναλυτική ακρίβεια.....	49
5.2.1. Τυπική απόκλιση (Standard deviation).....	49

5.2.2. Σχετική τυπική απόκλιση.....	50
5.2.3. Τυπικό σφάλμα της μέσης τιμής (Standard error of the mean)	50
5.2.4. Στατιστική μετρήσεων και προβλεπόμενη προσέγγιση ισοτοπικών αναλογιών SIMS	51
6. Περιγραφή του λογισμικού spaceTOF	55
6.1. Εισαγωγή	55
6.2. Περιγραφή και δυνατότητες του λογισμικού	57
6.3. Παράδειγμα επεξεργασίας του φάσματος ζιρκονίου.....	64
6.4. Αναλογίες μαγνησίου και πυριτίου σε διάφορα δείγματα.....	65
6.4.1. Μαγνήσιο – Σύγκριση αναλογιών	65
6.4.2. Πυρίτιο – Σύγκριση αναλογιών	68
7. Περιγραφή δειγμάτων	71
7.1. Αιματίτης.....	71
7.2. Σταλακτίτης	73
7.3. Μετεωρίτης.....	74
8. Ερμηνεία φασμάτων	75
8.1. Ερμηνεία φασμάτων με βάση τη μέθοδο του deconvolution.....	76
8.1.1. Φάσμα αιματίτη από τη Μήλο.....	76
8.1.2. Φάσμα σταλακτίτη από την Ικαρία.....	80
8.1.3. Φάσμα μετεωρίτη Nakhla	85
8.2. Ερμηνεία φασμάτων με βάση τις ομάδες ιόντων (ion groups)	88
Συμπεράσματα	92

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	95
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 - ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΙΜΑΤΙΤΗ.....	95
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 – ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΑΛΑΚΤΙΤΗ	100
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 – ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΝΑΚΗΛΑ.....	102

Πίνακες

Πίνακας 1. Αναλογίες ισοτόπων μαγνησίου στη φύση (Natural Abundances -NA).....	66
Πίνακας 2. Μετρήσεις και συγκρίσεις αναλογιών. Το NA σημαίνει Natural Abundance, δηλαδή η μέση αναλογία των ισοτόπων αυτών στην φύση.....	68
Πίνακας 3. Αναλογίες ισοτόπων πυριτίου στη φύση (Natural Abundances).	69
Πίνακας 4. Μετρήσεις και συγκρίσεις αναλογιών.....	69
Πίνακας 5. Κυριότερα μοριακά θραύσματα στα δείγματα του αιματίτη.....	77
Πίνακας 6. Κυριότερα μοριακά θραύσματα στα δείγματα του σταλακτίτη.	81
Πίνακας 7. Συσχέτιση έντασης κορυφών και αλυσίδων υδρογονανθράκων.....	82
Πίνακας 8. Κυριότερα μοριακά θραύσματα υδρογονανθράκων στα δείγματα του Nakhla.	88
Πίνακας 9. Ανάλυση φάσματος από το δείγμα αιματίτης 1.	95
Πίνακας 10. Ανάλυση φάσματος από το δείγμα αιματίτης 2.	96
Πίνακας 11. Ανάλυση φάσματος από το δείγμα σταλακτίτης 1.....	100
Πίνακας 12. Ανάλυση του φάσματος του δείγματος σταλακτίτης 2.	101
Πίνακας 13. Συγκριτικός πίνακας των υψών των ατομικών ιόντων και των παρεμβολών για τα δύο δείγματα του μετεωρίτη Nakhla.	102
Πίνακας 14. Συγκριτικός πίνακας των εμβαδών των εντάσεων των ιόντων των δύο δειγμάτων του Nakhla.....	103

Εικόνες

- Εικόνα 1. Σχηματικό διάγραμμα βομβαρδισμού της επιφάνειας του δείγματος με δέσμη θετικών πρωτογενών ιόντων. 7
- Εικόνα 2. Βομβαρδισμός με πρωτογενή δέσμη ιόντων (primary ion beam). Παρατηρείται το βάθος δειγματοληψίας (sampling depth ~1nm) καθώς και το βάθος διείσδυσης (penetration depth ~10nm). 7
- Εικόνα 3. Το δυναμικό ιονισμού συναρτήσκει του λογάριθμου της σχετικής απόδοσης δευτερογενών (θετικών) ιόντων αναπαριστώνται με μία γραμμική σχεδόν σχέση. Παρατηρείται το φθόριο (αρνητικό ιόν) που παρεκκλίνει της γραμμικής σχέσης. [9]..... 9
- Εικόνα 4. Η ηλεκτρονιακή συγγένεια συναρτήσκει του λογαρίθμου της απόδοσης δευτερογενών (αρνητικών) ιόντων. [9]..... 9
- Εικόνα 5. Παράδειγμα παρεμβολής του υδριδίου του μαγνησίου $^{25}\text{Mg}^1\text{H}$ σε ισότοπο ^{26}Mg του μαγνησίου. Σε μεγαλύτερη απόσταση από την κορυφή του ^{26}Mg βρίσκεται κορυφή μοριακής παρεμβολής θραύσματος υδρογονάνθρακα, ωστόσο πλήρως διαχωρισμένου..... 14
- Εικόνα 6. Παράδειγμα μοριακών παρεμβολών από οξείδια και υδροξείδια των ισοτόπων του ζirkονίου. 16
- Εικόνα 7. Παράδειγμα φάσματος από δείγμα πλούσιο σε οργανικό υλικό. Οι ομάδες κορυφών που παρουσιάζονται είναι υδρογονάνθρακες διαφορετικού μήκους αλυσίδας και διαφορετικού αριθμού υδρογόνων..... 17
- Εικόνα 8. Διάγραμμα που δείχνει τις αναλυτικές ικανότητες των μεθόδων Dynamic SIMS και ToF-SIMS, οι οποίες υπερτερούν κατά πολύ σε σχέση με άλλες μεθόδους ανάλυσης από άποψη ευαισθησίας και χωρικής διακριτικής ικανότητας. [18]..... 21

Εικόνα 9. Σχηματική άποψη ενός οργάνου ToF-SIMS. [6]	26
Εικόνα 10. Σχηματική άποψη του οργάνου IDLE 1. [22]	29
Εικόνα 11. Το όργανο IDLE 2. [22]	30
Εικόνα 12. Λεπτομέρεια του οργάνου IDLE 2. [22]	30
Εικόνα 13. Σχηματικό χρονοδιάγραμμα με «κανονική εξαγωγή» (normal extraction) δευτερογενών ιόντων. Η διαδρομή των δευτερογενών ιόντων μέχρι τον συλλέκτη είναι περίπου 100μs, μετά ο κύκλος επαναλαμβάνεται.....	32
Εικόνα 14. Σχηματικό χρονοδιάγραμμα με «καθυστερημένη εξαγωγή» (delayed extraction) δευτερογενών ιόντων. Η διαδρομή των δευτερογενών ιόντων μέχρι τον συλλέκτη είναι περίπου 100μs, μετά ο κύκλος επαναλαμβάνεται.	32
Εικόνα 15. Τα δύο σταθερά ισότοπα του άνθρακα και η παρεμβολή στον ^{13}C	37
Εικόνα 16. α) και β). Διαχωρισμός εμβαδών στα 25 amu με συμβατική μέθοδο deconvolution που βασίζεται σε γκαουσιανές κορυφές (α) και η σύγκριση του ^{25}Mg (κορυφή μοντέλο) με το ^{24}Mg (β).	41
Εικόνα 17. Αρχικό παράθυρο προγράμματος spaceTOF με απεικόνιση του αιματίτη της Μήλου.	56
Εικόνα 18. Φάσμα αιματίτη.	57
Εικόνα 19. Περιοχή φάσματος από 145 μέχρι 155 amu.	58
Εικόνα 20. Ατομική και μοριακή βαθμονόμηση μάζας.	60
Εικόνα 21. Η κορυφή του ^{40}Ca σύμφωνα με την οποία έγινε η βαθμονόμηση.	60
Εικόνα 22. Η κορυφή του ^{197}Au σύμφωνα με την οποία έγινε η βαθμονόμηση.	61
Εικόνα 23. Βάση δεδομένων όπου γίνεται ομαδοποίηση ιόντων.	62
Εικόνα 24. Ιοντικοί χάρτες των ισωτόπων ^{56}Fe και ^{58}Fe	63

Εικόνα 25. Περιοχή του φάσματος όπου φαίνονται όλα τα ισότοπα του ζirkονίου. Διακρίνονται τα ^{94}Zr και ^{96}Zr χωρίς παρεμβολές και επομένως στην κορυφή του ισότοπου με τη μεγαλύτερη αναλογία στη φύση, του ^{90}Zr , φαίνεται πως παρεμβάλλεται κάποιο άλλο ιόν.	65
Εικόνα 26. Η θέση της περιοχής Βάνι στον χάρτη της Μήλου (ένθετο).....	72
Εικόνα 27. Φάσμα Raman του αιματίτη από το ακρωτήριο Βάνι της Μήλου.	72
Εικόνα 28. Αριστερά: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από στιλπνή τομή του αιματίτη από το Βάνι της Μήλου, που δείχνει έντονη μορφολογία βιογενούς προέλευσης. Δεξιά: εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων από τον ίδιο αιματίτη που παράχθηκε με το όργανο ToF-SIMS. Φάσματα από αυτήν την περιοχή χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.	73
Εικόνα 29. Ολικός χάρτης ιόντων που προκύπτει με χρήση του οργάνου ToF-SIMS...	73
Εικόνα 30. Κολάζ εικόνων οπτικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης φωτός της συνολικής τομής (αριστερά), και εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο) της περιοχής που έχουμε αναλύσει με ToF-SIMS (δεξιά).	74
Εικόνα 31. Φάσμα για το δείγμα του αιματίτη.	76
Εικόνα 32. Γράφημα μάζας - έντασης υδρογονανθράκων για τα δύο δείγματα του αιματίτη της Μήλου.	78
Εικόνα 33. Deconvolution στα 25amu στο πρώτο φάσμα (αιματίτης 1).....	79
Εικόνα 34. Το φάσμα του σταλακτίτη 1.	80
Εικόνα 35. Το φάσμα του σταλακτίτη 2.	80
Εικόνα 36. Γράφημα μάζας - έντασης υδρογονανθράκων για τα δύο δείγματα σταλακτίτη.	83
Εικόνα 37. Deconvolution για την κορυφή του Ca στον σταλακτίτη 1.....	84
Εικόνα 38. Deconvolution για την κορυφή του Ca στον σταλακτίτη 2.....	84

Εικόνα 39. Φάσμα Nakhla 1.	85
Εικόνα 40. Σύνθεση χημικών/ισοτοπικών χαρτών από το δείγμα του μετεωρίτη Nakhla που αναλύθηκε. (κόκκινο = Fe, πράσινο= Mn και μπλέ=Si).....	85
Εικόνα 41. Nakhla: Deconvolution για τη διάκριση του C ₂ H ₃	86
Εικόνα 42. Γράφημα μάζας- έντασης υδρογονανθράκων για τα δύο δείγματα του μετεωρίτη Nakhla.....	87
Εικόνα 43. Διαγράμματα σχετικής συγκέντρωσης οργανικών μοριακών θραυσμάτων που περιέχονται στον αιματίτη	89
Εικόνα 44. Διαγράμματα σχετικής συγκέντρωσης οργανικών μοριακών θραυσμάτων που περιέχονται στον σταλακτίτη.	89
Εικόνα 45. Διαγράμματα σχετικής συγκέντρωσης οργανικών μοριακών θραυσμάτων που περιέχονται στον μετεωρίτη Nakhla.	90
Εικόνα 46. Deconvolution στα 28amu στο πρώτο φάσμα.	97
Εικόνα 47. Deconvolution στα 40amu στο πρώτο φάσμα.	97
Εικόνα 48. Deconvolution στα 56amu στο πρώτο φάσμα.	98
Εικόνα 49. Deconvolution στα 15amu στο δεύτερο φάσμα.	98
Εικόνα 50. Deconvolution στα 30amu στο δεύτερο φάσμα.	99
Εικόνα 51. Deconvolution στα 54amu στο δεύτερο φάσμα.	99
Εικόνα 52. Nakhla 1. Deconvolution C ₂	103
Εικόνα 53. Nakhla 2. Deconvolution C ₂	104
Εικόνα 54. Nakhla 2. Deconvolution C ₂ H ₃	104
Εικόνα 55. Nakhla 1. Deconvolution C ₂ H ₄	105
Εικόνα 56. Nakhla 2. Deconvolution C ₂ H ₄	105

Εικόνα 57. Nakhla 1. Deconvolution C_3H_3	106
Εικόνα 58. Nakhla 2. Deconvolution C_3H_3	106

Πρόλογος

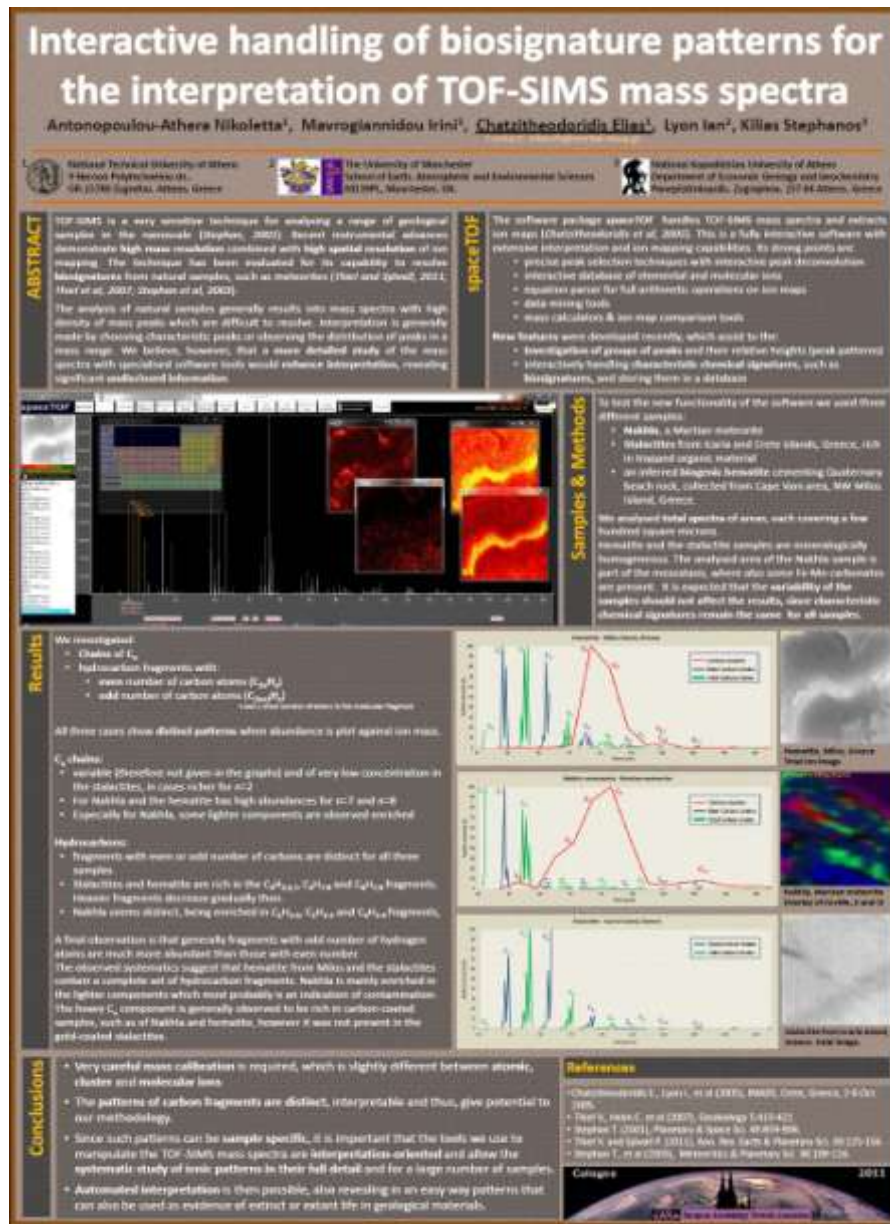
Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «*Ανάπτυξη μεθοδολογιών και πληροφοριακής βάσης για την υποστήριξη της ερμηνείας φασμάτων μάζας ToF-SIMS με το λογισμικό *spaceTOF**» εκπονήθηκε στη σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά την περίοδο Φεβρουαρίου του 2011 έως και τον Ιούλιο του 2011. Τα φάσματα ToF-SIMS που βοήθησαν στην ανάπτυξη μεθοδολογιών σε αυτήν την εργασία αποκτήθηκαν με τα αντίστοιχα όργανα ToF-SIMS του πανεπιστημίου του *Manchester*, στην Αγγλία και πιο συγκεκριμένα από τη *Σχολή Επιστημών της Γης, της Ατμόσφαιρας και του Περιβάλλοντος* και την *Ομάδα Ιστοτοπικής Γεωχημείας και Κοσμοχημείας* της σχολής αυτής.

Θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον υπεύθυνο της διπλωματικής μας εργασίας, καθηγητή της σχολής των Μηχανικών Μεταλλείων - Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π, κ. Χατζηθεοδωρίδη Ηλία, για την άψογη συνεργασία που είχαμε μαζί του, αλλά και για τη συνεχή ενημέρωση που μας προσέφερε σε όλα τα στάδια της εκπόνησης της διπλωματικής μας εργασίας καθώς και για την πρόταση αυτού του τόσο σύγχρονου και ενδιαφέροντος θέματος, την καθοδήγησή του με τις πολύτιμες συμβουλές του και την καθοριστική συμβολή του στην ολοκλήρωσή της. Ακόμη θα θέλαμε να τον ευχαριστήσουμε για τη δυνατότητα που μας έδωσε να συμμετέχουμε στη δημιουργία ενός poster για ενδείξεις βιοϋπογραφών, κάτι που αποτελεί και μέρος της διπλωματικής μας εργασίας. Το poster αυτό παρουσιάστηκε το διάστημα 11-14 Ιουλίου 2011 στην Κολωνία της Γερμανίας.

Τέλος θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον Dr. Ian Lyon για τη διάθεση πρωτότυπων φασμάτων. Χωρίς τη βοήθειά του και τη διάθεση του υλικού αυτή η εργασία δεν θα είχε πραγματοποιηθεί.

Αθήνα, Ιούλιος 2011

Poster



Antonopoulou-Athera N., I. Mavrogiannidou, E. Chatzitheodoridis, I. Lyon, S. Kilias, (2011), Interactive handling of biosignature patterns for the interpretation of TOF SIMS mass spectra. Η παρουσίαση έγινε στην 11th European Workshop on Astrobiology (EANA11), 11th-14th July 2011, Köln, Germany. (Poster, abstract). Θα δημοσιευθεί στο περιοδικό *Origins of Life and Evolution of Biospheres*.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη μεθοδολογιών προκειμένου η ερμηνεία των φασμάτων μάζας να γίνεται πιο εύκολα και με ποιο σωστό τρόπο. Η ανάπτυξη αυτή υποστηρίχθηκε σε ικανοποιητικό βαθμό από το λογισμικό *spaceTOF*, το οποίο αναπτύχθηκε στη σχολή Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών από τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Χατζηθεοδωρίδη Ηλία.

Η εργασία αυτή στηρίχθηκε στην τεχνική ToF-SIMS, η οποία είναι μια πολύ ευαίσθητη τεχνική και θεωρείται καταστρεπτική σε ναοκλίμακα. Ο διαχωρισμός των δευτερογενών ιόντων εδώ γίνεται βάσει του διαφορετικού χρόνου πτήσης τους.

Τα φάσματα που επεξεργάστηκαν, προήλθαν από τα όργανα ToF-SIMS IDLE1 και IDLE2 με χρήση δύο πρωτογενών δεσμών, γαλλίου και χρυσού αντίστοιχα. Με το λογισμικό *BioTOF* έγινε η μέτρηση των φασμάτων ενώ με το λογισμικό *spaceTOF* η επεξεργασία τους.

Το λογισμικό *spaceTOF* ήταν απαραίτητο για την ερμηνεία των φασμάτων. Βασικές δυνατότητές του υπήρξαν οι τεχνικές ακριβούς επιλογής κορυφής με άμεση δυνατότητα των εμβαδών παραπλήσιων μαζών, η εξαγωγή ιονικών χαρτών και οι αριθμητικές πράξεις μεταξύ αυτών, η εύκολη διαχείριση της βάσης δεδομένων ατομικών και μοριακών ιόντων καθώς και εργαλεία υπολογισμού μάζας από ένα σύνολο πιθανών ιόντων. Αναγκαία κρίθηκε η ανάπτυξη νέων εργαλείων στο λογισμικό αυτό, όπως η διερεύνηση ομάδων ιόντων με ταυτόχρονη εξαγωγή διαγραμμάτων των σχετικών τους υψών, η αποτελεσματική βαθμονόμηση μάζας λόγω των διαφορετικών βαθμονομήσεων για ατομικά, μοριακά ιόντα καθώς και για υποομάδες των μοριακών ιόντων π.χ. υδρογονάνθρακες.

Αρχικά έγινε διερεύνηση για την ύπαρξη συστηματικής συμπεριφοράς στις παρεμβολές ατομικών ιόντων από τα υδρίδιά τους, ιδιαίτερα μεταξύ διαφορετικών δειγμάτων. Αυτό, εάν ήταν προβλέψιμο, κάτι που δεν αποδείχτηκε τελικά, θα βοηθούσε

στην εύκολη αναγνώριση αυτών και αυτόματη διόρθωση των φασμάτων από αυτές τις παρεμβολές με αποτέλεσμα καθαρά ατομικά φάσματα που διευκολύνουν την ποσοτική ανάλυση.

Στη συνέχεια έγινε διερεύνηση συστηματικών μοτίβων σε συνήθεις οργανικές παρεμβολές, όπως π.χ. θραύσματα υδρογονανθράκων, που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την αναγνώριση μόλυνσης των δειγμάτων από διάφορα περιβάλλοντα (π.χ. μετεωριτών από την είσοδό τους στη γη) ή την αναγνώριση βιοϋπογραφών άμεσου ενδιαφέροντος στην έρευνα της επίδρασης της ζωής σε ανόργανες διαδικασίες αλλά και της πιθανής ύπαρξης ζωής σε εξωγήινα υλικά, όπως οι μετεωρίτες.

Η μελέτη ωστόσο των μοτίβων θραυσμάτων υδρογονανθράκων έδωσε αποτελέσματα που ενισχύουν την χρήση τους για χημικές ή βιολογικές υπογραφές. Η ομοιότητα των αποτελεσμάτων από την ερμηνεία διαφορετικών φασμάτων από το ίδιο δείγμα και με διαφορετικά εργαλεία του λογισμικού δείχνει ότι η μεθοδολογία μας δεν επηρεάζεται από υποκειμενική ερμηνεία.

Η συστηματική αυτή δημιουργία θραυσμάτων δομικά όμοιων για τα διαφορετικά δείγματα, αρχικά ερμηνεύεται ως εξής: ο αιματίτης και ο σταλακτίτης περιέχουν μια πλήρη σειρά κλασμάτων. Ο Nakhla είναι κυρίως πλούσιος στα ελαφρύτερα κλάσματα που δείχνουν πιθανότατα μόλυνση από τη σημερινή ατμόσφαιρα της γης, του χώρου αποθήκευσης αυτών, αλλά ακόμη και των υλικών επεξεργασίας του. Τα βαριά κλάσματα C_n φαίνονται να υπάρχουν σε δείγματα που έχουν καλυφθεί με άνθρακα σαν αγωγίμο υλικό πριν την ανάλυση, όπως ακριβώς έχει γίνει για τον Nakhla και τον αιματίτη. Δεν παρατηρείται για τον σταλακτίτη, ο οποίος καλύφθηκε με χρυσό.

Στο μέλλον, η αυτοματοποίηση αυτών των μεθοδολογιών μπορεί να προχωρήσει στην αυτόνομη ερμηνεία των φασμάτων και στη σημαντική υποβοήθηση των χρηστών κατά την εργασία τους.

Abstract

The subject of this project is the development of methodologies in order to interpret mass spectra more easily and precisely. The development of these methodologies was based on the *spaceTOF* software, which was developed at the School of Mining and Metallurgical Engineering by Ass. Professor Elias Chatzitheodoridis.

This project was based on the ToF-SIMS technique, which is a very sensitive technique and is considered to be destructive in nanoscale. The separation of the secondary ions by mass is based on the different time of flight in the spectrometer.

The elaborated mass spectra came from ToF-SIMS instruments IDLE1 and IDLE2 which used a primary ion beam of gallium and gold respectively. The acquisition of the mass spectra was made with the use of the *BioTOF* software, while for the handling of the mass spectra the *spaceTOF* software was used.

SpaceTOF was necessary for the interpretation of the mass spectra. Its strong points are the precise peak selection techniques, which are combined with easy peak deconvolution tools, the extraction of ion maps and the equation parser for full arithmetic operations between them, the easy handling of the molecular and atomic ion data base and the mass calculating tools. Further software routines have been recently developed, which implement methodologies that allow the investigation of groups of peaks and their relative height. Separate mass calibration for atomic and molecular ions was created.

Investigation of whether elements and their hydrides form a similar pattern between different samples took place. This wasn't confirmed, but if so, mass spectra interpretation would be easier.

In addition, we investigated hydrocarbon patterns, which can be used to identify contamination on samples or biosignatures, which indicate life on extraterrestrial materials, like meteorites.

The similarity of the results from the interpretation of different spectra from the same sample with different methodologies indicates that our methodology cannot be subjectively influenced.

The conclusions of this project eventually are: the hematite and stalactite contain a complete set of hydrocarbon fragments of biogenic origin. Nakhla is very rich in the light C_n component, which indicates contamination from the atmosphere, the storage place or even the material used during processing. The heavy C_n component appears only in samples covered with carbon (Nakhla and hematite), which is commonly used in microscopy techniques to create a conductive surface of the material to be analysed. Stalactite was covered with gold and therefore C_n clusters are not present.

In the future, the automation of these methodologies can in many cases contribute to autonomous interpretation of mass spectra and to assist the users during their work.

1. Εισαγωγή

Η τεχνική ανάλυσης ToF-SIMS είναι μία γνωστή τεχνική φασματοσκοπίας μάζας, ωστόσο τα τελευταία χρόνια έχει εξελιχθεί σημαντικά σε επίπεδο οργανολογίας με δυνατότητες ανάλυσης σε νανοκλίμακα, με μεγάλη ευαισθησία ώστε να είναι κατάλληλη για την ανάλυση ιχνοστοιχείων και με πολύ μεγάλη διακριτική ικανότητα κατά μάζα, ώστε να μπορεί να διακρίνει τα ατομικά ιόντα, τα ισότοπά τους αλλά και τις μοριακές παρεμβολές.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα όργανα ToF-SIMS IDLE1 και IDLE2 για την παραγωγή των φασμάτων με δύο πρωτογενείς δέσμες, γαλλίου και χρυσού αντίστοιχα. Με το λογισμικό *BioTOF* έγινε η μέτρηση των φασμάτων ενώ με το λογισμικό *spaceTOF* η επεξεργασία τους. Το δεύτερο λογισμικό είναι προϊόν της ομάδας εργασίας μας και αναπτύχθηκε περαιτέρω σε σημαντικό βαθμό ειδικά για τις ανάγκες αυτής της εργασίας. Η ανάπτυξη μεθοδολογιών για την πιο εύκολη και γρήγορη ερμηνεία των φασμάτων βασίστηκε σε δείγματα αιματίτη και σταλακτίτη, τα οποία και προήλθαν από τη συλλογή μας, αλλά και σε μετεωρίτη, ο οποίος προήλθε από το Μουσείο Φυσικής Ιστορίας του Λονδίνου, Αγγλίας, μέσω της ομάδας του πανεπιστημίου του Manchester.

Δεν υπάρχει ελληνική βιβλιογραφία στα θέματα αυτά, οπότε έγινε προσωπική προσπάθεια ώστε η ορολογία που απαιτείται στην περιγραφή των τεχνικών αυτών, να μεταφραστεί στα ελληνικά. Ωστόσο, πολλοί όροι δεν ήταν δόκιμοι και παρόλο που θα μπορούσαν να μεταφραστούν με κάποιον τρόπο στα ελληνικά, δεν θα προσέφεραν τη φυσική έννοια που δίνουν στο εκπαιδευμένο αυτί ενός άλλου συναδέλφου, αλλά ούτε και θα βοηθούσαν έναν αρχάριο ώστε από τον ελληνικό όρο να πάει στον αγγλικό άμεσα και σωστά. Ένα παράδειγμα είναι ο όρος *sputtering*, που στα ελληνικά θα μπορούσε να μεταφραστεί ως «εκπτώω» ή και «ψεκάζω», ωστόσο ηχητικά δεν ακούγεται καλά, αλλά ταυτόχρονα δεν υπονοεί και τη φυσική διαδικασία που είναι ο βομβαρδισμός επιφανειών των υλικών με πρωτογενή ιόντα. Σε τέτοιες περιπτώσεις, θα

χρησιμοποιούμε πάντα τον αγγλικό όρο. Σε ποιο συμβατικές περιπτώσεις θα δίνουμε τον ελληνικό όρο αλλά και τον αγγλικό σε παρένθεση, για τουλάχιστον μια φορά, τη στιγμή που εισάγεται.

2. Βασικές αρχές της τεχνικής Φασματομετρίας Μάζας Δευτερογενών Ιόντων (SIMS)

2.1. Εισαγωγή

Η φασματομετρία μάζας δευτερογενών ιόντων (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) είναι μία εξαιρετικά ευαίσθητη τεχνική ανάλυσης (ανίχνευση σωματιδίων σε περιεκτικότητες της τάξης των ppb) της σύστασης στερεών επιφανειών και ατομικών μονοεπιπέδων (monolayer) που απαιτεί πολύ υψηλό κενό (ultra-high vacuum, UHV). Η τεχνική SIMS χρησιμοποιείται κυρίως στην επιστήμη των υλικών (materials science) αλλά και στην επιστήμη της επιφάνειας (surface science) και βασίζεται σε μία απλή αρχή: Η επιφάνεια που μελετάται βομβαρδίζεται με μία πρωτογενή δέσμη ιόντων με υψηλή ενέργεια (1-30 keV). Η ενέργεια της δέσμης μεταφέρεται στην περιοχή γύρω από την επιφάνεια μέσω συγκρούσεων, τόσο ανάμεσα στα πρωτογενή ιόντα και στα άτομα του δείγματος, όσο και στα άτομα του δείγματος μεταξύ τους. Με αυτές τις συγκρούσεις μία μικρή ποσότητα ενέργειας επιστρέφει στην επιφάνεια και γίνεται εκπομπή ηλεκτρονίων, νετρονίων και δευτερογενών ιόντων (sputtering) σε ποσοστό περίπου 1%. Ακολούθως, τα ιονισμένα σωματίδια που εκπέμπονται από την επιφάνεια του δείγματος, λαμβάνονται από κατάλληλη διάταξη και αναλύονται ανάλογα με τη μάζα και το φορτίο τους. [1,2,3]

Η ένταση των δευτερογενών ιόντων που έχουν ανιχνευθεί, επηρεάζεται από τη χημική σύσταση της περιβάλλουσας ύλης. Για αυτό η ανάλυση SIMS δεν δίνει εγγενώς ποσοτικά δεδομένα. Ωστόσο, ποσοτική ανάλυση μπορεί να γίνει με τη σύγκριση ενός δείγματος με δείγμα αναφοράς παρόμοιου χημισμού. Πλέον αναπτύσσονται νέα μοντέλα που βασίζονται στην ενέργεια πρώτου ιονισμού των στοιχείων και απλουστεύουν τη διαδικασία αυτή [1].

Ο βομβαρδισμός του δείγματος με πρωτογενή ιόντα οδηγεί σε αλλαγές στην τοπική μοριακή δομή. Συνεπώς, μόνο λίγα πρωτογενή ιόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθορισμό της αρχικής σύστασης της επιφάνειας. Τα λαμβανόμενα φάσματα αποτελούν καταγραφές των εντάσεων συναρτήσει της μάζας των δευτερογενών ιόντων και αναπαριστούν τη μέση σύσταση της υπό εξέταση περιοχής [1].

Γενικότερα η τεχνική SIMS μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος συναρτήσει των προφίλ βάθους ή συναρτήσει της θέσης σε χημικούς χάρτες. Η δυναμική SIMS (dynamic SIMS) έχει τη δυνατότητα να παράγει ποιοτικές και ποσοτικές αναλύσεις αλλά και μετρήσεις ισοτοπικών αναλογιών με μεγάλη ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Η τεχνική TOF-SIMS έχει εξελιχθεί στο σημείο όπου παράγεται πληροφορία για όλο το εύρος των μαζών σε ελάχιστο χρόνο, αλλά δεν επιτρέπει ακόμη ποσοτικές ή ισοτοπικές αναλύσεις ακριβείας. Αυτός είναι ένας από τους λόγους που δεν εφαρμόζεται ευρέως, όπως για παράδειγμα η ηλεκτρονική μικροσκοπία. Άλλοι λόγοι είναι ότι οι αρχές της φυσικής σχετικά με τα δευτερογενή ιόντα δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως ώστε να προβλέπεται η ποσοτική σύσταση βάσει κάποιων μοντέλων, όπως επίσης και η πολυπλοκότητα και το μεγάλο κόστος των αναλυτικών μηχανημάτων. [2]

Τα περισσότερα όργανα SIMS χρησιμοποιούν τετραπολικά φασματόμετρα μάζας, τα οποία έχουν ως πλεονέκτημα το χαμηλό κόστος. Ωστόσο για υψηλότερη ευαισθησία, γίνεται χρήση μαγνητικών συσκευών (magnetic sector mass spectrometers) ή φασματόμετρων μάζας χρόνου πτήσης ιόντων, ή ToF (Time-of-Flight) mass spectrometers. Με αυτά τα όργανα μπορεί να γίνει διαχωρισμός μαζών που βρίσκονται αρκετά κοντά η μία στην άλλη, όπως για παράδειγμα το ^{17}O (16.999) με το ^{16}OH (17.003). Ένας τέτοιος διαχωρισμός δεν είναι εφικτός με ένα τετραπολικό όργανο. [2]

2.2. Ιστορικά στοιχεία

Η ανάπτυξη της φασματομετρίας μάζας δευτερογενών ιόντων (SIMS) έγκειται στο πρώτο μισό του 20ου αιώνα (1910) και βασίστηκε στα πειράματα σε σωλήνα πολύ υψηλού κενού του J.J. Thomson, ο οποίος ήταν ο πρώτος που παρατήρησε την

απελευθέρωση θετικών ιόντων και ουδέτερων ατόμων από την επιφάνεια ενός στερεού έπειτα από βομβαρδισμό με δέσμη ιόντων [4, 5].

Τα πρώτα αναλυτικά όργανα SIMS φτιάχτηκαν στο τέλος της δεκαετίας του '40 (1949) από τους Herzog και Viehböck, οι οποίοι βελτίωσαν την τεχνολογία του σωλήνα υψηλού κενού. Στις αρχές της δεκαετίας του '60 δύο αναλυτικά όργανα SIMS αναπτύχθηκαν ανεξάρτητα. Το ένα ήταν ένα αμερικανικό σχέδιο, με επικεφαλής τους Liebel και Herzog, το οποίο επιχορηγούσε η NASA, για την ανάλυση πετρωμάτων από τη σεληνή, και το άλλο αναπτύχθηκε στο Πανεπιστήμιο Paris-Sud από τον R. Castaing στα πλαίσια της διδακτορικής διατριβής του G. Slodzian. Αυτά τα πρώτα όργανα βασίστηκαν σε μαγνητικούς αναλυτές διπλής εστίασης, χρησιμοποιώντας αργό (Ar) ως πρωτογενή δέσμη ιόντων. Στη δεκαετία του '70, οι K. Wittmack και C. Magee ανέπτυξαν όργανα SIMS εξοπλισμένα με τετραπολικό αναλυτή μάζας. Τα όργανα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση χωρικών και ισοτοπικών κατανομών όλων των στοιχείων, από το υδρογόνο μέχρι το ουράνιο, τα οποία ενυπήρχαν σε δείγματα σεληνιακών πετρωμάτων που ήρθαν στη Γη. Αυτή η τρισδιάστατη μεθοδολογία ανάλυσης (προφίλ βάθους) έχει αναπτυχθεί και αξιοποιηθεί εντατικά για απαιτήσεις ημιαγωγών και μικροηλεκτρονικών. Η τεχνική αυτή είναι γνωστή ως δυναμική SIMS, γιατί η υπό εξέταση επιφάνεια είναι σταθερά μεταβαλλόμενη [4, 5].

Το 1969 ο Benninghoven εισήγαγε τη μέθοδο της στατικής τεχνικής SIMS, όπου γίνεται ανάλυση ενός μόνο επιπέδου με την προϋπόθεση ότι προκαλείται αμελητέα βλάβη στην επιφάνεια του δείγματος. Με αυτήν τη μέθοδο, η επιφάνεια που μελετάται δεν μεταβάλλεται σημαντικά. Μια τέτοια τεχνική είναι αρκετά ισχυρή στη μελέτη οργανικών μορίων στις επιφάνειες [4, 5].

2.3. Δευτερογενή ιόντα

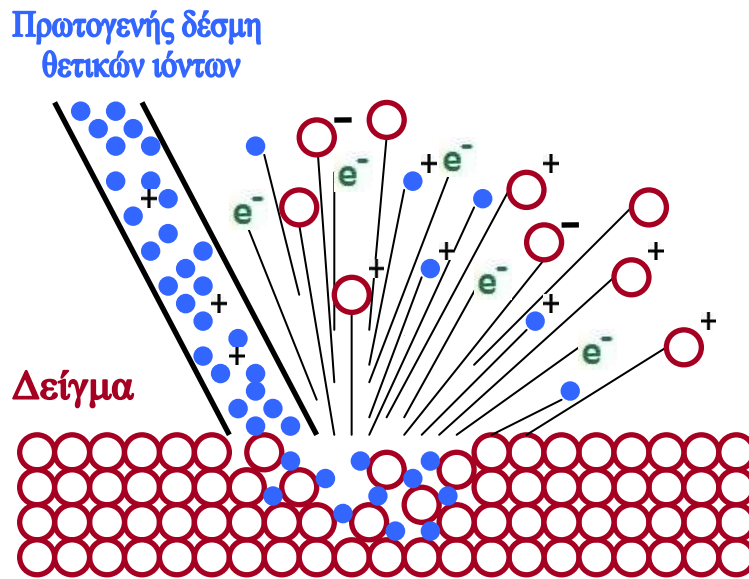
2.3.1. Διαδικασία sputtering

Η επιφάνεια του υπό εξέταση υλικού βομβαρδίζεται με μία πρωτογενή δέσμη ιόντων. Οι πρωτογενείς δέσμες ιόντων που χρησιμοποιούνται, αποτελούνται από ιόντα με υψηλές ενέργειες από 1 έως 30 keV όπως για παράδειγμα τα ιόντα Ga^+ , Ar^+ , Au^+ , O^- . Ο βομβαρδισμός γίνεται είτε με θετικά είτε με αρνητικά ιόντα. Πιο συχνά

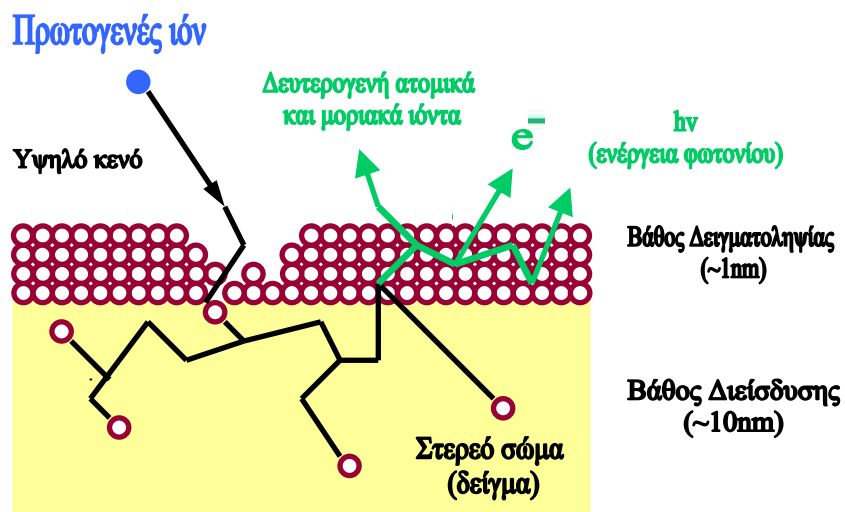
χρησιμοποιούνται τα θετικά ιόντα για τον βομβαρδισμό αφού τα περισσότερα στοιχεία ιονίζονται ως θετικά. Κατά τον βομβαρδισμό παράγονται μονοατομικά και πολυατομικά σωματίδια από το δείγμα, τα οποία λέγονται δευτερογενή ιόντα. Ιόντα της πρωτογενούς δέσμης μπορούν να βρίσκονται μεταξύ αυτών. Παράλληλα έχουμε και την παραγωγή ηλεκτρονίων και φωτονίων (Εικόνα 1). Τα δευτερογενή σωματίδια μπορεί να είναι φορτισμένα αρνητικά ή θετικά, αλλά στο μεγαλύτερο ποσοστό τους (περίπου 99%) είναι ουδέτερα. Έχουν κινητικές ενέργειες που κυμαίνονται από μηδέν έως αρκετές εκατοντάδες eV. Ο ρυθμός εξαγωγής υλικού κατά τη διάρκεια του sputtering κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 5 nm/s [6, 7, 8].

Το μοντέλο πρόσκρουσης των πρωτογενών ιόντων στο δείγμα (collision cascade model) εξηγεί επαρκώς το πώς η πρωτογενής δέσμη αλληλεπιδρά με τα άτομα του υλικού. Σε αυτό το μοντέλο, ένα πρωτογενές ιόν με μεγάλη ταχύτητα μεταφέρει ενέργεια στα άτομα του δείγματος-στόχου με μία σειρά δυαδικών συγκρούσεων. Όσα από τα οπισθοσκεδαζόμενα άτομα (recoiling atoms) μετά από την σύγκρουση έχουν επαρκή ενέργεια οδηγούνται σε δευτερογενείς συγκρούσεις και δημιουργούν τα μετέπειτα recoiling atoms. Άτομα από την επιφάνεια αλλά και από τα κατώτερα επίπεδα μπορούν να διαφύγουν και να ανιχνευθούν ως δευτερογενή ιόντα. Η πλειοψηφία των σωματιδίων που υφίστανται sputtering προκύπτει από το νέφος των υψηλής τάξης οπισθοσκεδαζόμενων μετά τη σύγκρουση ατόμων. Τα σωματίδια αυτά έχουν πολύ χαμηλές ενέργειες (μερικά eV) και προέρχονται από τα ανώτατα ατομικά στρώματα του δείγματος [6, 7].

Τα πρωτογενή ιόντα προσκρούουν στην επιφάνεια του υλικού και περνούν έπειτα από μια σειρά συγκρούσεων στο δείγμα (target material) σε βάθη από 1 έως 10 nm (Εικόνα 2). Οι κρύσταλλοι επιτρέπουν τη διείσδυση και σε βάθη μεγαλύτερα από 10 nm. Αυτό συμβαίνει λόγω των κενών μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων που λειτουργούν σαν ένα «τούνελ» καθοδήγησης των ιόντων. Η ιδιαιτερότητα αυτή των κρυστάλλων αποτελεί το φαινόμενο κρυσταλλογραφικής καθοδήγησης ιόντων (channeling) [2, 6].



Εικόνα 1. Σχηματικό διάγραμμα βομβαρδισμού της επιφάνειας του δείγματος με δέσμη θετικών πρωτογενών ιόντων.



Εικόνα 2. Βομβαρδισμός με πρωτογενή δέσμη ιόντων (primary ion beam). Παρατηρείται το βάθος δειγματοληψίας (sampling depth ~1nm) καθώς και το βάθος διείσδυσης (penetration depth ~10nm).

2.3.2. Ιονισμός δευτερογενών ιόντων

Τα θετικά και τα αρνητικά δευτερογενή ιόντα που δραπέτεύουν από το δείγμα και αναλύονται, αποτελούν περίπου το 1% των συνολικών εκπεμπόμενων σωματιδίων.

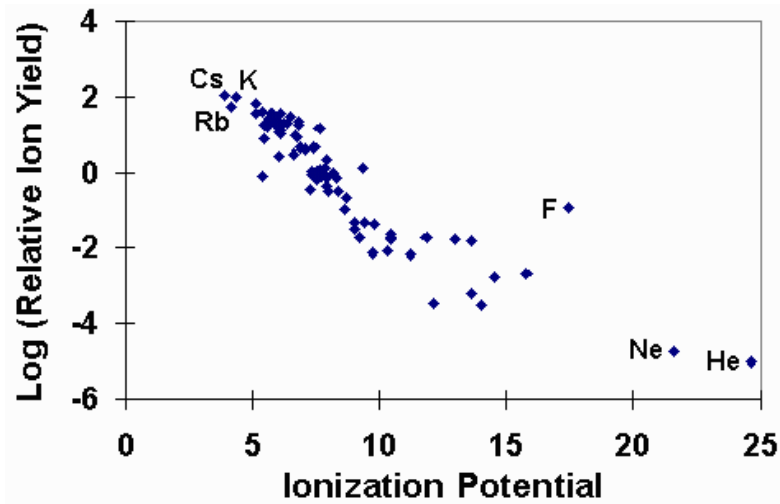
Διαπιστώνεται λοιπόν ότι ο εντοπισμός των δευτερογενών ιόντων δεν είναι μία εύκολη διαδικασία. Σε αυτό συμβάλλει το ότι δεν έχει βρεθεί ακόμα μία θεωρία που να περιγράφει ικανοποιητικά τη διαδικασία μορφοποίησης των δευτερογενών ιόντων. Εντούτοις, υπάρχουν πολλές θεωρίες που μπορούν να την αιτιολογήσουν [2, 6].

Οι σημαντικότερες επιδράσεις στην απόδοση του ιονισμού είναι το δυναμικό ιονισμού (ionization potential) για τα θετικά ιόντα και η ηλεκτρονιακή συγγένεια (electron affinity) για τα αρνητικά. Η ενέργεια ιονισμού ενός στοιχείου είναι καθοριστική για την παραγωγή θετικά φορτισμένων δευτερογενών ιόντων (Εικόνα 3). Συνεπώς, τα ιόντα των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών λειτουργούν αποτελεσματικότερα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας sputtering. Στοιχεία όπως τα Na, K, Mg, Ca, που έχουν χαμηλό δυναμικό ιονισμού, δίνουν υψηλές αποδόσεις στο θετικό SIMS (εφαρμογή θετικής τάσης στο δείγμα), ενώ στοιχεία με υψηλό δυναμικό ιονισμού, όπως τα N, Pt, Au δίνουν χαμηλές αποδόσεις. Από την άλλη πλευρά, για τα αρνητικά δευτερογενή ιόντα, η ηλεκτρονιακή συγγένεια έχει τον σπουδαιότερο ρόλο με τα αλογόνα να υπερτερούν (Εικόνα 4). Ηλεκτραρνητικά στοιχεία όπως τα O, F, Cl δίνουν μεγάλες εντάσεις στο αρνητικό SIMS (εφαρμογή αρνητικής τάσης στο δείγμα). Επίσης, τα ευγενή μέταλλα Pt και Au συνήθως εμφανίζουν μεγαλύτερη ένταση στο αρνητικό παρά στο θετικό SIMS. [7, 8]

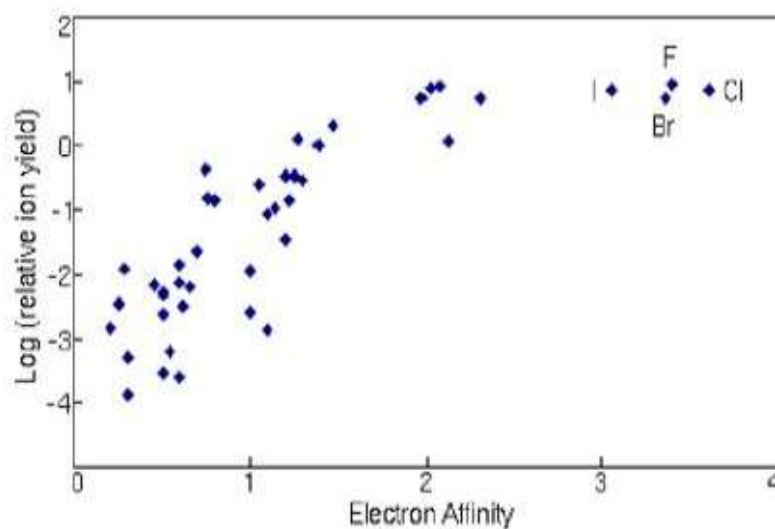
Εκτός από τα παραπάνω, η πιθανότητα ιονισμού εξαρτάται έντονα από το χημικό περιβάλλον του στοιχείου. Ο χημισμός επιδρά με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε το ίδιο στοιχείο να έχει διαφορετική απόδοση ιονισμού, όταν βρίσκεται σε υλικά με διαφορετικό χημισμό (διαφορετική γεωμετρία δεσμών). Το φαινόμενο αυτό που συνήθως αναφέρεται ως «επίδραση περιβάλλοντος χημισμού» (matrix effect) περιπλέκει την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων της τεχνικής SIMS. [2, 6]

Το ποσοστό των δευτερογενών σωματιδίων, που δραπετεύουν από το δείγμα ηλεκτρικά ουδέτερα και δεν είναι ανιχνεύσιμα με την κλασική τεχνική SIMS, είναι αρκετά υψηλό, περίπου στο 99% των συνολικών εκπεμπόμενων σωματιδίων. Ωστόσο, για τη βελτίωση της στατιστικής κατά την ανάλυση, τα ουδέτερα σωματίδια μπορούν να ιονιστούν με άλλες μεθόδους, όπως με βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια ή ιονισμό με χρήση δέσμης λέιζερ. Αυτή η τεχνική αποτελεί τη φασματομετρία μάζας των δευτερογενών ουδέτερων σωματιδίων (Secondary Neutrals Mass Spectrometry, SNMS) και έχει δύο σημαντικά πλεονεκτήματα:

1. η απόδοση ιονισμού αυξάνεται σε σύγκριση με τη διαδικασία SIMS,
2. η εξάρτηση της απόδοσης ιονισμού από το χημισμό (matrix effects) μειώνεται επειδή τα δευτερογενή σωματίδια ιονίζονται αφότου έχουν αφήσει το στερεό σώμα (είναι πλέον ελεύθερα σωματίδια), οπότε δεν υπάρχει επιρροή από το χημικό περιβάλλον του δείγματος. [6]



Εικόνα 3. Το δυναμικό ιονισμού συναρτήσει του λογάριθμου της σχετικής απόδοσης δευτερογενών (θετικών) ιόντων αναπαριστώνται με μία γραμμική σχεδόν σχέση. Παρατηρείται το φθόριο (αρνητικό ιόν) που παρεκκλίνει της γραμμικής σχέσης. [9]



Εικόνα 4. Η ηλεκτρονιακή συγγένεια συναρτήσει του λογαρίθμου της απόδοσης δευτερογενών (αρνητικών) ιόντων. [9]

2.3.3. Απόδοση sputtering

Η απόδοση του sputtering ορίζεται ως η αναλογία του αριθμού των ατόμων που υφίστανται sputtering, προς τον αριθμό των πρωτογενών ιόντων που προσκρούουν στο δείγμα. Τυπικές αποδόσεις του sputtering κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 5 έως και 15, με λίγες εξαιρέσεις στο κατώτερο όριο, όπως το βισμούθιο με απόδοση γύρω στο 0.1. [2]

Η απόδοση του sputtering εξαρτάται από τη μάζα των πρωτογενών ιόντων, την ενέργεια τους και τη γωνία πρόσπτωσης.

- **Μάζα:** ένα βαρύ ιόν όπως το ξένο (Xe) μεταφέρει περισσότερη ενέργεια σε μία επιφάνεια και σκεδάζεται πιο αποτελεσματικά από ένα ελαφρύ ιόν, όπως για παράδειγμα το αργό (Ar).
- **Ενέργεια:** αυξάνοντας την ενέργεια των πρωτογενών ιόντων, αρχικά αυξάνεται η απόδοση του sputter. Σε υψηλή ενέργεια, τα ιόντα διεισδύουν βαθύτερα μέσα στο στερεό και η ενέργεια τους διαχέεται μακριά από την επιφάνεια. Το αποτέλεσμα είναι ότι λιγότερες συγκρούσεις γίνονται στην επιφάνεια και η απόδοση του sputter είναι μειούμενη αυξανόμενης της ενέργειας της δέσμης.
- **Γωνία πρόσπτωσης:** το βάθος διείσδυσης των πρωτογενών ιόντων με συγκεκριμένη ενέργεια στο δείγμα, θα μεγιστοποιηθεί όταν η γωνία πρόσπτωσης είναι κάθετη στην επιφάνεια (αν εξαιρέσουμε φαινόμενα channeling). Ως εκ τούτου, η απόδοση sputtering θα αυξηθεί όταν η γωνία πρόσπτωσης, μετρούμενη σύμφωνα και με την ομαλότητα της επιφάνειας, αυξάνεται. Στις γωνίες ανάκλασης, τα ιόντα υπάρχει πιθανότητα να διασκορπιστούν πίσω από την επιφάνεια στο κενό.

Η διαδικασία sputtering μπορεί να γίνει και με ιόντα, αλλά και με άτομα. Για μεταλλικά δείγματα οι αποδόσεις sputtering είναι οι ίδιες. Στην πραγματικότητα, ένα προσπίπτον ιόν εξουδετερώνεται γρήγορα όταν εισχωρεί σε μέταλλο. Ακόμη και για το αργό το οποίο δεν σκεδάζεται με ευκολία, η απόδοση του sputtering είναι η ίδια, και για τα άτομα και για τα ιόντα του [2].

2.3.4. Εκπομπή ηλεκτρονίων και φωτονίων έπειτα από βομβαρδισμό ιόντων

Άρρηκτα συνδεδεμένη με την αλληλεπίδραση των ιόντων με το στερεό, είναι η εκπομπή των ηλεκτρονίων από το δείγμα. Οι τυπικές αποδόσεις είναι από 0.1 μέχρι 0.2 ηλεκτρόνια ανά προσπίπτον ιόν αργού 2keV, και από 0.2 μέχρι 0.5 στα 5keV για τα ευγενή αέρια. [2]

Εκτός από τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια, ένα στερεό βομβαρδίζεται με ιόντα στο εύρος των keV εκπέμποντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, από υπέρυθη έως υπεριώδη, με απόδοση φωτονίου τυπικά 10^{-4} ανά προσπίπτον ιόν για ένα μέταλλο, και 10^{-2} με 10^{-1} για τους μονωτές. Αν η πρωτογενής δέσμη είναι έντονη, όπως στη δυναμική τεχνική SIMS και το δείγμα είναι ένας μονωτής, φαίνεται μία λάμψη στο σημείο που η δέσμη συναντά το δείγμα. Αντίθετα με τους αγωγούς, η επίδραση είναι μικρή ή και ασήμαντη. [2]

2.3.5. Κατανομή ενεργειών των δευτερογενών ιόντων

Κατά τη διάρκεια του sputtering παράγονται δευτερογενή ιόντα, τα οποία χαρακτηρίζονται από ένα εύρος κινητικών ενεργειών. Οι ενεργειακές κατανομές είναι διαφορετικές για τα ατομικά και τα μοριακά ιόντα. Τα μοριακά ιόντα έχουν σχετικά στενές ενεργειακές κατανομές, ενώ τα ατομικά πιο φαρδιές.

Είναι σημαντικό να είναι γνωστή η κατανομή ενέργειας των δευτερογενών ιόντων, επειδή έχει επιπτώσεις στην ανίχνευσή τους, ειδικά στην περίπτωση των μονωτών. Το μέγιστο της κατανομής ενέργειας δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου από την ενέργεια των πρωτογενών ιόντων. Ωστόσο το τμήμα αυτό (tail) υψηλής ενέργειας είναι το αποτέλεσμα ενός σύντομου καταιγισμού συγκρούσεων κοντά στο σημείο πρόσπτωσης των πρωτογενών ιόντων. Η ένταση, αυτού του υψηλής ενέργειας τμήματος της κατανομής, αυξάνεται όταν αυξάνεται η ενέργεια των πρωτογενών ιόντων. [2]

Η ενεργειακή κατανομή των μοριακών ιόντων εμφανίζει μέγιστο σε σημαντικά χαμηλότερες ενέργειες.

Η γωνιακή εξάρτηση της έντασης των δευτερογενών ιόντων αναμένεται να ακολουθήσει το νόμο του συνημίτονου, ιδίως για τυχαία προσανατολισμένες

πολυκρυσταλλικές επιφάνειες. Η εξήγηση για αυτό είναι ότι η επίπτωση των συγκρούσεων παράγει μια ισοτροπική κατανομή ενέργειας μέσα από το δείγμα. Στους μονοκρυσταλλούς, η ανισοτροπική εκπομπή μπορεί να επέλθει λόγω καθοδήγησης (channeling) της δέσμης και της εστίασης των συγκρούσεων μέσα σε «κλειστές» διαδρομές στον κρύσταλλο και μπορεί να οδηγήσει σε ανισοτροπίες την εκπομπή των δευτερογενών ιόντων [2].

2.4. Διαχωρισμός των δευτερογενών ιόντων

2.4.1. Στατική και δυναμική SIMS

Η τεχνική SIMS είναι γενικά μια καταστρεπτική τεχνική. Ωστόσο διακρίνεται σε στατική και δυναμική SIMS λόγω της διαφοράς στην ένταση του sputtering. [2, 6]

Στη στατική SIMS (static SIMS), η επιφάνεια του δείγματος δεν αλλάζει κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Ο βαθμός αφαίρεσης μονοεπιπέδων έγκειται στο ένα μονοεπίπεδο σε μερικές ώρες, υπονοώντας ότι η δομή της επιφάνειας δεν αλλάζει μεταξύ δευτερολέπτων και λεπτών. Ο χρόνος που απαιτείται για την αφαίρεση ενός μονοεπιπέδου κατά τη διάρκεια ενός πειράματος SIMS εξαρτάται, όχι μόνο από την απόδοση sputtering, αλλά και από τον τύπο του δείγματος. Ακόμη απαιτούνται πυκνότητες πρωτογενών ιόντων της τάξης του 1 nA/cm^2 ή και λιγότερο. Συμπεραίνεται ωστόσο ότι η στατική τεχνική SIMS είναι μία ήπια, μη βλαβερή τεχνική. [2, 6]

Στη δυναμική SIMS, από την άλλη πλευρά, η επιφάνεια που βομβαρδίζεται είναι σταθερά μεταβαλλόμενη. Κατά τη δυναμική της λειτουργία, χρησιμοποιείται για τη δημιουργία προφίλ βάθους, όπου αφαιρούνται αρκετές δεκάδες ατομικά μονοεπίπεδα από την επιφάνεια του δείγματος το λεπτό. Σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να ειπωθεί με σιγουριά ότι τα θραύσματα μοριακών ιόντων είναι ενδεικτικά της χημικής δομής της επιφάνειας. Η δυναμική τεχνική SIMS είναι καταστρεπτική μέθοδος, αφού απομακρύνει τα ανώτερα στρώματα της επιφάνειας προχωρώντας όλο και πιο βαθιά στο προς ανάλυση δείγμα. Με τη μέθοδο αυτή όμως, παρέχονται ποσοτικές πληροφορίες, γεγονός που δεν είναι εφικτό με τη στατική SIMS. [2, 6]

2.5. Εξουδετέρωση φορτίου (Charge Compensation)

Τα περισσότερα δείγματα στη φύση, ειδικά αυτά που έχουν γεωχημικό, κοσμοχημικό ή και βιολογικό ενδιαφέρον είναι ηλεκτρικά μονωμένα. Η φόρτιση του δείγματος κατά τον βομβαρδισμό με πρωτογενή ιόντα επηρεάζει τη θέση της πρωτογενούς δέσμης ιόντων, η οποία αποκλίνει από το ηλεκτρικό δυναμικό που αναπτύσσεται στην επιφάνεια και δημιουργεί αστάθεια στη δέσμη. Επιπλέον, επηρεάζει σημαντικά την ενέργεια των δευτερογενών ιόντων, γιατί δεν εξάγονται από ένα σαφώς καθορισμένο ηλεκτρικό δυναμικό. [10, 11, 12]

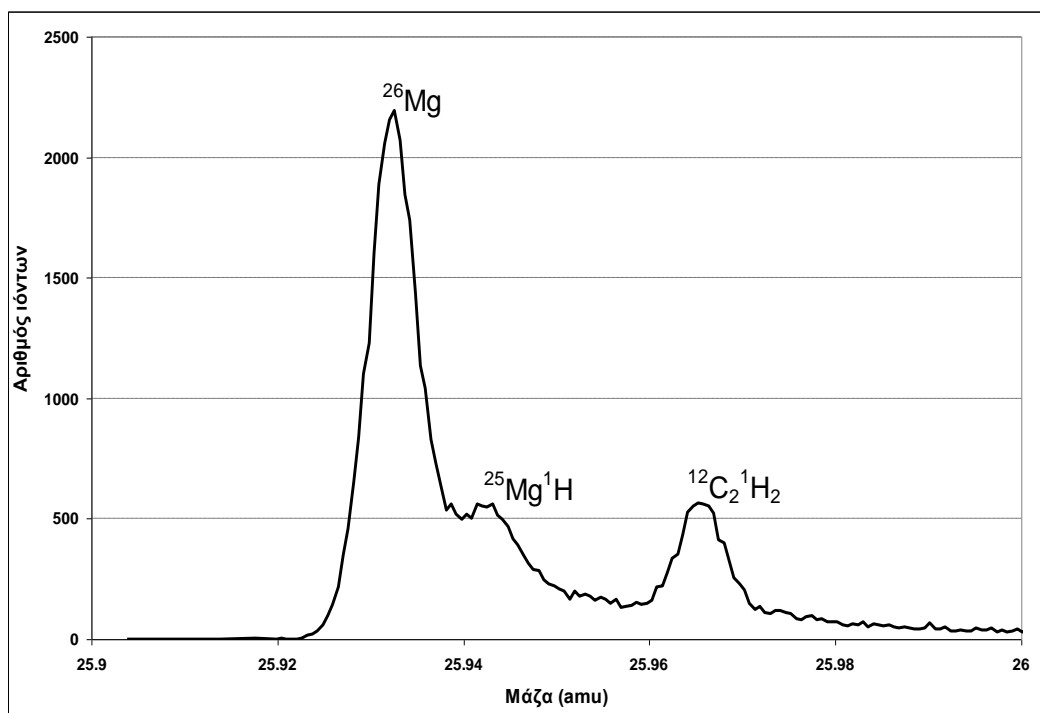
Συνεπώς για τους συμβατικούς αναλυτές SIMS, τα δείγματα συχνά επικαλύπτονται με 20-100nm άνθρακα ή χρυσό [13]. Στη συνέχεια η πρωτογενής δέσμη ιόντων βομβαρδίζει μία μικρή οπή (μέχρι 20 μ m) στην επικάλυψη και έπειτα το υπό εξέταση υλικό αναλύεται. Δείγματα, με κοκκομετρία μέχρι 30 μ m, μπορούν να συμπιεστούν σε φύλλο χρυσού [13, 14]. Μολονότι η υπό εξέταση επιφάνεια του δείγματος είναι απομονωμένη, η φόρτισή της δεν είναι καθοριστική και στις δύο περιπτώσεις. Τα ηλεκτρόνια για την εξουδετέρωση φορτίου επιλέγονται από το γειτονικό αγώγιμο περιβάλλον, το οποίο καταλαμβάνει το πλεόνασμα των ηλεκτρονίων όταν το δείγμα βομβαρδίζεται με αρνητικά πρωτογενή ιόντα.

Η επικάλυψη της επιφάνειας πρέπει να αποφεύγεται στην ToF-SIMS, γιατί μόνο τα ανώτατα ατομικά επίπεδα αναλύονται. Ακόμα και αν η επικάλυψη ενός μόνο σημείου μπορεί να αφαιρεθεί με το sputtering, μεγαλύτερες περιοχές δε θα είναι προσβάσιμες. Ωστόσο, το σύστημα εξουδετέρωσης φορτίου έχει αναπτυχθεί ειδικά για παλλόμενες πρωτογενείς πηγές ιόντων που χρησιμοποιούνται στην τεχνική ToF-SIMS [15]. Μια άλλη τεχνική που χρησιμοποιήσαμε στην παρούσα εργασία είναι ο καθαρισμός της επιφάνειας με συνεχή δέσμη και έπειτα η ανάλυση με παλμική δέσμη.

2.6. Παρεμβολές μάζας (Mass Interferences)

Ένα μείζον πρόβλημα, στη φασματομετρία μάζας δευτερογενών ιόντων γενικά και στην τεχνική ToF-SIMS ειδικά, είναι οι παρεμβολές μάζας. Η ικανότητα διαχωρισμού δύο γειτονικών κορυφών μάζας στη φασματομετρία μάζας περιγράφεται ως *αναλυτική διακριτική ικανότητα κατά μάζα* ($m/\Delta m$, *mass resolving power*). Είναι ένας

καθαρός αριθμός και αναφέρεται στο συγκεκριμένο όργανο, αλλά και για συγκεκριμένη μάζα. Χρησιμοποιείται για να συγκρίνουμε την αναλυτική ικανότητα διαφορετικών οργάνων για την ίδια όμως μάζα. Η ανάλυση μάζας στην τεχνική ToF-SIMS βασίζεται κυρίως στην ακρίβεια των μετρήσεων του χρόνου πτήσης των ιόντων. [6]



Εικόνα 5. Παράδειγμα παρεμβολής του υδριδίου του μαγνησίου $^{25}\text{Mg}^1\text{H}$ σε ισότοπο ^{26}Mg του μαγνησίου. Σε μεγαλύτερη απόσταση από την κορυφή του ^{26}Mg βρίσκεται κορυφή μοριακής παρεμβολής θραύσματος υδρογονάνθρακα, ωστόσο πλήρως διαχωρισμένου.

Ο όρος «*ανάλυση απαιτούμενης διακριτικής ικανότητας κατά μάζα για τον διαχωρισμό δύο κορυφών*» χρησιμοποιείται για θεωρητικές εκτιμήσεις που απορρέουν αποκλειστικά από τη διαφορά μάζας των αντίστοιχων κορυφών. Δεν περιλαμβάνει τις εκτιμήσεις για τη μορφή των κορυφών, την απαραίτητη ακρίβεια, ή τις ποικίλες εντάσεις των αντίστοιχων κορυφών, οι οποίες οδηγούν συχνά σε πιο αυστηρούς περιορισμούς για έναν κατάλληλο διαχωρισμό κορυφών. Για τις πειραματικά καθορισμένες αναλύσεις μάζας ενός πραγματικού φασματομέτρου, το πλάτος (Δm) μιας κορυφής πρέπει να καθοριστεί σε ένα ορισμένο ύψος της κορυφής που είναι συνήθως το μισό ύψος αυτής (FWHM –full width at half maximum). Η πραγματική ανάλυση μάζας για έναν ικανοποιητικό διαχωρισμό δύο κορυφών, μπορεί να είναι βέβαια και σε ένα χαμηλότερο ύψος της κορυφής, ανάλογα με τις σχετικές εντάσεις των

αντίστοιχων ιοντικών σημάτων και την απαιτούμενη ακρίβεια. Αυτό πρέπει να εξεταστεί ειδικά στη φασματομετρία μάζας χρόνου-πτήσης (Time-of-Flight - ToF), όπου καθορίζονται τα ολοκληρώματα των κορυφών (αλλιώς εμβαδά) και όχι τα ύψη τους. [6, 16]

Υπάρχουν επτά κύριες ομάδες παρεμβολών μάζας με τυπικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα:

1. Ισοβαρικές παρεμβολές από ισότοπα διαφορετικών στοιχείων (isobaric interferences)
2. υδρίδια,
3. οξείδια και υδροξείδια,
4. υδρογονάνθρακες
5. Ιόντα με δύο ή περισσότερα άτομα του ίδιου στοιχείου
6. Διπλά φορτισμένα ιόντα, οπότε παρουσιάζονται στο φάσμα με την μισή μάζα τους $[m/(2e)]$.
7. Άτομα της πρωτογενούς δέσμης ενωμένα με άτομα από το δείγμα

Οι περιπτώσεις 2, 3 και 4 μπορούν γενικά να αναφερθούν σαν μοριακές παρεμβολές.

2.6.1. Ισοβαρικές παρεμβολές από ισότοπα

Ισότοπα από διαφορετικά στοιχεία με τον ίδιο μαζικό αριθμό αποτελούν μία ομάδα ισοβαρικών παρεμβολών. Δύο σταθεροί πυρήνες υπάρχουν για 52 ισοβαρή στοιχεία και ακόμη και τρεις φυσικοί πυρήνες μπορούν να βρεθούν για πέντε ισοβαρή. Παράδειγμα ισοβαρικής παρεμβολής είναι το ζεύγος ^{48}Ca - ^{48}Ti .

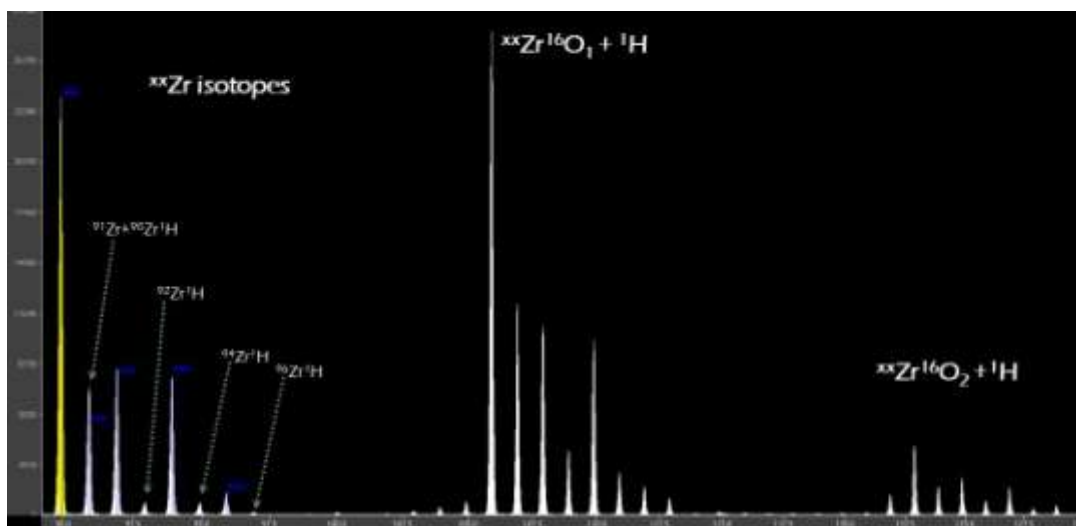
2.6.2. Υδρίδια

Λόγω της προσρόφησης ατόμων υδρογόνου ή υδρογονανθράκων, τα υδρίδια είναι σημαντικά στην επιφανειακή ανάλυση και συνεπώς παρατηρούνται συχνά, ειδικά στα φάσματα μάζας ToF-SIMS. Μερικές φορές μπορεί να φτάσουν στην ίδια ένταση με

αυτή της κορυφής του στοιχείου. Υδρίδια ενός ισότοπου μπορεί να παρεμβάλλονται με ένα ισότοπο του ίδιου ή γειτονικού στοιχείου. Παράδειγμα παρεμβολής υδριδίων φαίνεται στην Εικόνα 5, δηλαδή μεταξύ του ζεύγους $^{26}\text{Mg} - ^{25}\text{Mg}^1\text{H}$.

2.6.3. Οξείδια και υδροξείδια

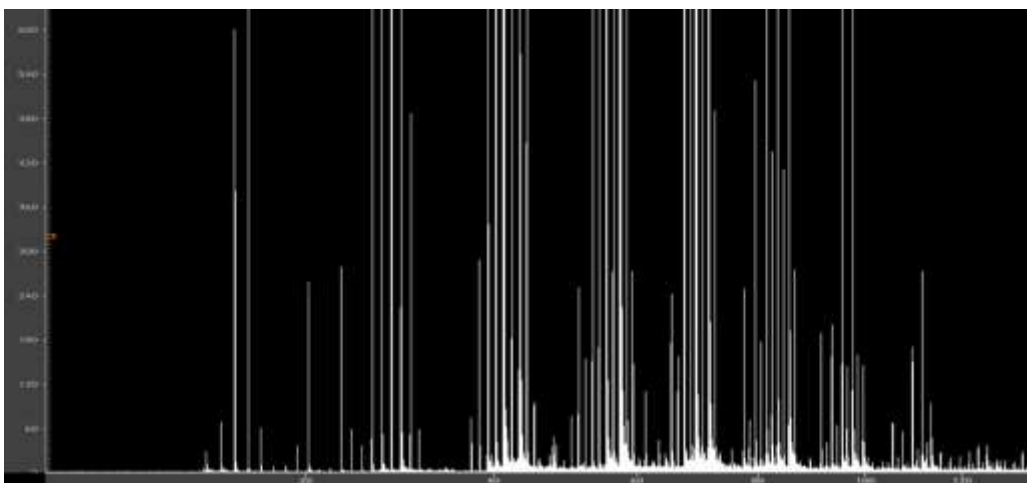
Οι παρεμβολές των οξειδίων και των υδροξειδίων είναι ανάλογες με αυτές των υδριδίων. Το ^{16}O (15.99491 amu) π.χ. ή το $^{16}\text{O}^1\text{H}$ (17.00274) συνδεδεμένο με ένα στοιχείο προσθέτει την αντίστοιχη μάζα του στην ονομαστική μάζα του στοιχειακού ιόντος. Στην Εικόνα 6 φαίνονται τρεις ομάδες κορυφών. Η πρώτη ομάδα αντιστοιχεί στα ισότοπα του ατομικού ζirkονίου με παρεμβολές από υδρίδια αυτών, στη δεύτερη ομάδα βρίσκονται τα μοριακά ιόντα του ζirkονίου ενωμένα με ένα άτομο οξυγόνου, ενώ η τρίτη ομάδα κορυφών αποτελείται από τα ισότοπα του ζirkονίου ενωμένα με δύο άτομα οξυγόνου. Το φάσμα είναι ακόμη πιο περίπλοκο λόγω της ύπαρξης του υδρογόνου. Στοιχεία με μάζα από 102amu και μέχρι 130amu δύσκολα θα αναγνωρισθούν μέσα σε αυτήν την πληθώρα κορυφών.



Εικόνα 6. Παράδειγμα μοριακών παρεμβολών από οξείδια και υδροξείδια των ισότοπων του ζirkονίου.

2.6.4. Υδρογονάνθρακες

Οι υδρογονάνθρακες απαντώνται σχεδόν σε όλο το εύρος των φασμάτων μάζας. Βέβαια, οι παρεμβολές ατομικών ιόντων είναι εύκολα διαχωρίσιμες, ειδικά όταν υπάρχουν κάποια συγκεκριμένα άτομα υδρογόνου. Κάθε επιπλέον άτομο υδρογόνου μετακινεί την κορυφή κατά $7.98 \cdot 10^{-3}$ amu προς τα δεξιά (προς τις μεγαλύτερες μάζες). Εκτός από τα ελαφριά στοιχεία μέχρι και το άζωτο και τα πολύ βαριά όπως το θόριο και το ουράνιο, οι κορυφές των μαζών των στοιχείων μετακινούνται αριστερά (προς τις μικρότερες μάζες) της αντίστοιχης ονομαστικής μάζας.



Εικόνα 7. Παράδειγμα φάσματος από δείγμα πλούσιο σε οργανικό υλικό. Οι ομάδες κορυφών που παρουσιάζονται είναι υδρογονάνθρακες διαφορετικού μήκους αλυσίδας και διαφορετικού αριθμού υδρογόνων.

3. Time-of-flight SIMS

3.1. Εισαγωγή

Η τεχνική *Φασματομετρίας Μάζας Δευτερογενών Ιόντων* με τη μέθοδο διαχωρισμού ιόντων με βάση το *χρόνο πτήσης* τους (Time-of-Flight Secondary Ions Mass Spectrometry, ToF-SIMS) είναι μία αναλυτική μέθοδος για τον χημικό χαρακτηρισμό των στερεών επιφανειών. Με αυτήν τη μέθοδο μπορεί να προσδιοριστεί η μοριακή και η ατομική σύσταση των ανώτατων επιπέδων των προς ανάλυση δειγμάτων. Η μέθοδος ToF-SIMS μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αγώγιμες και μονωτικές επιφάνειες, με όρια ανίχνευσης της τάξης μεγέθους των ppm και για ορισμένα στοιχεία η ανίχνευση προσεγγίζει την τάξη μεγέθους των ppb. Υπάρχει η δυνατότητα να ανιχνευθούν με μεγάλη ευαισθησία ακόμη μικρότερες ποσότητες ενός χημικού στοιχείου ή μιας χημικής ένωσης. [1, 6]

Στην τεχνική ToF-SIMS η μάζα των δευτερογενών ιόντων προσδιορίζεται με τον αναλυτή μάζας ToF. Για την ανάλυση της μάζας όλα τα δευτερογενή ιόντα που έχουν παραχθεί από έναν χρονικά «στενό» πρωτογενή ιοντικό παλμό, επιταχύνονται με την ίδια ενέργεια. Η μάζα του κάθε δευτερογενούς ιόντος μπορεί να υπολογιστεί από τον χρόνο που χρειάζεται το ιόν για να διασχίσει μια συγκεκριμένη διαδρομή. Ο χρόνος αυτός είναι διαφορετικός και εξαρτάται από την μάζα του κάθε ιόντος. Με αυτόν τον τρόπο, ένας ακριβής προσδιορισμός του χρόνου πτήσης αποδίδει τη χημική σύσταση των εκπεμπόμενων ιόντων και ως εκ τούτου την ατομική και μοριακή σύσταση της επιφάνειας του δείγματος. Στους σύγχρονους αναλυτές, αυτή η παράλληλη ανίχνευση μάζας συνδυάζεται με μία άριστη ικανότητα διαχωρισμού μαζών, οι οποίες είναι αρκετά κοντά. [6]

Τα φάσματα που προκύπτουν από την τεχνική ToF-SIMS είναι πολύπλοκα. Ένα τυπικό φάσμα ToF-SIMS μπορεί να αποτελείται από εκατοντάδες κορυφές. Οι σχετικές εντάσεις πολλών κορυφών από αυτές, είναι αλληλένδετες, αφού προέρχονται από την

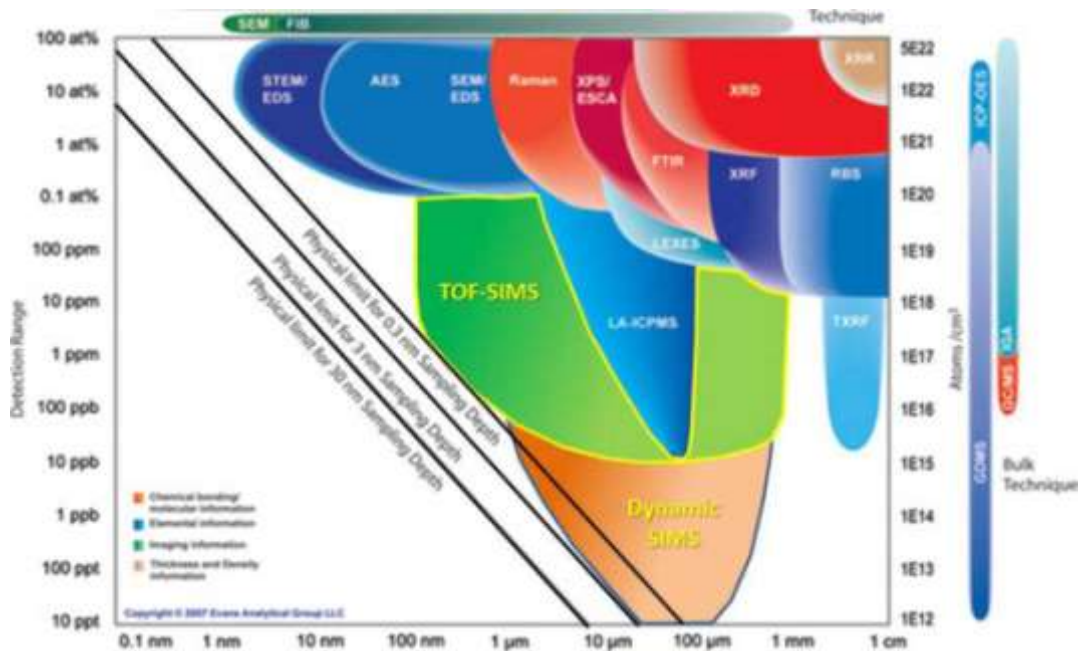
ίδια επιφάνεια. Αλλαγές στη χημεία της επιφάνειας υπάρχει περίπτωση να επηρεάσουν τις σχετικές εντάσεις των κορυφών, για ένα συγκεκριμένο δείγμα. Αυτό ισχύει ακόμη και για το πιο απλό συστατικό του δείγματος. Μέσα από αυτήν την πολύπλοκη τεχνική παρέχονται ωστόσο πολύτιμες πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος, το μοριακό προσανατολισμό, τη διάταξη της επιφάνειας, τους χημικούς δεσμούς, αλλά και την καθαρότητα του δείγματος. Η πρόκληση είναι, το πόσο εύκολα θα παρθούν αυτές οι πληροφορίες από το φάσμα. Η πρόκληση αυτή οξύνεται από το μέγεθος των δεδομένων που δίνει ένα φάσμα με την τεχνική ToF-SIMS. Η σύγκριση των σχετικών εντάσεων ακόμη και εκατό κορυφών μιας μέτριας ομάδας δειγμάτων μπορεί να αποδειχθεί αποθαρρυντική. Ειδικά όταν πρόκειται να εξεταστεί, όχι μόνο πώς η κάθε κορυφή διαφέρει από μία άλλη σε ένα δείγμα, αλλά και πώς δύο κορυφές ενός δείγματος διαφέρουν στα υπόλοιπα δείγματα. Αυτή η πρόκληση πολλαπλασιάζεται, όταν λαμβάνονται υπ' όψιν παρόμοιες εικόνες από αναλύσεις ToF-SIMS, στις οποίες πρέπει να ανιχνευθούν αλλαγές σε εκατοντάδες κορυφές εντάσεων σε χιλιάδες pixels εικόνας. [17]

3.2. Τεχνική ToF-SIMS

Η τεχνική ανάλυσης ToF-SIMS ανήκει σε μια κατηγορία τεχνικών χημικής μικροανάλυσης, φυσικών και συνθετικών στερεών υλικών με φυσικές μεθόδους. Όπως ήδη είναι γνωστό, η ToF-SIMS χρησιμοποιεί τα άτομα του δείγματος αυτά καθαυτά για ανάλυση, οπότε το δείγμα καταστρέφεται ελάχιστα σημειακά. Αυτό δεν είναι πάντα μειονέκτημα, αλλά μπορεί να θεωρηθεί και ως πλεονέκτημα μιας και έτσι αποκαλύπτονται βαθύτερα σημεία κάτω από την αρχική επιφάνεια του δείγματος, δίνοντας τη δυνατότητα ανάλυσης από βαθύτερα σημεία στον όγκο του δείγματος. Αυτό σε συνδυασμό με την δυνατότητα σάρωσης της δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος, έχει σαν αποτέλεσμα να μπορούμε να διερευνούμε την λεπτομερή χημική σύσταση του δείγματος σε τρεις πλέον διαστάσεις, στη δημιουργία δηλαδή τρισδιάστατων χαρτών των ατομικών και μοριακών ιόντων. Αυτό είναι βέβαια δυνατό και με τα όργανα SIMS, ωστόσο η ToF-SIMS δίνει επιπλέον το πλήρες φάσμα μαζών για το κάθε σημείο σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. [16]

Η τεχνική αυτή είναι γρήγορη και έχει μεγάλη ευαισθησία (για ορισμένα στοιχεία κάτω των ppb) (Εικόνα 8). Επιπλέον ο όγκος που αναλύεται είναι πάρα πολύ μικρός και εξαρτάται από την κινητική ενέργεια και την πυκνότητα των ιόντων της πρωτογενούς δέσμης. Ορισμένα σύγχρονα συστήματα μπορούν εύκολα να διαχωρίσουν και τα ισότοπα των περισσότερων στοιχείων χρησιμοποιώντας τα μετά για επεξεργασία ισοτοπικών αναλύσεων. Η δυνατότητα ανάλυσης στις τρεις διαστάσεις (όγκος του δείγματος), η υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα που φτάνει τις λίγες δεκάδες νανόμετρα, η δυνατότητα διάκρισης χημικών φάσεων στα δείγματα, η μέτρηση του βαθμού διάχυσης αλλά και της ταχύτητας διάχυσης ισοτόπων και ιχνοστοιχείων μεταξύ δύο φάσεων που βρίσκονται σε επαφή, η χαρτογράφηση των απομίξεων και γενικά κάθε είδους χημικής ανομοιογένειας είναι μερικές μόνο από τις σημαντικές δυνατότητες της τεχνικής ToF-SIMS, που την διαφοροποιούν από άλλες συμβατικές τεχνικές. [16]

Για τους παραπάνω λόγους η μέθοδος αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε στην ανάλυση και τον χαρακτηρισμό ανόργανων και οργανικών τεχνολογικών υλικών (π.χ. στην ανάλυση επιφανειών), στον χαρακτηρισμό λεπτών υμενίων ή ημιαγωγών, όπου θα πρέπει να είναι γνωστή η σταθερότητα των κατασκευών και η χημική καθαρότητα των υλικών τους για να εκτιμήσουμε την καλή λειτουργία τους αλλά και τον χρόνο ζωής τους. Στην ορυκτολογία και την πετρολογία, η τεχνική ToF-SIMS χρησιμοποιείται τα τελευταία χρόνια σε σπάνια δείγματα, όπου μας ενδιαφέρει η χημεία σε μικρο- ή νανοκλίμακα, για παράδειγμα στην ανάλυση κοσμικής σκόνης, μετεωριτών αλλά και πολύτιμων λίθων για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων που ευθύνονται για τον χρωματισμό τους. Ιδιαίτερα στη μελέτη των μετεωριτών χρησιμοποιείται για την αναζήτηση ιχνών βιογενούς προέλευσης. Εκτός βέβαια από την επιστήμη των υλικών έχει βρει πολλές εφαρμογές και στην ιατρική, την βιολογία, τις περιβαλλοντικές επιστήμες, την τεχνολογία των τροφίμων, των καλλυντικών και φαρμάκων και στους καταλύτες. [16]



Εικόνα 8. Διάγραμμα που δείχνει τις αναλυτικές ικανότητες των μεθόδων Dynamic SIMS και ToF-SIMS, οι οποίες υπερτερούν κατά πολύ σε σχέση με άλλες μεθόδους ανάλυσης από άποψη ευαισθησίας και χωρικής διακριτικής ικανότητας. [18]

3.3. Βασική αρχή λειτουργίας της τεχνικής ToF-SIMS

Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής ToF-SIMS βασίζεται στον βομβαρδισμό του δείγματος με ιόντα από μια πρωτογενή δέσμη και τη δημιουργία δευτερογενών ιόντων που προέρχονται από το δείγμα και αναλύονται με έναν φασματογράφο μάζας. Η τεχνική αυτή είναι μια καταστρεπτική τεχνική, σε νανοκλίμακα, που απελευθερώνει άτομα από την επιφάνεια του δείγματος ενός υλικού μετά από βομβαρδισμό με άλλα ιόντα, τα ιονίζει και τα οδηγεί με μια συστοιχία ηλεκτροστατικών φακών και στο φασματογράφο μάζας όπου αναλύονται. Στο δείγμα δημιουργείται ένας κρατήρας ο οποίος στα τελευταία τεχνολογίας συστήματα είναι αρκετά μικρού βάθους. [16]

Με ειδικά συστήματα, τις ιοντικές πηγές, δημιουργούμε αρχικά μια πρωτογενή δέσμη από ιόντα που έχουν μεγάλη κινητική ενέργεια. Αυτά είναι συνήθως ιόντα γαλλίου (^{69}Ga), κασίου (^{133}Cs) και οξυγόνου (^{16}O) ή άλλων στοιχείων, όπως τα ευγενή αέρια. Τα πλέον εξελιγμένα συστήματα χρησιμοποιούν ιόντα χρυσού ^{197}Au , φουλερένια C_{60} , αλλά και ιόντα ομάδων ατόμων (clusters) όπως $^{197}\text{Au}_2$ ή $^{197}\text{Au}_3$. Η δέσμη αυτή

κατευθύνεται με τη συστοιχία ηλεκτροστατικών φακών προς το δείγμα και εστιάζεται πάνω σε αυτό. Η διάμετρος της δέσμης των ιόντων διαφέρει από στοιχείο σε στοιχείο και για μέταλλα όπως το ^{69}Ga μπορεί να φτάσει με ιδιαίτερη ευκολία στα 200nm ή και λιγότερο (50nm). Τα ιόντα αυτά συγκρούονται με άτομα από τα ανώτερα ατομικά επίπεδα της επιφάνειας του δείγματος και τα παρασύρουν σε κινήσεις (recoil atoms), ώστε μερικά από αυτά να οπισθοσκεδάζονται και να απελευθερώνονται από το δείγμα. Ένα μικρό μέρος τους, περίπου το 1%, είναι ιονισμένα (φορτισμένα) ενώ τα υπόλοιπα έχουν ουδέτερο φορτίο. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, τα ιόντα αυτά μπορεί να έχουν θετικό ή αρνητικό φορτίο, να είναι μονοατομικά ή και πολυατομικά θραύσματα μορίων. [16]

Με την εφαρμογή ενός μεγάλου ηλεκτρικού δυναμικού στην επιφάνεια του δείγματος, μέρος των ιόντων αυτών κατευθύνεται προς το φασματογράφο μάζας με τη μορφή επίσης μιας ιοντικής δέσμης που την ονομάζουμε δέσμη δευτερογενών ιόντων. Η εφαρμογή αρνητικού δυναμικού παρασύρει τα αρνητικά ιόντα και η εφαρμογή θετικού τα θετικά, αντίστοιχα. Δεν μπορούμε δηλαδή να αναλύσουμε ταυτόχρονα θετικά και αρνητικά ιόντα. Για να γίνει αυτό απαιτείται αλλαγή της πολικότητας σε κάποια μέρη του αναλυτικού μηχανήματος με χειροκίνητο τρόπο. [16]

Με κατάλληλη ρύθμιση των ηλεκτροστατικών δυναμικών στην περιοχή εξόδου των ιόντων, όλα σχεδόν τα ιόντα αποκτούν την ίδια αρχική ταχύτητα. Δηλαδή με την εφαρμογή ενός σταθερού δυναμικού U για όλα τα ιόντα, τότε ισχύει η παρακάτω σχέση:

$$\frac{m}{q} = \frac{2eUs^2}{t^2} \quad (1)$$

Στη σχέση αυτή το e είναι το φορτίο ενός ηλεκτρονίου, δηλαδή μία σταθερή τιμή, το q είναι το φορτίο του ιόντος, το μήκος της διαδρομής που διανύουν τα ιόντα από την επιφάνεια του δείγματος μέχρι το σημείο που είναι τοποθετημένος ο συλλέκτης συμβολίζεται με s , η μάζα του ιόντος με m και ο χρόνος πτήσης του, δηλαδή ο χρόνος που χρειάζεται το ιόν για να διανύσει την διαδρομή s , με t . Βάσει της εξίσωσης (1) είναι προφανές ότι διαφορετικά στοιχεία με διαφορετικές αναλογίες m/q φτάνουν τελικά στον συλλέκτη σε διαφορετικούς χρόνους t (εάν ένα ιόν έχει φορτίο για παράδειγμα 2 τότε θα εμφανιστεί στο φάσμα των μαζών σαν να έχει τη μισή μάζα). [16]

Ο φασματογράφος μάζας είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας συγκεκριμένου μήκους και περιέχει ένα σύνολο ηλεκτροστατικών φακών για την καθοδήγηση των ιόντων. Συνήθως στο τέλος του σωλήνα υπάρχει ο συλλέκτης. Το όλο σύστημα βρίσκεται κάτω από υψηλό κενό αέρος (της τάξης των 10^{-9} έως 10^{-11} Torr) ώστε να αποφεύγονται οι συγκρούσεις με άλλα άτομα οπότε και η διασπορά τους λόγω της αλλαγής της κινητικής τους ενέργειας. Κατά την κίνησή τους οι διαφορετικές μάζες διαχωρίζονται και τα ιόντα με την μικρότερη μάζα φτάνουν στον συλλέκτη πρώτα, ενώ αυτά με τη μεγαλύτερη μάζα τελευταία. Οι χρόνοι που φτάνουν στον συλλέκτη οι διαφορετικές μάζες καταγράφονται με ηλεκτρονικές συσκευές που έχουν πολύ μεγάλη διακριτική ικανότητα στην κατάτμηση του χρόνου. Με τη χρήση της προηγούμενης εξίσωσης (1) δίνεται η δυνατότητα μετατροπής του χρόνου πτήσης σε μάζα. Τα αποτελέσματα σώζονται σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή σαν αριθμός ιόντων που χτύπησαν τον συλλέκτη στην μονάδα του χρόνου. [16]

Αντίθετα με τα όργανα της μεθόδου dynamic SIMS, η πρωτογενής δέσμη εδώ είναι παλμική, δηλαδή στέλνει ομάδες ιόντων σε περιοδικά διαστήματα ενώ η καταγραφή των δευτερογενών ιόντων γίνεται στα διαστήματα μεταξύ αυτών των παλμών. Κατ' επέκταση και τα ηλεκτρικά δυναμικά που εφαρμόζονται σε όλα τα μέρη του οργάνου είναι παλμικά και ειδικά ηλεκτρονικά συγχρονίζουν τα διάφορα γεγονότα. Η δέσμη εναποθέτει στο δείγμα ηλεκτρικό φορτίο που δημιουργεί ρεύμα της τάξης λίγων nA. Αυτά τα φορτία θα παρέμεναν στο δείγμα επηρεάζοντας τη θέση της δέσμης και για αυτό το λόγο το δείγμα επικαλύπτεται με κάποιο μέταλλο για να αποφορτίζεται η επιφάνειά του. Τέτοια μέταλλα είναι ο χρυσός ή ο άνθρακας. Με την αύξηση της απόστασης που διανύουν τα δευτερογενή ιόντα αυξάνεται και η διακριτική ικανότητα. Αυτό γίνεται χωρίς να αυξήσουμε το μήκος του οργάνου, αλλά με την τοποθέτηση πλέγματος (reflectron) που βρίσκεται σε υψηλό δυναμικό το οποίο ανακλά τα δευτερογενή ιόντα προς τα πίσω υπό μικρή γωνία, διπλασιάζοντας σχεδόν τη διαδρομή ενώ ο συλλέκτης τοποθετείται κοντά στο δείγμα. [16]

Τα δεδομένα που προκύπτουν από την ανάλυση εκφράζουν τον αριθμό μοναδιαίων μετρήσεων (αριθμός ιόντων) κατανεμημένα σε μικρά διαστήματα χρόνου (bins). Κάθε διάστημα χρόνου μπορεί να μεταβληθεί από τον χρήστη ανάλογα με τις απαιτήσεις της ανάλυσης. Με την εξίσωση που αναφέρθηκε προηγουμένως (1) γίνεται μετατροπή των διαστημάτων χρόνου σε μάζα ή πιο σωστά σε ιοντική μάζα διαιρεμένη

με το φορτίο του ιόντος (m/q ή όπως αλλιώς αναφέρεται m/z) και προβολή στον οριζόντιο άξονα των διαγραμμάτων μάζας. Στον κάθετο άξονα βρίσκεται το πλήθος των ιόντων που προσέκρουσαν στον συλλέκτη στον συγκεκριμένο χρόνο καταμερισμού. [16]

3.3.1. Πρωτογενείς πηγές ιόντων

Η πηγή ιόντων καισίου παράγει ιόντα $^{133}\text{Cs}^+$. Το μέταλλο του καισίου θερμαίνεται στους 250°C και εξαχνώνεται, και ακολούθως, διέρχεται μέσα από μια θερμαινόμενη στους 1100°C πλάκα πορώδους βολφραμίου όπου ιονίζεται. Τέλος, φιλτράρεται και μορφοποιείται σε δέσμη στην στήλη με τα ηλεκτροστατικά οπτικά μέρη. [3]

Η πηγή ιόντων γαλλίου $^{69}\text{Ga}^+$ εκπέμπει τα ιονισμένα άτομα γαλλίου από ακίδα. Τα άτομα του γαλλίου ρέουν πάνω στην ακίδα με την εφαρμογή υψηλών ηλεκτρικών δυναμικών και εκτινάσσονται από την κορυφή της ακίδας. Τέτοιες πηγές μπορούν να αυξήσουν την χωρική διακριτική ικανότητα σε κάτω από τα 50nm . [6]

Η πηγή $^{12}\text{C}_{60}^+$ και η πηγή cluster $^{-197}\text{Au}_3^+$ είναι νέας τεχνολογίας πολυατομικές πηγές με ιδιαίτερο χαρακτηριστικό την ομαλότερη κατανομή της κινητικής ενέργειας στην επιφάνεια του δείγματος και κατ' επέκταση την αυξημένη διακριτική ικανότητα σε βάθος αλλά και την αυξημένη απόδοση σε δευτερογενή ιόντα. Ιδιαίτερα η πηγή $^{12}\text{C}_{60}^+$ χρησιμοποιείται λόγω αυτής της ιδιότητας κυρίως στην ανάλυση βιολογικών υλικών.

Μία άλλη πηγή πρωτογενών ιόντων που χρησιμοποιείται είναι το $^{40}\text{Ar}^+$. Οι παλμοί των ιόντων αργού έχουν χαρακτηριστικά μήκη $10\text{-}15\text{ ns}$ και παράγονται από μια συνεχή δέσμη η οποία εκτρέπεται κατά 90° . Τα ιόντα από το τελευταίο τμήμα της δέσμης επιταχύνονται για να προφθάσουν εκείνα από το μέτωπο όταν φθάνουν στο στόχο [6, 19].

3.3.2. Προβλήματα κατά το sputtering στην ToF-SIMS

Δεδομένου ότι η ToF-SIMS αναλύει την ανώτατη επιφάνεια ενός δείγματος, η μόλυνση μπορεί να είναι ένα σοβαρό πρόβλημα. Επομένως, η επιφάνεια πρέπει να καθαριστεί. Για να αποφευχθεί η προσρόφηση των μορίων που βρίσκονται στον αέρα του περιβάλλοντος μετά από τις διαδικασίες καθαρισμού, το δείγμα οδηγείται κατευθείαν στο όργανο υψηλού κενού ToF-SIMS πριν από την ανάλυση.

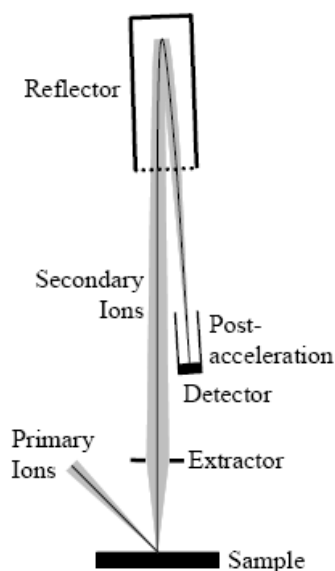
Μετά την αφαίρεση των προσροφημένων υδρογονανθράκων μέσω του sputtering, ακόμη και υπό τις υψηλές συνθήκες κενού ($\sim 2 \cdot 10^{-10}$ mbar), η επιφάνεια του δείγματος μπορεί να επανακτήσει άτομα και μόρια όπως το υδρογόνο ή τους υδρογονάνθρακες που είναι παρόντες στο υπόλοιπο αέριο. Η πρωτογενής πηγή ιόντων δεν είναι ικανή να αποτρέψει αυτήν την προσρόφηση αποτελεσματικά, ειδικά όταν η δέσμη ιόντων αναλύει μια αρκετά μεγάλη περιοχή. Επομένως, ένας αναλυτικός τρόπος έχει αναπτυχθεί, όπου το δείγμα αναλύεται με μια πρωτογενή πηγή ιόντων γαλλίου ενώ γίνεται ταυτόχρονα sputtering με μια πηγή αργού. [6]

3.4. Οργανολογία ToF-SIMS

Όλοι οι τύποι οργάνων ToF-SIMS είναι βασισμένοι στην ίδια αρχή: Η ταχύτητα ενός ιόντος με μια δεδομένη κινητική ενέργεια εξαρτάται από τη μάζα του. Ωστόσο, ακόμη και δευτερογενή ιόντα ίδιου είδους έχουν μια κατανομή ενεργειών με αποτέλεσμα να μην φτάνουν στον ανιχνευτή ταυτόχρονα. Σε αυτό βοηθά σημαντικά ο νέος τύπος ToF σωλήνων με ανακλαστήρα (reflector).

Μια σχηματική άποψη ενός ανακλαστήρα ToF-SIMS δίνεται ακολούθως (Εικόνα 9). Τα δευτερογενή ιόντα εξάγονται από την επιφάνεια του δείγματος μετά από την επιτάχυνσή τους μέσω ηλεκτρικού πεδίου. Τα ιόντα διαχωρίζονται σύμφωνα με την ταχύτητά τους προτού να φθάσουν στον ανιχνευτή. Οι ελαφρώς διαφορετικές αρχικές κινητικές ενέργειες των ιόντων οδηγούν στους ελαφρώς διαφορετικούς χρόνους πτήσης τους, ακόμη και για τα ιόντα του ίδιου είδους, όπως είπαμε. Ο ανακλαστήρας χρησιμοποιείται για την ενεργειακή εστίαση [20], δηλαδή τα ιόντα με τις υψηλότερες ενέργειες διαπερνούν το ηλεκτρικό πεδίο βαθύτερα και επομένως καθυστερούν έναντι των ιόντων με χαμηλή ενέργεια. Με τη ρύθμιση των ηλεκτρικών πεδίων προσεκτικά,

όλα τα δευτερογενή ιόντα ενός είδους μπορούν να φθάσουν στον ανιχνευτή σχεδόν ταυτόχρονα. Το αποτέλεσμα πρακτικά είναι πολύ στενές κορυφές άρα αυξάνεται σημαντικά η διακριτική ικανότητα του οργάνου και τελικά υπάρχει πολύ καλός διαχωρισμός των παρεμβολών. [6]



Εικόνα 9. Σχηματική άποψη ενός οργάνου ToF-SIMS. [6]

3.4.1. Περιγραφή οργάνου ToF-SIMS

Στην Εικόνα 10 παρουσιάζεται μια φωτογραφία του οργάνου IDLE 1 στο οποίο έγιναν κάποιες από τις μετρήσεις (χρήση πρωτογενούς δέσμης ιόντων γαλλίου) με ενδείξεις των διαφόρων μερών του. Το όργανο αυτό μετατράπηκε με αλλαγή της δέσμης σε δέσμη C_{60}^+ . Επίσης συναρμολογήθηκε ένα νέο όργανο, το IDLE 2, σχεδόν αντίγραφο του πρώτου και περιέχει δέσμη χρυσού αλλά και ένα duoplasmatron για βομβαρδισμό με οξυγόνο (Εικόνα 11, Εικόνα 12). Και τα δύο όργανα ανήκουν στη Σχολή Επιστημών της Γης και του Περιβάλλοντος, και στην ερευνητική ομάδα Ιστοτοπικής Γεωχημείας και Κοσμοχημείας του πανεπιστημίου του Manchester.

Το όργανο αποτελείται από τον χώρο ανάλυσης του δείγματος (sample analysis chamber, SAC), που είναι κάτω από πολύ υψηλό κενό, και στον οποίο εισάγεται το δείγμα από τον χειριστή. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται αρχικά στον

προπαρασκευαστικό θάλαμο (preparation chamber), όπου είναι και αυτός κάτω από κενό αέρος και με αυτόν τον τρόπο μπορούν να διατηρούνται τα προς ανάλυση δείγματα πριν την εισαγωγή τους στον θάλαμο ανάλυσης (analysis chamber). Το κενό του θαλάμου προετοιμασίας βρίσκεται σε μια πίεση 5×10^{-8} mbar που δημιουργείται από μια στροβιλοαντλία. Το όργανο μπορεί να αποθηκεύσει στον προπαρασκευαστικό χώρο μέχρι και τέσσερα δείγματα. Η είσοδος του δείγματος γίνεται με έναν συνδυασμό μηχανικού και μαγνητικού χειριστηρίου και η τοποθέτηση αυτού στον θάλαμο ανάλυσης γίνεται σε ειδική τράπεζα που μπορεί να μετακινείται με μεγάλη ακρίβεια, χειροκίνητα ή ελεγχόμενα από ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το δείγμα είναι πλέον έτοιμο για ανάλυση. [21]

Πάνω στο θάλαμο και κάθετα σε αυτόν, βρίσκεται ο σωλήνας της διαδρομής των ιόντων (αναλυτής μάζας), ενώ αριστερά και δεξιά βρίσκονται οι στήλες πρωτογενών ιόντων και ηλεκτρονίων μαζί με ένα πλήθος εξαρτημάτων για τη μέτρηση του κενού, κάμερες για την οπτική εικόνα στο θάλαμο και άλλα όργανα, π.χ. όργανα μέτρησης κενού ή παράθυρα εισόδου για laser. [21]

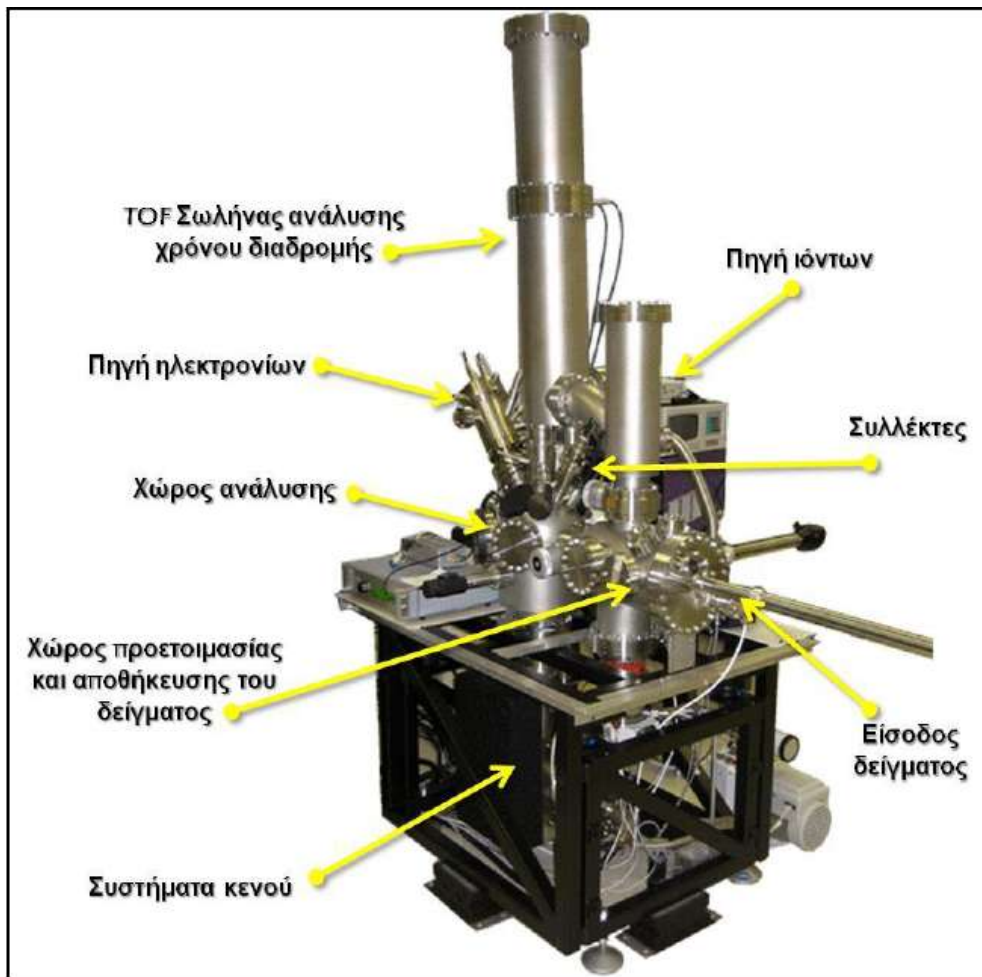
Το κενό των θαλάμων δημιουργείται από έναν συνδυασμό αντλιών, όπως τουρμπομοριακές αντλίες (turbomolecular pumps), αντλίες ιόντων (ion pumps) και αντλίες εξαχνωμένου τιτανίου (Ti sublimation pumps) που επιτυγχάνουν μια πίεση 5×10^{-10} mbar. Στα όργανα ToF-SIMS η πρωτογενής δέσμη πρέπει να είναι παλμική και κατ' επέκταση το δυναμικό που εφαρμόζεται στο δείγμα, ενώ το ηλεκτροστατικό οπτικό σύστημα διαμόρφωσης δευτερογενών ιόντων σε δέσμη παραμένει σταθερό. Η πολικότητα όλων των συστημάτων αλλάζει με χειροκίνητο τρόπο μέσω διακοπών, ανάλογα με το εάν επιθυμείται η μέτρηση θετικών ή αρνητικών ιόντων. [21]

Το «όπλο», πηγή των πρωτογενών ιόντων τοποθετείται στο θάλαμο ανάλυσης, με την πρωτογενή ιονική δέσμη να εστιάζει πάνω στο δείγμα. Τα δευτερογενή ιόντα, ή ιόντα δευτερογενώς ιονισμένα με laser, εξάγονται σε διεύθυνση με κλίση από το επίπεδο του δείγματος σε υψηλό δυναμικό. Τα ιόντα αυτά μετά τη δημιουργία τους διαμορφώνονται ηλεκτροστατικά σε λεπτή δέσμη και εισάγονται στη συσκευή ανάλυσης του οργάνου προς μέτρηση. Εκεί είναι τοποθετημένο και ένα «όπλο» ηλεκτρονίων που δημιουργεί δηλαδή δέσμη ηλεκτρονίων για την αποφόρτιση του δείγματος. Εκτός από ιόντα παράγονται και ουδέτερα άτομα ή μόρια, ηλεκτρόνια αλλά και ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Με την τοποθέτηση ενός ανιχνευτή δευτερογενών

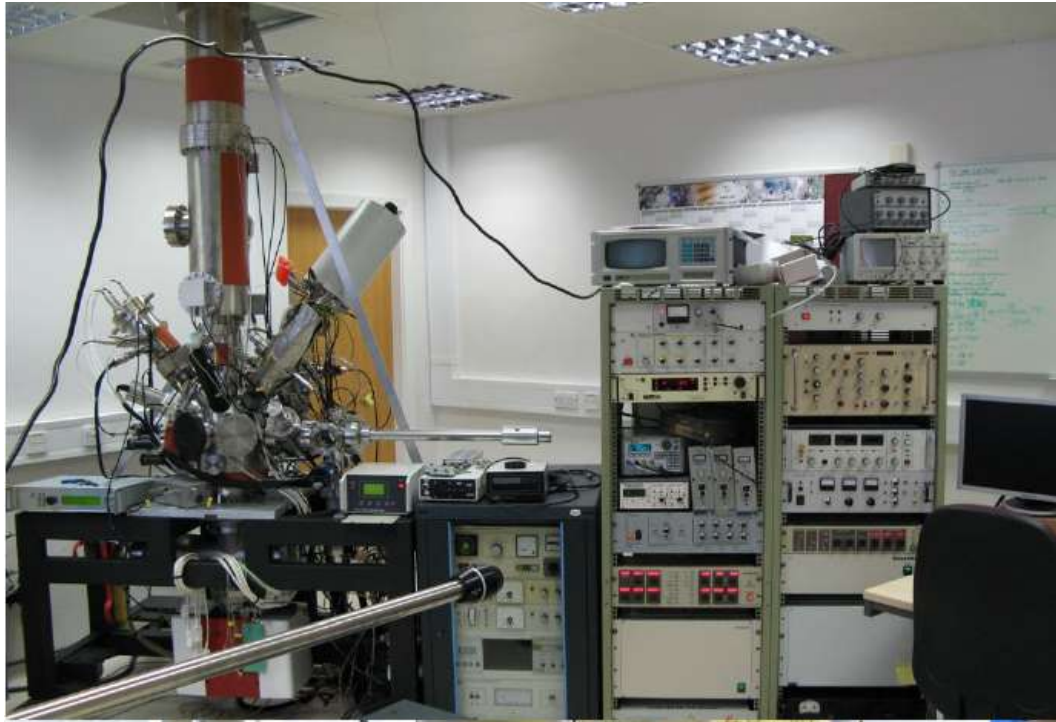
ηλεκτρονίων λαμβάνονται εικόνες όμοιες με τις εικόνες ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM), συχνά μεγαλύτερης χωρικής διακριτικότητας από συμβατικά ηλεκτρονικά μικροσκόπια. [21]

Το «όπλο» των πρωτογενών ιόντων εκπέμπει ιόντα, π.χ. γαλλίου (^{69}Ga), με ενέργεια 25 kV ή στα νέα, διαμορφωμένα όργανα, εκπέμπονται και ιόντα χρυσού καθώς και C_{60}^+ . Υπάρχουν πέντε διαφράγματα που επιτρέπουν τον έλεγχο της έντασης της δέσμης η οποία μπορεί να μεταβάλλεται μεταξύ 15 pA και 80 nA, αλλάζοντας έτσι και την διάμετρο της δέσμης πάνω στο δείγμα από τα 40 nm έως και 2 μm . Το «όπλο» μπορεί να λειτουργήσει με συνεχή τρόπο για την απεικόνιση των δευτερογενών ηλεκτρονίων ή με παλμικό για αναλύσεις TOF-SIMS. Η χρονική διάρκεια ενός παλμού μπορεί να μεταβάλλεται μεταξύ 2 και 1000 ns. Για να επιτευχθεί διάρκεια παλμού κάτω από 2 ns το «όπλο» περιέχει ένα εξάρτημα (buncher) που επιταχύνει διαφορικά τα πρωτογενή ιόντα. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται πολύ μεγαλύτερη δέσμη ιόντων για σχετικά μικρή χρονική διάρκεια παλμών, ουσιαστικά συρρικνώνοντας χωρικά τα ιόντα, οπότε και χρονικά τον παλμό. Εντούτοις, αν και αυτό βελτιώνει τη διακριτική ικανότητα του οργάνου και την απόδοση των ιόντων, η αυξανόμενη ενέργεια της δέσμης εισάγει κάποια προβλήματα. [21]

Τα δευτερογενή ιόντα ανιχνεύονται χρησιμοποιώντας ένα ειδικό σύστημα ToF (συσκευή χρόνου πτήσης). Αυτό αποτελείται από έναν σωλήνα δύο σταδίων (πτήσης και ανίχνευσης των ιόντων) και ένα πολυκάναλο ανιχνευτή MCP. Στον ανιχνευτή MCP εφαρμόζουμε ηλεκτρικό δυναμικό ύψους περίπου ± 2.5 kV. Αυτό το χαρακτηριστικό του δίνει την δυνατότητα ανίχνευσης μαζών από το υδρογόνο, δηλαδή 1 amu, μέχρι 500 amu. Το σήμα του MCP ενισχύεται από έναν προενισχυτή, ο οποίος μειώνει τον ηλεκτρονικό θόρυβο του οργάνου. [21]



Εικόνα 10. Σχηματική άποψη του οργάνου IDLE 1. [22]



Εικόνα 11. Το όργανο IDLE 2. [22]



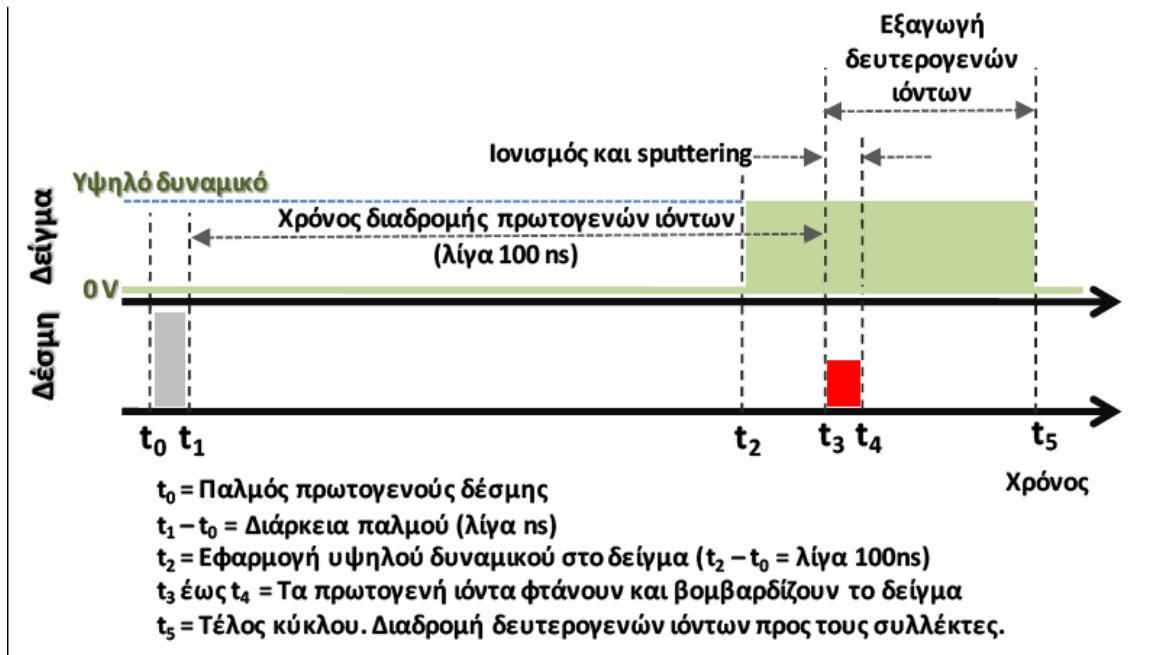
Εικόνα 12. Λεπτομέρεια του οργάνου IDLE 2. [22]

3.4.2. Λειτουργία του οργάνου ToF-SIMS

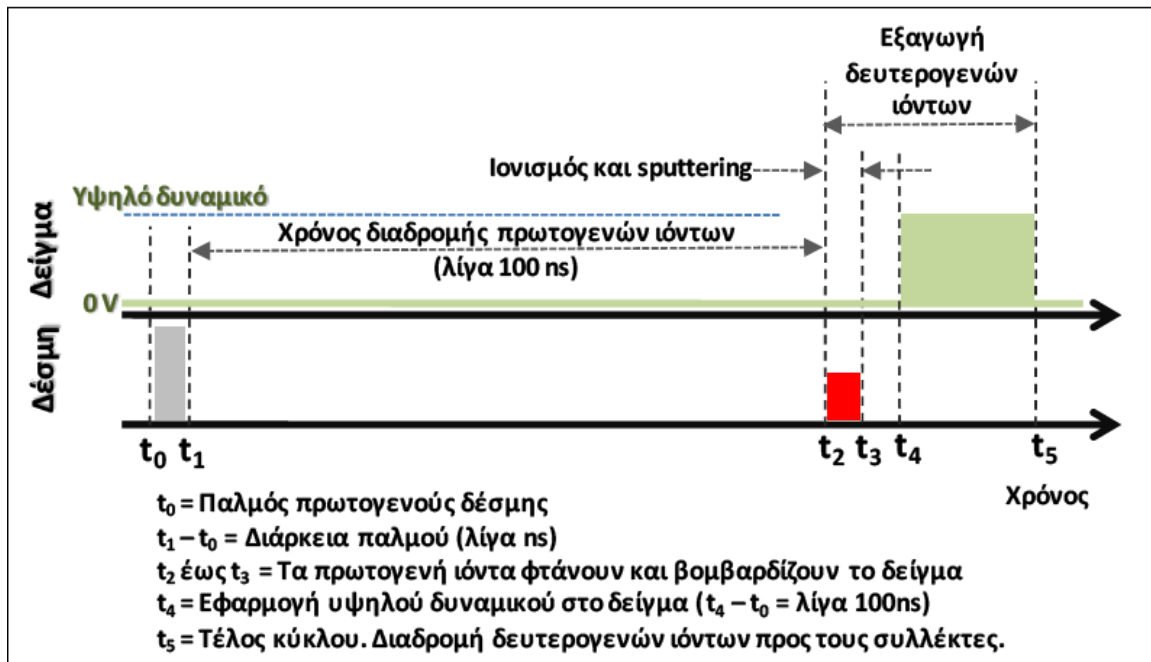
Ο χρόνος πτήσης για ιόντα με μάζες ~ 500 Da είναι περίπου 100 μs . Για να αποφευχθεί η φασματική επικάλυψη απαιτείται συχνότητα παλμών τουλάχιστον 10 kHz. Με έναν αρχικό παλμό μήκους μερικών ns (όπου επιτυγχάνεται υψηλή διακριτική ικανότητα) ο κύκλος εργασίας είναι 10^{-5} - 10^{-4} sec. Αυτός ο ενδιάμεσος χρόνος ουσιαστικά είναι χωρίς παραγωγή δευτερογενών ιόντων οπότε και η απόδοση του σήματος είναι πολύ μικρότερη απ' ό τι στη δυναμική SIMS όπου η πρωτογενής δέσμη είναι συνεχής. Η Εικόνα 13 δείχνει τον απλό κύκλο εξαγωγής δευτερογενών ιόντων, ενώ η Εικόνα 14 έναν πιο πολύπλοκο κύκλο από άποψη συγχρονισμού, αλλά με δυνατότητα να επιτύχει μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα κατά μάζα. [21]

Οι αναλογίες των σημάτων είναι επομένως μικρότερες σε σχέση με τα όργανα που χρησιμοποιούν συνεχείς πρωτογενείς δέσμες. Επομένως θα χρειαζόμασταν μεγαλύτερο χρόνο παλμού για να εξασφαλιστεί μεγάλος αριθμός ατομικών ιόντων (counts), ωστόσο με τη χρήση του buncher επιτυγχάνεται μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα κατά μάζα και ταυτόχρονα δίνει μεγάλες τιμές ατομικών ιόντων (counts). [21]

Εάν είναι απαραίτητη και η υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα ο χειριστής πρέπει να επιλέξει ένα μικρότερο διάφραγμα, και συντομότερους παλμούς, ωστόσο χάνει σε ένταση δέσμης. Η καλύτερη οπτική απεικόνιση (παραμελώντας τη διακριτική ικανότητα) επιτυγχάνεται με τους μακροχρόνιους παλμούς (μερικών εκατοντάδων nanoseconds). Για κάθε εικονοκύτταρο στην εικόνα, ολόκληρο το φάσμα μάζας καταγράφεται και σώζεται σε ένα αρχείο που χρησιμοποιεί το λογισμικό spaceTOF. Ο χρήστης μπορεί να επιλέξει οποιαδήποτε περιοχή που τον ενδιαφέρει στο φάσμα και πλέον είναι σε θέση να αναλύσει και να επεξεργαστεί τις πληροφορίες που εξάγονται από αυτές. Επιπλέον, είναι δυνατό να παραχθούν εικόνες κατανομών για όλα τα δευτερογενή ιόντα του φάσματος. [21]



Εικόνα 13. Σχηματικό χρονοδιάγραμμα με «κανονική εξαγωγή» (normal extraction) δευτερογενών ιόντων. Η διαδρομή των δευτερογενών ιόντων μέχρι τον συλλέκτη είναι περίπου 100μs, μετά ο κύκλος επαναλαμβάνεται.



Εικόνα 14. Σχηματικό χρονοδιάγραμμα με «καθυστερημένη εξαγωγή» (delayed extraction) δευτερογενών ιόντων. Η διαδρομή των δευτερογενών ιόντων μέχρι τον συλλέκτη είναι περίπου 100μs, μετά ο κύκλος επαναλαμβάνεται.

3.5. Ποσοτικοποίηση

Η ποσοτική αξιολόγηση των φασμάτων μάζας είναι ένας από τους σημαντικότερους στόχους στην ανάλυση ToF-SIMS. Ωστόσο δεν έχει υλοποιηθεί ακόμη πλήρως. Κάθε ιόν το οποίο υφίσταται sputtering καταλήγει στον αναλυτή μάζας και αναπαρίσταται από μία κορυφή στο εξαγόμενο φάσμα μαζών. Το πρόβλημα έγκειται στις παρεμβολές μάζας, δηλαδή σε διαφορετικά μοριακά ή ατομικά ιόντα τα οποία έχουν σχεδόν ίση μάζα με αυτήν του προς ανάλυση ιόντος, με αποτέλεσμα την εξαγωγή μίας μεγαλύτερης κορυφής στο φάσμα και όχι διαφορετικών και εύκολα διαχωρίσιμων κορυφών. Μία σημαντική παράμετρος για την επεξεργασία των φασμάτων είναι η διακριτική ικανότητα κατά μάζα του οργάνου, η οποία αντιπροσωπεύεται από την ποσότητα $m/\Delta m$ όπου m η μάζα του ιόντος και Δm το πλάτος της κορυφής στο μέσον του ύψους της (Full Width at Half Maximum – FWHM). Όσο μεγαλύτερη είναι αυτή η ποσότητα για ένα ιόν τόσο καλύτερη είναι η διακριτική ικανότητά του. [6, 16]

Η τεχνική SIMS δίνει τη δυνατότητα καθορισμού μόνο των αναλογιών των ατομικών και μοριακών ιόντων. Οι απόλυτες συγκεντρώσεις δεν μπορούν να ληφθούν λόγω της ανεπαρκούς γνώσης των όγκων που υφίστανται sputtering, του βαθμού ιονισμού (ionisation efficiency), της μετάδοσης του οργάνου (transmission efficiency), και της αποδοτικότητας της ανίχνευσης (counting efficiency). Οι προϋποθέσεις για να καθοριστούν αυτές οι αναλογίες είναι, εκτός από τη γνώση των αντίστοιχων ευαισθησιών SIMS, η γραμμικότητα του συστήματος ανίχνευσης και εγγραφής, καθώς επίσης και ο έλεγχος των αποτελεσμάτων του οργάνου για την κλασμάτωση κατά μάζα (mass fractionation). [6]

3.5.1. Γραμμικότητα του ανιχνευτή

Το πρόβλημα που δημιουργείται λόγω της μη-γραμμικότητας του συστήματος ανίχνευσης πέρα από μια ευρεία δυναμική περιοχή είναι αναπόφευκτο για μία ποσοτική αξιολόγηση των φασμάτων μάζας στην ToF-SIMS, όπου ολόκληρο το φάσμα εξάγεται ταυτόχρονα. Στην πραγματικότητα βέβαια, η γραμμικότητα υφίσταται μόνο σε πολύ μικρά διαστήματα, παρ' ότι μία πολύ μεγαλύτερη περιοχή θεωρείται γραμμική. Η

γραμμικότητα παύει να ισχύει όταν πρακτικά το όργανο ανίχνευσης δεν προλαβαίνει να αποδώσει κάθε ένταση ξεχωριστά λόγω του αυξανόμενου φορτίου. [6]

Για την ανίχνευση ενός ιόντος με την τεχνική ToF-SIMS, πρέπει να εξεταστούν οι «νεκρές» χρονικά επιδράσεις (dead time effects). Δεδομένου ότι οι εντάσεις των ιόντων στην ToF-SIMS κυμαίνονται σε ένα εξαιρετικά σύντομο χρονικό διάστημα (νανοδευτερόλεπτα), αυτά τα αποτελέσματα γίνονται πιο σύνθετα απ' ό,τι για τις εντάσεις μίας γραμμικής ή εκθετικής φθίνουσας συνάρτησης. Ωστόσο, οι «νεκρές» χρονικά επιδράσεις πρέπει να εξεταστούν επίσης στη συμβατική τεχνική SIMS. Ειδικά στις μελέτες ισοτόπων όπου συμβάλλουν σημαντικά στην αβεβαιότητα των μετρήσεων. [23, 24]

Ωστόσο υπάρχει δυνατότητα διόρθωσης της επίδρασης του «νεκρού» χρόνου στα φάσματα ToF-SIMS και μπορεί να εκτελεσθεί χρησιμοποιώντας τις στατιστικές Poisson. Οι περιορισμοί αυτών των διορθώσεων προκύπτουν από δύο ανεπάρκειες. Κατ' αρχάς, ο πραγματικός «νεκρός» χρόνος δεν μπορεί να περιγραφεί από μια ενιαία αριθμητική αξία. Μία συνάρτηση πιθανοτήτων πρέπει να χρησιμοποιηθεί αντί αυτού, η οποία είναι μόνο κατά προσέγγιση γνωστή. Δεύτερον, οι σταθερές εντάσεις κατά τη διάρκεια της μέτρησης είναι αναγκαίες για μια ακριβή διόρθωση του «νεκρού» χρόνου. Ωστόσο, οι απλουστευμένες τεχνικές διορθώσεων οδηγούν σε αποτελέσματα με ικανοποιητική ακρίβεια (~ 10%) για την ανάλυση στοιχείων ακόμη και για τους συντελεστές ασφαλείας μέχρι και το τρία (≤ 3). Οι περιορισμοί είναι αυστηρότεροι για τις μελέτες ισοτόπων, όπου απαιτείται μεγαλύτερη ακρίβεια. [6]

3.5.2. Κλασμάτωση κατά μάζα

Τα διάφορα ισότοπα ενός στοιχείου έχουν ελαφρώς διαφορετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες λόγω των διαφορών στη μάζα τους. Η ύπαρξη αυτών των διαφορών ονομάζεται ισοτοπική κλασμάτωση [25, 26]. Ανάλογα με τη μελετώμενη διεργασία, η διαφορά αυτή μπορεί να εκδηλωθεί με τη μορφή φαινομένου κλασμάτωσης εξαρτώμενου από τη μάζα, ή όχι. Παραδείγματα μορφών κλασμάτωσης εξαρτώμενων από τη μάζα είναι η αλλαγή της ισοτοπικής σύστασης ενός σώματος κατά την αλλαγή φάσης (π.χ. από νερό σε υδρατμούς), την ανταλλαγή ισοτόπων σε κατάσταση ισορροπίας (π.χ. μεταξύ νερού και υδρατμών) ή τη συμμετοχή σε μια χημική αντίδραση.

Τα ελαφρά στοιχεία επίσης, παρουσιάζουν διαφορές μάζας μεταξύ των ισοτόπων τους επαρκείς ώστε να επιτρέπουν σε μια σειρά από φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες να προκαλούν ισοτοπική κλασμάτωση, μάλιστα με μετρήσιμες τιμές, εύκολα διακριτές από τα αναλυτικά μας μηχανήματα. [27, 28]

Ωστόσο, εκτός από την κλασμάτωση που προκύπτει από τις φυσικές διαδικασίες, υπάρχει και η κλασμάτωση που οφείλεται στο όργανο ανάλυσης κατά τη μέτρηση (instrumental fractionation). Η επίδραση της κλασμάτωσης κατά μάζα που οφείλεται στο όργανο δεν είναι τόσο σημαντική στη μέθοδο ToF-SIMS όσο σε άλλες μεθόδους SIMS, π.χ. αυτές που χρησιμοποιούν μαγνητικό αναλυτή. Ακόμη περισσότερο γιατί η μέθοδος ToF-SIMS χρησιμοποιείται για ποιοτική ανάλυση και όχι ποσοτική. Σε οποιαδήποτε περίπτωση όμως τα στατιστικά λάθη οδηγούν σε αναλυτικές αβεβαιότητες για τα ισότοπα που είναι σε μικρότερη αφθονία στη φύση. Μεγάλο μέρος της κλασμάτωσης συμβαίνει όταν η συγκέντρωση των ιόντων που μετρούνται είναι μεγάλη, οπότε και οι εντάσεις στον συλλέκτη του φασματομέτρου είναι υψηλές, δημιουργώντας μεγάλο πλήθος επικαλυπτόμενα γεγονότα που δεν καταμετρούνται από τον συλλέκτη σαν διακριτά γεγονότα («νεκρές» χρονικά επιδράσεις) και που υπερβαίνουν τις επιδράσεις που προκύπτουν από τη κλασμάτωση κατά μάζα. Οι νέοι πλέον συλλέκτες είναι τεχνολογικά πολύ ανεπτυγμένοι ώστε να έχουν μεγάλο εύρος όπου συμπεριφέρονται γραμμικά, και ειδικά για την τεχνική ToF-SIMS που αναλύει μικρούς όγκους υλικού με κάθε παλμό το φαινόμενο μειώνεται σημαντικά. [6]

Σε όλες τις περιπτώσεις η κλασμάτωση κατά μάζα του οργάνου εξετάζεται πάντα σαν απόκλιση από τις «κανονικές» ισοτοπικές αναλογίες που αποτελούν τις μέσες τιμές σύστασης αυτών στη φύση.

3.6. Ανάλυση στοιχείων

Για κάθε ισότοπο ενός δεδομένου στοιχείου, υπάρχει η δυνατότητα να προσδιοριστεί η έντασή του στην αντίστοιχη μάζα. Πολλές φορές η ένταση που λαμβάνεται μπορεί να είναι αποτέλεσμα όχι ενός αλλά περισσότερων ιόντων. Το φαινόμενο αυτό αναφέρεται ως παρεμβολή κατά μάζα (mass interference). Η σωστή εκτίμηση της έντασης ενός ιόντος προκύπτει από τον ακριβή καθορισμό των μαζών που

παρεμβάλλονται. Επιλεκτικά παραθέτουμε μερικές περιγραφές για στοιχεία του περιοδικού πίνακα με τις χαρακτηριστικές παρεμβολές τους κατά μάζα.

3.6.1. Υδρογόνο

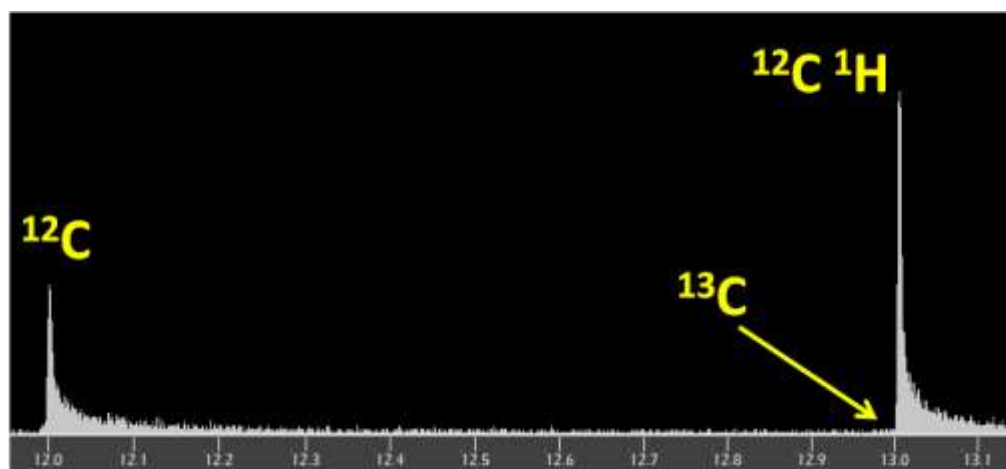
Αν και το υδρογόνο σχηματίζει τόσο θετικά όσο και αρνητικά ιόντα κατά τη διαδικασία SIMS, η αρνητική πολικότητα υπερισχύει. Για τα θετικά δευτερογενή ιόντα, μία παρεμβολή μάζας παρατηρείται για το δευτέριο ($^2\text{H}^+$) από τα μοριακά ιόντα $^1\text{H}_2^+$. Επίσης, ιόντα $^1\text{H}_3^+$ είναι συχνά παρόντα σε δευτερογενή ιοντικά φάσματα. Η ανάλυση του υδρογόνου με ToF-SIMS επηρεάζεται από το υπολειπόμενο αέριο που πάντα βρίσκεται στο αναλυτικό όργανο και στα συστήματα κενού. Ακόμη και σε πίεση 10^{-10} mbar στο θάλαμο ανάλυσης, το υδρογόνο είναι ακόμη προσροφημένο στην επιφάνεια του δείγματος κατά τον βομβαρδισμό πρωτογενών ιόντων και μπορεί να παρατηρηθεί σε κάθε φάσμα μάζας. Συνεπώς, η ανάλυση ισοτοπικής αναλογίας του υδρογόνου δεν είναι δυνατή, αν και το H_2 σχηματίζει πρακτικά μη αρνητικά δευτερογενή ιόντα και άρα το $^2\text{H}^-$ δεν επηρεάζεται από κάποια παρεμβολή μάζας.

3.6.2. Άνθρακας

Ο άνθρακας σχηματίζει θετικά όπως και αρνητικά δευτερογενή ιόντα κατά το βομβαρδισμό με πρωτογενή δέσμη ιόντων. Όπως παρατηρήθηκε και για το υδρογόνο, κυρίως σχηματίζονται αρνητικά ιόντα. Ειδικά η πολικότητα των δευτερογενών ιόντων του άνθρακα εξαρτάται από το χημικό τους περιβάλλον. Οι υδρογονάνθρακες παράγουν δευτερογενή ιόντα C^+ όπως και C^- , λαμβάνοντας υπόψη ότι οι ανθρακικές ενώσεις και ιδιαίτερα τα καρβίδια σχηματίζουν ιόντα C^- . Οι ενώσεις CH , CH_2 , CH_3 παρατηρείται να έχουν και τις δύο πολικότητες. Συνεπώς, ο διαχωρισμός του σήματος του $^{12}\text{C}^1\text{H}$ από την κορυφή του ^{13}C είναι σημαντικός για τον υπολογισμό της ισοτοπικής αναλογίας $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ και για τις δύο πολικότητες. Ένα ελάχιστο στην αναλυτική ικανότητα του οργάνου κατά μάζα $m/\Delta m=2910$ είναι απαραίτητο για αυτό το διαχωρισμό. Δεδομένου ότι η ένταση των ιόντων $^{12}\text{C}^1\text{H}$ είναι συχνά συγκρίσιμη με το σήμα του ^{12}C , αυτή η ανάλυση μάζας οφείλει να είναι στο ~1% του ύψους της κορυφής στην περίπτωση των ανθράκων ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}=89.9$). Στην Εικόνα 15 δίνεται το ισότοπο 12 του άνθρακα αλλά και η θέση του ισοτόπου 13 όπου ωστόσο δεν φαίνεται μπροστά στην έντονη παρεμβολή

του από το μοριακό $^{12}\text{C}^1\text{H}$. Το παράδειγμα αυτό δείχνει επιπλέον ότι το μεγαλύτερο ποσοστό του άνθρακα 12 βρίσκεται ενωμένο με ένα άτομο υδρογόνου, άρα σε τέτοιες ενώσεις πρέπει να αναζητείται ο άνθρακας για την εύρεση του συνολικού όγκου του αναλυόμενου άνθρακα (υποθέτοντας μηδενικές απώλειες στο όργανο).

Για έναν ορθό υπολογισμό ισοτοπικών αναλογιών, κατά προτίμηση το ποσό της ένυδρης ένωσης CH πρέπει να ελαχιστοποιηθεί. Αυτό μπορεί να συμβεί με τον βομβαρδισμό του δείγματος, δεδομένου ότι η ενυδάτωση οφείλεται συχνά στα κατάλοιπα αερίου στο σύστημα κενού.



Εικόνα 15. Τα δύο σταθερά ισότοπα του άνθρακα και η παρεμβολή στον ^{13}C .

3.6.3. Οξυγόνο

Το οξυγόνο είναι ένα κλασικό στοιχείο που παρέχει αρνητικά δευτερογενή ιόντα στις περισσότερες εφαρμογές SIMS. Στις οξειδωμένες ενώσεις, προσλαμβάνει τα ηλεκτρόνια που απελευθερώνονται κατά το σχηματισμό των θετικών μεταλλικών ιόντων. Ωστόσο, εξαιτίας της υψηλής του αφθονίας στα πετρώματα, το οξυγόνο παρατηρείται επίσης ως θετικό δευτερογενές ιόν, παρότι έχει χαμηλότερη ένταση. Συνεπώς, το οξυγόνο χαρακτηρίζεται ως στοιχείο αναφοράς, όπως και το πυρίτιο, για τη σύγκριση αρνητικών και θετικών φασμάτων δευτερογενών ιόντων. Λόγω της πολύ μικρής αφθονίας του ^{17}O και της μεγάλης έντασης του $^{16}\text{O}^1\text{H}$, μόνο το ^{16}O και το ^{18}O μπορούν να μετρηθούν αποτελεσματικά με την τεχνική ToF-SIMS.

3.6.4. Πυρίτιο

Το πυρίτιο έχει τρία σταθερά ισότοπα, το ^{28}Si (92.23%), το ^{29}Si (4.67%), και το ^{30}Si (3.10%). Αν και διαμορφώνει κυρίως θετικά δευτερογενή ιόντα, εμφανίζονται επίσης και αρνητικά ιόντα. Στα πυριτικά άλατα, είναι κατάλληλο ως στοιχείο αναφοράς, εκτός από το οξυγόνο, για τη σύγκριση των φασμάτων των αρνητικών και θετικών δευτερογενών ιόντων. Επιπλέον, λόγω της έντονης παρουσίας του στα πετρώματα, χρησιμοποιείται ως στοιχείο κανονικοποίησης για τις αφθονίες στοιχείων στους μετεωρίτες ή το ηλιακό σύστημα [29]. Παρόμοια με το μαγνήσιο, τα υδρίδια εμφανίζονται και παρεμβάλλονται στα ^{29}Si , ^{30}Si και ^{31}P .

3.6.5. Γάλλιο

Το γάλλιο χρησιμοποιείται κυρίως ως πρωτογενές ιόν για τις αναλύσεις ToF-SIMS. Αν και η πρωτογενής δέσμη ιόντων είναι εξοπλισμένη με «μονοϊσοτοπικό» ^{69}Ga , κάποια υπολείμματα ^{71}Ga (~ 0.2%) μπορεί να είναι ακόμα παρόντα, δεδομένου ότι η βιομηχανική διαδικασία διαχωρισμού ισωτόπων δεν είναι τέλεια. Επομένως, και τα δύο ισότοπα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση του γηγενούς γαλλίου. [6]

3.7. Ευαισθησία SIMS

Για μια ποσοτική ανάλυση με την τεχνική ToF-SIMS, για το μετασχηματισμό εντάσεων δευτερογενών ιόντων σε αναλογίες στοιχείων, οι σχετικές ευαισθησίες της τεχνικής πρέπει να καθοριστούν. Στην τεχνική αυτή, ο τρόπος με τον οποίο γίνεται ο ιονισμός εξαρτάται άμεσα από τη χημική σύνθεση και τη δομή / προσανατολισμό του κρυστάλλου του δείγματος [6]. Αυτή η εξάρτηση καλείται επίδραση του χημισμού του υλικού (matrix effect). Ο λόγος αυτός, κάνει απαραίτητο τον καθορισμό των σχετικών συντελεστών ευαισθησίας (Relative Sensitivity Factors – RSFs) από πρότυπα δείγματα. Επομένως, είναι απαραίτητη η προσεκτική επιλογή προτύπου παρόμοιου χημισμού με το προς μελέτη υλικό. Δεδομένου ότι ο πραγματικά ερευνημένος όγκος του δείγματος είναι εξαιρετικά μικρός, μόνο μερικά ατομικά μονοεπίπεδα, η ομοιογένεια των δειγμάτων και η καθαρότητα είναι καθοριστικά.

Γενικά τα άμορφα ή πολυκρυσταλλικά πρότυπα είναι αυτά που προτιμώνται. Ωστόσο, ορισμένα υλικά όπως το γυαλί καθώς επίσης και μερικά μεταλλεύματα, που χρησιμοποιούνται ως πρότυπα σε άλλες τεχνικές, δεν καλύπτουν τις απαιτήσεις της ToF-SIMS σχετικά με την ομοιογένεια σε μια κλίμακα μερικών μικρών του μέτρου (μm). Επομένως, η ποιότητα προτύπων πρέπει πάντα να ελέγχεται στην ανάλυση ToF-SIMS.

3.8. Ανάλυση ισοτόπων

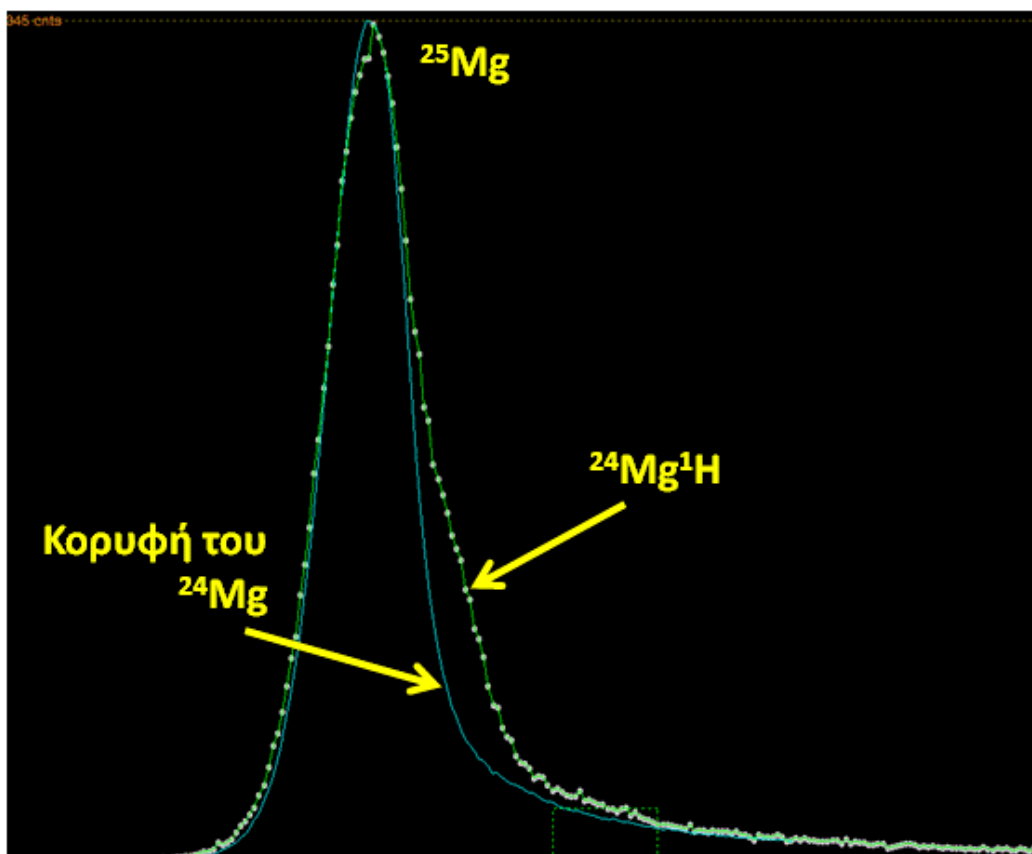
Μόνο μερικά στοιχεία στα πετρώματα επιτρέπουν την ισοτοπική ανάλυση σε μία κλασική ανάλυση μάζας. Για το υδρογόνο (αρνητικά δευτερογενή ιόντα), το λίθιο, και το βόριο, σχεδόν καμία παρεμβολή δεν παρατηρείται στο φάσμα. Αρχίζοντας με τον άνθρακα, οι ένυδρες ουσίες αποτελούν ένα σοβαρό πρόβλημα, επειδή δεν είναι εύκολα διαχωρίσιμες με μία κλασική ανάλυση μάζας. Οι ένυδρες ουσίες είναι λιγότερο σημαντικές για τα στοιχεία με τα ισότοπα, τα οποία διαχωρίζονται από δύο μονάδες μάζας, π.χ., χαλκός ή ασήμι. Δεδομένου ότι αυτά τα στοιχεία είναι παρόντα ως ιχνοστοιχεία στα φυσικά δείγματα, άλλες παρεμβολές μάζας, όπως στα οξείδια, αποτρέπουν συχνά σωστές ισοτοπικές αναλύσεις.

Εάν απαιτείται ισοτοπική ανάλυση υψηλής ακρίβειας, οι σύντομοι βομβαρδισμοί πρωτογενών ιόντων είναι αδύνατο να επιτύχουν την ανάλυση υψηλών μαζών. Ακόμη και με αυτούς, οι γειτονικές κορυφές είναι συχνά μη διαχωρίσιμες. Επομένως, μόνο οι μαθηματικές τεχνικές διαχωρισμού παρέχουν την περαιτέρω βοήθεια. Δεδομένου ότι η μορφή των κορυφών στην ToF-SIMS δεν είναι απόλυτα γκαουσιανή, και δεδομένου ότι εξαρτάται έντονα από τα είδη των ιόντων, η αναμενόμενη μορφή πρέπει να γίνει γνωστή για τον σωστό διαχωρισμό. Εάν υπάρχει ένα ισότοπο του ίδιου στοιχείου χωρίς όμως παρεμβολή κατά μάζα, αυτή η κορυφή του θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως κορυφή σύγκρισης. Αυτή είναι η καλύτερη διαθέσιμη προσέγγιση, δεδομένου ότι όλα τα ισότοπα ενός στοιχείου πρέπει να έχουν την ίδια ενεργειακή κατανομή, ιδιαίτερα επειδή και οι μάζες τους είναι κοντά στο φάσμα μαζών. Οι κορυφές άλλων στοιχείων δεν είναι κατάλληλες, επειδή η ενεργειακή κατανομή τους μπορεί να είναι διαφορετική.

Για τον διαχωρισμό π.χ. της ένυδρης κορυφής $^{24}\text{Mg}^1\text{H}^+$ από το $^{25}\text{Mg}^+$, η κορυφή του $^{24}\text{Mg}^+$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσαρμόσει το ισότοπο μικρότερης έντασης στο φάσμα στα 25 amu (Εικόνα 16). Συνεπώς ο καθορισμός της κορυφής για το $^{24}\text{Mg}^+$ δίνει άμεσα την ισοτοπική αναλογία $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$. Η διαφορά μεταξύ των δύο φασμάτων αντιπροσωπεύει την κορυφή $^{24}\text{Mg}^1\text{H}^+$. Στην ίδια εικόνα φαίνεται η σύγκριση του ^{25}Mg με το την κορυφή του ^{24}Mg που χρησιμοποιείται σαν μοντέλο. Διακρίνεται εύκολα πλέον η συμμετοχή του $^{24}\text{Mg}^1\text{H}$ στο δεξί μέρος της κορυφής του ^{25}Mg .

Αυτή η τεχνική διαχωρισμού κορυφών έχει εφαρμοστεί επιτυχώς σε διάφορα συστήματα ισοτόπων. Η επιτεύξιμη ακρίβεια σε αυτήν την τεχνική διαχωρισμού κορυφών στηρίζεται έντονα στην αφθονία του αντίστοιχου στοιχείου στο δείγμα και επομένως ποικίλλει για τα διαφορετικά δείγματα.





Εικόνα 16. α) και β). Διαχωρισμός εμβადών στα 25 amu με συμβατική μέθοδο deconvolution που βασίζεται σε γκαουσιανές κορυφές (α) και η σύγκριση του ^{25}Mg (κορυφή μοντέλο) με το ^{24}Mg (β).

3.9. Οργανικά μόρια

Δεδομένου ότι ο αριθμός των πιθανών παρεμβολών για τα μοριακά ιόντα μπορεί να είναι πολύ υψηλός, έπρεπε να αναπτυχθούν οι κατάλληλες τεχνικές για τον κατάλληλο προσδιορισμό τους. Ωστόσο, ένας ακριβής προσδιορισμός μάζας είναι προαπαιτούμενος για να διακριθούν περισσότερες πιθανές παρεμβολές. Κατά τη διάρκεια του βομβαρδισμού με πρωτογενή ιόντα, εμφανίζονται θραύσματα των περισσότερων οργανικών ενώσεων, γेमίζοντας το αντίστοιχο φάσμα μάζας με πολυάριθμες κορυφές. Θεωρητικά θα ήταν δυνατόν να γίνει ταυτοποίηση των αρχικών οργανικών μορίων μέσα από τη μελέτη των θραυσμάτων τους. Ανάλογες τεχνικές υπάρχουν, ωστόσο στην περίπτωση βομβαρδισμού με ιόντα, όπως εδώ, ο τρόπος θραύσης των μεγάλων μορίων σε κομμάτια δεν είναι γνωστός.

Η ποσοτικοποίηση αυτών των αποτελεσμάτων είναι πιο περίπλοκη από τις αναλογίες ατομικών ιόντων. Είναι συχνά περιορισμένη στις ουσίες που ανιχνεύονται σε απλά, καθορισμένα υποστρώματα, και απαιτούν εσωτερικά πρότυπα για την ποσοτικοποίησή τους. [30, 31]

3.10. Επεξεργασία δεδομένων

Το μέγεθος των πληροφοριών που λαμβάνονται από μια ανάλυση ToF-SIMS μπορεί να είναι τεράστιο. Σε γενικές γραμμές, κάθε βομβαρδισμός με πρωτογενή ιόντα δίνει ένα πλήρες φάσμα μαζών, αν και μόνο μερικά δευτερογενή ιόντα μπορούν να κατανεμηθούν σε ολόκληρο το εύρος μαζών. Εντούτοις, κάθε δευτερογενές ιόν πρέπει να καταχωρηθεί ξεχωριστά για να αποφευχθεί η απώλεια πληροφοριών. Τα φάσματα μάζας για μια προσεκτικά επιλεγμένη σειρά πρωτογενών ιόντων μπορούν να ληφθούν, κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των επόμενων δεδομένων.

Το μέγεθος των δεδομένων, είναι αρκετά megabytes για μια μόνο μέτρηση. Η επεξεργασία του μπορεί να γίνει από τη σημερινή γενιά των προσωπικών Η/Υ. Μια πρώτη αξιολόγηση μπορεί να εκτελεσθεί κατά τη διάρκεια της μέτρησης, όπου παρέχονται τα συνολικά φάσματα μάζας, οι επιλεγμένοι χάρτες των ιόντων, ή τα προφίλ βάθους. Ωστόσο, για μια λεπτομερή αξιολόγηση, όλες οι διαθέσιμες πληροφορίες για κάθε δευτερογενές ιόν πρέπει να ελεγχθούν.

Αυτοματοποιημένες τεχνικές επιδιώκονται για την αξιολόγηση και την επεξεργασία του τεράστιου μεγέθους δεδομένων χωρίς να χαθούν σημαντικές πληροφορίες. Το λογισμικό SpaceToF, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική, δίνει τη δυνατότητα επεξεργασίας και ανάλυσης των φασμάτων μάζας με εάν αρκετά πλήρη τρόπο.

4. Βιοϋπογραφές (Biosignatures)

4.1. Εισαγωγή

Βιοϋπογραφή (biosignature) μπορεί να είναι κάθε ουσία, όπως για παράδειγμα στοιχεία, ισότοπα, μόρια αλλά και οποιοδήποτε φαινόμενο, που αποδεικνύει επιστημονικά την ύπαρξη ζωής στο παρόν ή και στο παρελθόν [32]. Τα μετρήσιμα αποδεικτικά στοιχεία για την ύπαρξη ζωής περιλαμβάνουν περίπλοκες φυσικές και χημικές δομές καθώς και την αξιοποίηση της ελεύθερης ενέργειας, της παραγωγής βιομάζας και των αποβλήτων. Το πιο πιθανό είναι οι βιοϋπογραφές να έχουν παραχθεί από έμβιους οργανισμούς λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών τους αλλά κάτι τέτοιο δεν είναι καθοριστικό μιας και δεν υπάρχει δυνατότητα να εξακριβωθεί. [33]

Σε πολλές επιστήμες, όπως στη γεωχημεία, γεωβιολογία και γεωμικροβιολογία, οι βιοϋπογραφές αποτελούν ένα σημαντικό κεφάλαιο. Οι πιθανές αυτές βιοϋπογραφές περιλαμβάνουν απολιθώματα και στρωματόλιθους (stromatolites), μοριακές δομές (biomarkers) και ισοτοπικές συνθέσεις του άνθρακα (C), του αζώτου (N) και του υδρογόνου (H) σε οργανική ύλη, διάφορες αναλογίες ισotόπων του θείου (S) και του οξυγόνου (O) στα ορυκτά καθώς και έντονη εμφάνιση οξειδοαναγωγικών στοιχείων όπως ο σίδηρος (Fe), το μολυβδαίνιο (Mo), το χρώμιο (Cr) κ.λπ. Στην αστροβιολογία, η εύρεση βιοϋπογραφών σε ένα δείγμα που δεν προέρχεται από τον πλανήτη Γη οδηγεί στη διαπίστωση της ύπαρξης εξωγήινης ζωής. Ωστόσο η χρησιμότητα των βιοϋπογραφών στην αστροβιολογία είναι καθοριστική όχι μόνο λόγω της πιθανότητας να παρήχθησαν από έμβιους οργανισμούς αλλά και της σπουδαιότητας που έγκειται στο απίθανο σχεδόν ενδεχόμενο της παραγωγής τους από αβιοτικούς παράγοντες. [33]

4.2. Βιοϋπογραφές

Οι βιοϋπογραφές είναι ίχνη οργανισμών που παρέχουν χαρακτηριστικές πληροφορίες για τον οργανισμό και για τις συνθήκες που επικρατούσαν στο περιβάλλον γύρω από αυτόν. Αυτά τα ίχνη αντλούνται, όπως ειπώθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο, από βασικά χαρακτηριστικά όλων των έμβιων οργανισμών όπως για παράδειγμα (i) τη φυσική δομή, (ii) τη χημική σύνθεση (DNA, λιπίδια μεμβρανών), (iii) το μεταβολισμό και (iv) τα αποτελέσματα των αλληλεπιδράσεων με το περιβάλλον. [34]

Οι έμβιοι μικροοργανισμοί σχηματίζουν τον περιβάλλοντα χώρο από την παρουσία τους και τη μεταβολική τους δραστηριότητα. Αυτά τα αποτελέσματα των μεταβολών του παρακείμενου φυσικοχημικού περιβάλλοντος, αφήνουν ίχνη όπως βιομορφές, οργανικά μόρια, σταθερά ισότοπα, θραύσματα στοιχείων, αποθέματα βιο-ορυκτών και σημάδια διάβρωσης. [34]

4.2.1. Μορφολογικές βιοϋπογραφές

Οι μορφολογικές βιοϋπογραφές είναι μορφολογικά υπολείμματα που περιλαμβάνουν τη διατηρημένη φυσική μορφή των μικροοργανισμών, τον περιβάλλοντα χώρο και τη βιομεμβράνη (biofilm) ή το στρώμα μικροβίων (microbial mat). Μπορεί ακόμη να περιλαμβάνονται ίχνη διάβρωσης και κινήσεων των οργανισμών που οδήγησαν στη μεταβολή των γύρω ορυκτών. [34, 35, 36]

Η μαλακή οργανική ουσία χωρίς το κέλυφός της υποβάλλεται σε γρήγορη αποσύνθεση μετά το θάνατό της. Εντούτοις, τα διαρρέοντα ρευστά ευνοούν την αντικατάσταση της οργανικής ύλης από ορυκτά (permineralization) κατά τη δημιουργία απολιθωμάτων (fossilization). Ειδικά οι επιφάνειες των μικροβιακών κυττάρων που αντιδρούν ή η διογκωμένη πολυστερίνη (Extracellular Polymeric Substance - EPS) συνεισφέρουν δραστικά στη δημιουργία απολιθωμάτων, μέσω της προσρόφησης κατιόντων και του σχηματισμού φύτρων των ορυκτών. [34, 35, 36]

Άλλες βιομορφές που παρατηρούνται στη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου παρουσιάζουν πράγματι χαρακτηριστικές μορφολογίες, αλλά η σχέση τους με τους

οργανισμούς ή τις διαδικασίες που προηγήθηκαν είναι ακόμα ασαφής. Ειδικά κατά την αναδημιουργία των μορφών ζωής του προκάμβριου, ο προσδιορισμός και η ερμηνεία των μορφολογικών βιοϋπογραφών και η διαφοροποίησή τους από τα ψευδοαπολιθώματα, τα οποία προέρχονται από γεωλογικές και όχι βιολογικές διεργασίες (π.χ. οι δενδρίτες που σχηματίστηκαν όταν ορυκτά κάλυψαν φυσικές ρωγμές των πετρωμάτων), είναι μέχρι και σήμερα ένα σημαντικό πρόβλημα. [34, 35, 36]

Η μελέτη των απολιθωμάτων βασίζεται στους στρωματόλιθους που βρίσκονταν σε αφθονία στο προκάμβριο και είναι αρκετά σπάνιοι τη σημερινή εποχή. Οι μικροοργανισμοί παγιδεύτηκαν ανάμεσα στα στρώματα των στρωματολίθων, διατηρήθηκαν ως απολιθώματα και έδωσαν με αυτό τον τρόπο τη δυνατότητα μελέτης τους από τους επιστήμονες πολλές χιλιετίες μετά την ύπαρξή τους. [34, 35, 36]

4.2.2. Μοριακές βιοϋπογραφές/ Βιοδείκτες (Biomarkers)

Ο όρος «biomarker» χρησιμοποιείται περιστασιακά ως συνώνυμο για τις βιοϋπογραφές (biosignatures), αλλά παραδοσιακά, τα biomarkers αναφέρονται σε οργανικά μόρια (ειδικά λιπίδια) και επομένως, προκειμένου να αποφευχθούν οι παρανοήσεις, το καταλληλότερο συνώνυμο που έχει προταθεί είναι «μοριακά biosignatures». Σε αντίθεση με άλλα biosignatures, τα οργανικά μόρια (biomarkers) παρέχουν στοιχεία βιοσυνθετικής προέλευσης. [34, 37]

Τα νουκλεϊκά οξέα, τα αμινοξέα, οι πρωτεΐνες και οι υδατάνθρακες είναι ουσιαστικά τα χαρακτηριστικά συστατικά των έμβιων οργανισμών και χρησιμοποιούνται ως μοριακές βιοϋπογραφές για πρόσφατα ή πιθανά εξωγήινα ίχνη ζωής. Ωστόσο, τα λιπίδια και οι χρωστικές ουσίες χρησιμοποιούνται συχνότερα ως biomarkers δεδομένου ότι παραμένουν ανθεκτικά με την πάροδο του χρόνου. [37]

Γενικά οι πιο συνηθισμένες μοριακές βιοϋπογραφές είναι ισομερή, δηλαδή ενώσεις με ίδιο μοριακό τύπο αλλά διαφορετικό τρόπο διάταξης των ατόμων του μορίου στο επίπεδο ή στο χώρο (π.χ. εναντιομερή, διαστερομερή κ.λπ.). [37, 38]

Οι σκελετοί των οργανισμών που αποτελούνται από υδρογονάνθρακες παραμένουν σταθεροί κατά τη διάρκεια των δεκατομμυρίων ετών αποτελώντας πηγή πληροφοριών. Ακόμη ένα συγκεκριμένο μοτίβο μοριακών βιοϋπογραφών που εξάγεται

από πετρώματα πολύ παλαιότερων χρόνων μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη σχέση μεταξύ ορισμένων κοινοτήτων μικροοργανισμών και του περιβάλλοντός τους. [37]

4.2.3. Υπογραφές σταθερών ισοτόπων

Από τα πρώτα κιόλας χρόνια ανάπτυξης της ζωής στη Γη, οι οργανισμοί μέσω ενζύμων μεταβόλιζαν το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το μεθάνιο (CH_4) σε οργανικές ενώσεις (π.χ. φωτοσύνθεση) ή ακόμη κέρδιζαν ενέργεια από τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Τέτοιου είδους μεταβολικές δραστηριότητες προκαλούν την κλασμάτωση των σταθερών ισοτόπων οδηγώντας έτσι σε ισοτοπικές βιοϋπογραφές. Συγκεκριμένες υπογραφές σταθερών ισοτόπων δίνουν μόνο έμμεσα στοιχεία της ύπαρξης των οργανισμών και συνεπώς μια προσεκτική ερμηνεία είναι απαραίτητη. [34, 39]

Η πρωτογενής βιοσύνθεση των οργανικών μορίων συνοδεύεται από το ισότοπο ^{13}C πέρα από τον ^{12}C . Όμως τα στοιχεία για την αρχαία ζωή δεν μπορούν να στηριχθούν μόνο στις υπογραφές των ισοτόπων του άνθρακα για αυτό είναι απαραίτητη η μελέτη και άλλων ισοτόπων. Για παράδειγμα τα ισότοπα του θείου (S) στις θειϊκές ενώσεις χρησιμοποιούνται ως ίχνη αναγωγής των θειϊκών ριζών τους στους οργανισμούς και τα ισότοπα του αζώτου (N) οδηγούν στο συμπέρασμα μικροβιακής δραστηριότητας. Αλκαλικές γαίες όπως το ασβέστιο (Ca) και το μαγνήσιο (Mg) εξετάζονται επίσης ως πιθανές βιοϋπογραφές για την αναδημιουργία των περιβαλλοντικών συνθηκών. [34]

4.2.4. Βιο-ορυκτά

Τα προϊόντα της μικροβιακής δραστηριότητας είναι τα βιο-ορυκτά (biominerals), τα οποία διαμορφώνονται είτε υπό ελεγχόμενες συνθήκες κρυστάλλωσης είτε πιο συχνά ως υποπροϊόντα της μεταβολικής δραστηριότητας. Ανάλογα με τις διαδικασίες σχηματισμού, τα ορυκτά παρουσιάζουν ευρεία ποικιλομορφία και μπορούν να διαφέρουν ευδιάκριτα από τα αντίστοιχα που έχουν διαμορφωθεί ανόργανα, στη μορφή, το μέγεθος, τη διαύγεια, την ισοτοπική σύνθεση και τη σύνθεση ιχνοστοιχείων. [34, 40]

Τα ορυκτά ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) αφθονούν από πλευράς παραγωγής τους σε σχέση με τα υπόλοιπα βιο-ορυκτά. Ωστόσο τα βιο-ορυκτά του σιδήρου είναι ιδιαίτερα σημαντικά γεωλογικά, όχι μόνο επειδή περιλαμβάνουν περίπου 40% όλων των ορυκτών που διαμορφώνονται από τους οργανισμούς, αλλά και γιατί οι μικροοργανισμοί που οξειδώνουν τον σίδηρο μπορεί να ευθύνονται κυρίως για την ογκώδη απόθεση των ενωμένων σχηματισμών σιδήρου (Banded Iron Formation-BIF) στο προκάμβριο. [34, 40]

4.2.5. Βιοϋπογραφές από ιχνοστοιχεία και σπάνιες γαίες (Trace and rare earth elements – TREE)

Αποδεικτικά στοιχεία της μικροβιακής δραστηριότητας μπορούν να ληφθούν από ευδιάκριτα θραύσματα στοιχείων όπως ο σίδηρος (Fe), το μαγγάνιο (Mn), το μαγνήσιο (Mg), το κοβάλτιο (Co), το νικέλιο (Ni), ο χαλκός (Cu), ο ψευδάργυρος (Zn), και το μολυβδαίνιο (Mo). Αυτά τα στοιχεία είναι γνωστά για τις βιοχημικές και φυσικές ιδιότητές τους συμβάλλοντας στις μεταβολικές δραστηριότητες, για παράδειγμα ο χαλκός (Cu) και το νικέλιο (Ni) συμπεριλαμβάνονται στις πρωτεΐνες, και το μολυβδαίνιο (Mo) είναι ένα σημαντικό ιχνοστοιχείο απαραίτητο για τη σταθεροποίηση του αζώτου. [34]

5. Σφάλματα

5.1. Εισαγωγή

Η τεχνική φασματομετρίας μάζας δευτερογενών ιόντων (SIMS) όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι μια πολύ ευαίσθητη μέθοδος ανάλυσης και η ακρίβεια της υπόκειται σε πολλούς παράγοντες εσωτερικούς, που αφορούν στον ιονισμό, αλλά και εξωτερικούς, που αφορούν στη διάταξη του οργάνου, στις συνθήκες μέτρησης και στην προετοιμασία του δείγματος. Υπάρχουν τυχαία σφάλματα, όπως μια τυχαία αλλαγή θερμοκρασίας, πτώσεις τάσης ή φόρτιση του δείγματος στο σημείο ανάλυσης, αλλά και συστηματικά, όπως διαφορά στις ρυθμίσεις από μέρα σε μέρα, μείωση της απόδοσης του αισθητήρα ή ο λεγόμενος «αδρανής» ή «νεκρός» χρόνος κ.τ.λ. Αυτές οι διαφορές είναι ιδιαίτερα σοβαρές όταν κάνουμε ποσοτική στοιχειακή ανάλυση, ενώ απαλείφονται όταν μετράμε αναλογίες στοιχείων ή των ισοτόπων τους, όταν βεβαίως έχουμε όργανο με πολλαπλούς συλλέκτες και παράλληλη μέτρηση των ισοτόπων γιατί η επίδρασή τους είναι αναλογικά ίδια σε όλα τα ισότοπα.

Η στατιστική Poisson είναι αυτή που εκφράζει τις μετρήσεις SIMS, όσον αφορά στην ακρίβεια και στα σφάλματα. Βαθμονόμηση με πρότυπα υλικά απαιτείται πάντα για την αποφυγή συστηματικών λαθών από ισοβαρικές παρεμβολές. Ακόμη και μετατοπίσεις (drift) που οφείλονται στις παρεμβολές με τον χρόνο μπορούν να προβλεφτούν ή να διορθωθούν με μεθόδους ελαχίστων τετραγώνων (least-squares). [41]

Η μέθοδος δυναμικής SIMS αφαιρεί υλικό δημιουργώντας έναν κρατήρα συνήθως διαμέτρου 10 - 30 μm και βάθους από 1- 6 μm. Ο όγκος του δείγματος δηλαδή αν και πάρα πολύ μικρός, είναι αρκετά μεγάλος σε σχέση με τον αναλυόμενο όγκο με τη μέθοδο ToF-SIMS. Αυτό σε συνδυασμό με το ότι μόνο το 1% των ατόμων ιονίζεται, ενώ ακόμη μικρότερη ποσότητα καταλήγει και μετράται στον συλλέκτη οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα σφάλματα μπορεί να είναι πολύ μεγάλα, ακόμη περισσότερο όταν μετρούνται στοιχεία με μικρές συγκεντρώσεις. Όπως έχει ειπωθεί, η ακρίβεια της

μέτρησης είναι πολύ μικρότερη στην περίπτωση της τεχνικής ToF-SIMS, όπου η δέσμη έχει διάμετρο μόνο λίγες δεκάδες νανόμετρα. Οι αναλύσεις SIMS μπορούν όμως να προσεγγίσουν την ακρίβεια συμβατικών τεχνικών ($1\sigma = 0.1\%$) με το μειονέκτημα όμως ότι απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι ανάλυσης. Παρακάτω, παραθέτονται μερικά βασικά στοιχεία για τη στατιστική των μετρήσεων. Δεν γίνεται λεπτομερής ανάλυση μιας και δεν απαιτείται μεγάλη ακρίβεια στις μετρήσεις μας, αφού μας ενδιαφέρει η σχετική ένταση των κορυφών και τα σχήματα που προκύπτουν από τα ύψη των κορυφών, τα οποία προήλθαν από ομάδες ατομικών και μοριακών ιόντων. [41]

5.2. Αναλυτική ακρίβεια

Η αναλυτική ακρίβεια είναι το μέτρο της συνοχής ενός συνόλου αναλυτικών αποτελεσμάτων. Δηλαδή, όσο πιο πολύ συμφωνούν ένα σύνολο επαναλαμβανόμενων μετρήσεων μεταξύ τους, τόσο υψηλότερη είναι η ακρίβεια τους. Αυτό είναι ανεξάρτητο από το πόσο κοντά είναι η τιμή της μέτρησης με την πραγματική τιμή. Αυτό το δεύτερο εκφράζεται με τον όρο «προσέγγιση» και είναι ανεξάρτητο από την ακρίβεια. Η ακρίβεια αναφέρεται συνήθως σαν η τυπική απόκλιση που μετρά το εύρος μιας σειράς μεμονωμένων μετρήσεων και από εδώ προκύπτει και η μέση τιμή. [41]

5.2.1. Τυπική απόκλιση (Standard deviation)

Για έναν πληθυσμό n πιθανών μετρήσεων μιας ποσότητας x , η τυπική απόκλιση (σ_x) ορίζεται ως:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu_x)^2}{n}} \quad (2)$$

όπου x_i είναι μια μεμονωμένη μέτρηση, και το μ_x είναι η προσέγγιση της τιμής του x , ή καλύτερα, η πραγματική μέση τιμή για ολόκληρο τον πληθυσμό των n μετρήσεων. [41]

Σε πολλές περιπτώσεις, ολόκληρος ο πληθυσμός είναι τεράστιος και έτσι μετριέται μόνο ένα περιορισμένο δείγμα του πληθυσμού, το οποίο χρησιμοποιείται έπειτα για να υπολογίσει την τυπική απόκλιση του συνολικού πληθυσμού. Αυτή η εκτίμηση, γνωστή ως τυπική απόκλιση του δείγματος (s_x), δίνεται από τον τύπο:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

όπου το n είναι ο αριθμός των μετρήσεων στο δείγμα και το x είναι η μέση τιμή του x στο δείγμα, το οποίο είναι μια εκτίμηση του μ_x . Η χρήση του $n-1$ αντί του n δείχνει το γεγονός ότι μόνο $n-1$ τιμές του $(x_i - \bar{x})^2$ είναι ανεξάρτητες. Για δείγματα με περισσότερες από 30 τιμές, συνήθως το αποτέλεσμα των δυο εξισώσεων είναι σχεδόν όμοιο, ωστόσο είναι σωστότερο να χρησιμοποιείται πάντα ο δεύτερος τύπος. [41]

5.2.2. Σχετική τυπική απόκλιση

Η σχετική τυπική απόκλιση του δείγματος εκφράζει την τυπική απόκλιση σε σχέση με τη μέση τιμή μιας μέτρησης, και ορίζεται από τον τύπο:

$$e_x = \frac{s_x}{\bar{x}} \quad (4)$$

Κατά τη συζήτηση των αναλογιών των ισοτόπων, είναι κατάλληλο να εκφραστεί η σχετική τυπική απόκλιση σε τιμές επί τοις χιλίοις (%). [41]

5.2.3. Τυπικό σφάλμα της μέσης τιμής (Standard error of the mean)

Η τυπική απόκλιση ($s_{\bar{x}}$) για ένα σύνολο μετρήσεων δείχνει την ακρίβεια μιας μεμονωμένης μέτρησης, η οποία πρέπει να είναι ανεξάρτητη από το πλήθος των μετρήσεων που γίνονται. Εντούτοις, ένα αναλυτικό αποτέλεσμα λαμβάνεται συνήθως ως η μέση τιμή των διάφορων επαναλαμβανόμενων μετρήσεων και έτσι είναι ενδιαφέρον όχι μόνο το πώς οι μεμονωμένες μετρήσεις κατανέμονται κατά μέσο όρο,

αλλά και πόσο καλά η μέση τιμή του δείγματος (\bar{x}) προσεγγίζει τη μέση τιμή του πληθυσμού (μ_x). Η προσέγγιση του \bar{x} , ή πόσο αξιόπιστη είναι μια εκτίμηση του x σε σχέση με το μ_x , εξαρτάται από τον αριθμό των μετρήσεων που χρησιμοποιούνται για να υπολογίσουν τη μέση τιμή. Όσο περισσότερες μετρήσεις χρησιμοποιούνται για να υπολογίσουν το \bar{x} , τόσο πιο κοντά είναι αυτή η τιμή στο μ_x (δηλ. το \bar{x} είναι ακριβέστερο). Μπορεί να αποδειχθεί ότι η τυπική απόκλιση του μέσου αποτελέσματος, $s_{\bar{x}}$ (συνήθως αποκαλούμενο τυπικό σφάλμα του μέσου όρου), δίνεται από τον τύπο:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s_x}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

Με άλλα λόγια, η μέση τιμή που υπολογίζεται από n μετρήσεις είναι \sqrt{n} φορές πιο αξιόπιστη από μία και μοναδική μέτρηση, και το κέρδος που επιτυγχάνεται στην ακρίβεια για κάθε πρόσθετη μέτρηση γίνεται σταδιακά μικρότερο καθώς ο αριθμός των μετρήσεων αυξάνεται. Το τυπικό σφάλμα του μέσου όρου είναι ένα μέτρο της αβεβαιότητας της μέσης τιμής και οι μέσες τιμές αναφέρονται συνήθως ως $\bar{x} \pm s_x$ ή $\bar{x} \pm 2s_x$. Πρέπει να υπογραμμιστεί ότι τα όρια της εμπιστοσύνης σε αυτήν την περίπτωση είναι πολλαπλάσια του s_x/\sqrt{n} και όχι του s_x . Είναι επίσης δυνατό να εκφραστεί ένα τυπικό σφάλμα του μέσου όρου σε σχετικούς όρους του e_x , όπου $e_{\bar{x}} = \frac{s_x}{\bar{x}}$. [41]

5.2.4. Στατιστική μετρήσεων και προβλεπόμενη προσέγγιση ισοτοπικών αναλογιών SIMS

Μέχρι στιγμής έχει οριστεί η ακρίβεια μιας απλής μέτρησης σε σχέση με την τυπική απόκλιση και την ακρίβεια της μέσης τιμής που υπολογίζεται για επαναλαμβανόμενες μετρήσεις και σε σχέση με το τυπικό σφάλμα του μέσου όρου. Στην περίπτωση όμως των ισοτοπικών αναλογιών θα πρέπει να γίνεται αναφορά σε επαναλαμβανόμενα ζεύγη μετρήσεων (δύο στοιχεία ή δύο ισότοπα του ίδιου στοιχείου) που γίνονται σε ένα μόνο σημείο του δείγματος. Κάθε μέτρηση περιλαμβάνει μια μικρή χρονική περίοδο μέτρησης (συνήθως 1-5 δευτερόλεπτα) για κάθε ισότοπο που εξετάζεται. Σε συστήματα με τουλάχιστον δύο συλλέκτες ιόντων αυτό μπορεί να γίνει ταυτόχρονα. Συνήθως 100-200 τέτοια ζευγάρια μετρήσεων γίνονται σε ένα σημείο

(συνολική διάρκεια 100 έως 1000s). Κάθε μέτρηση περιλαμβάνει ξεχωριστές αναλύσεις που γίνονται σε διαφορετικά σημεία του δείγματος με στόχο τον ποσοτικό προσδιορισμό ενός στοιχείου ή μια ισοτοπική αναλογία σε κάθε ένα από τα προς ανάλυση σημεία. [41]

Η ακρίβεια μιας ανάλυσης SIMS επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της αστάθειας της πρωτογενούς δέσμης, τη χημική ετερογένεια στο σημείο ανάλυσης και τη φόρτιση του δείγματος κατά τη διάρκεια της ανάλυσης. Συνήθως τέτοιες περιπτώσεις εισάγουν συστηματικά σφάλματα. Η φύση όμως της δευτερογενούς εκπομπής ιόντων από το δείγμα είναι μια τυχαία διαδικασία που ελέγχεται από την στατιστική Poisson. Αυτή η τυχαία συμπεριφορά εισάγει αποκλίσεις από την ιδανική μέτρηση. Η κατανομή Poisson περιγράφει τον αριθμό των τυχαίων γεγονότων, N , τα οποία συμβαίνουν σε μία συγκεκριμένη χρονική περίοδο μέτρησης, υπό την προϋπόθεση ότι τα γεγονότα αυτά είναι συχνά και τελείως τυχαία (αυτό εκφράζεται με μικρή αλλά όχι μηδενική πιθανότητα εμφάνισης του γεγονότος για την κάθε περίοδο). Σε αυτήν την περίπτωση το N είναι ο αριθμός των δευτερογενών ιόντων που μετριοούνται από τον ανιχνευτή κατά τη διάρκεια μιας περιόδου μέτρησης. Όλες οι κατανομές Poisson έχουν τη σημαντική ιδιότητα ότι η τυπική απόκλιση του N (δηλαδή η σ_n) σχετίζεται άμεσα με τη μέση τιμή του N (μ_N) από την έκφραση:

$$\sigma_N = \sqrt{\mu_N}$$

(6)

Στην πράξη, το μ_N είναι άγνωστο, αλλά μπορεί να υπολογιστεί από ένα δείγμα n μετρήσεων, υπολογίζοντας τους μέσους όρους των γεγονότων (δηλ. τις δευτερογενείς ιονικές καταγραφές) ανά μέτρηση,

$$\bar{N} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n N_i$$

(7)

όπου το N_i είναι ο αριθμός των καταγραφών στην κάθε μέτρηση i . [41]

Κατά συνέπεια η προβλεπόμενη τυπική απόκλιση για ένα σύνολο μετρήσεων ενός ιόντος στην τεχνική SIMS, χρησιμοποιώντας στατιστικές Poisson, εξαρτάται απλώς

από το μέσο όρο των καταγραφών για εκείνο το ιόν ανά μέτρηση, και δίνεται από τον τύπο:

$$\hat{s}_N = \sqrt{N} \quad (8)$$

Το \hat{s}_N συμβολίζει την προβλεπόμενη τυπική απόκλιση η οποία βασίζεται σε ένα στατιστικό μοντέλο, σε αντιδιαστολή με το απλό s_N που συμβολίζει μια παρατηρηθείσα σταθερή απόκλιση. Και τα δύο πάντως είναι εκτιμήσεις της πραγματικής τιμής του s_N . Ομοίως, η προβλεπόμενη τυπική απόκλιση της μέσης τιμής \hat{N} που υπολογίζεται για n μετρήσεις δίνεται από τον τύπο:

$$\hat{s}_{\hat{N}} = \sqrt{\frac{N}{n}} \quad (9)$$

Όπου μπορεί να εκφραστεί σε σχετικούς όρους ως:

$$\hat{e}_{\hat{N}} (\%) \approx 1000 \frac{1}{\sqrt{nN}} \quad (10)$$

Ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό της κατανομής Poisson είναι ότι καθώς το N αυξάνει, η κατανομή γίνεται όλο και περισσότερο πιο συμμετρική γύρω από τη μέση τιμή. Εάν το N είναι μεγάλο, όπως συμβαίνει συνήθως στη δευτερογενή ιονική εκπομπή της τεχνικής SIMS όπου το N καταμετρά συνήθως $10^3 - 10^5$ ατομικά ιόντα (counts) ανά περίοδο μέτρησης, η κατανομή Poisson προσεγγίζει πολύ μια «γκαουσιανή» κατανομή (Gaussian distribution). Όλες οι «γκαουσιανές» κατανομές έχουν την ιδιότητα ότι το 68,27% των μετρήσεων βρίσκονται μέσα στο εύρος $\mu_N \pm \sigma_N$, το 95,44% είναι μέσα στο εύρος $\mu_N \pm 2\sigma_N$ και το 99,74% μέσα στο εύρος $\mu_N \pm 3\sigma_N$. Στην περίπτωση των αναλύσεων SIMS, που ελέγχονται από τις στατιστικές Poisson οι οποίες προσεγγίζουν τις γκαουσιανές στατιστικές, το σ_N μπορεί να αντικατασταθεί από \sqrt{N} και αυτό ακολουθεί τον κανόνα ότι το 68,27% των μετρήσεων πρέπει να βρίσκεται μέσα στο εύρος $N \pm 1\sqrt{N}$, το 95,44% μέσα στο εύρος $N \pm 2\sqrt{N}$ και το 99,74% μέσα στο εύρος $N \pm 3\sqrt{N}$. [41]

Ο ορισμός αυτός που αναφέρεται σε μία απλή μέτρηση είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Για παράδειγμα, εάν μια απλή ανάλυση με SIMS περιλαμβάνει 100 διαφορετικές περιόδους μέτρησης για ένα δεδομένο ιόν, και κάθε μια από αυτές έχει διάρκεια 5 s, τελικά ο συνολικός αριθμός των counts που καταγράφονται στις 100 μετρήσεις είναι 250.000. Ο μέσος όρος των counts ανά μέτρηση των 5 s είναι 2500, και η προβλεπόμενη τυπική απόκλιση αυτής της μέσης τιμής είναι ± 5 (από την εξίσωση 9). Εναλλακτικά, τα ίδια στοιχεία θα μπορούσαν να συλλεχθούν σε μια απλή μέτρηση 500 s παρά σε 100 μετρήσεις των 5 s. Σε αυτήν την περίπτωση, ο μέσος όρος των counts ανά μέτρηση είναι 250.000 και η προβλεπόμενη τυπική απόκλιση αυτής της μέσης τιμής είναι ± 500 . Αν και τα δύο σφάλματα που αναφέρθηκαν διαφέρουν στους απόλυτους όρους (που είναι 5 σε 2500 counts και 500 σε 250.000 counts), και τα δύο έχουν το ίδιο σχετικό σφάλμα, που σύμφωνα με την εξίσωση 10 είναι 2‰ και στις δύο περιπτώσεις. [41]

6. Περιγραφή του λογισμικού spaceTOF

6.1. Εισαγωγή

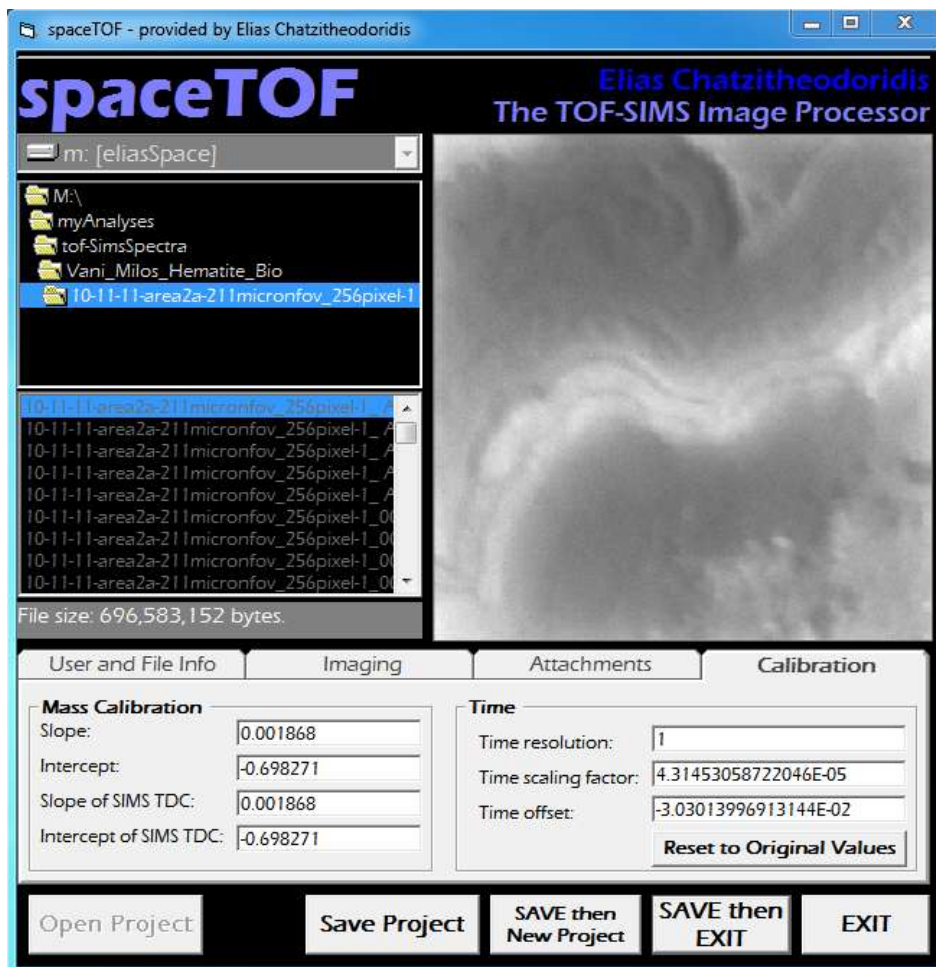
Κάθε ανάλυση με την τεχνική ToF-SIMS καταλήγει σε ένα ψηφιακό αρχείο αποτελεσμάτων μεγάλου όγκου και περιλαμβάνει ένα τρισδιάστατο πίνακα με αριθμούς (XYT), μία διάσταση εκ των οποίων αντιστοιχεί στο φάσμα μαζών που προκύπτει από την ανάλυση των σημείων της επιφάνειας του δείγματος, δηλαδή τις άλλες δύο διαστάσεις του πίνακα. Η τεχνική της σάρωσης σε συνδυασμό με το προφίλ βάρους (depth profile) οδηγεί σε έναν πίνακα αριθμών τεσσάρων διαστάσεων XYZT. Τα XYZ αντιστοιχούν σε συντεταγμένες σημείων από τον αναλυόμενο όγκο του δείγματος, που συνήθως είναι πολύ μικρός. Η τέταρτη διάσταση T αντιστοιχεί στο φάσμα των μαζών και έχει διαστάσεις χρόνου. Ο χρόνος μετατρέπεται σε μάζα με τον παρακάτω τύπο:

$$t = \frac{D}{\sqrt{2E}} * \sqrt{m}$$

(11)

Όπου t είναι ο χρόνος, D η απόσταση που διανύουν τα ιόντα από το δείγμα μέχρι το συλλέκτη και εξαρτάται από την σχεδίαση του αναλυτικού οργάνου, E η ένταση του πεδίου επιτάχυνσης των ιόντων και m η μάζα των ιόντων.

Ο πίνακας δεδομένων αποθηκεύεται σε ψηφιακά αρχεία ηλεκτρονικών υπολογιστών που το μέγεθός του πολλές φορές ξεπερνά το 0.5 Gbyte. Η επεξεργασία τους γίνεται με ειδικά σχεδιασμένο λογισμικό που μπορεί να διαχειριστεί το μέγεθος αυτών των δεδομένων. Δύο τέτοια λογισμικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι το BioTOF (Winograd, Pennsylvania State University) με το οποίο έγινε η απόκτηση των δεδομένων από τον φασματογράφο μάζας και το spaceTOF (Εικόνα 17) το οποίο βοηθά στην επεξεργασία και την ερμηνεία των αναλύσεων.

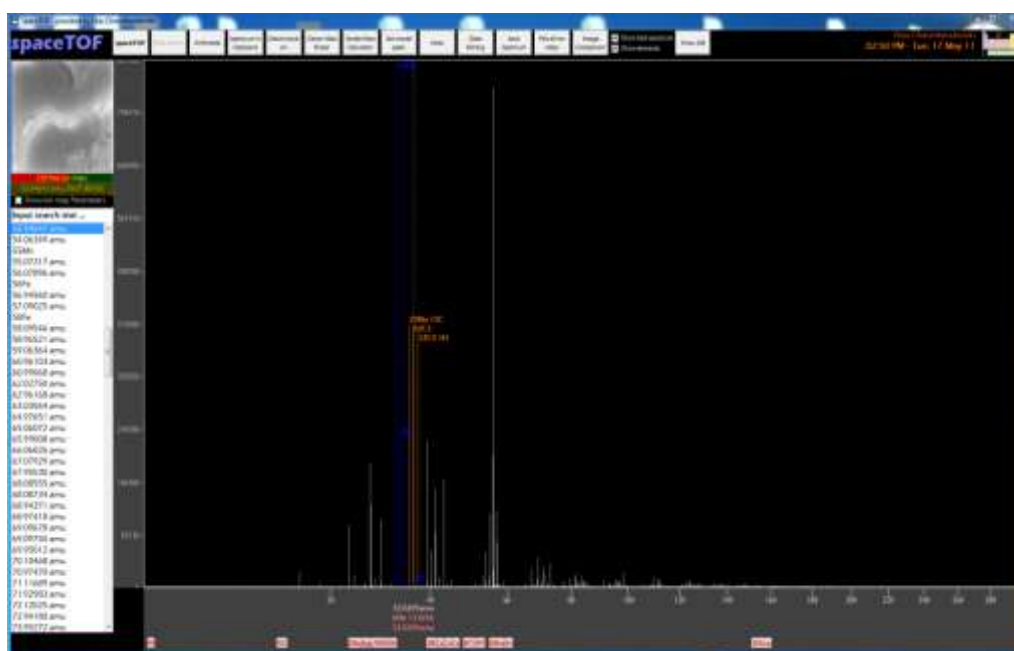


Εικόνα 17. Αρχικό παράθυρο προγράμματος spaceTOF με απεικόνιση του αιματίτη της Μήλου.

Η επεξεργασία και η ερμηνεία που γίνεται με το λογισμικό spaceTOF περιλαμβάνει την εξαγωγή και την εμφάνιση στην οθόνη του υπολογιστή ιοντικών χαρτών, δηλαδή διδιάστατων απεικονίσεων της κατανομής ιόντων χημικών στοιχείων και των ενώσεών τους με τη μορφή εικόνων σε αποχρώσεις του γκρι, ή με ψευδοχρώματα. Δηλαδή, γίνεται εφικτή πλέον η απεικόνιση, σε νέους χάρτες, αναλογιών στοιχείων και των ισοτόπων τους, έτσι ώστε να είναι δυνατή η εξαγωγή χρήσιμων τεχνολογικών, γεωχημικών και άλλων ερμηνειών, ανάλογα με το δείγμα που αναλύεται. Εργαλεία όπως ο καθορισμός μασκών (επιλογή συγκεκριμένης περιοχής του χάρτη), η δημιουργία γραφημάτων κατανομών στοιχείων και η δυνατότητα μαθηματικών πράξεων μεταξύ χαρτών, βοηθούν στον διαχωρισμό των διαφόρων φάσεων του δείγματος σε μικροκλίμακα και στην τελική ερμηνεία αυτού.

6.2. Περιγραφή και δυνατότητες του λογισμικού

Το συγκεκριμένο λογισμικό όπως αναφέρθηκε, βοηθάει στην επεξεργασία των φασμάτων που λαμβάνονται από το όργανο και τελικά στην εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων για το υλικό το οποίο αναλύεται. Αρχικά πρέπει να αναφερθεί ότι για την περιγραφή του συγκεκριμένου λογισμικού επιλέχθηκε ένα ορυκτολογικά μονοφασικό δείγμα, ένας αιματίτης από τη Μήλο. Το φάσμα των θετικών δευτερογενών ιόντων προκύπτει από τον βομβαρδισμό του δείγματος με μία πρωτογενή δέσμη ιόντων χρυσού ($^{197}\text{Au}^+$). Στο φάσμα μαζών του δείγματος, αποτυπώνονται τα χημικά στοιχεία που περιέχει σε ένα εύρος μαζών από 1, δηλαδή το υδρογόνο, έως περίπου 200 amu (Εικόνα 18).

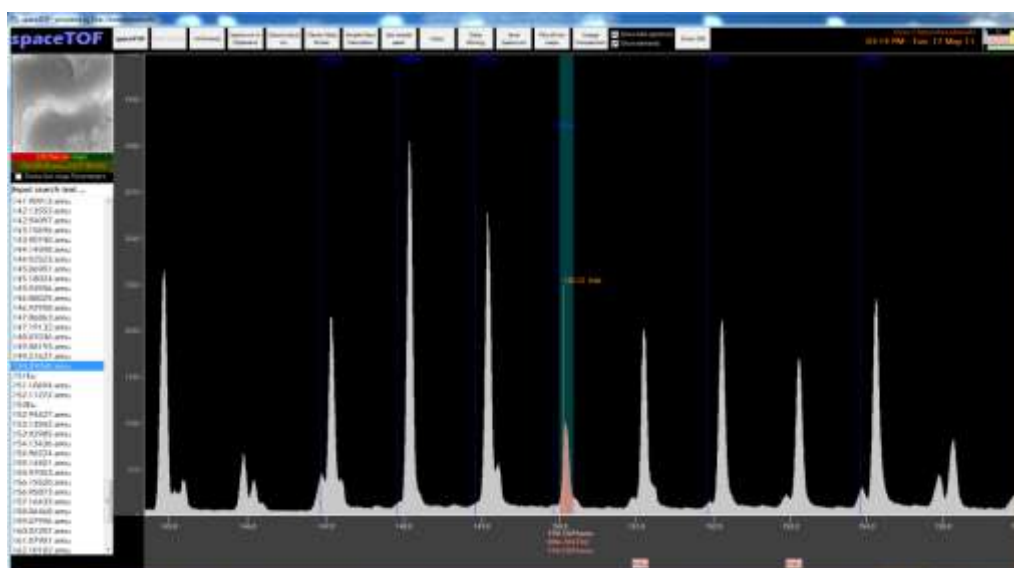


Εικόνα 18. Φάσμα αιματίτη.

Η απεικόνιση των φασμάτων γίνεται σε δύο διαστάσεις, με τον κάθετο άξονα να αντιπροσωπεύει τον αριθμό των ιόντων (ατομικών και μοριακών) που καταμετρήθηκαν από τον συλλέκτη στο συγκεκριμένο χρόνο καταμερισμού (20ns) που αντιστοιχεί στον οριζόντιο άξονα και έχουμε μετατρέψει σε μονάδες μάζας (amu –atomic mass units), ή ακριβέστερα μάζας προς φορτίο (m/q). Στην Εικόνα 18 παρουσιάζεται το φάσμα κατά μάζα του αιματίτη. Το λογισμικό έχει σημαντικό αριθμό εργαλείων για να υποβοηθή τον χρήστη σε πραγματικό χρόνο στην ερμηνεία των φασμάτων. Ένα τέτοιο εργαλείο

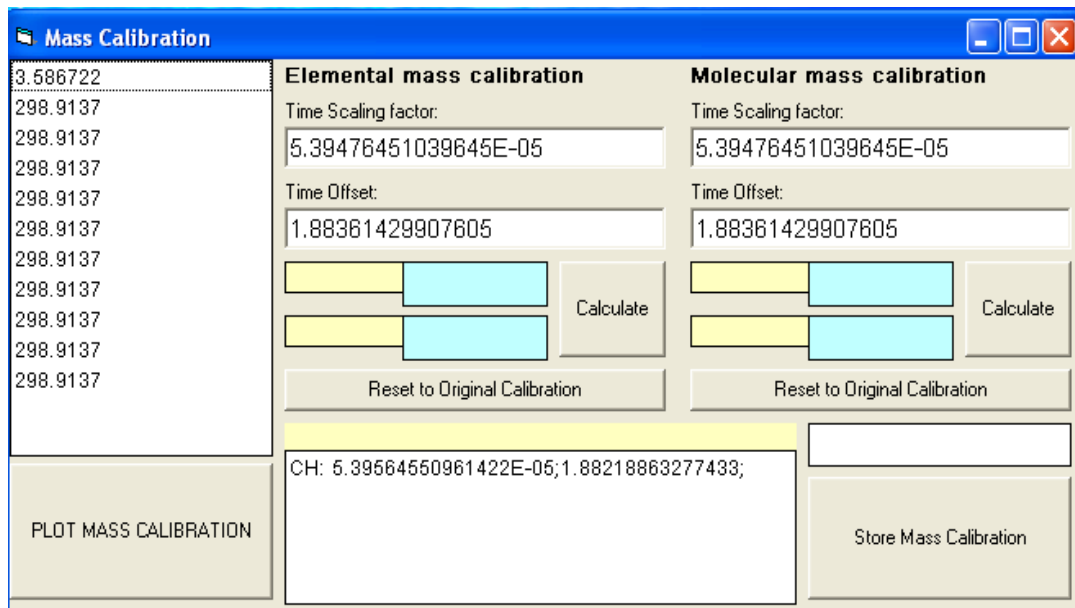
είναι οι μπλε κατακόρυφες γραμμές που αντιστοιχούν στα ατομικά ισότοπα των στοιχείων του περιοδικού πίνακα, αυτά που είναι κατά μάζα κοντύτερα στη μάζα που βρίσκεται ο δείκτης του ποντικιού του υπολογιστή. Τα σχετικά τους ύψη αντιστοιχούν στην σχετική περιεκτικότητά τους στην φύση (natural abundance). Αντίστοιχα οι πορτοκαλί κατακόρυφες γραμμές αντιπροσωπεύουν κατά παρόμοιο τρόπο τα ιόντα των μορίων που έχουν καταχωρηθεί σε μια βάση δεδομένων, η οποία εμπλουτίζεται συνεχώς μιας και ο χρήστης κατά την εργασία του μπορεί να εισάγει σταδιακά νέες μάζες που αντιστοιχούν σε μοριακά ιόντα. Η βάση δεδομένων αυτή και η οργάνωσή της αποτελούν και μέρος της παρούσας έρευνας, και σε μεγάλο μέρος τους αντιστοιχούν σε αλληλοεπικαλύψεις ισοβαρών ατομικών ή μοριακών ιόντων (παρόμοια μάζα).

Από το παράδειγμα του φάσματος στην Εικόνα 19 παρατηρείται ότι η διακριτική ικανότητα του οργάνου περιορίζεται στις μεγάλες μάζες. Αυτό προκύπτει εύκολα από τον τύπο μετατροπής χρόνου πτήσης σε μάζα όπου φαίνεται η εξάρτηση της μάζας και του χρόνου από τη δύναμη του δύο. Στις μεγαλύτερες μάζες, δηλαδή, η σχετική διαφορά του χρόνου διαδρομής των βαρειών ιόντων μικραίνει με αποτέλεσμα τη συμπίκνωση των μαζών σε ένα συγκεκριμένο διάστημα χρόνου (time slot) των ηλεκτρονικών καταμέτρησης του οργάνου.



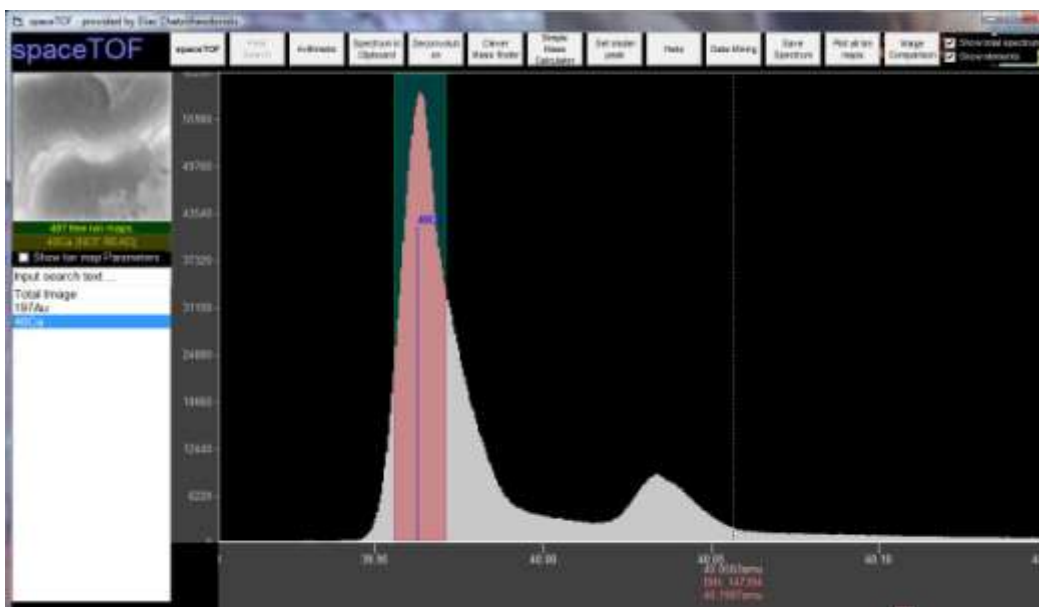
Εικόνα 19. Περιοχή φάσματος από 145 μέχρι 155 amu.

Η μετατροπή του οριζόντιου άξονα σε μάζα απαιτεί επιπλέον τη βαθμονόμηση (calibration) του φάσματος, ώστε να τοποθετούνται οι κορυφές των αναλυόμενων ιόντων στην πραγματική τους μάζα (πάντα με βάση την αναλογία μάζας προς το φορτίο). Αυτό συνήθως εξασφαλίζεται με την επιλογή δύο στοιχείων τα οποία ταυτοποιούνται εύκολα, κυρίως γιατί δεν παρουσιάζουν παρεμβολές, ή γιατί αναγνωρίζονται εύκολα από τα ισότοπά τους και την σχετική αναλογία τους. Συνήθως η βαθμονόμηση που γίνεται σε διάφορα φάσματα, όπως επίσης και στο συγκεκριμένο φάσμα του αιματίτη, παρουσιάζει μία ιδιομορφία. Παρόλο που η επιλογή των δύο κορυφών και η ταυτοποίησή τους είναι σωστή, δεν σημαίνει ότι τα άλλα ιόντα ταυτοποιούνται πολύ εύκολα γιατί και πάλι δεν θα βρίσκονται ακριβώς στη μάζα που αναμένεται μετά τη βαθμονόμηση. Αυτό οφείλεται κυρίως στις ρυθμίσεις του οργάνου και ιδιαίτερα στον χρονισμό βομβαρδισμού και εξαγωγής των δευτερογενών ιόντων. Ταυτόχρονα, έχει παρατηρηθεί ότι η βαθμονόμηση που γίνεται με τη χρήση μονοατομικών ιόντων δεν ισχύει πάντα για τα πολυατομικά / μοριακά ιόντα. Από τα παραπάνω είναι προφανές ότι για την εύκολη ερμηνεία του φάσματος απαιτείται πολλαπλή βαθμονόμηση. Ο κανόνας αυτός βέβαια δεν ισχύει πάντα, αφού σε μερικές περιπτώσεις αρκεί μία και μόνο βαθμονόμηση. Όπως έχει ήδη ειπωθεί, αυτό εξαρτάται μόνο από τον τρόπο εξαγωγής και επιτάχυνσης των δευτερογενών ιόντων και μπορεί να διορθωθεί μόνο την ώρα της ανάλυσης. Κατά τη διάρκεια της εργασίας αυτής έγινε βελτίωση στο λογισμικό ώστε να είναι δυνατή η ξεχωριστή βαθμονόμηση των μοριακών από τα ατομικά ιόντα προκειμένου να είναι ορθότερη και ευκολότερη η ερμηνεία του φάσματος. Ακόμη προστέθηκε η δυνατότητα αποθήκευσης διαφορετικών μοριακών βαθμονομήσεων όπως φαίνεται και στην Εικόνα 20, όπου έχει αποθηκευτεί ξεχωριστή μοριακή βαθμονόμηση για τους υδρογονάνθρακες. Ειδικά για τη δεύτερη περίπτωση, ο χρήστης έχει την δυνατότητα αποθήκευσης και χρήσης πολλών διαφορετικών μοριακών βαθμονομήσεων κατά μάζα. Αυτό το εργαλείο αποδείχθηκε ιδιαίτερα χρήσιμο στην παρούσα εργασία όπου τα φάσματα απαιτούσαν πολλαπλές βαθμονομήσεις.

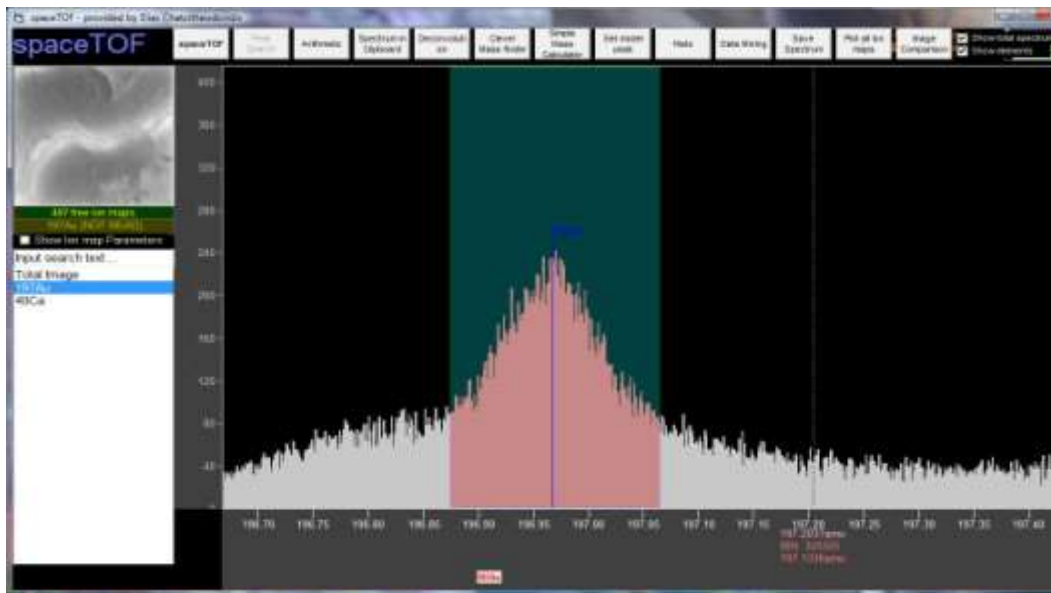


Εικόνα 20. Ατομική και μοριακή βαθμονόμηση μάζας.

Παρακάτω δίνεται ένα παράδειγμα για τον τρόπο επιλογής της βαθμονόμησης καθώς και η διαδικασία που ακολουθείται. Στη συγκεκριμένη περίπτωση επιλέχθηκε για τη βαθμονόμηση του φάσματος ένα ισότοπο του στοιχείου του ασβεστίου, ^{40}Ca (Εικόνα 21) και ο ^{197}Au , της πρωτογενούς δέσμης (Εικόνα 22).



Εικόνα 21. Η κορυφή του ^{40}Ca σύμφωνα με την οποία έγινε η βαθμονόμηση.

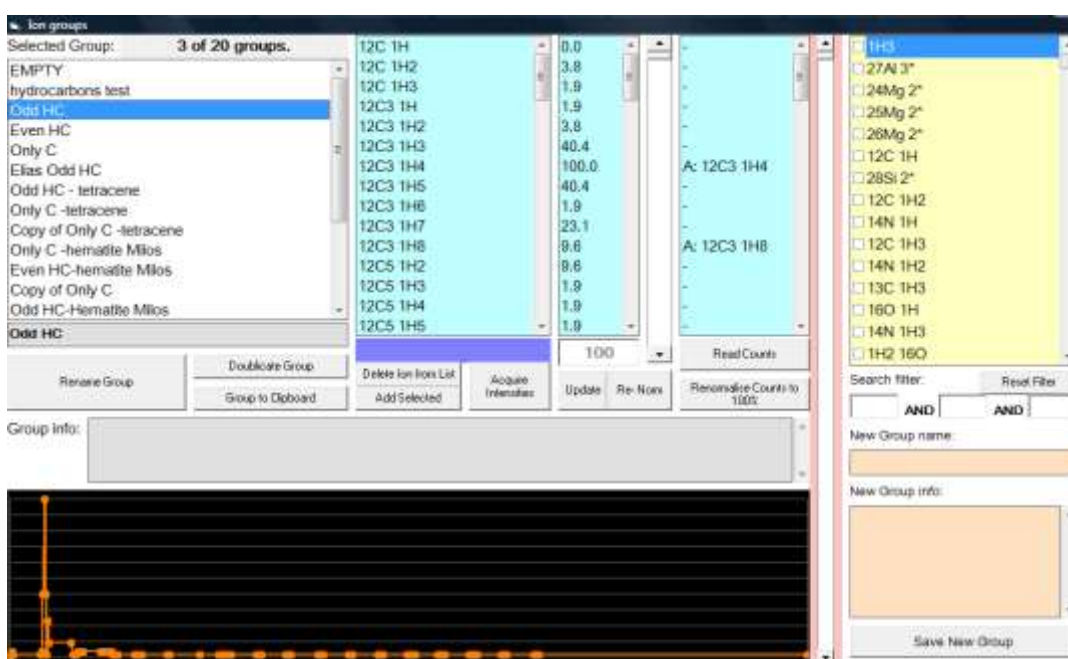


Εικόνα 22. Η κορυφή του ^{197}Au σύμφωνα με την οποία έγινε η βαθμονόμηση.

Αφού επιτευχθεί η βέλτιστη βαθμονόμηση, ακολουθεί μία από τις κύριες εργασίες, δηλαδή η ερμηνεία των φασμάτων με στόχο την ποιοτική ανάλυση του δείγματος. Το λογισμικό διαθέτει πληθώρα εργαλείων για αυτόν το σκοπό, τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί ενδελεχώς κατά τη διάρκεια της έρευνας αυτής. Πλέον, είναι δυνατόν να ταυτοποιηθούν τα ατομικά και μοριακά ιόντα που υπάρχουν στο αναλυόμενο υλικό. Όπως αναφέρθηκε ήδη παραπάνω, αυτό γίνεται με τη βάση δεδομένων μοριακών ιόντων ή ατομικών ιόντων πολλαπλού φορτίου, η οποία εμπλουτίζεται συνεχώς. Μέρος της εργασίας αυτής ήταν και ο εμπλουτισμός της βάσης με δεδομένα από τη βιβλιογραφία.

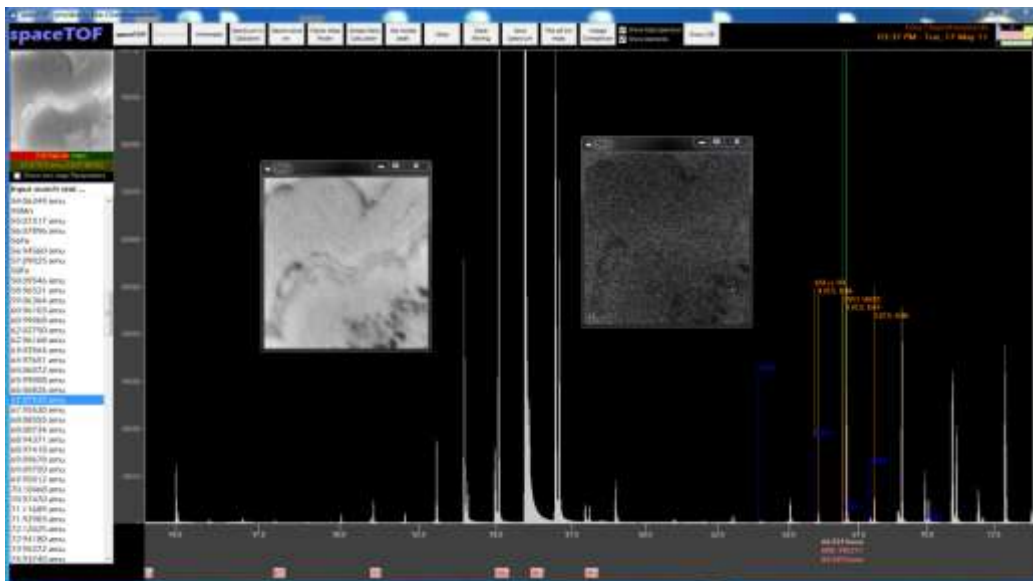
Έχει παρατηρηθεί ότι χημικά όμοιες φάσεις δίνουν παρόμοιους συνδυασμούς πολυατομικών ιόντων. Αποτελεί κεντρική ιδέα αυτής της εργασίας η διερεύνηση του εάν η αναζήτηση τέτοιων σχέσεων μπορεί να οδηγήσει στην ευκολότερη ερμηνεία και κατ' επέκταση στην ευκολότερη ταυτοποίηση των φάσεων των αναλυόμενων δειγμάτων. Δηλαδή, εάν ενισχύοντας την υπάρχουσα βάση δεδομένων, ώστε αυτή να αναζητά ομάδες ιόντων που αντιστοιχούν σε ομάδες κορυφών στο διάγραμμα μαζών και των σχετικών τους υψών, γίνεται η ταυτοποίηση φάσεων σωστότερα και ευκολότερα.

Ο παραπάνω στόχος οδήγησε στην ανάπτυξη και προσθήκη στο υπάρχον λογισμικό ενός ακόμη εργαλείου που να δίνει τη δυνατότητα δημιουργίας ομάδων μέσα από τη βάση δεδομένων, τις οποίες καθορίζει ο χρήστης (Εικόνα 23). Οι ομάδες των ιόντων που δημιουργούνται, μπορούν και υφίστανται επεξεργασία ώστε να ρυθμίζονται οι σχετικές περιεκτικότητες των μελών της κάθε ομάδας σαν κορυφές με σχετικά ύψη επί τοις εκατό. Παράλληλα, η ίδια εφαρμογή εμφανίζει την κατανομή των ιόντων της επιλεγμένης ομάδας σε ένα ιστόγραμμα. Με βάση αυτά τα μοτίβα που εξάγονται είναι εφικτές οι συγκρίσεις των ίδιων ομάδων στα διαφορετικά δείγματα.



Εικόνα 23. Βάση δεδομένων όπου γίνεται ομαδοποίηση ιόντων.

Μία άλλη σημαντική λειτουργία του προγράμματος είναι η εξαγωγή ιοντικών χαρτών (ion maps) (Εικόνα 24). Οι χάρτες αυτοί είναι δύο διαστάσεων και η εικόνα η οποία δημιουργείται στην οθόνη του υπολογιστή εμφανίζεται αρχικά σε διαβαθμίσεις του γκρι. Οι διαβαθμίσεις του γκρι δείχνουν τη σχετική περιεκτικότητα του δείγματος στο εκάστοτε ιόν (ατομικό ή μοριακό). Για τη βέβαιη ύπαρξη ενός στοιχείου στο δείγμα μπορεί να γίνει χρήση των ιοντικών χαρτών, παρατηρώντας την ομοιότητα των εικόνων των ισοτόπων του.



Εικόνα 24. Ιοντικοί χάρτες των ισοτόπων ^{56}Fe και ^{58}Fe .

Μία άλλη πολύ σημαντική δυνατότητα του προγράμματος για την επεξεργασία των φασμάτων είναι η τεχνική του deconvolution. Μέσω αυτής της διαδικασίας, διαχωρίζονται αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές και διαπιστώνεται σε πιο ακριβές σημείο του φάσματος αντιστοιχεί το στοιχείο που επιλέγεται ως υποψήφιο για προσδιορισμό. Είναι σημαντικό βεβαίως για την ερμηνεία των φασμάτων να μπορεί να διαπιστωθεί εάν η εκάστοτε καμπύλη που εξετάζεται είναι τελικά ένας συνδυασμός ενός ή περισσότερων κορυφών και μάλιστα σε τι απόσταση βρίσκονται αυτές μεταξύ τους.

Η τεχνική του deconvolution σε συνδυασμό με την επεξεργασία των εικόνων βοηθά τελικά στον ουσιαστικό προσδιορισμό των κορυφών των στοιχείων στο φάσμα και στη διάκρισή τους από τις επικαλύψεις τους.

Μία επιπλέον λειτουργία είναι το clever mass finder όπου προσδιορίζονται συνδυασμοί στοιχείων και ενώσεων που πιθανόν περιέχονται στο συγκεκριμένο δείγμα. Το λογισμικό συνδυάζει τις μάζες αυτών των στοιχείων και δημιουργεί - επιλέγει τα μοριακά ιόντα με μάζες μέσα σε ένα στενό εύρος της ζητούμενης μάζας. Έπειτα, ο χρήστης επιλέγει από τη λίστα των αποτελεσμάτων συνδυασμούς που είναι λογικοί, σύμφωνα με την εμπειρία του και σε σχέση πάντα με την αναμενόμενη χημεία του

δείγματος και τις σώζει στη βάση δεδομένων, ώστε να μπορεί να τις χρησιμοποιήσει στο μέλλον. Η συγκεκριμένη λειτουργία είναι ιδιαίτερα εύχρηστη.

6.3. Παράδειγμα επεξεργασίας του φάσματος ζirkονίου

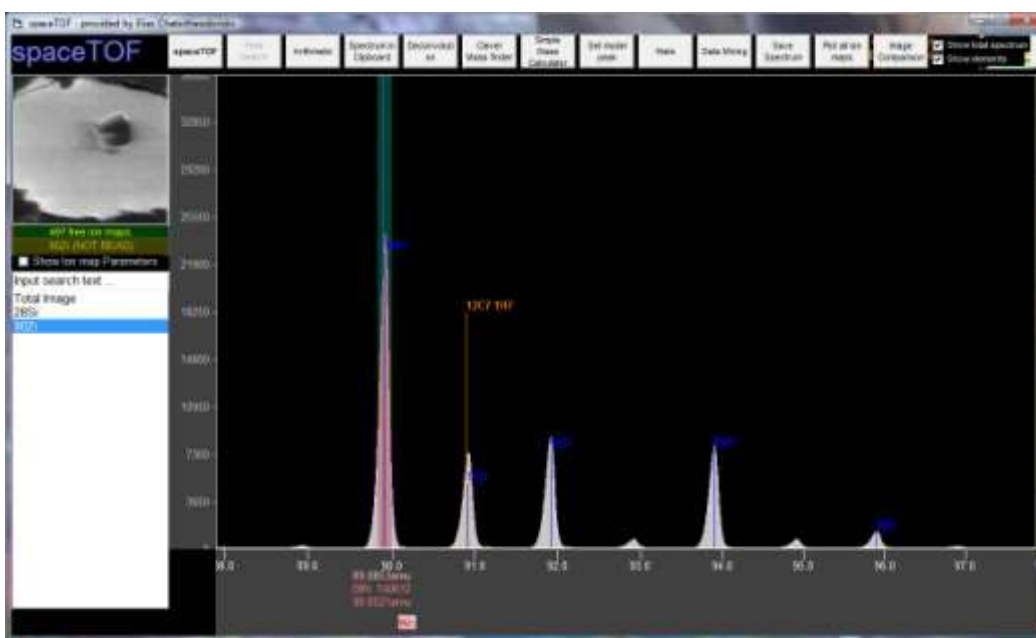
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η τεχνική ToF-SIMS είναι μία αναπτυσσόμενη μέθοδος ανάλυσης. Οι πληροφορίες που δίνει, δεν είναι μέχρι στιγμής εύκολα ερμηνεύσιμες. Αυτό φαίνεται καθαρά σε όλα τα φάσματα μάζας που μελετάμε. Όπως αναφέρθηκε ήδη στο θεωρητικό μέρος της εργασίας αυτής στην ίδια μάζα, μπορεί να εμφανίζονται πάνω από ένα ιόντα, κάτι πολύ συχνό. Έτσι οι παρεμβολές σε ένα φάσμα παραμορφώνουν τις κύριες κορυφές είτε αυξάνοντας το φάρδος αυτών ή το ύψος ή και τα δύο. Ο διαχωρισμός και η απόφαση για το πόσες και ποιες κορυφές ανήκουν στα αντίστοιχα ιόντα αποτελούν μία περίπλοκη διαδικασία που μπορεί σε απόλυτα συμμετρικές κορυφές να αντιμετωπιστεί με μαθηματικό τρόπο (π.χ. με ανάλυση Fourier). Ωστόσο η συχνή ασυμμετρία των κορυφών δεν δίνει πάντα σωστά αποτελέσματα και ο διαχωρισμός πρέπει να γίνει αναλύοντας το σχήμα γειτονικών κορυφών χωρίς παρεμβολές και συγκρίνοντας με την προς ανάλυση περιοχή κορυφών. Αυτή η δυνατότητα δίνεται από το λογισμικό spaceTOF.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το φάσμα του ζirkονίου. Οι κορυφές τόσο των ισοτόπων του ζirkονίου όσο και των οξειδίων τους και των υδριδίων τους δεν είναι καθαρές, αλλά ενισχύονται από τις κορυφές και άλλων ενώσεων. Αρχικά γνωρίζοντας την έντονη παρουσία του ζirkονίου στο δείγμα, αναζητούμε στο φάσμα τις κορυφές των ισοτόπων του ζirkονίου προκειμένου να προσδιοριστούν τα συγκεκριμένα εμβαδά και μέσω της αφαίρεσης τους από το ολικό, να παρθεί απόφαση για το ποιο ιόν ή ποια ιόντα αντιστοιχούν στην εναπομένουσα κορυφή.

Τα ισότοπα του ζirkονίου είναι τα ακόλουθα με τις αντίστοιχες αναλογίες τους στη φύση: ^{90}Zr (51,45 %), ^{91}Zr (11,32 %), ^{92}Zr (17,19 %), ^{94}Zr (17,28 %) και ^{96}Zr (2,76 %). Αν και το ισότοπο με τη μεγαλύτερη αναλογία στη φύση είναι το ^{90}Zr , επιλέγοντας την κορυφή που του αντιστοιχεί, παρατηρείται ότι οι κορυφές των υπόλοιπων ισοτόπων δεν ταυτίζονται με τις αντίστοιχες αναλογίες τους στη φύση. Μάλιστα είναι τόσο μεγάλες που δεν δικαιολογούν κλασμάτωση κάτω από φυσικές

διαδικασίες. Αυτές οι διαφορές απαιτούν την αυξομείωση των αναλογιών μέσω λειτουργίας του λογισμικού spaceTOF προκειμένου να βρεθεί η κατάλληλη αναλογία μεταξύ των ισοτόπων. Στο συγκεκριμένο φάσμα αυτό συμβαίνει όταν υπάρχει ταύτιση των φυσικών αναλογιών των ^{94}Zr και ^{96}Zr με το ύψος των αντίστοιχων κορυφών.

Αν λοιπόν γίνει αποδεκτό ότι όντως οι κορυφές του φάσματος για τις μάζες 94 και 96 αντιστοιχούν ανήκουν αποκλειστικά στα δύο αυτά ισότοπα του ζirkονίου, τότε διαπιστώνεται ότι η κορυφή για το ^{90}Zr περιέχει και κάποιο άλλο ιόν, μιας και είναι μεγαλύτερη από αυτή που θα αναμενόταν (Εικόνα 25).



Εικόνα 25. Περιοχή του φάσματος όπου φαίνονται όλα τα ισότοπα του ζirkονίου. Διακρίνονται τα ^{94}Zr και ^{96}Zr χωρίς παρεμβολές και επομένως στην κορυφή του ισοτόπου με τη μεγαλύτερη αναλογία στη φύση, του ^{90}Zr , φαίνεται πως παρεμβάλλεται κάποιο άλλο ιόν.

6.4. Αναλογίες μαγνησίου και πυριτίου σε διάφορα δείγματα

6.4.1. Μαγνήσιο – Σύγκριση αναλογιών

Η σύγκριση των αναλογιών των ίδιων ατομικών και μοριακών ιόντων σε διαφορετικά φάσματα του ίδιου δείγματος ή και σε τελείως διαφορετικά δείγματα μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες οι οποίες θα ωφελήσουν όχι μόνο την

ανάλυση των συγκεκριμένων δειγμάτων αλλά και άλλων άγνωστων δειγμάτων. Αν οι αναλογίες αυτές ταυτίζονται με πολύ μικρό ποσοστό λάθους, τότε η πρόταση αυτή θα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλα τα δείγματα ανεπιφύλακτα διευκολύνοντας αρκετά την ανάλυσή τους.

Ως πρώτο παράδειγμα επιλέχθηκε το μαγνήσιο (Mg) με τα ισότοπά του (^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg) και τα υδρίδια (^{24}MgH , ^{25}MgH) που παρεμβάλλονται στις κορυφές των ισωτόπων με αντίστοιχη μάζα ($^{24}\text{MgH} - ^{25}\text{Mg}$, $^{25}\text{MgH} - ^{26}\text{Mg}$). Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 1) φαίνονται οι αφθονίες των ισωτόπων του μαγνησίου.

Natural Abundances (NA)

^{24}Mg	→	78,992
^{25}Mg	→	10,003
^{26}Mg	→	11,005

Πίνακας 1. Αναλογίες ισωτόπων μαγνησίου στη φύση (Natural Abundances -NA).

Οι παρατηρήσεις έγιναν σε τρία δείγματα αιματίτη από τη Μήλο, σε ένα δείγμα μετεωρίτη (Nahkla) και σε δείγμα ζirkόνιου (Temora) (Πίνακας 2).

Οι μετρήσεις και οι συγκρίσεις που έγιναν δεν έφεραν το επιθυμητό αποτέλεσμα. Αν και οι αναλογίες των ισωτόπων ^{24}Mg και ^{25}Mg είναι παραπλήσιες σε όλα τα δείγματα εκτός από το ζirkόνιο, οι αναλογίες των ^{24}Mg και ^{26}Mg εμπεριέχουν μεγαλύτερο ποσοστό λάθους. Ακόμη όσον αφορά στη σύγκριση των υδριδίων, οι αποκλίσεις είναι τόσο μεγάλες που δεν αφήνουν περιθώρια ταύτισης.

Ο χώρος και ο χρόνος δημιουργίας και κρυστάλλωσης των ορυκτών επηρεάζει σίγουρα τις αναλογίες των διάφορων ισωτόπων και πολύ περισσότερο των υδριδίων. Αυτό συμβαίνει λόγω της παρουσίας ή της απουσίας νερού στο συγκεκριμένο χώρο τη συγκεκριμένη περίοδο.

Για παράδειγμα, το ζirkόνιο σχηματίζεται σε μεγάλα βάθη όπου οι πιέσεις είναι μεγάλες και το νερό δεν μπορεί να βρεθεί σε σημαντικές ποσότητες. Γι' αυτό θεωρείται ως ένα σχεδόν άνυδρο υλικό. Στις μετρήσεις για το ζirkόνιο φαίνεται ότι οι κορυφές

των υδριδίων είναι πολύ μικρές (πολύ λίγα counts) καθιστώντας την αξιολόγηση και τη σύγκρισή τους δύσκολη, για αυτό το λόγο το σφάλμα ενδέχεται να είναι πολύ μεγάλο.

Ο μετεωρίτης Nakhla προέρχεται από τον πλανήτη Άρη. Σε αυτό το δείγμα παρατηρήθηκαν εξαλλοιώσεις που οφείλονται στο νερό. Στο φάσμα που έδωσε φαίνεται ότι αποτελείται από πολλά ανθρακικά ορυκτά αλλά και ένυδρα ορυκτά όπως τα αργιλικά. Η ύπαρξη νερού οδηγεί στη δημιουργία μεγάλου ποσοστού υδριδίων όπως φαίνεται και από τις μετρήσεις (π.χ. $^{24}\text{MgH} = 27264\text{counts}$) προκαλώντας έντονες παρεμβολές στα ισότοπα του μαγνησίου που βρίσκονται στις ίδιες μάζες (π.χ. $^{25}\text{Mg} - ^{24}\text{MgH}$ στα 25 amu και $^{26}\text{Mg} - ^{25}\text{MgH}$ στα 26 amu) με αποτέλεσμα τη δυσκολία διαχωρισμού των κορυφών ισότοπου-υδριδίου.

Hematite Milos 10-11-05-milos-vani-area1-60micronfov-2_ ALL.XYT			
Isotopes	Counts		
24Mg	36965		
25Mg	4358		
26Mg	4188		
		Hydrates	Counts
		24Mg H	1737
		25Mg H	2572
		NA	Μέτρηση
25Mg/ 24Mg		0,12663	0,117895
26Mg/ 24Mg		0,13932	0,113296
25Mg H/ 24Mg H			1,480714

Hematite Milos 10-11-10-milos-vani-area2-1_ ALL.XYT			
Isotopes	Counts		
24Mg	46513		
25Mg	6168		
26Mg	7730		
		Hydrates	Counts
		24Mg H	6245
		25Mg H	3263
		NA	Μέτρηση
25Mg/ 24Mg		0,12663	0,132608
26Mg/ 24Mg		0,13932	0,16619
25Mg H/ 24Mg H			0,522498

Hematite Milos 10-11-11-area2a-211micronfov_256pixel-1_ALL.XYT			
Isotopes		Counts	
24Mg		333100	
25Mg		44414	
26Mg		43472	
		Hydrates	
		24Mg H	Counts
			24834
		25Mg H	Counts
			23274
		NA	Μέτρηση
25Mg/ 24Mg		0,12663	0,133335
26Mg/ 24Mg		0,13932	0,130507
25Mg H/ 24Mg H			0,937183

Meteorite Nakhla 060707-nakhla-geode-sample-carbonate-near-sulphate-30micron.XYT			
Isotopes		Counts	
24Mg		349666	
25Mg		44429	
26Mg		54345	
		Hydrates	
		24Mg H	Counts
			27264
		25Mg H	Counts
			16396
		NA	Μέτρηση
25Mg/ 24Mg		0,12663	0,127061
26Mg/ 24Mg		0,13932	0,15542
25Mg H/ 24Mg H			0,601379

Zr Sample Temora 070212-Zr-sample-grain-temora-1-centre-43micron-overview.XYT			
Isotopes		Counts	
24Mg		41776	
25Mg		5972	
26Mg		6558	
		Hydrates	
		24Mg H	Counts
			1297
		25Mg H	Counts
			512
		NA	Μέτρηση
25Mg/ 24Mg		0,12663	0,142953
26Mg/ 24Mg		0,13932	0,15698
25Mg H/ 24Mg H			0,394757

Πίνακας 2. Μετρήσεις και συγκρίσεις αναλογιών. Το NA σημαίνει Natural Abundance, δηλαδή η μέση αναλογία των ισοτόπων αυτών στην φύση.

6.4.2. Πυρίτιο – Σύγκριση αναλογιών

Το δεύτερο παράδειγμα αφορά στο πυρίτιο (Si) και τα ισότοπά του ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si καθώς επίσης και στα υδρίδιά του ^{28}SiH και ^{29}SiH τα οποία παρεμβάλλονται στις κορυφές των ^{29}Si και ^{30}Si αντίστοιχα. Οι αφθονίες των ισοτόπων του πυριτίου στη φύση φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Natural Abundances (NA)

28Si	→	92,2297
29Si	→	4,6832
30Si	→	3,087

Πίνακας 3. Αναλογίες ισοτόπων πυριτίου στη φύση (Natural Abundances).

Προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με το κατά πόσο οι αναλογίες των ισοτόπων του πυριτίου μπορούν να ακολουθήσουν κάποιον γενικό κανόνα έτσι ώστε να μπορούν να προβλέπονται στα φάσματα, χρησιμοποιήθηκαν δύο δείγματα του μετεωρίτη Allan Hills 84001.

Meteorite 040211-ALH84001-Overnight.XYT		
Isotopes	Counts	
28Si	16793	
29Si	1008	
30Si	593	
	NA	Μέτρηση
28Si/ 29Si	19,6937	16,65972
28Si/ 30Si	29,8768	28,31872

Meteorite 040212-ALH84001-A.XYT		
Isotopes	Counts	
28Si	4232	
29Si	727	
30Si	224	
	NA	Μέτρηση
28Si/ 29Si	19,6937	5,821183
28Si/ 30Si	29,8768	18,89286

Πίνακας 4. Μετρήσεις και συγκρίσεις αναλογιών.

Όπως εύκολα διαπιστώνεται από τον παραπάνω πίνακα υπάρχει μια μικρή διαφορά των αναλογιών 28Si/29Si και 28Si/30Si μεταξύ του πρώτου δείγματος και των αναλογιών στη φύση. Η διαφορά αυτή γίνεται πολύ μεγαλύτερη αν συγκρίνουμε τις αναλογίες αυτές στο δεύτερο δείγμα με τις αναλογίες που απαντώνται στη φύση.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και το γεγονός ότι οι αναλογίες των ισοτόπων μεταξύ των δειγμάτων διαφέρουν κατά πολύ. Επομένως, είναι πολύ δύσκολο να δημιουργηθεί ένα μοτίβο πρόβλεψης των αναλογιών του πυριτίου και δυστυχώς μια τέτοια προσέγγιση δεν είναι εφικτή προκειμένου να απλουστευθεί η διαδικασία ερμηνείας των φασμάτων.

Συμπερασματικά, δεν φαίνεται δυνατό να χρησιμοποιήσουμε ένα συγκεκριμένο μοτίβο κορυφών των στοιχείων αυτών είτε για να αναζητήσουμε με αυτόματο τρόπο τα στοιχεία ή για να «καθαρίσουμε» με επίσης αυτόματο τρόπο τις παρεμβολές τους.

7. Περιγραφή Δειγμάτων

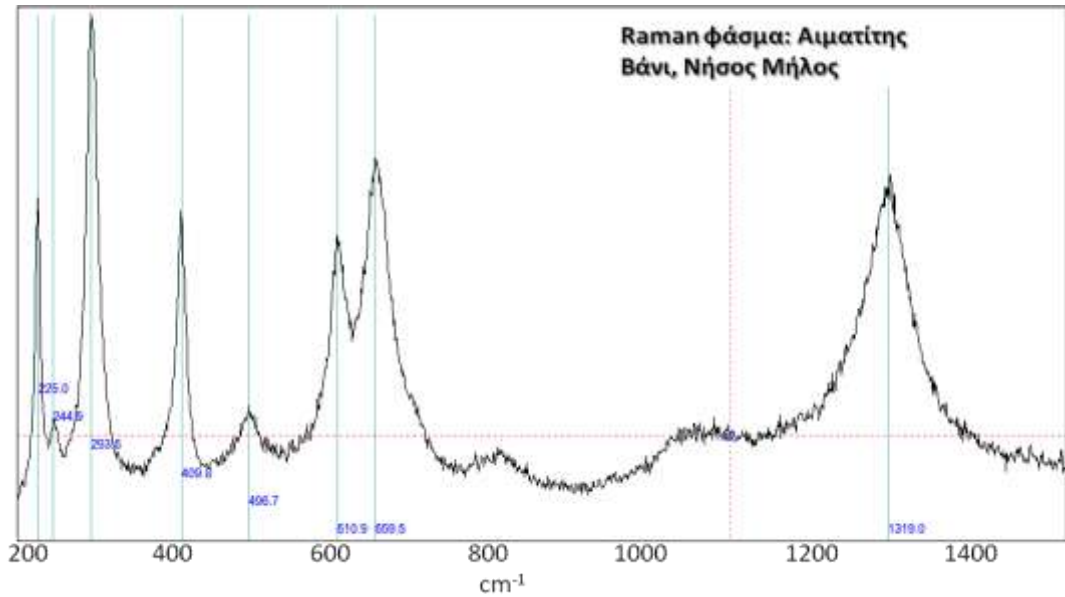
7.1. Αιματίτης

Ο αιματίτης που μελετήθηκε προέρχεται από τη Νήσο της Μήλου, και την περιοχή Βάνι (Εικόνα 26), ένα ακρωτήριο στα βόρειο-δυτικά του νησιού. Το δείγμα έχει αναλυθεί με τη μέθοδο Raman που έδειξε τις χαρακτηριστικές κορυφές του αιματίτη (Εικόνα 27). Οι ομόκεντρες ενστρώσεις που παρατηρούνται είναι χαρακτηριστικές μορφολογίες βιογενούς προέλευσης. Στην Εικόνα 28 δίνονται δύο φωτογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων δευτερογενών ηλεκτρονίων, εκ των οποίων η αριστερή έγινε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Jeol 6480LV της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών), ενώ η δεξιά προέκυψε από τον βομβαρδισμό με την ιοντική δέσμη του οργάνου ToF-SIMS και τον αντίστοιχο αισθητήρα δευτερογενών ηλεκτρονίων που είναι εγκατεστημένος σε αυτό.

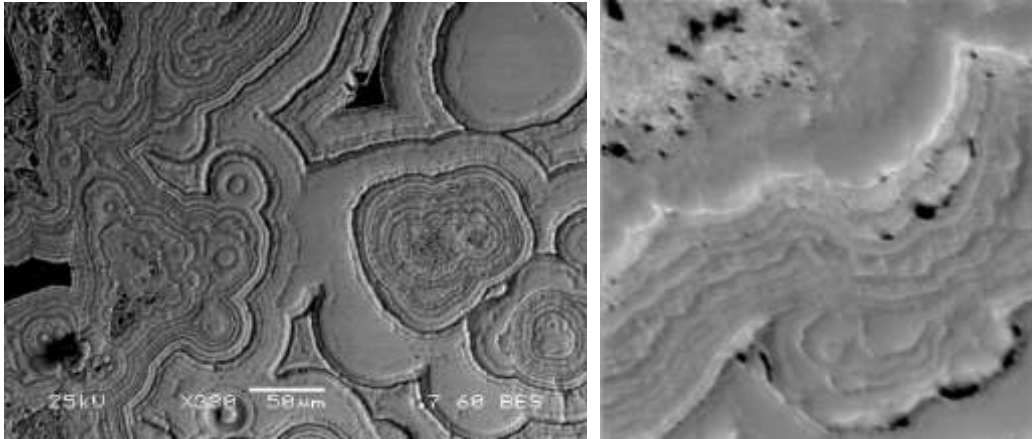
Η απόθεση αιματίτη έγινε στο τεταρτογενές, στις επιφάνειες παραλιακών πετρωμάτων. Ο αιματίτης αντικαθιστούσε με περιοδικό τρόπο στρώσεις οργανικών ενώσεων που αναπτυσσόταν στην επιφάνεια των πετρωμάτων. Η επιλογή του δείγματος έγινε για αυτόν ακριβώς τον λόγο, την αντικατάσταση, δηλαδή, και την πιθανότατη παγίδευση οργανικής ύλης.



Εικόνα 26. Η θέση της περιοχής Βάνι στον χάρτη της Μήλου (ένθετο).



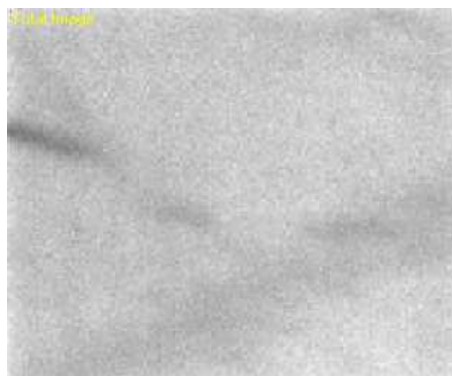
Εικόνα 27. Φάσμα Raman του αιματίτη από το ακρωτήριο Βάνι της Μήλου.



Εικόνα 28. Αριστερά: Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου από στίλπνη τομή του αιματίτη από το Βάνι της Μήλου, που δείχνει έντονη μορφολογία βιογενούς προέλευσης. Δεξιά: εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων από τον ίδιο αιματίτη που παράχθηκε με το όργανο ToF-SIMS. Φάσματα από αυτήν την περιοχή χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

7.2. Σταλακτίτης

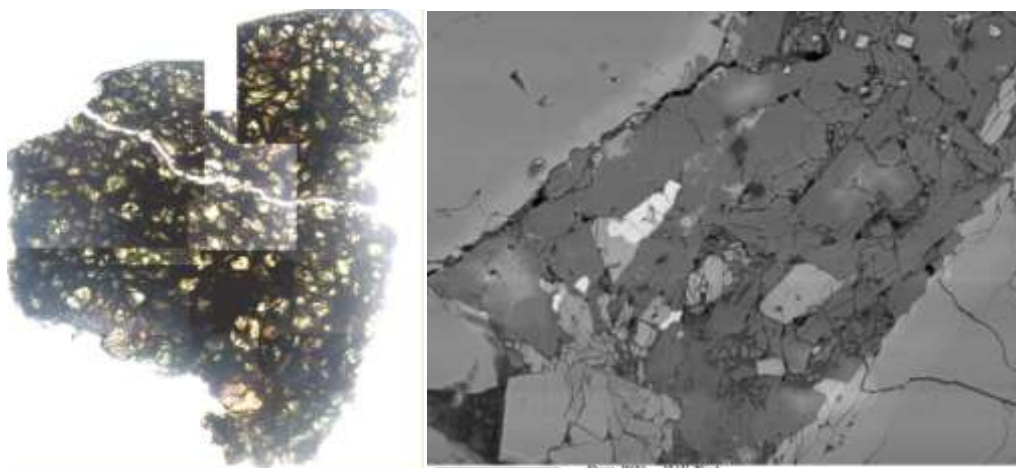
Στη συλλογή του εργαστηρίου μας διατίθενται δύο στίλπνες τομές σταλακτίτη για τις οποίες έχουν ληφθεί και φάσματα μάζας με ToF-SIMS. Το ένα δείγμα σταλακτίτη προέρχεται από σπήλαιο στη Νήσο Ικαρία και το άλλο από σπήλαιο στη Νήσο Κρήτη. Επιλέχθηκε το πρώτο λόγω των μεγάλων περιεκτικοτήτων σε οργανική ύλη, όπως αυτή φαίνεται στα συνολικά φάσματα κατά μάζα. Ο σταλακτίτης αποτελείται από ασβεστίτη και μόνο, σύμφωνα με παλαιότερα αναλυτικά στοιχεία του εργαστηρίου μας. Η επιφάνειά του είναι αρκετά ομοιογενής όπως δείχνει η Εικόνα 29.



Εικόνα 29. Ολικός χάρτης ιόντων που προκύπτει με χρήση του οργάνου ToF-SIMS.

7.3. Μετεωρίτης

Ο μετεωρίτης Nakhla (Εικόνα 30) έχει πέσει στο χωριό Nakhla, κοντά στην Αλεξάνδρεια της Αιγύπτου. Η πτώση του και η άμεση περισυλλογή του έγινε το 1911. Από τα διάφορα κομμάτια του, κάποια πήρε και το Μουσείο Φυσικής Ιστορίας του Λονδίνου, Αγγλίας, από όπου δανειστήκαμε τη μελετώμενη λεπτή τομή, με την διαμεσολάβηση του Πανεπιστημίου του Manchester. Η τομή αυτή περιέχει μεγάλο αριθμό δευτερογενών ορυκτών εξαλλοίωσης, όπως αργιλικά ορυκτά, αλλά και πολύ μεγάλο αριθμό ορυκτών εβαποριτικής συνήθως προέλευσης, όπως ανυδρίτη, ανθρακικά ορυκτά και αλίτη. Δείχνει λοιπόν ότι επηρεάστηκε σημαντικά από δευτερογενείς διαδικασίες εξαλλοίωσης που έγιναν εξ' ολοκλήρου στην επιφάνεια του πλανήτη Άρη μιας και ο μετεωρίτης μετά την πτώση του περισυλλέχτηκε αμέσως.



Εικόνα 30. Κολάζ εικόνων οπτικού μικροσκοπίου διερχόμενης δέσμης φωτός της συνολικής τομής (αριστερά), και εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο) της περιοχής που έχουμε αναλύσει με ToF-SIMS (δεξιά).

8. Ερμηνεία Φασμάτων

Η ερμηνεία των φασμάτων που λαμβάνονται από αναλυτές ToF-SIMS είναι αρκετά περίπλοκη, όπως έχει ήδη ειπωθεί. Οι δυσκολίες στην ερμηνεία οφείλονται τόσο σε εξωγενείς παράγοντες, όπως για παράδειγμα στη λανθασμένη ρύθμιση του οργάνου που έκανε την ανάλυση του δείγματος, αλλά και σε ενδογενείς όπως οι παρεμβολές μάζας και το μεγάλο πλήθος κορυφών που εμφανίζονται γύρω από κάθε ακέραια μονάδα μάζας.

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναλυθούν φάσματα από τα τρία δείγματα που έχουν περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στόχος μας είναι η σύγκριση ομάδων ομοειδών μοριακών ιόντων μεταξύ των διαφορετικών δειγμάτων που μπορούν να αποτελέσουν ερμηνεύσιμη χημική υπογραφή, ή πιθανότατα βιοϋπογραφή, λόγω της κοινής τους προέλευσης, π.χ. μόλυνση, ή παγιδευμένη οργανική ύλη από τη διάσπαση μικρο-οργανισμών.

Η ανάλυση των φασμάτων γίνεται με το λογισμικό spaceTOF, του οποίου τις δυνατότητες ταυτοποίησης των περισσοτέρων ατομικών και μοριακών ιόντων που εμπεριέχονται στο εκάστοτε φάσμα έχουν ήδη περιγραφεί. Σε κάθε φάσμα επισημαίνονται οι παρεμβολές μάζας καθώς και το εμβαδόν κάθε ιόντος με αξιοποιήσιμη ένταση κορυφής. Επιχειρείται λοιπόν η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων καθώς και η σύγκριση των φασμάτων μιας και γίνεται ανάλυση δύο δειγμάτων από κάθε υλικό. Για την πλήρη περιγραφή της μεθοδολογίας, παρουσιάζονται ακόμη ενδεικτικές εικόνες από deconvolution, που έγινε με τη χρήση του λογισμικού, για τις κορυφές υψηλότερης έντασης με έμφαση στους υδρογονάνθρακες.

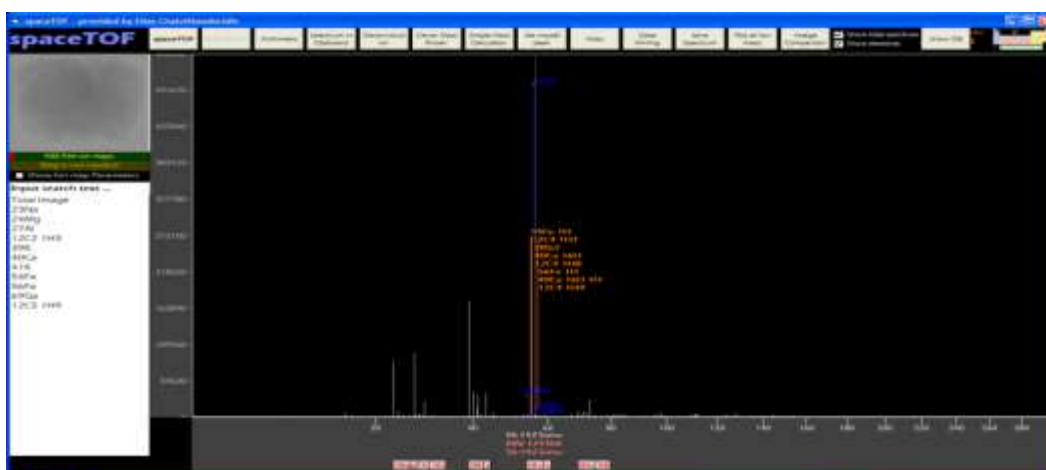
Είναι επίσης σημαντικό να αναφέρουμε ότι κατά τη διάρκεια της εργασίας αυτής γινόταν συνεχής βελτίωση του λογισμικού spaceTOF ώστε να διευκολύνει την επεξεργασία των φασμάτων.

8.1. Ερμηνεία φασμάτων με βάση τη μέθοδο του deconvolution

Με τη μέθοδο διαχωρισμού εμβადών παραπλήσιων κορυφών, βρέθηκαν οι κυριότερες, από πλευράς έντασης κορυφών, παρεμβολές μάζας σε ατομικά ιόντα σε δύο φάσματα για κάθε ένα από τα δείγματά μας. Δόθηκε έμφαση στις εντάσεις των υδρογονανθράκων, στη σύγκριση τους στα δύο φάσματα και στις υπογραφές τους. Σε ορισμένα σημεία κρίθηκε σκόπιμος ο διαχωρισμός υδρογονανθράκων με μονό αριθμό υδρογόνων και με ζυγό αριθμό μιας και τα αποτελέσματα του deconvolution ήταν αρκετά ενδιαφέροντα.

8.1.1. Φάσμα αιματίτη από τη Μήλο

Δύο φάσματα αιματίτη από το ακρωτήριο Βάνι της Μήλου αναλύθηκαν. Έγινε διαχωρισμός των μαζών για κάθε κορυφή του φάσματος ξεχωριστά με αποτέλεσμα την εύρεση των σπουδαιότερων παρεμβολών μάζας αλλά και αρκετά καλές προσεγγίσεις κυρίως των εμβადών των υδρογονανθράκων που αποτελούν και σημείο ενδιαφέροντος στην παρούσα εργασία. Τα φάσματα που προκύπτουν από τα δύο δείγματα είναι ακριβώς ίδια και ενδεικτικά δίνεται ένα από αυτά στην Εικόνα 31. Τα φάσματα βρέθηκαν πλούσια σε Na, Al, K, Ca και όπως ήταν αναμενόμενο σε Fe. Για τη βαθμονόμηση κατά μάζα των ατομικών ιόντων έγινε χρήση του νατρίου (Na) του δείγματος και του χρυσού (Au) της πρωτογενούς δέσμης με τη μεθοδολογία που έχει ήδη αναφερθεί.



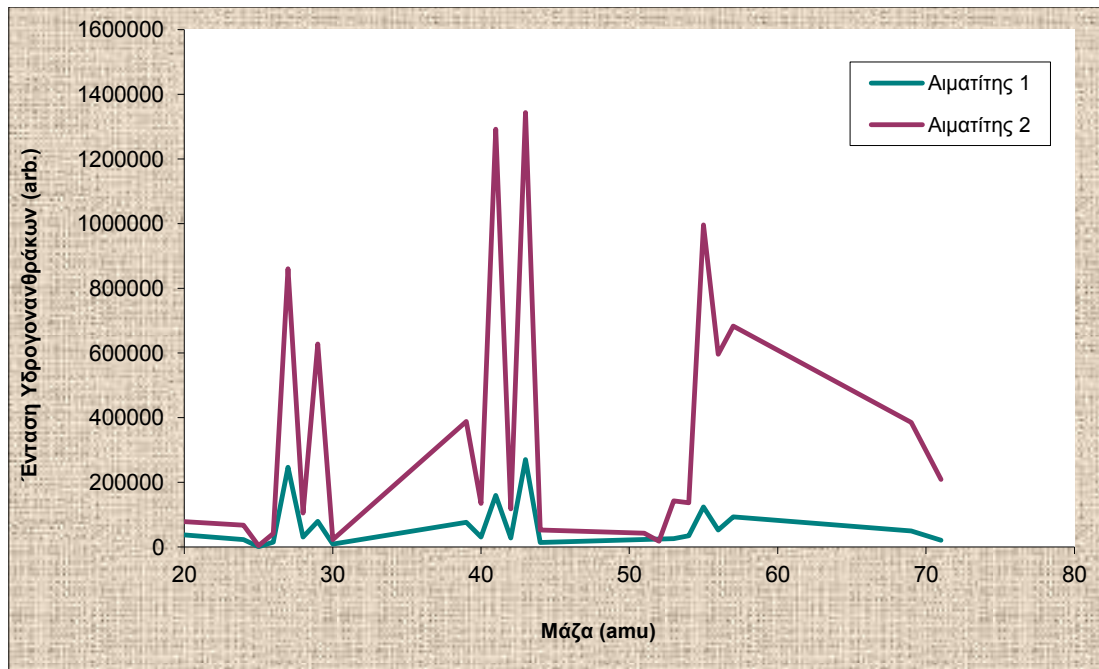
Εικόνα 31. Φάσμα για το δείγμα του αιματίτη.

Για τα οργανικά θραύσματα, μετά από σειρά ελέγχων και ταυτοποιήσεων καταλήξαμε σε δεύτερη βαθμονόμηση ειδικά για αυτά, κάνοντας χρήση των υψηλότερων και ποιο απομακρυσμένων κορυφών του φάσματος. Έτσι στα φάσματα αιματίτη τα κυριότερα μοριακά θραύσματα που αναγνωρίστηκαν ήταν: C₂H₃, C₂H₄, C₂H₅, C₃H₃, C₃H₄, C₃H₅, C₃H₆, C₃H₇, C₄H₅, C₄H₆, C₄H₇, C₄H₈, C₄H₉, C₅H₉, C₅H₁₁ όπως φαίνεται στον πίνακα ακολούθως. Στο παράρτημα δίνονται ολόκληροι οι πίνακες όπου παρουσιάζονται αναλυτικά τα ιόντα που εμφανίζονται σε υπολογίσιμες εντάσεις στα δύο δείγματα του αιματίτη.

ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ 1						
		Παρεμβολές		Εμβαδόν		
Μάζα	Ατομικό ιόν	Υδρίδιο	HC	Ατομικό ιόν	Υδρίδιο	HC
27	Al	26Mg 1H	12C2 1H3	321701	140696	246577
41	K	40Ca 1H	12C3 1H5	33512	67245	159355
43	-	-	12C3 1H7	-	-	270539
55	Mn	54Fe 1H	12C4 1H7	52062	53544	124375

ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ 2						
		Παρεμβολές		Εμβαδόν		
Μάζα	Ατομικό ιόν	Υδρίδιο/ Οξειδίο	HC	Ατομικό ιόν	Υδρίδιο/ Οξειδίο	HC
27	Al	26Mg 1H	12C2 1H3	1900558	792389	860638
28	Si	27Al 1H	12C2 1H4	101846	37074	105457
29	Si	28Si 1H	12C2 1H5	5232	14150	627882
39	K	-	12C3 1H3	3921101	-	388290
40	Ca	-	12C3 1H4	901230	-	134368
41	K	40Ca 1H	12C3 1H5	280126	196539	1292139
42	Ca	-	12C3 1H6	5701	-	117699
43	-	-	12C3 1H7	-	-	1343460
53	-	-	12C4 1H5	-	-	142635
54	Fe	-	12C4 1H6	1232061	-	136680
55	Mn	54Fe 1H	12C4 1H7	203230	225650	995755
56	Fe	40Ca 16O	12C4 1H8	16618180	6934080	595845
57	Fe	56Fe 1H	12C4 1H9	397049	1980448	683576
69	-	-	12C5 1H9	-	-	385298
71	-	-	12C5 1H11	-	-	208606

Πίνακας 5. Κυριότερα μοριακά θραύσματα στα δείγματα του αιματίτη.

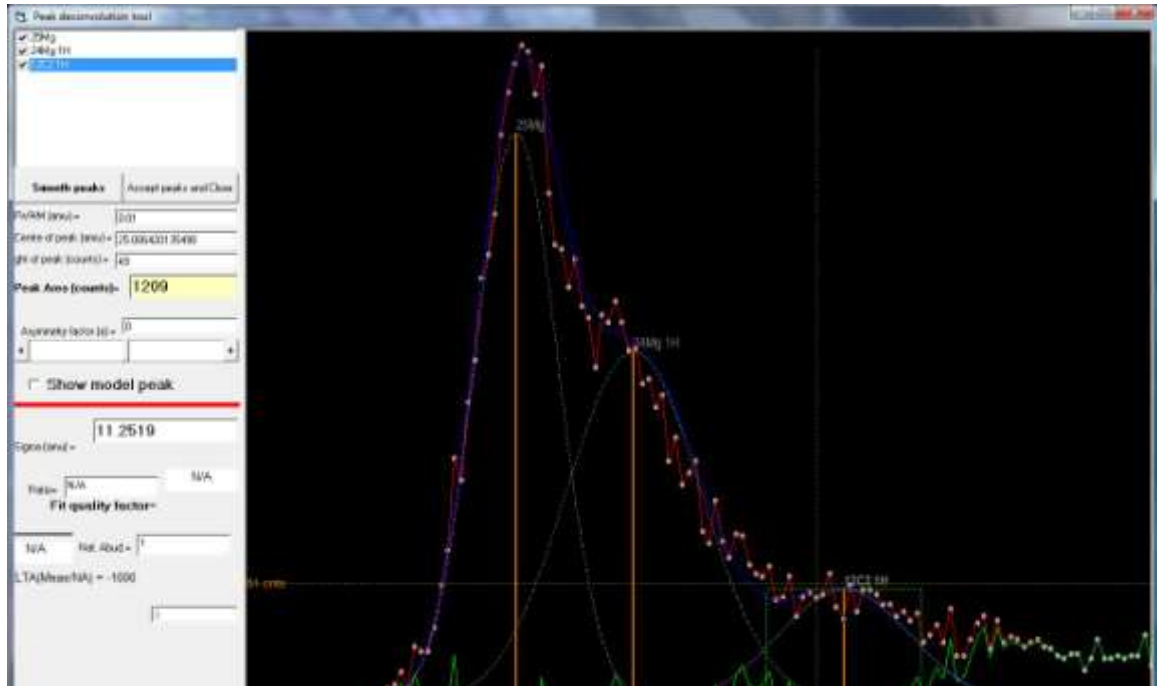


Εικόνα 32. Γράφημα μάζας - έντασης υδρογονανθράκων για τα δύο δείγματα του αιματίτη της Μήλου.

Φαίνεται ξεκάθαρα στο γράφημα ότι τα δύο δείγματα δίνουν ακριβώς τις ίδιες υπογραφές με μόνη διαφορά ότι οι εντάσεις των υδρογονανθράκων στον αιματίτη 2 είναι πολύ μεγαλύτερες από ότι στο πρώτο δείγμα. Βέβαια ουσιαστική σημασία έχει η σχετική ένταση των υδρογονανθράκων στο φάσμα και όχι η σύγκριση των εντάσεων σε δύο φάσματα του ίδιου δείγματος. Συγκρίνοντας, λοιπόν, τις σχετικές εντάσεις ενός φάσματος τη φορά συμπεραίνεται ότι ο αιματίτης αποτελείται από υδρογονάνθρακες με μέχρι και έξι άνθρακες. Παρατηρούνται ακόμη θραύσματα υδρογονανθράκων και μετά τη μάζα των 50amu (βαριά θραύσματα υδρογονανθράκων), δηλαδή είναι πιθανή η ύπαρξη οργανικών μακρομορίων αλλά και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs). Τα μεγάλα οργανικά μόρια αποτελούν ενδείξεις βιοϋπογραφών, δηλαδή ενδείξεις για την ύπαρξη ζωής στο συγκεκριμένο δείγμα είτε στο παρόν είτε και στο παρελθόν. Η πιθανότητα αυτή μπορεί να οδηγήσει στο μέλλον στην επιβεβαίωση της ένδειξης βιοϋπογραφών.

Οι παρεμβολές μάζας και στα δυο δείγματα ήταν φυσικά αναπόφευκτες και αναμενόμενες με κυριότερες αυτές των υδριδίων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν το ^{25}Mg με το ^{24}MgH , το ^{26}Mg με το ^{25}MgH , το ^{27}Al με το ^{26}MgH , το ^{28}Si με

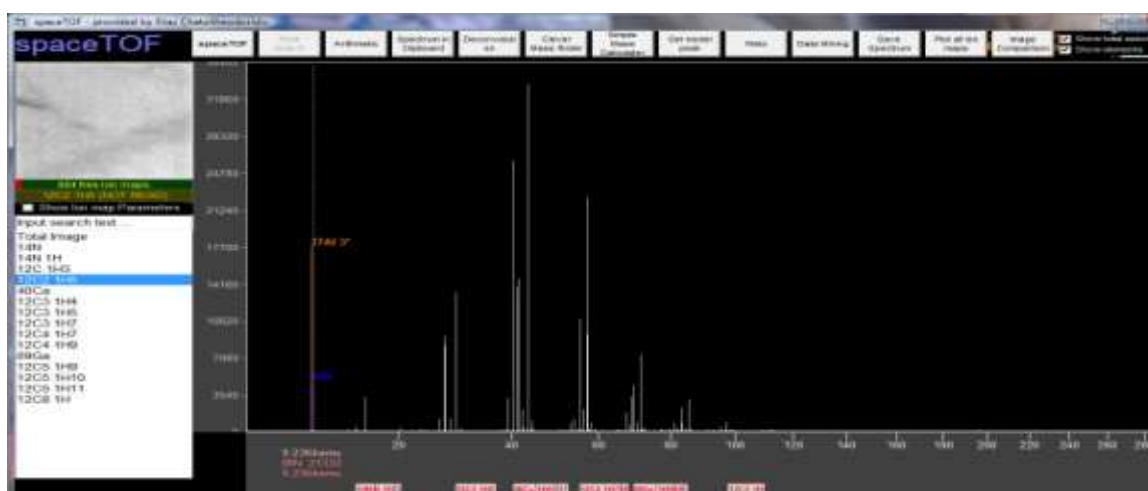
το ^{27}AlH , το ^{29}Si με το ^{28}SiH , το ^{30}Si με το ^{29}SiH , το ^{41}K με το ^{40}CaH , το ^{55}Mn με το ^{54}FeH , ο ^{57}Fe με το ^{56}FeH , ο ^{58}Fe με το ^{57}FeH , το ^{59}Co με το ^{58}FeH . Η Εικόνα 33 δείχνει παράδειγμα deconvolution στην περιοχή μάζας 25amu, δηλαδή στη μάζα του ισότοπου του μαγνησίου.



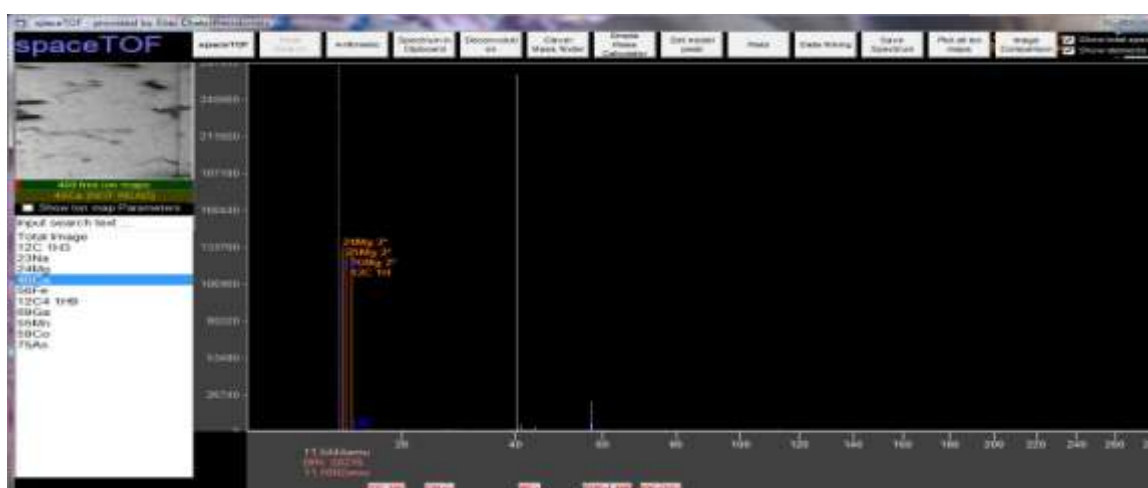
Εικόνα 33. Deconvolution στα 25amu στο πρώτο φάσμα (αιματίτης 1).

8.1.2. Φάσμα σταλακτίτη από την Ικαρία

Για τον σταλακτίτη από την Ικαρία χρησιμοποιήθηκαν δύο φάσματα. Οι διαφορές των δύο αυτών φασμάτων είναι έντονες αν και προήλθαν από το ίδιο δείγμα. Η κύρια διαφορά, η οποία είναι και άμεσα εμφανής, είναι οι αλυσίδες υδρογονανθράκων που επαναλαμβάνονται σε ένα αρκετά συγκεκριμένο μοτίβο στο ένα φάσμα, ενώ στο άλλο φάσμα εμφανίζονται κάποιοι υδρογονάνθρακες και όχι εμφανώς επαναλαμβανόμενα μοτίβα.



Εικόνα 34. Το φάσμα του σταλακτίτη 1.



Εικόνα 35. Το φάσμα του σταλακτίτη 2.

ΣΤΑΛΑΚΤΙΤΗΣ 1						
		Παρεμβολές		Εμβαδά		
Μάζα	Ατομικό ιόν	Υδρίδιο/ Οξειδίο	HC	Ατομικό ιόν	Υδρίδιο/ Οξειδίο	HC
15	-	-	12C 1H3	-	-	81503
26	-	25Mg 1H	12C2 1H2	-	13302	16614
27	Al	-	12C2 1H3	87508	-	254986
28	-	-	12C2 1H4	-	-	44185
29	-	-	12C2 1H5	-	-	458586
40	Ca	24Mg 16O	12C3 1H4	725091	499456	41156
41	K	40Ca 1H	12C3 1H5	55790	88859	551437
42	Ca	40Ca 1H2	12C3 1H6	4187	2379	80616
43	-	-	12C3 1H7	-	-	1226082
54	-	-	12C4 1H6	-	-	50857
55	-	-	12C4 1H7	-	-	489138
56	Fe	-	12C4 1H8	15751	-	89953
57	Fe	56Fe 1H	12C4 1H9	55538	103344	940317
68	-	-	12C5 1H8	-	-	24750
69	Ga	12C4 1H5 16O	12C5 1H9	187724	61943	201250
70	-	-	12C5 1H10	-	-	39194
71	Ga	-	12C5 1H11	131621	-	222393
79	-	-	12C6 1H7	-	-	18759
81	-	-	12C6 1H9	-	-	38913
82	-	-	12C6 1H10	-	-	12001
83	-	-	12C6 1H11	-	-	106652
84	C7	-	12C6 1H12	1525	-	13137
85	-	-	12C6 1H13	-	-	130111
95	-	-	12C7 1H11	-	-	21762
97	-	-	12C7 1H13	-	-	46564

ΣΤΑΛΑΚΤΙΤΗΣ 2						
		Παρεμβολές		Εμβαδά		
Μάζα	Ατομικό ιόν	Υδρίδιο/ Οξειδίο	HC	Ατομικό ιόν	Υδρίδιο/ Οξειδίο	HC
27	Al	26Mg 1H	12C2 1H3	22172	7676	22636
40	Ca	-	12C3 1H4	12127754	-	510269

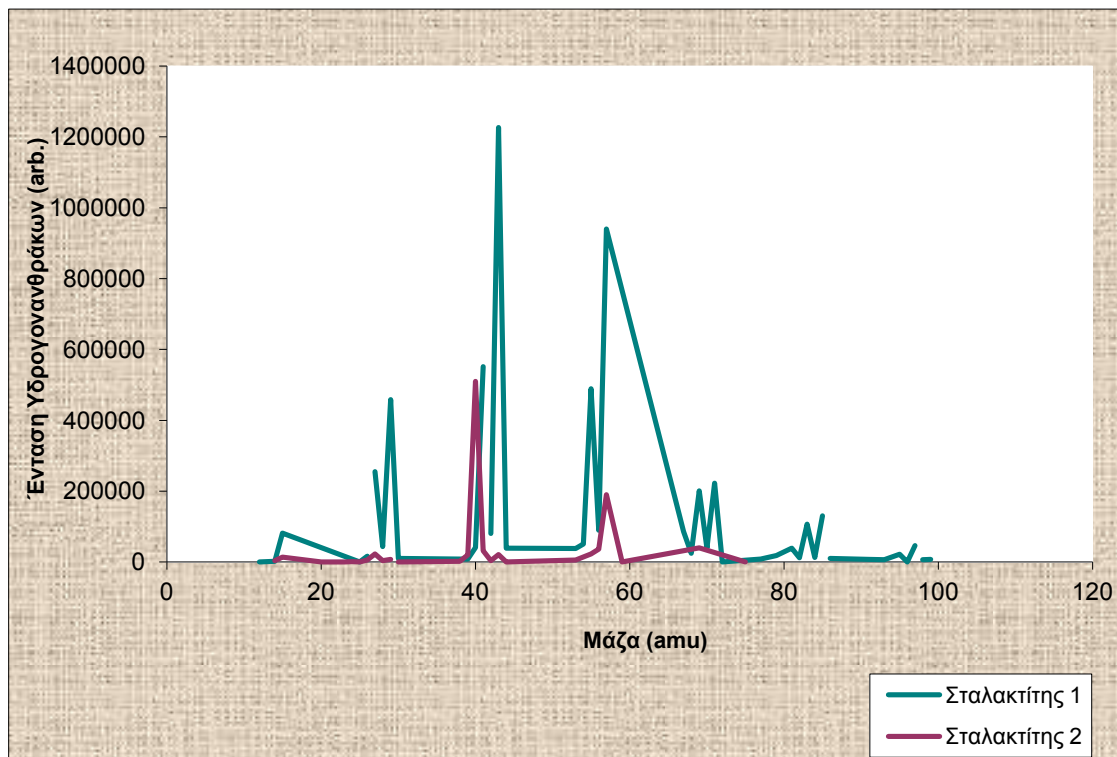
Πίνακας 6. Κυριότερα μοριακά θραύσματα στα δείγματα του σταλακτίτη.

Στο παράρτημα δίνονται επίσης δύο πίνακες όπου παρουσιάζονται αναλυτικά τα ιόντα που εμφανίζονται σε υπολογίσιμες εντάσεις στα δύο δείγματα του σταλακτίτη της Ικαρίας. Το πρώτο δείγμα αποτελείται από κάλιο, ασβέστιο, σίδηρο, γάλλιο και πλήθος υδρογονανθράκων, ενώ το δεύτερο δείγμα αποτελείται από πλήθος ατομικών ιόντων, και οι υδρογονάνθρακες εμφανίζουν υψηλές εντάσεις μόνο όταν εμπεριέχονται σε κορυφή ατομικού ιόντος που το ίδιο έχει αρκετά μεγάλη ένταση. Το ασβέστιο έχει την υψηλότερη ένταση και στα δύο φάσματα, με εξαίρεση κάποιους υδρογονάνθρακες στο πρώτο δείγμα. Κάτι απόλυτα φυσικό μιας και οι σταλακτίτες αποτελούνται κυρίως από ανθρακικό ασβέστιο.

Στο πρώτο δείγμα παρατηρείται μία σταθερή υπογραφή των υδρογονανθράκων. Οι υψηλότερες εντάσεις εμφανίζονται στους υδρογονάνθρακες με μονό αριθμό υδρογόνων C_nH_{2n+1} και η δεύτερη υψηλότερη ένταση, πάλι για μονό αριθμό υδρογόνων, για C_nH_{2n-1} και ακολουθούν σε χαμηλότερες εντάσεις οι κορυφές των υδρογονανθράκων με ζυγό αριθμό υδρογόνων ($C_nH_{2(n-1)}$ και ακολουθεί $C_nH_{2(n-1)+2}$). Παρατηρείται λοιπόν σε ένα πλήρες φάσμα υδρογονανθράκων ότι αυτοί με μόνο αριθμό υδρογόνων υπερτερούν και εμφανίζονται συχνότερα από τους υδρογονάνθρακες με ζυγό αριθμό υδρογόνων. (Πίνακας 7)

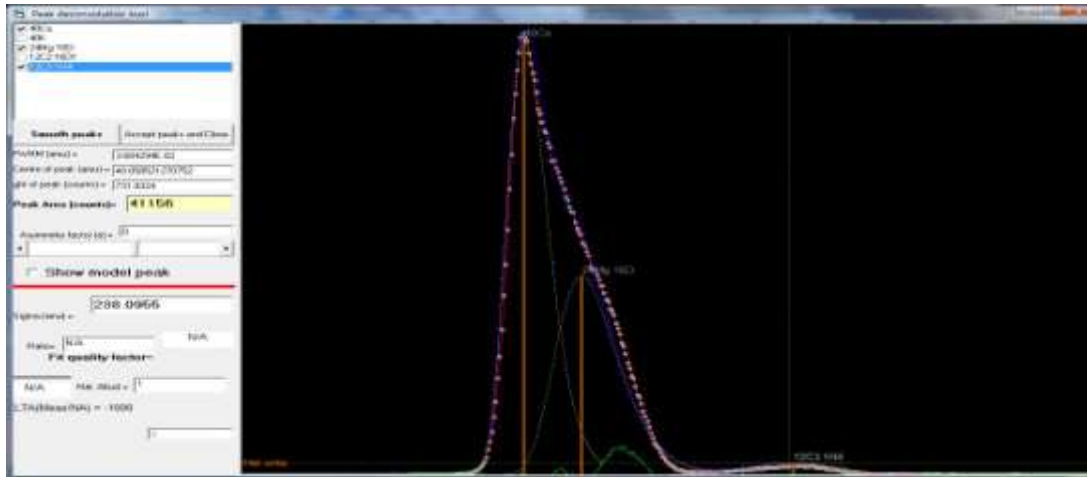
Μειούμενη σειρά έντασης κορυφών	Γενικός Τύπος	CH_x $v=1$	C_2H_x $v=2$	C_3H_x $v=3$	C_4H_x $v=4$	C_5H_x $v=5$	C_6H_x $v=6$	C_7H_x $v=7$
++++++ (x= odd)	C_nH_{2n+1}	CH3	C2H5	C3H7	C4H9	C5H11	C6H13	C7H13
+++++ (x= odd)	C_nH_{2n-1}		C2H3	C3H5	C4H7	C5H9	C6H11	C7H11
++++ (x= odd)	C_nH_{2n-3}					C5H7	C6H9	
+++ (x= odd)	C_nH_{2n-5}						C6H7	
++ (x= even)	$C_nH_{2(n-1)+2}$		C2H4	C3H6	C4H8	C5H10	C6H12	
+ (x= even)	$C_nH_{2(n-1)}$		C2H2	C3H4	C4H6	C5H8	C6H10	

Πίνακας 7. Συσχέτιση έντασης κορυφών και αλυσίδων υδρογονανθράκων.



Εικόνα 36. Γράφημα μάζας - έντασης υδρογονανθράκων για τα δύο δείγματα σταλακτίτη.

Παρατηρείται και στο γράφημα η έντονη παρουσία των υδρογονανθράκων στο δείγμα του σταλακτίτη 1 παρ' όλα αυτά όμως φαίνεται και οι υδρογονάνθρακες του σταλακτίτη 2 να ακολουθούν τις μεγάλες εντάσεις του πρώτου δείγματος αλλά με λιγότερες κορυφές και αρκετά μικρότερης έντασης. Εκτός από τον αιματίτη φαίνεται και ο σταλακτίτης να αποτελείται από μεγάλες αλυσίδες υδρογονανθράκων (60amu-100amu) και να οδηγεί και αυτός στην ένδειξη βιοϋπογραφών.



Εικόνα 37. Deconvolution για την κορυφή του Ca στον σταλακτίτη 1.

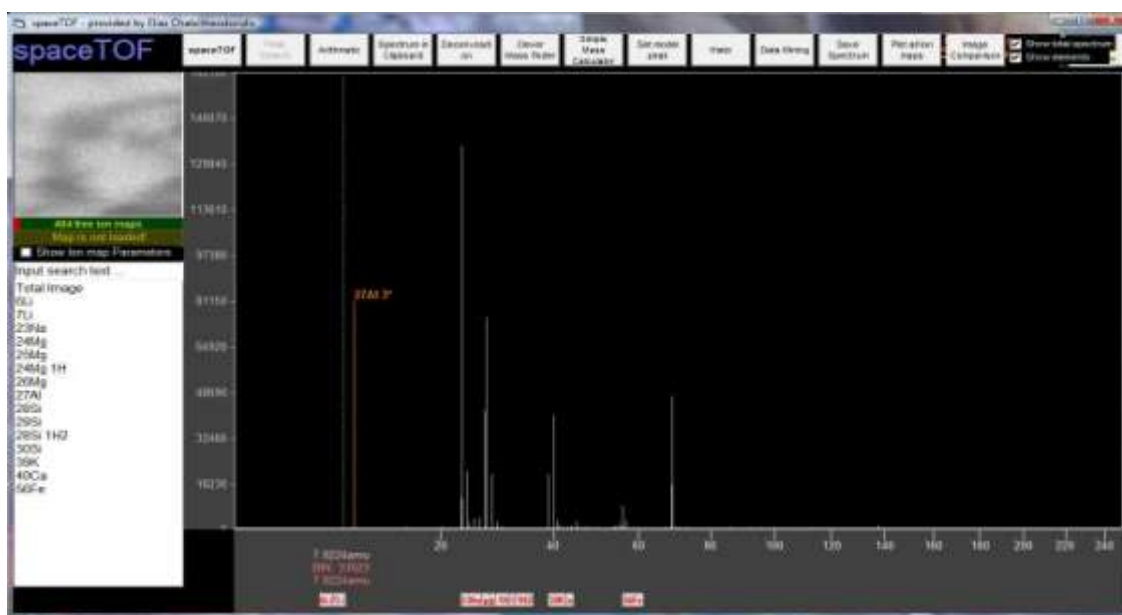
Στο δείγμα του σταλακτίτη 1 (Εικόνα 37) φαίνεται ότι την κορυφή του ασβεστίου ακολουθεί η κορυφή του υδρογονάνθρακα C_3H_4 . Η συγκεκριμένη παρεμβολή μάζας στα 40amu είναι αρκετά διακριτή. Η κορυφή του ασβεστίου είναι η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση στο δείγμα του σταλακτίτη και δίνει έτσι μία αρκετά μεγάλη ένταση και στον συγκεκριμένο υδρογονάνθρακα, αν και από την Εικόνα 37 φαίνεται ότι αντιπροσωπεύεται από μία μικρή σχετικά κορυφή, ενώ για τον σταλακτίτη 2, το Ca έχει μία σχεδόν τέλεια κορυφή με μικρή παρεμβολή του C_3H_4 (Εικόνα 38).



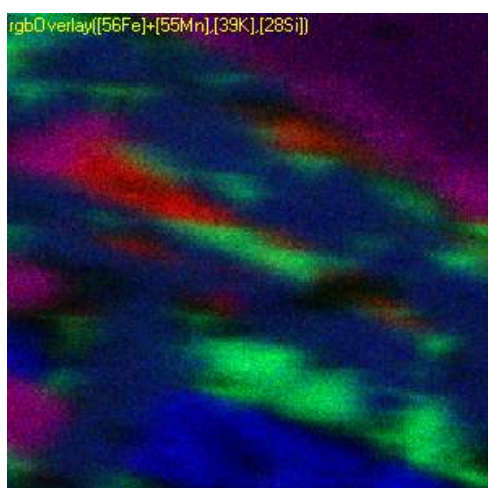
Εικόνα 38. Deconvolution για την κορυφή του Ca στον σταλακτίτη 2.

8.1.3. Φάσμα μετεωρίτη Nakhla

Δύο φάσματα αναλύθηκαν και για τον μετεωρίτη Nakhla (Εικόνα 39). Η ορυκτολογική ανομοιογένεια του δείγματος φαίνεται στην Εικόνα 40. Στα δύο φάσματα που μελετήθηκαν δεν υπάρχουν έντονες διαφορές, αλλά μόνο μικροδιαφορές στην ένταση τόσο των ατομικών ιόντων όσο και των πιο πλούσιων αλυσίδων υδρογονανθράκων.

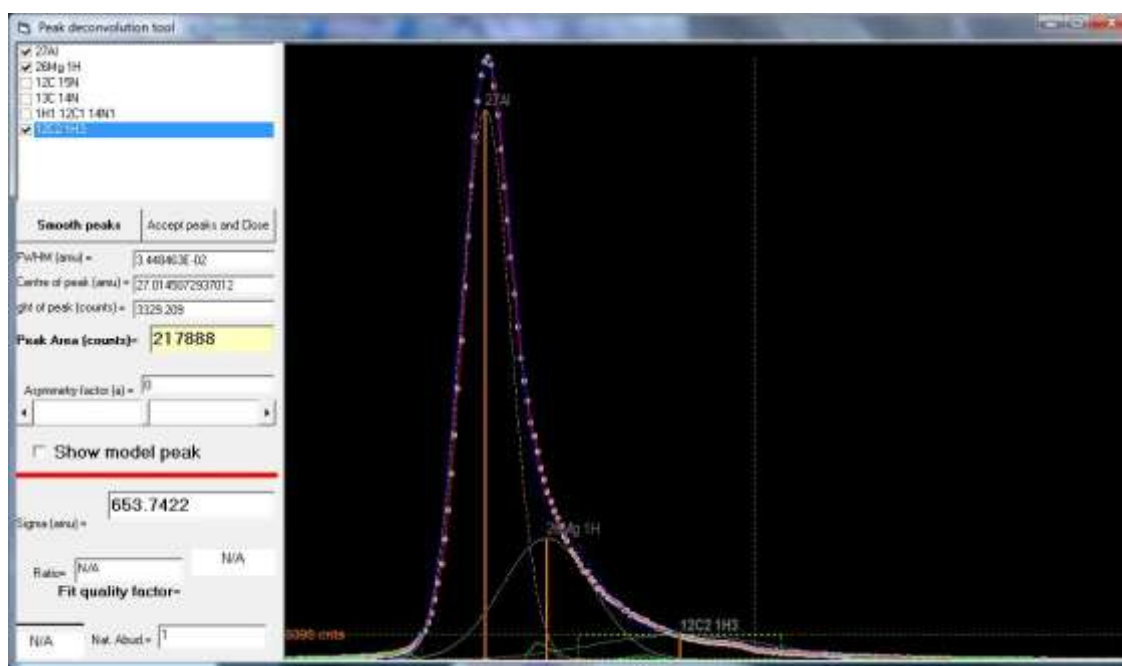


Εικόνα 39. Φάσμα Nakhla 1.

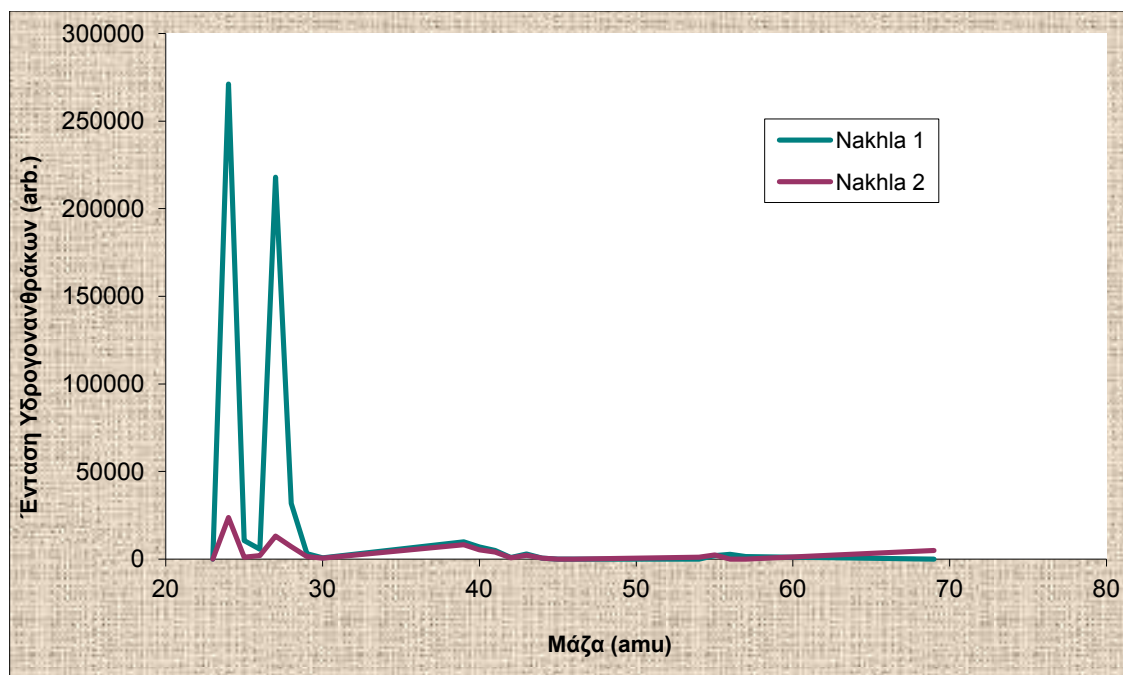


Εικόνα 40. Σύνθεση χημικών/ισοτοπικών χαρτών από το δείγμα του μετεωρίτη Nakhla που αναλύθηκε. (κόκκινο = Fe, πράσινο= Mn και μπλέ=Si).

Στα δείγματα του Nakhla εμφανίζονται τα ατομικά ιόντα, ξεκινώντας με το νάτριο ^{23}Na , τα ισότοπα του μαγνησίου ^{24}Mg , ^{25}Mg και ^{26}Mg , το αργίλιο ^{27}Al , τα ισότοπα του πυριτίου ^{28}Si , ^{29}Si και ^{30}Si , του καλίου ^{39}K , ^{40}K και ^{41}K , του ασβεστίου ^{40}Ca , ^{42}Ca , ^{43}Ca , ^{44}Ca , ^{46}Ca και ^{48}Ca , του σιδήρου ^{54}Fe , ^{56}Fe , ^{57}Fe και ^{58}Fe και τέλος το γάλλιο ^{69}Ga , το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως πρωτογενής δέσμη ιόντων για τον βομβαρδισμό του δείγματος. Παράδειγμα deconvolution που έγινε στην περιοχή μαζών του αργιλίου, δηλαδή 27amu, δίνεται στην Εικόνα 41 για τη διάκριση του C_2H_3 από τις κύριες κορυφές των ^{27}Al και ^{26}MgH .



Εικόνα 41. Nakhla: Deconvolution για τη διάκριση του C_2H_3 .



Εικόνα 42. Γράφημα μάζας- έντασης υδρογονανθράκων για τα δύο δείγματα του μετεωρίτη Nakhla.

Με τη βοήθεια του γραφήματος για τη σύγκριση των υδρογονανθράκων στο δύο δείγματα παρατηρείται ότι υπάρχει ομοιότητα σε αρκετά μεγάλο βαθμό. Το πρώτο δείγμα του μετεωρίτη παρουσιάζεται με αρκετά υψηλές εντάσεις, αλλά την ίδια ακριβώς υπογραφή δίνει και το δεύτερο δείγμα με χαμηλότερες απλά εντάσεις, όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα. Ο μετεωρίτης αποκλείει σχεδόν την ύπαρξη βιοϋπογραφών. Οι υδρογονάνθρακες εμφανίζονται μέχρι και τα 40amu. Μεταξύ των 40amu με 70amu δεν παρουσιάζονται υπολογίσιμα ποσοστά υδρογονανθράκων, ενώ μετά τα 70amu δεν παρατηρούνται υδρογονάνθρακες. Τα ελαφριά θραύσματα υδρογονανθράκων αποτελούν μόλυνση και συνεπώς δε δίνουν κάποια ένδειξη βιοϋπογραφής για το δείγμα που αναλύεται.

ΜΕΤΕΩΡΙΤΗΣ 1						
Μάζα	Ατομικό Ιόν	Παρεμβολές		Εμβαδά		
		Υδρίδιο	HC	Ατομικό Ιόν	Υδρίδιο	HC
25	Mg	24Mg1H	12C2 1H	48452	43417	10504
27	Al	26Mg1H	12C2 1H3	1368271	544547	217888
28	Si	27Al1H	12C2 1H4	290986	334698	31822
39	K	-	12C3 1H3	453815	-	9805

ΜΕΤΕΩΡΙΤΗΣ 2						
Παρεμβολές				Εμβαδά		
Μάζα	Ατομικό Ιόν	Υδρίδιο	HC	Ατομικό Ιόν	Υδρίδιο	HC
27	Al	26Mg1H	12C2 1H3	2197088	341274	13112
28	Si	27Al1H	12C2 1H4	585118	163907	7200
39	K	-	12C3 1H3	1550467	-	8163

Πίνακας 8. Κυριότερα μοριακά θραύσματα υδρογονανθράκων στα δείγματα του Nakhla.

8.2. Ερμηνεία φασμάτων με βάση τις ομάδες ιόντων (ion groups)

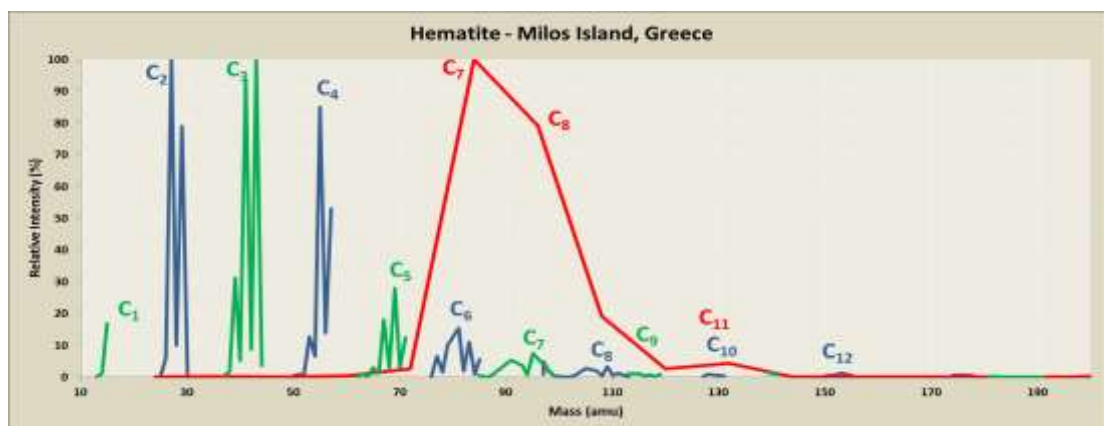
Η ερμηνεία των φασμάτων δεν αρκέστηκε στο διαχωρισμό των παραπλήσιων μαζών. Γι' αυτό άλλωστε τα φάσματα μάζας αναλύθηκαν και με τη βοήθεια δύο νέων εργαλείων του λογισμικού spaceTOF, η λειτουργία των οποίων έχει ήδη αναφερθεί εκτενώς, τα οποία αποδείχτηκαν αρκετά εύχρηστα και σημαντικά. Τα εργαλεία αυτά είναι η σωστή και ξεχωριστή βαθμονόμηση για τα ατομικά και τα μοριακά ιόντα καθώς και για υποομάδες των μοριακών ιόντων (όπως ο υδρογονάνθρακες) και η ομαδοποίηση των ιόντων από όπου και έγινε η εξαγωγή των ιστογραμμάτων που θα ακολουθήσουν, τα οποία στηρίζονται στα σχετικά ύψη των ομαδοποιημένων ιόντων.

Η ανάλυση των μοριακών θραυσμάτων επικεντρώθηκε σε τρεις ομάδες για κάθε δείγμα ξεχωριστά:

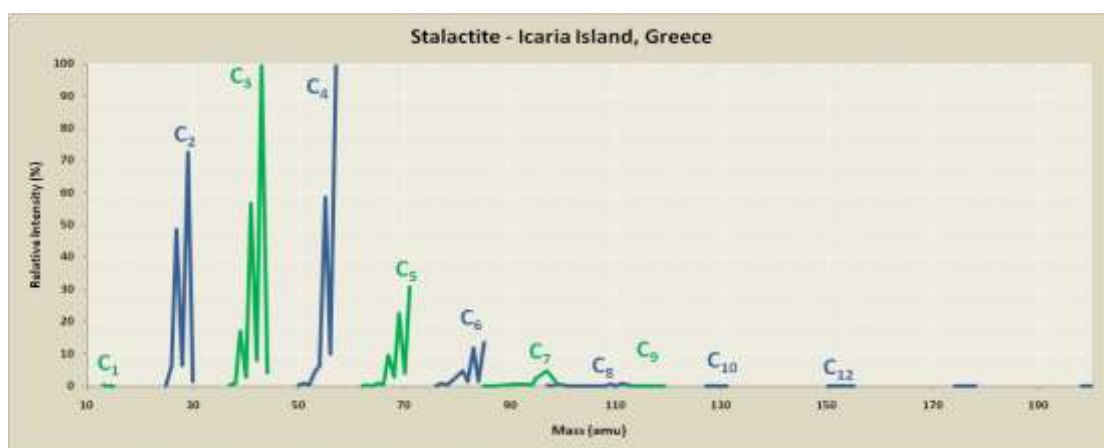
- Ομάδες ατόμων άνθρακα C_n
- Θραύσματα με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα $C_{2n}H_x$ για $n = 1,2,3,4,5$.
- Θραύσματα με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα $C_{2n+1}H_x$ για $n = 1,2,3,4,5$.

Για τη χρήση της δυνατότητας ομαδοποίησης ιόντων απαιτείται κυρίως η βαθμονόμηση μάζας των υδρογονανθράκων. Η ξεχωριστή βαθμονόμηση των υδρογονανθράκων διαπιστώθηκε ότι είναι απαραίτητη στην παρούσα διπλωματική και πιο πολύ για το συγκεκριμένο εγχείρημα, γι' αυτό και το λογισμικό βελτιώθηκε αρκετά στον τομέα αυτόν. Στη βάση δεδομένων δημιουργήθηκαν δύο διαφορετικές ομάδες υδρογονανθράκων, μία με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα και μία με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα, καθώς και μία ομάδα ανθράκων για κάθε δείγμα ξεχωριστά. Οι

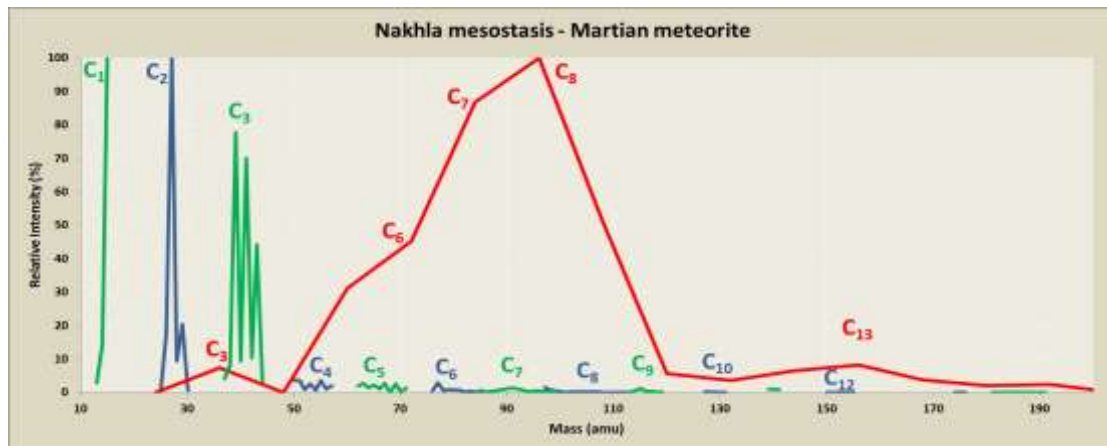
σχετικές περιεκτικότητες των μελών της κάθε ομάδας ρυθμίστηκαν σαν κορυφές με σχετικά ύψη επί τοις εκατό. Η κατανομή των ιόντων της κάθε ομάδας εμφανίστηκε σε ένα ιστόγραμμα και βάσει αυτών των υπογραφών έγιναν συγκρίσεις των ίδιων ομάδων στα διαφορετικά δείγματα.



Εικόνα 43. Διαγράμματα σχετικής συγκέντρωσης οργανικών μοριακών θραυσμάτων που περιέχονται στον αιματίτη.



Εικόνα 44. Διαγράμματα σχετικής συγκέντρωσης οργανικών μοριακών θραυσμάτων που περιέχονται στον σταλακτίτη.



Εικόνα 45. Διαγράμματα σχετικής συγκέντρωσης οργανικών μοριακών θραυσμάτων που περιέχονται στον μετεωρίτη Nakhla.

Στο διάγραμμα του αιματίτη παρατηρείται ένα πλήρες σεί υδρογονανθράκων, τόσο με μονό, όσο και με ζυγό αριθμό ανθράκων. Παρατηρούνται υπολογίσιμα ποσοστά υδρογονανθράκων και στα ελαφριά θραύσματα αλλά και στα πιο βαριά. Τα ελαφριά θραύσματα συνήθως αποτελούν μόλυνση, αλλά η ύπαρξη υδρογονανθράκων στην περιοχή μάζας 60amu με 150amu δηλώνει την παρουσία οργανικής ύλης, όπως οργανικά μακρομόρια, πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες (PAHs) κ.ά.. Σε αυτήν την περιοχή αλλά και σε μεγαλύτερες μάζες θα γίνει και η αναζήτηση βιοϋπογραφών πιο εμπειρισταωμένα στο μέλλον, μιας και μέχρι στιγμής με την υπάρχουσα τεχνολογία λαμβάνονται μόνο ενδείξεις από την ερμηνεία των φασμάτων και όχι αποδείξεις.

Το διάγραμμα του μετεωρίτη δεν αποτελείται από βαριά θραύσματα υδρογονανθράκων οπότε το πιθανότερο είναι τα ποσοστά της έντασης των υδρογονανθράκων με μέχρι και τρεις άνθρακες να αποτελούν μόλυνση.

Ο σταλακτίτης αποτελείται και αυτός από αρκετούς υδρογονάνθρακες με μέχρι και οχτώ άνθρακες και μας οδηγεί και αυτός στην ένδειξη βιοϋπογραφών. Ωστόσο δεν έχει σχεδόν καθόλου θραύσματα ανθράκων, ενώ τα άλλα δύο δείγματα περιέχουν βαριά θραύσματα ανθράκων τα οποία δε γίνεται να μείνουν απαρατήρητα. Αυτή η συγκριτική παρατήρηση οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι αλυσίδες ανθράκων οφείλονται στην επικάλυψη του δείγματος. Ο σταλακτίτης αναλύθηκε έπειτα από επικάλυψη με χρυσό, ενώ ο αιματίτης και ο μετεωρίτης έπειτα από επικάλυψη με άνθρακα.

Οι ομάδες ατόμων άνθρακα που σχηματίζουν ένα ιόν (C_n) είναι ιδιαίτερα φτωχές στον σταλακτίτη με μικρή ενίσχυση για $n=2$, ενώ για τον μετεωρίτη Nakhla και για τον αιματίτη δείχνουν πλούσια κλάσματα για $n=7$ και $n=8$. Ιδιαίτερα για τον Nakhla, μερικά ελαφρύτερα κλάσματα είναι επίσης πλουσιότερα σε σχέση με τον αιματίτη.

Οι αλυσίδες με ζυγό ή μονό αριθμό ατόμων άνθρακα είναι ιδιαίτερα διακριτές για όλα τα δείγματα. Οι σταλακτίτες και ο αιματίτης είναι πλούσιοι στα $C_3H_{3,5,7}$, $C_4H_{7,9}$ και $C_6H_{7,9}$. Τα βαρύτερα θραύσματα μειώνονται βαθμιαία. Ο Nakhla φαίνεται εμπλουτισμένος στα C_1H_{1-3} , C_2H_{1-2} και C_3H_{1-3} . Μια επιπλέον σημαντική παρατήρηση και σε αυτή τη μέθοδο είναι ότι τα θραύσματα με μονό αριθμό υδρογόνων είναι πολύ περισσότερο εμπλουτισμένα από αυτά με ζυγό αριθμό.

Συμπεράσματα

Η παρούσα εργασία είχε τους επόμενους βασικούς στόχους διερεύνησης:

- Να βρει τον καταλληλότερο τρόπο για να βαθμονομεί τα φάσματα μάζας που προκύπτουν από την τεχνική ανάλυσης ToF-SIMS. Αυτό διευκολύνει ιδιαίτερα την ερμηνεία των φασμάτων, οπότε οι επόμενοι στόχοι διευκολύνονται σημαντικά.
- Να εμπλουτίσει την βάση δεδομένων του λογισμικού spaceTOF με μοριακά ιόντα, συνήθεις παρεμβολές στα υπό μελέτη φάσματα, από βιβλιογραφικά δεδομένα, ώστε να υποβοηθήσει ακόμη περισσότερο στην ερμηνεία των φασμάτων και να καταχωρήσει ερμηνευτικά στοιχεία όπως αυτά αναφέρονται στη βιβλιογραφία.
- Να διερευνήσει κατά πόσο υπάρχει συστηματική συμπεριφορά στις παρεμβολές ατομικών ιόντων από τα υδρίδιά τους, ιδιαίτερα μεταξύ διαφορετικών δειγμάτων. Αυτό, εάν ήταν προβλέψιμο, θα βοηθούσε στην εύκολη αναγνώριση αυτών και αυτόματη διόρθωση των φασμάτων από αυτές τις παρεμβολές με αποτέλεσμα καθαρά ατομικά φάσματα που διευκολύνουν την ποσοτική ανάλυση.
- Να διερευνήσει συστηματικά μοτίβα σε συνήθεις οργανικές παρεμβολές, όπως π.χ. θραύσματα υδρογονανθράκων, που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την αναγνώριση μόλυνσης των δειγμάτων από διάφορα περιβάλλοντα (π.χ. μετεωριτών από την είσοδό τους στην γη) ή την αναγνώριση βιοϋπογραφών άμεσου ενδιαφέροντος στην έρευνα της επίδρασης της ζωής σε ανόργανες διαδικασίες αλλά και της πιθανής ύπαρξης ζωής σε εξωγήινα υλικά, όπως οι μετεωρίτες ή σε δείγματα που στο μέλλον θα φέρουμε από άλλους πλανήτες.

Κατά τη διάρκεια της εργασίας αυτής βελτιώθηκε το λογισμικό spaceTOF σημαντικά όσον αφορά στη λειτουργικότητά του αλλά και στην επέκταση της βάσης

δεδομένων ιοντικών παρεμβολών από βιβλιογραφικά δεδομένα. Η διερεύνηση για την κατάλληλη βαθμονόμηση κατά μάζα κατέληξε στην μεταβολή του λογισμικού έτσι ώστε να χειρίζεται αρχικά με διαφορετικό τρόπο τα ατομικά από τα μοριακά ιόντα σε πραγματικό χρόνο την ώρα λειτουργίας του. Ιδιαίτερα για τα μοριακά ιόντα βρήκαμε ότι με διαφορετικό τρόπο πρέπει να χειριζόμαστε τα ιόντα που προκύπτουν από ομάδες ατόμων του ίδιου είδους (clusters) από ιόντα άλλης γεωμετρίας, π.χ. μακρομόρια υδρογονανθράκων αλλά και πολύπλοκους συνδυασμούς κυκλικών υδρογονανθράκων όπως είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs).

Η μελέτη της συγκέντρωσης των υδριδίων ατομικών ιόντων, αναλογικά με τα ιόντα αυτά, φαίνεται να είναι διαφορετική για διαφορετικά δείγματα άρα δεν παρουσιάζει κάποια συστηματική που μπορεί να καταγραφεί και να εφαρμόζεται με συγκεκριμένο τρόπο σε φάσματα διαφορετικών δειγμάτων. Έτσι, κάθε τέτοια περίπτωση πρέπει να την χειριζόμαστε διαφορετικά για κάθε φάσμα.

Η μελέτη ωστόσο των μοτίβων θραυσμάτων υδρογονανθράκων έδωσε αποτελέσματα που ενισχύουν την χρήση τους για χημικές ή βιολογικές υπογραφές. Η ομοιότητα των αποτελεσμάτων από την ερμηνεία διαφορετικών φασμάτων από το ίδιο δείγμα και με διαφορετικά εργαλεία του λογισμικού δείχνει ότι η μεθοδολογία μας δεν επηρεάζεται από υποκειμενική ερμηνεία. Αυτό ενισχύει και την εμπιστοσύνη μας στα διαφορετικά μοτίβα που προκύπτουν από διαφορετικά υλικά. Έτσι, και τα τρία δείγματα δείχνουν διακριτά και ερμηνεύσιμα μοτίβα.

Η συστηματική αυτή δημιουργία θραυσμάτων δομικά όμοιων για τα διαφορετικά δείγματα αρχικά ερμηνεύεται ως εξής: ο αιματίτης και οι σταλακτίτες περιέχουν μια πλήρη σειρά κλασμάτων οργανικής προέλευσης. Ο Nakhla είναι κυρίως πλούσιος στα ελαφρύτερα κλάσματα που δείχνουν πιθανότατα μόλυνση από τη σημερινή ατμόσφαιρα της γης, του χώρου αποθήκευσης αυτών αλλά ακόμη και των υλικών επεξεργασίας του. Τα βαριά κλάσματα C_n υπάρχουν στα δείγματα που έχουμε καλύψει με άνθρακα σαν αγωγίμο υλικό πριν την ανάλυση, όπως ακριβώς έχει γίνει για τον Nakhla και τον αιματίτη. Δεν παρατηρείται για τον σταλακτίτη τον οποίο καλύψαμε με χρυσό.

Συμπερασματικά:

- Απαιτείται ιδιαίτερα προσεκτική βαθμονόμηση των φασμάτων κατά μάζα, που μάλιστα είναι διαφορετική για τα ατομικά ιόντα, τις ομάδες ομοειδών ατόμων και τα διαφορετικής γεωμετρίας μακρομόρια.
- Τα μοτίβα των υδρογονανθράκων είναι διακριτά και ερμηνεύσιμα, δίνοντας ιδιαίτερη προοπτική στη μεθοδολογία μας, η οποία χρήζει συστηματικότερης έρευνας στο μέλλον.
- Η χρήση εύκολων εργαλείων λογισμικού για τη γρήγορη διερεύνηση, σύγκριση και οργάνωση των δεδομένων είναι απαραίτητη για μια τέτοια συστηματική εργασία. Το λογισμικό spaceTOF απέκτησε αυτές τις δυνατότητες.
- Στο μέλλον, η αυτοματοποίηση αυτών των μεθοδολογιών θα μπορούσε για κάποιες περιπτώσεις να προχωρήσει στην αυτόνομη ερμηνεία των φασμάτων και στη σημαντική υποβοήθηση των χρηστών από το λογισμικό κατά την εργασία τους.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 - ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΑΙΜΑΤΙΤΗ

ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ 1

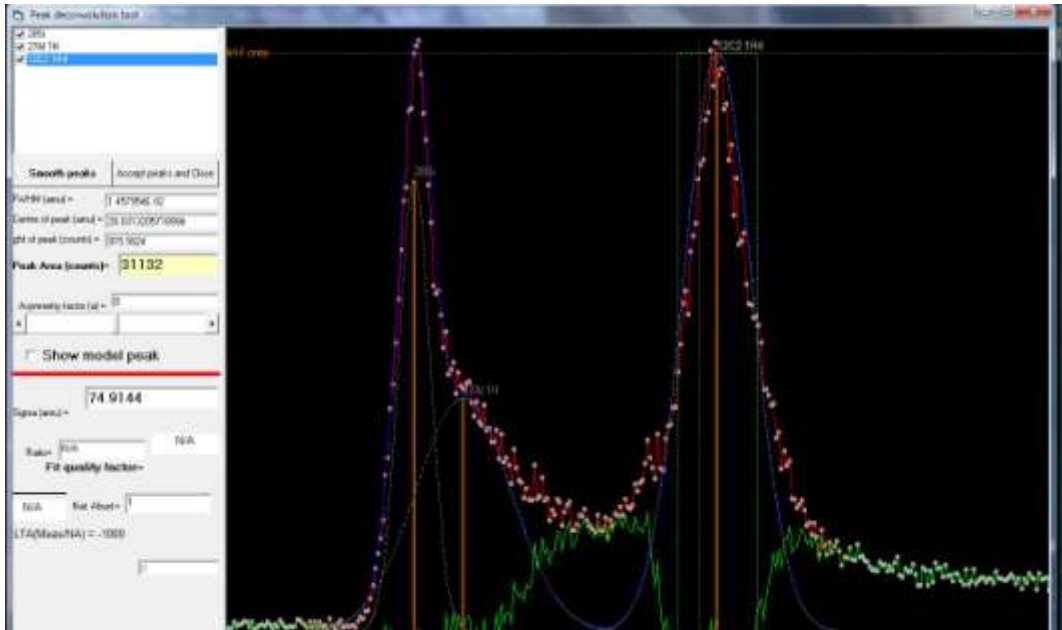
Μάζα	Ατομικό ιόν	Ύψος	Παρεμβολές		Εμβαδόν		
			Υδρίδιο/ Οξειδίο	HC	Ατομικό ιόν	Υδρίδιο/ Οξειδίο	HC
15	-	-	-	12C 1H3	-	-	55863
23	Na	17592	-	-	312481	-	-
24	Mg	1918	-	12C2	29592	-	23094
25	Mg	243	24Mg 1H	12C2 1H	3761	3774	1209
26	Mg	268	25Mg 1H	12C2 1H2	4159	3346	15135
27	Al	18518	26Mg 1H	12C2 1H3	321701	140696	246577
28	Si	715	27Al 1H	12C2 1H4	11324	17566	31132
29	Si	50	28Si 1H	12C2 1H5	662	4497	79799
			12C 16O 1H			17709	
30	Si	26	29Si 1H	12C2 1H6	458	915	8995
39	K	24145	27Al 12C	12C3 1H3	476482	664307	76296
40	Ca	6932	24Mg 16O	12C3 1H4	151471	81277	30562
			12C2 16O			34529	
41	K	1612	40Ca 1H	12C3 1H5	33512	67245	159355
42	Ca	54	-	12C3 1H6	1029	-	28388
43	-	-	-	12C3 1H7	-	-	270539
44	Ca	152	-	12C3 1H8	3410	-	13912
53	-	-	-	12C4 1H5	-	-	26080
54	Fe	8381	-	12C4 1H6	258722	-	34684
55	Mn	1608	54Fe 1H	12C4 1H7	52062	53544	124375
56	Fe	122465	-	12C4 1H8	4059035	-	52263
57	Fe	4092	56Fe 1H	12C4 1H9	84472	170594	92791
			40Ca 16O 1H			342771	
58	Fe	373	57Fe 1H	-	17111	14598	-
59	-	-	58Fe 1H	-	-	54878	-
69	-	-	-	12C5 1H9	-	-	49696
71	-	-	-	12C5 1H11	-	-	21426

Πίνακας 9. Ανάλυση φάσματος από το δείγμα αιματίτης 1.

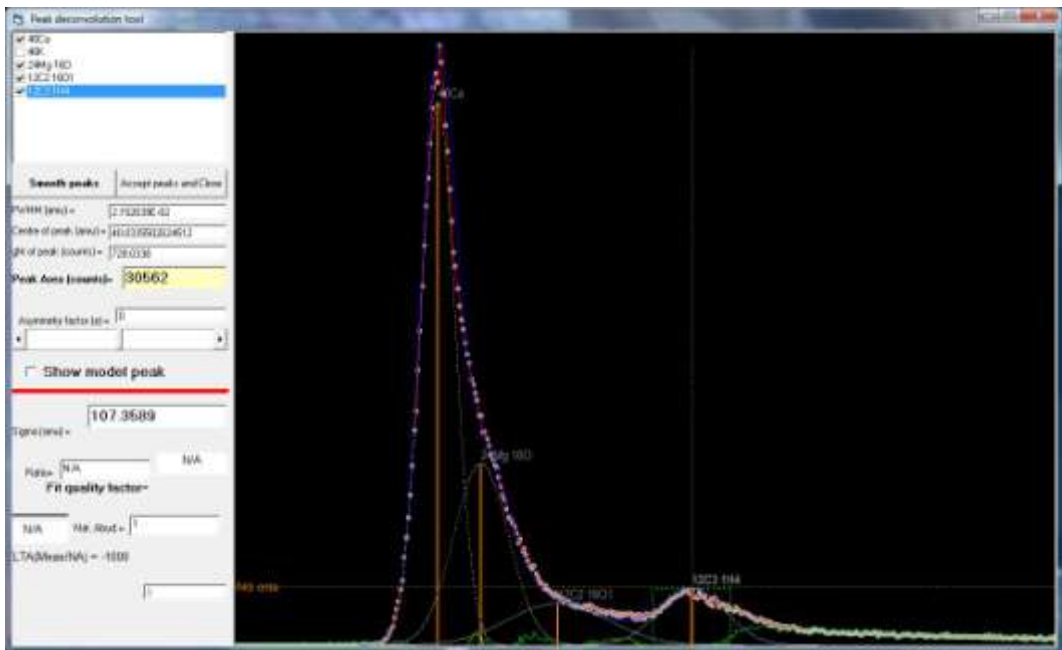
ΑΙΜΑΤΙΤΗΣ 2

Μάζα	Ατομικό ιόν	Ύψος	Παρεμβολές		Εμβαδόν		
			Υδρίδιο/ Οξείδιο	HC	Ατομικό ιόν	Υδρίδιο/ Οξείδιο	HC
15	-	-	-	12C 1H3	-	-	91995
23	Na	110747	-	-	1970802	-	-
24	Mg	8181	-	12C2	149395	-	67237
25	Mg	932	24Mg 1H	12C2 1H	18186	12149	3896
26	Mg	1081	25Mg 1H	12C2 1H2	20723	9295	42250
27	Al	110499	26Mg 1H	12C2 1H3	1900558	792389	860638
28	Si	4366	27Al 1H	12C2 1H4	101846	37074	105457
29	Si	268	28Si 1H	12C2 1H5	5232	14150	627882
				12C 16O 1H			41230
30	Si	148	29Si 1H	12C2 1H6	3224	1780	22714
39	K	153992	-	12C3 1H3	3921101	-	388290
				27Al 12C			22007
40	Ca	35146	24Mg 16O	12C3 1H4	901230	279478	134368
			12C2 16O			120549	
41	K	31419	40Ca 1H	12C3 1H5	280126	196539	1292139
42	Ca	239	-	12C3 1H6	5701	-	117699
43	-	-	-	12C3 1H7	-	-	1343460
44	Ca	714	-	12C3 1H8	18298	-	52754
51	-	-	-	12C4 1H3	-	-	42628
52	-	-	-	12C4 1H4	-	-	17550
53	-	-	-	12C4 1H5	-	-	142635
54	Fe	36245	-	12C4 1H6	1232061	-	136680
55	Mn	6810	54Fe 1H	12C4 1H7	203230	225650	995755
56	Fe	468524	40Ca 16O	12C4 1H8	16618180	6934080	595845
57	Fe	16435	56Fe 1H	12C4 1H9	397049	1980448	683576
			40Ca 16O 1H			258269	
58	Fe	1600	57Fe 1H	-	53698	53795	-
69	-	-	-	12C5 1H9	-	-	385298
71	-	-	-	12C5 1H11	-	-	208606

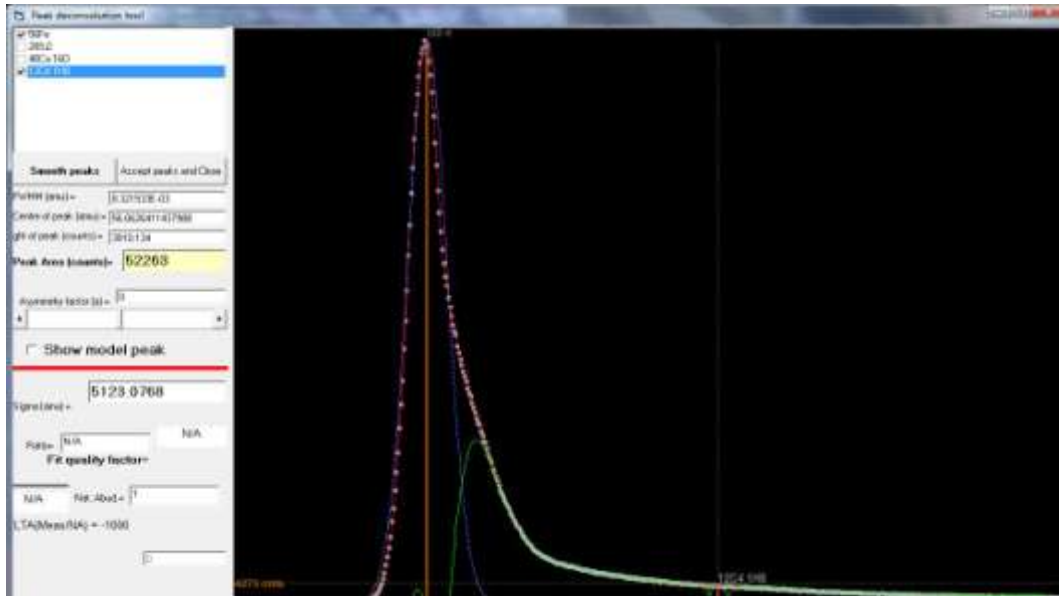
Πίνακας 10. Ανάλυση φάσματος από το δείγμα αιματίτης 2.



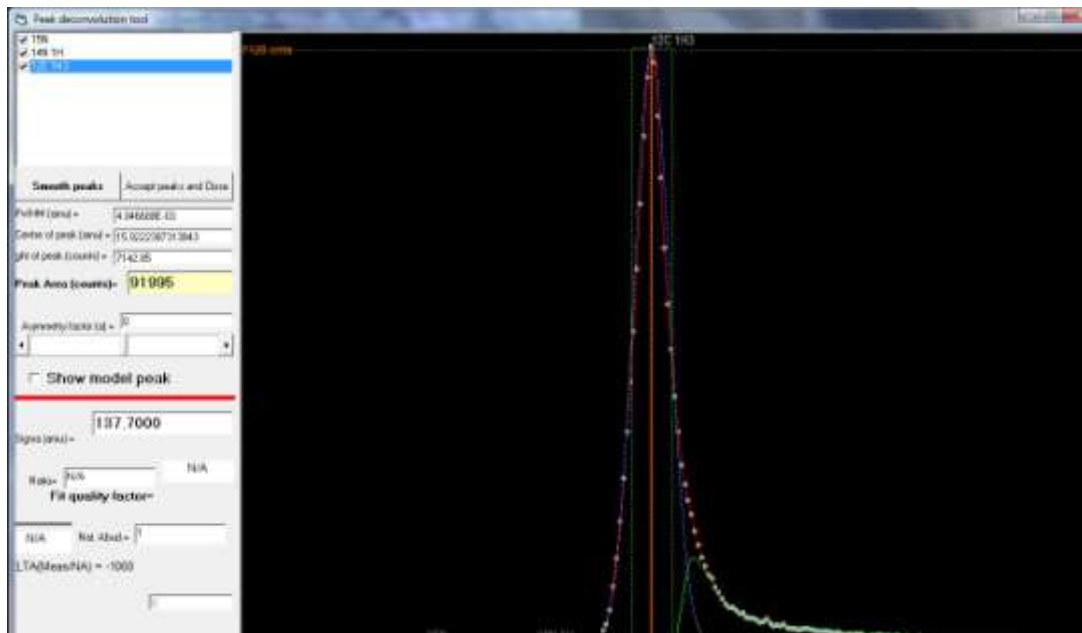
Εικόνα 46. Deconvolution στα 28αμm στο πρώτο φάσμα.



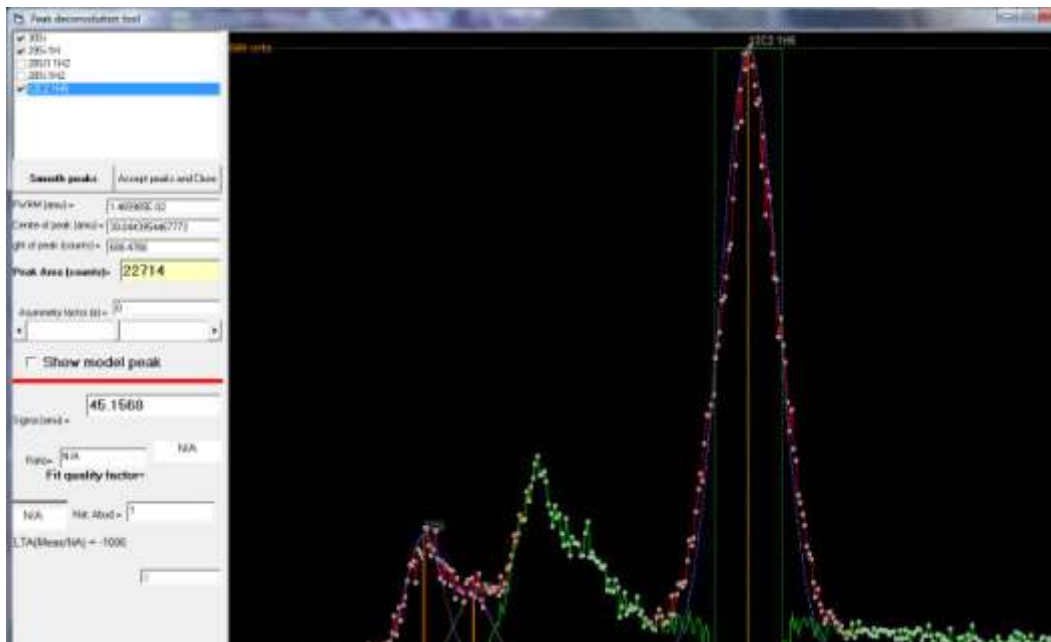
Εικόνα 47. Deconvolution στα 40αμm στο πρώτο φάσμα.



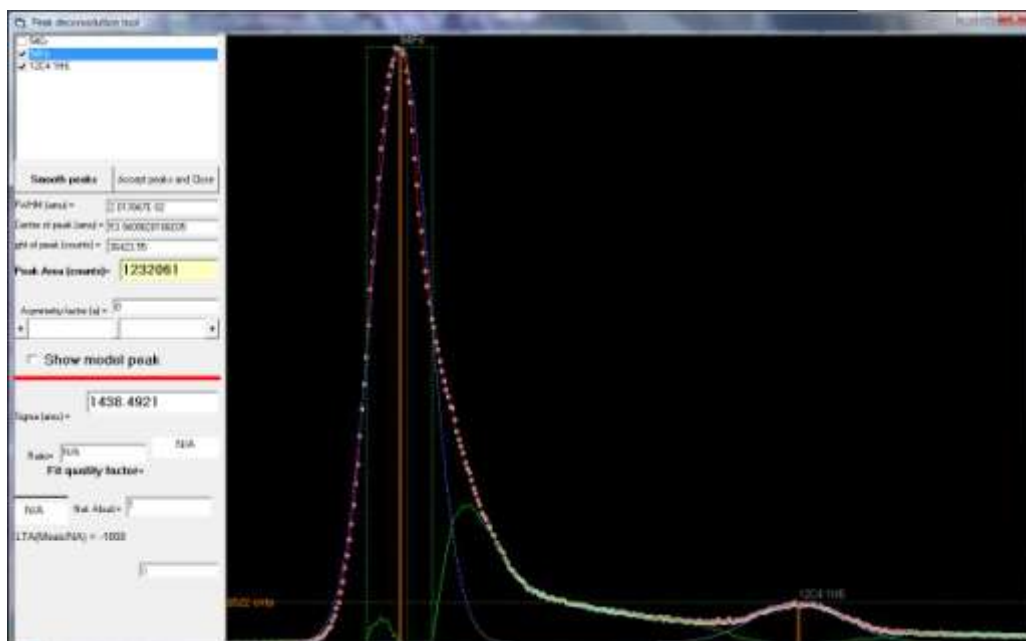
Εικόνα 48. Deconvolution στα 56amu στο πρώτο φάσμα.



Εικόνα 49. Deconvolution στα 15amu στο δεύτερο φάσμα.



Εικόνα 50. Deconvolution στα 30amu στο δεύτερο φάσμα.



Εικόνα 51. Deconvolution στα 54amu στο δεύτερο φάσμα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 – ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΤΑΛΑΚΤΙΤΗ

			Σταλακτίτης Ικαρία 1			Σταλακτίτης Ικαρία 1			
			Ατομικό Ιόν	Παρεμβολές		Εμβαδά			
Μάζα	Ατομικό Ιόν		Ύψος (counts)	Υδρίδιο/ Οξείδιο	HC	Μάζα	Ατομικό Ιόν	Υδρίδιο/ Οξείδιο	HC
12	C	0.99	22	-	-	12	218	-	-
13	C	0.01	0	-	12C 1H	13	-	-	970
14	N	0.99	460	-	12C 1H2	14	4864	-	1840
15	N	0.01	0	-	12C 1H3	15	-	-	81503
25				-	12C2 1H	25	-	-	621
26				25Mg 1H 12C 14N	12C2 1H2	26	-	13302	16614
27	Al		4402	-	12C2 1H3	27	87508	-	254986
28				-	12C2 1H4	28	-	-	44185
29				-	12C2 1H5	29	-	-	458586
30				-	12C2 1H6	30	-	-	10595
38				-	12C3 1H2	38	-	-	8177
39	K	0.93	3271	-	12C3 1H3	39	160608	-	8923
40	Ca	0.97	26862	24Mg 16O	12C3 1H4	40	725091	499456	41156
41	K	0.07	2309	40Ca 1H 12C2 16O 1H	12C3 1H5	41	55790	88859	551437
42	Ca	0.006	110	40Ca 1H2	12C3 1H6	42	4187	2379	80616
43				-	12C3 1H7	43	-	-	1226082
44	Ca	0.02	345	CO2	12C3 1H8	44	10593	10414	39301
53				-	12C4 1H5	53	-	-	38453
54				-	12C4 1H6	54	-	-	50857
55				-	12C4 1H7	55	-	-	489138
56	Fe	0.92	200	-	12C4 1H8	56	15751	-	89953
57	Fe	0.02	1272	56Fe 1H	12C4 1H9	57	55538	103344	940317
67				-	12C5 1H7	67	-	-	86465
68				-	12C5 1H8	68	-	-	24750
69	Ga		3300	-	12C5 1H9	69	187724	-	201250
70				-	12C5 1H10	70	-	-	39194
71	Ga		3100	-	12C5 1H11	71	131621	-	222393
72	C6		380	-	-	72	18209	-	-
77				-	12C6 1H5	77	-	-	8527
79				-	12C6 1H7	79	-	-	18759
81				-	12C6 1H9	81	-	-	38913
82				-	12C6 1H10	82	-	-	12001
83				-	12C6 1H11	83	-	-	106652
84	C7		32	-	12C6 1H12	84	1525	-	13137
85				-	12C6 1H13	85	-	-	130111
86				-	12C7 1H				38036
86				-	12C7 1H2	86	-	-	10712
91				-	12C7 1H7	91	-	-	7230
93				-	12C7 1H9	93	-	-	6424
95				-	12C7 1H11	95	-	-	21762
96	C8		90	-	-	96	4620	-	-
97				-	12C7 1H13	97	-	-	46564
				-	12C8 1H				3038
98				-	12C8 1H2	98	-	-	6414
99				-	12C7 1H15	99	-	-	8071

Πίνακας 11. Ανάλυση φάσματος από το δείγμα σταλακτίτης 1.

			Σταλακτίτης Ικαρία 2						Σταλακτίτης Ικαρία 2		
			Ατομικό Ιόν		Παρεμβολές				Εμβαδά		
Μάζα	Ατομικό Ιόν		Ύψος (counts)	Υδρίδιο/ Οξειδίο	HC	Μάζα	Ατομικό Ιόν	Υδρίδιο/ Οξειδίο	HC		
14	N	0.99	0	-	12C 1H2	14	-	-	4197		
15	N	0.01	0	-	12C 1H3	15	-	-	14110		
23	Na	1	520	-	-	23	13088	-	-		
24	Mg	0.79	150	-	12C2	24	3955	-	1068		
25	Mg	0.1	20	24Mg 1H	12C2 1H	25	495	225	577		
26	Mg	0.11	20	25Mg 1H	12C2 1H2	26	549	228	6281		
27	Al	1	680	26Mg 1H	12C2 1H3	27	22172	7676	22636		
28	Si	0.92	30	27Al 1H	12C2 1H4	28	1079	1782	4313		
29	Si	0.05	10	28Si 1H	12C2 1H5	29	74	3443	8107		
					12C 16O 1H				6678		
30	Si	0.03	0	29Si 1H	12C2 1H6	30	0	378	887		
38				-	12C3 1H2	38	-	-	2263		
39	K	0.93	70	-	12C3 1H3	39	3584	-	20029		
40	Ca	0.97	263955	-	12C3 1H4	40	12127754	-	510269		
41	K	0.07		40Ca 1H	12C3 1H5	41	-	322660	31982		
42	Ca	0.006	760	40Ca 1H2	12C3 1H6	42	43134	6527	3816		
43	Ca	0.001	175	27Al 16O	12C3 1H7	43	12421	4411	21181		
44	Ca	0.02	2165	-	-	44	144122	-	-		
53				-	12C4 1H5	53	-	-	5977		
55	Mn	1	520	54Fe 1H	12C4 1H7	55	518	17269	22792		
56	Fe	0.92	2695	-	12C4 1H8	56	2695	-	36453		
57	Fe	0.02	0	56Fe 1H	12C4 1H9	57	0	1248311	190113		

Πίνακας 12. Ανάλυση του φάσματος του δείγματος σταλακτίτης 2.

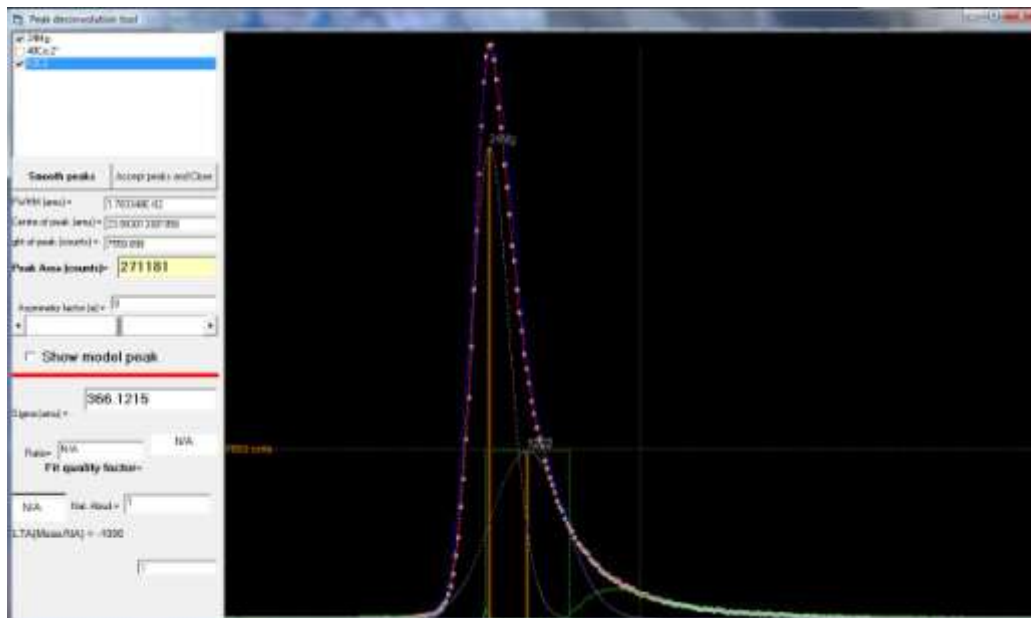
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 – ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΝΑΚΗΛΑ

Μάζα	Ατομικό Ιόν	Nakhla 1			Nakhla 2			
		Ατομικό Ιόν	Παρεμβολές		Ατομικό Ιόν	Παρεμβολές		
		Ύψος (counts)	Υδρίδιο	HC	Ύψος (counts)	Υδρίδιο	HC	
23	Na	1	153790	-	-	290435	-	-
24	Mg	0,79	21395	-	12C2	8145	-	12C2
25	Mg	0,1	3060	24Mg1H	12C2 1H	960	24Mg1H	12C2 1H
26	Mg	0,11	3300	25Mg1H	12C2 1H2	1045	25Mg1H	12C2 1H2
27	Al	1	72000	26Mg1H	12C2 1H3	123035	26Mg1H	12C2 1H3
28	Si	0,92	14260	27Al1H	12C2 1H4	27400	27Al1H	12C2 1H4
29	Si	0,05	735	28Si1H	12C2 1H5	1575	28Si1H	12C2 1H5
30	Si	0,03	450	29Si1H	12C2 1H6	800	29Si1H	12C2 1H6
39	K	0,93	23970	-	12C3 1H3	62555	-	12C3 1H3
40	Ca	0,97	40220	-	12C3 1H4	34995	-	12C3 1H4
41	K	0,07	905	40Ca1H	12C3 1H5	4570	40Ca1H	12C3 1H5
42					12C3 1H6			12C3 1H6
43					12C3 1H7			12C3 1H7
44	Ca	0,02	740	-	12C3 1H8	685	-	12C3 1H8
54	Fe	0,06	560	-	-	130	-	12C4 1H6
55				54Fe1H	12C4 1H7		54Fe1H	12C4 1H7
56	Fe	0,92	7800	-	12C4 1H8	1880	-	-
57	Fe	0,02	450	56Fe1H	12C4 1H9	180	56Fe1H	-
69	Ga		47250	-	-	39360	-	12C5 1H9

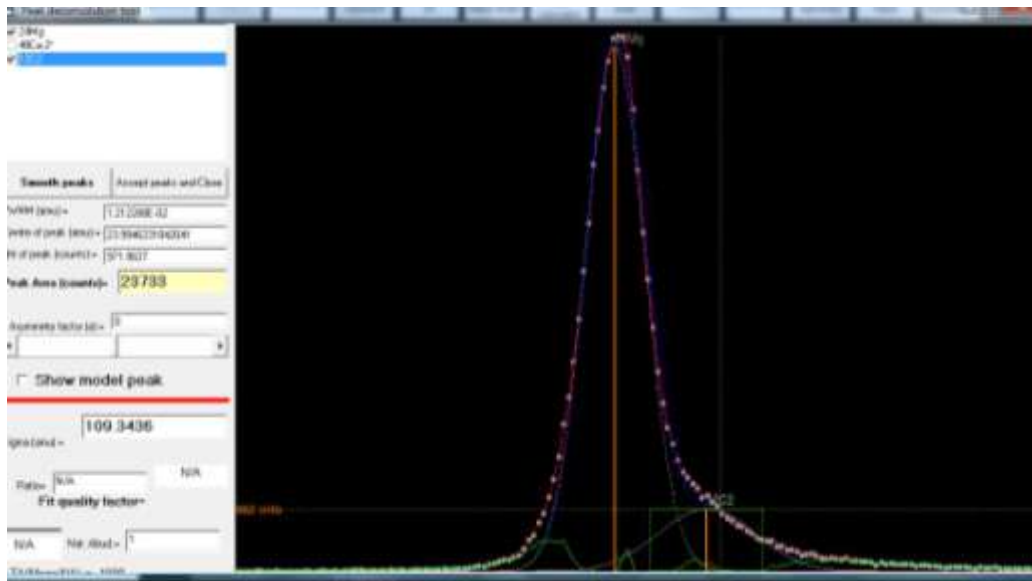
Πίνακας 13. Συγκριτικός πίνακας των υψών των ατομικών ιόντων και των παρεμβολών για τα δύο δείγματα του μετεωρίτη Nakhla.

Μάζα	Nakhla 1			Nakhla 2		
	Εμβαδά			Εμβαδά		
	Ατομικό Ιόν	Υδρίδιο	HC	Ατομικό Ιόν	Υδρίδιο	HC
23	2381028	-	-	3675863	-	-
24	382880	-	271181	122000	-	23733
25	48452	43417	10504	15295	7118	1059
26	55124	44834	5700	17090	5296	1993
27	1368271	544547	217888	2197088	341274	13112
28	290986	334698	31822	585118	163907	7200
29	17670	41950	3066	31226	64907	1368
30	9366	14212	723	19027	7941	615
39	453815	-	9805	1550467	-	8163
40	835117	-	6907	1239535	-	5221
41	18347	70202	4925	118045	56536	3930
42			980			640
43			2820			2115
44	19004	-	600	27933	-	462
54	20794	-	-	7728	-	1132
55		54962	1955		67076	2328
56	319618	-	2700	142964	142964	-
57	8700	74739	1500	4335	94345	-
69	1823321	-	-	2455250	-	5000

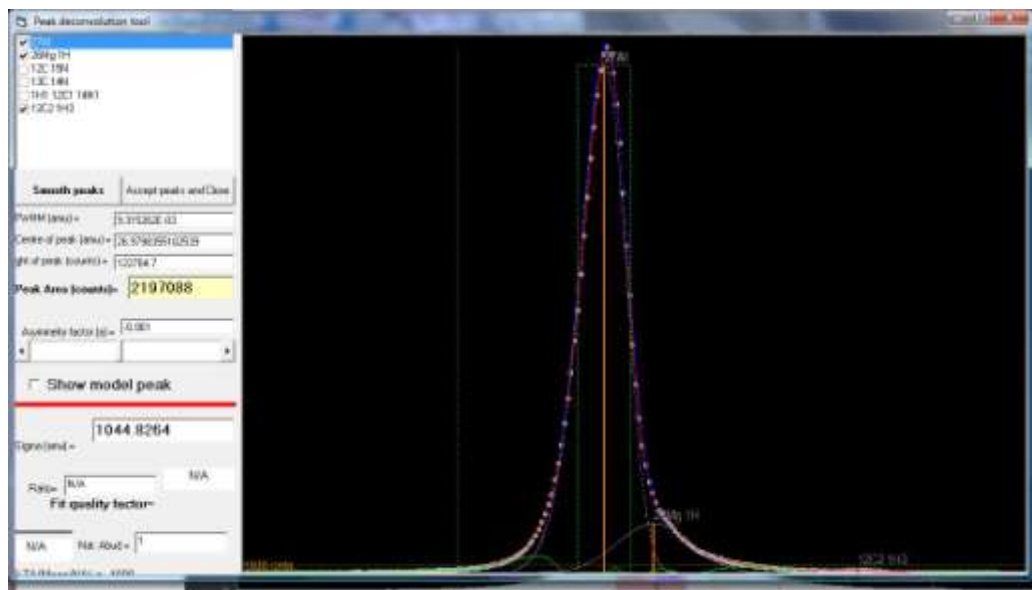
Πίνακας 14. Συγκριτικός πίνακας των εμβαδών των εντάσεων των ιόντων των δύο δειγμάτων του Nakhla.



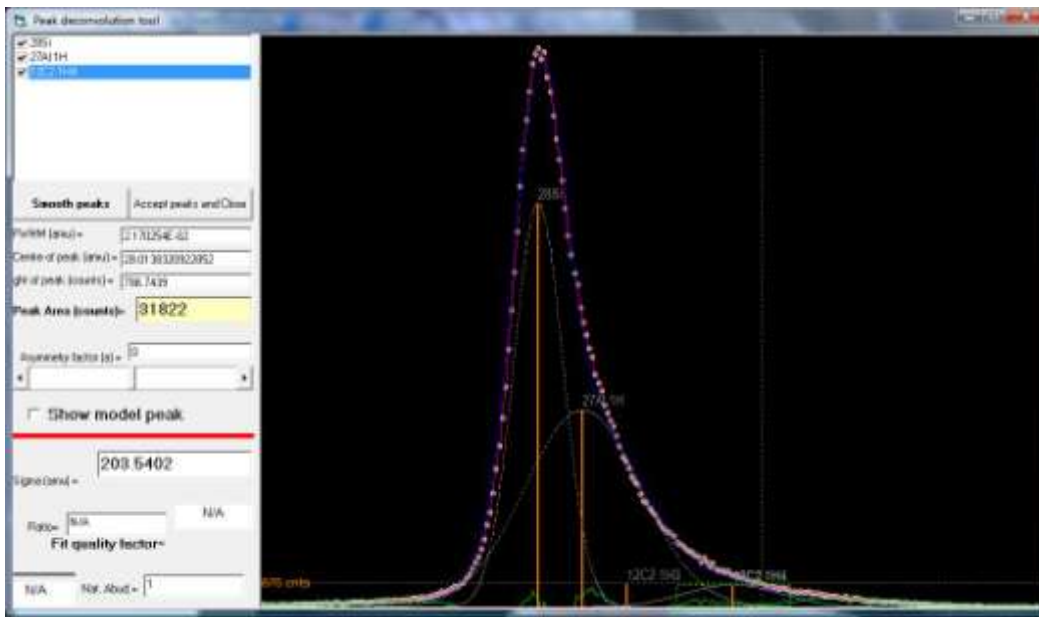
Εικόνα 52. Nakhla 1. Deconvolution C₂.



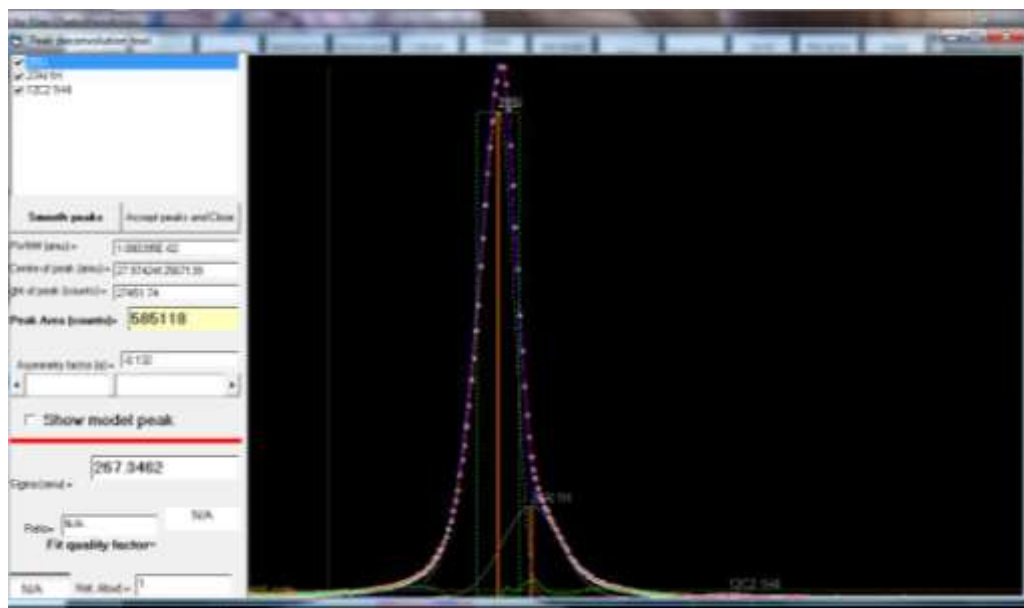
Εικόνα 53. Nakhla 2. Deconvolution C_2 .



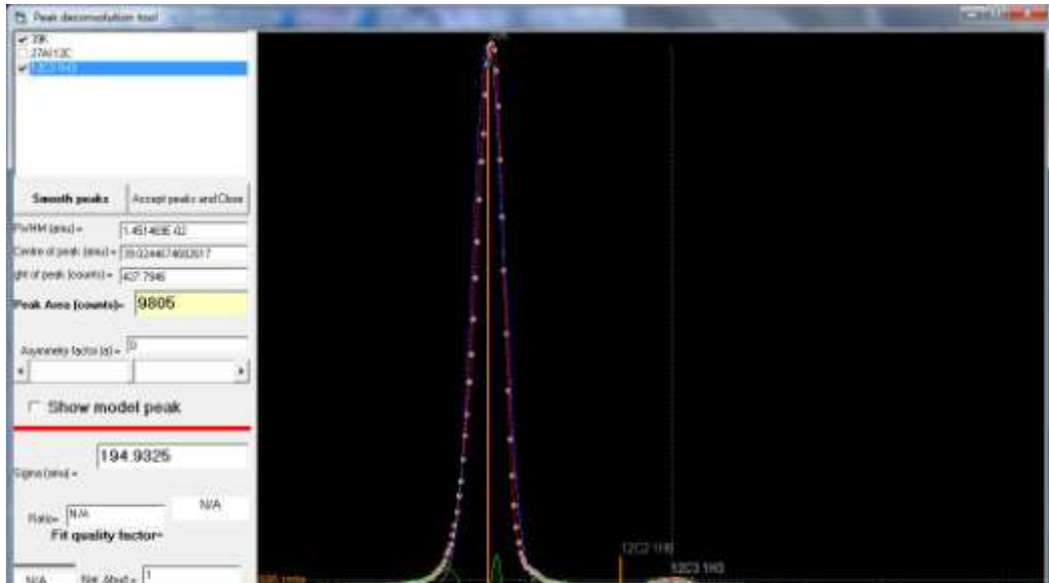
Εικόνα 54. Nakhla 2. Deconvolution C_2H_3 .



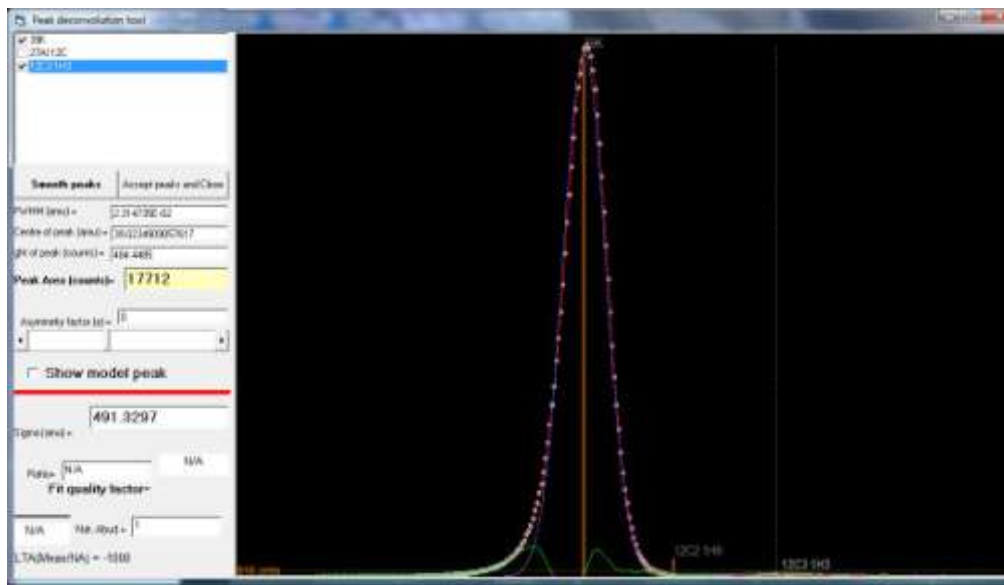
Εικόνα 55. Nakhla 1. Deconvolution C_2H_4 .



Εικόνα 56. Nakhla 2. Deconvolution C_2H_4 .



Εικόνα 57. Nakhla 1. Deconvolution C_3H_3 .



Εικόνα 58. Nakhla 2. Deconvolution C_3H_3 .

Βιβλιογραφία

1. Tascon GmbH, Analytical Services and Consulting.
<http://www.tascon.eu/en/contract-analysis/analytical-methods/tof-sims.php>
2. Herman J. Borg and J.W. (Hans) Niemantsverdriet, (2006), Applications of Secondary Ion Mass Spectrometry in Catalysis and Surface Chemistry.
3. <http://en.wikipedia.org/wiki/Sputtering>
4. Millbrook Instruments Limited, (2004).
http://www.minisims.com/docs/introduction_to_sims.pdf
5. http://en.wikipedia.org/wiki/Secondary_ion_mass_spectrometry
6. Thomas Stephan, (1999), TOF-SIMS in Cosmochemistry, habilitationsschrift, Department of Geosciences, Mathematics and Natural Sciences, Faculty of Westfälische Wilhelms University of Münster, Germany.
7. Benninghoven A., Rudenauer F. G., and Werner H. W., Wiley, New York, (1987) (1227 pages), "Secondary Ion Mass Spectrometry Theory Tutorial", pp 1-24.
8. Benninghoven A., Rudenauer F. G, and Werner H. W., Wiley, New York, (1987), " Secondary Ion Mass Spectrometry: Basic Concepts, Instrumental Aspects, Applications and Trends", pp. 24-89.
9. <http://pprco.tripod.com/SIMS/Theory.htm>

10. H. W. Werner and A. E. Morgan, (1976), Charging of insulators by ion bombardment and its minimization for secondary ion mass spectrometry (SIMS) measurements, *Applied Physics* 47, 1232-1242.
11. H. W. Werner and N. Warmoltz, (1984), Beam techniques for the analysis of poorly conducting materials, *Vac. Sci. Technol. A* 2, 726-731.
12. G. Blaise, (1994), New description of the charge mechanism of insulators. *Secondary Ion Mass Spectrometry, Proc. SIMS IX* (eds. A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu and H. W. Werner), pp. 45–48. Wiley, Chichester.
- 13.E. Zinner (1989), Isotopic measurements with the ion microprobe. *Proc. Workshop on New Frontiers in Stable Isotope Research, USGS Bulletin* 1890, 145-162.
14. K. D. McKeegan, R. M. Walker and E. Zinner, (1985), Ion microprobe isotopic measurements of individual interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1971-1987.
15. B. Hagenhoff, D. Van Leyen, E. Niehuis and A. Benninghoven, (1989), Time-of-flight secondary ion mass spectrometry of insulators with pulsed charge compensation by low-energy electrons, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7, 3056–3064.
16. Chatzitheodoridis E., I.C. Lyon, A. Godelitsas, M. Samouchos, A. Vgenopoulos, (2008), "TOF-SIMS mass spectrometry: Applications in mineralogy, petrology and cosmochemistry", *Mineral Wealth*, no. 146/2008, pp. 37-48.
17. Daniel J. Graham, Matthew S. Wagner, David G. Castner, (2005), *Information from Complexity: Challenges of TOF-SIMS Data Interpretation.*

18. Chatzitheodoridis E., Lyon I.C., Vgenopoulos A., (2005), "Interactive geochemistry in the micro- and submicron scale: a visual software tool for ion map extraction, manipulation and analysis from TOF-SIMS spectra", IMA05: The 4th International Conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications, held in Iraklion, Crete, Greece, 2-6 October 2005. (poster).
19. E. Niehuis, T. Heller, H. Feld and A. Benninghoven, (1987), Design and performance of a reflectron based time-of-flight secondary ion mass spectrometer with electrodynamic primary ion mass separation, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5, 1243–1246.
20. B. A. Mamyrin, V. I. Krataev, D. V. Shmikk and V. A. Zagulin, (1973), The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution. *Sov. Phys. JETP* 37, 45–48.
21. Henkel T., Tizard J., Blagburn D.J., Lyon I., (2007), "Interstellar dust laser explorer: A new instrument for elemental and isotopic analysis and imaging of interstellar and interplanetary dust", *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, pp. 055107/1-9.
22. Hill R., (2004), "The development of C₆₀⁺ and gold cluster ion guns for static SIMS analysis", *Applied Surface Science*, vol. 231-232, pp. 936-93.
23. L. I. Schiff, (1936), Statistical analysis of counter data. *Phys. Rev.* 50, 88–96.
24. F. Esposito, N. Spinelli, R. Velotte and V. Berardi, (1991), Dead time correction of time distribution measurements, *Rev. Sci. Instrum.* 62, 2822–2827.

25. W. G. Mook, (2000), *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle Principles and Applications*, V, I: Introduction–Theory, Methods, Review, UNESCO/IAEA, Geneva.

26. P.W. Rundel, J.R. Ehleringer, K.A. Nagy, (1989), *Stable isotopes in ecological research*, *Ecological Studies*, volume 68, Springer – Verlag, New York.

27. Σπυρίδωνας Π. Λυκούδης, (2010), *Σταθερά Ισότοπα ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) στον Υετό: Ανάλυση των Ισοτοπικών Υπογραφών στην Ελλάδα και Κλιματολογική Ανάλυση στην Περιοχή της Κεντρικής και Ανατολικής Μεσογείου*, Εργαστήριο Φυσικής της Ατμόσφαιρας, τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών.

28.

<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/296583/isotope/48255/Mass-fractionation>

29. E. Anders and N. Grevesse, (1989), *Abundances of the elements: Meteoritic and solar*, *Geochim, Cosmochim, Acta* 53, 197–214.

30. B. Hagenhoff, (1997), *Quantification in molecular SIMS. Secondary Ion Mass Spectrometry*, *Proc. SIMS X* (eds. A. Benninghoven, B. Hagenhoff and H. W. Werner), pp. 81–88. Wiley, Chichester.

31. B. Hagenhoff, R. Kock, M. Deimel, A. Benninghoven and H.-J. Bauch, (1992), *Quantification of molecular SIMS by internal standards*, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, *Proc. SIMS VIII* (eds. A. Benninghoven, T. F. Janssen, J. Tümpner and H. W. Werner), pp. 831–834, Wiley, Chichester.

32. A. Steele, D. Beaty et al., (2006), *Final report of the MEPAG Astrobiology Field Laboratory Science Steering Group (AFL-SSG)*,

Astrobiology Field Laboratory, U.S.A.: the Mars Exploration Program Analysis Group (MEPAG) – NASA, pp. 72.

33. <http://en.wikipedia.org/wiki/Biosignature>

34. Christine Nora Heim, (2010), An integrated approach to the study of biosignatures in mineralizing biofilms and microbial mats, Dissertation, Geowissenschaftliches Zentrum der Georg-August-Universität Göttingen (GZG)

35. Wladyslaw Altermann, (2008), Accretion, Trapping and Binding of Sediment in Archean Stromatolites – Morphological Expression of the Antiquity of Life, Journal Space Science Reviews, Volume 135, Nos 1-4.

36. Frances Westall, (2008), Morphological Biosignatures in Early Terrestrial and Extraterrestrial Materials, Journal Space Science Reviews, Volume 135, Nos 1-4.

37. Roger E. Summons, Pierre Albrecht, Gene McDonald, J. Michael Moldowan, (2007), Molecular Biosignatures, Journal Space Science Reviews, Volume 135, Nos 1-4.

38. <http://en.wikipedia.org/wiki/Isomer>

39. Mark van Zuilen, (2007), Stable Isotope Ratios as a Biomarker on Mars, Journal Space Science Reviews, Volume 135, Nos 1-4.

40. <http://en.wikipedia.org/wiki/Biomineralization>

41. Fitzsimons I.C.W., Harte B., Clark R.M., (2000), "SIMS stable isotope measurement: counting statistics and analytical precision", Mineralogical Magazine, vol. 64(1), pp. 59-83.