

E. W. BLAUTH

Dynamische Massenspektrometer



Vieweg

ERICH W. BLAUTH

**Dynamische
Massenspektrometer**

ERICH W. BLAUTH

Dynamische Massenspektrometer

Mit 125 Abbildungen



FRIEDR. VIEWEG & SOHN
BRAUNSCHWEIG

**Dr. Erich W. Blauth, Institut für Plasmaphysik GmbH, Garching
ist Privatdozent an der Technischen Hochschule München**

**Das Kuratorium des Preisausschreibens
zum 175 jährigen Bestehen des Verlages
hat dem Verfasser für dieses Werk
einen Preis zuerkannt**

1965

**(C) 1965 by Friedr. Vieweg & Sohn, Verlag, Braunschweig
Alle Rechte vorbehalten von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig**
ISBN 978-3-663-03967-9 ISBN 978-3-663-05156-5 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-05156-5

**Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw.
in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der
Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetz-
gebung als frei zu betrachten sind und daher von jedermann benutzt werden dürfen.**

Vorwort

Während sich zahlreiche Monographien mit den statischen Massenspektrometern befassen, existiert für die dynamischen Spektrometer keine entsprechende Darstellung. Die vorliegende Schrift soll dem wachsenden Einsatz der dynamischen Analysatorsysteme auf den Gebieten einfacher Anwendungen der Massenspektroskopie gerecht werden.

Die zum Zeitpunkt der Niederschrift vorliegende Literatur wurde praktisch vollständig berücksichtigt. Um den Umfang des Buches nicht unnötig anwachsen zu lassen, muß bei manchen Spektrometer-typen bezüglich Einzelheiten auf die Originalliteratur verwiesen werden. Größeres Gewicht wurde auf die Darstellung des systematischen Zusammenhangs der dynamischen Prinzipien in der Massenspektroskopie gelegt. So konnte der Versuch unternommen werden, alle bekannten Analysatoren in ein Prinzipienschema leicht überschaubar einzurichten. Es ist zu hoffen, daß in Zukunft noch manche neue Idee Anlaß gibt, das Schema zu erweitern. Bei vielen der beschriebenen Spektrometer liegen noch keine experimentellen Ergebnisse vor.

Zur Darstellung der Grundlagen konnte in vielen Fällen auf das Buch „Elektronengeräte“ von *Brüche* und *Recknagel* (Berlin 1941) zurückgegriffen werden.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Vertrags zwischen dem Institut für Plasmaphysik GmbH und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

Herrn Dr. *G. v. Gierke* danke ich für sein förderndes Interesse an der Arbeit, Fräulein *H. Schulze* sowie den Herren *R. Behrisch*, *H. Hötzl*, *B. Scherzer* und Dr. *H. Vernickel* für die kritische Durchsicht des Manuskripts, Fräulein *S. Kildentoft* und Fräulein *W. Lenz* für vielfache technische Hilfe. Herr *F. Melzner* hat freundlicherweise der Besprechung des Reflektrons vor einer anderweitigen Veröffentlichung zugestimmt. Meiner Frau sei auch an dieser Stelle für die mühevolle Arbeit bei den Korrekturen gedankt.

Für Hinweise auf Fehler und Verbesserungsmöglichkeiten werde ich dankbar sein.

Garching bei München, im September 1964

E. W. Blauth

Inhaltsverzeichnis

Seite

1 Einführung

1.1 Statische Massenspektrometer	1
1.2 Das Prinzip der statischen Massenspektrometer	3
1.3 Zur Entwicklung der dynamischen Massenspektrometer	8

2 Dynamische Massenspektrometer

2.1 Definition dynamischer Massenspektrometer	10
2.2 Einiges zur Ionenbewegung in elektrischen und magnetischen Feldern	10
2.21 Kleine Ablenkung von Ladungsträgern	10
2.211 Homogenes elektrostatisches Feld	10
2.212 Homogenes magnetostatisches Feld	11
2.213 Hochfrequenzfeld	11
2.214 Homogenes Hochfrequenzfeld	11
2.22 Periodische Bewegungen	12
2.221 Elektrische Felder	12
2.222 Magnetisches Feld	13
2.23 Brennweiten von Einzellinsen	13
2.24 Bewegungsgleichungen	14
2.25 Ähnlichkeitsgesetze	14
2.3 Grundformen der Ionenbewegung in dynamischen Analysatorsystemen	15
2.31 Geradeaus-lineare Bewegungen	15
2.32 Linearperiodische Bewegungen	15
2.33 Zirkularperiodische Bewegungen	16
2.4 Prinzipien dynamischer Massenspektrometer	17
2.41 Ersatz des Magnetfeldes	17
2.42 Prinzipienschema der dynamischen Massenspektrometer	18
2.421 Energiebilanz-Massenspektrometer	18
2.422 Flugzeit-Massenspektrometer	19
2.423 Bahnstabilitätsspektrometer	19
2.424 Eigenfrequenz-Generatorspektroskopie	19
2.43 Fokussierungsprinzipien	19
2.44 Akkumulation	20
2.45 Das erste dynamische Massenspektrometer	20

Dynamische massenspektrometrische Apparate

3 Energiebilanz-Spektrometer

3.1 Beschleunigungsspektrometer	21
3.11 Geradeaus-lineare Beschleunigungsspektrometer	21
3.111 Das Beckman-Spektrometer	22
3.112 Das Bennett-Spektrometer	22
3.113 Die Massenspektrometer-Sonde nach <i>Boyd</i>	30
3.114 Das HF-Massenspektrometer nach <i>Redhead</i>	31
3.115 Theorie und Analogie	39
3.12 Linearperiodische Beschleunigungsspektrometer	41
3.121 Hochspannungsgenerator nach dem Prinzip des linearen Schwingers	41
3.122 Ein Teilchenbeschleuniger nach dem Palletron-Prinzip . .	43
3.123 Das linearperiodische Beschleunigungsspektrometer nach <i>Schissel</i> (Palletron-Spektrometer)	44
3.124 Das Beschleunigungsspektrometer nach <i>Biermann</i>	47
3.125 Das linearperiodische Massensieb nach <i>Loeb-Eiber</i> . . .	48
3.126 Das Zweimulden-Spektrometer	50
3.13 Zirkularperiodische Beschleunigungsspektrometer	51
3.131 Das Omegatron	52
3.2 Bremsspektrometer	57
3.21 Geradeaus-lineare Systeme	58
3.211 Das HF-Bremsspektrometer nach <i>Hare</i> und <i>Margetts</i> . .	58
3.22 Linearperiodische Systeme	59
3.23 Zirkularperiodische Systeme	60
3.231 Das Brems-Zyklotron	60
3.232 Das Brems-Omegatron	60

4 Flugzeitspektrometer

4.1 Flugzeitspektrometer ohne Phasenbeziehungen	61
4.11 Geradeaus-lineare Flugzeitspektrometer	61
4.111 Impulsmassenspektrometer (<i>W. E. Stephens</i>)	61
4.112 Das Ionen-Velocitron	61
4.113 Das Flugzeitspektrometer nach <i>R. Keller</i>	64
4.114 Das Flugzeitspektrometer nach <i>Wolf</i> und <i>Stephens</i> . .	64
4.115 Das Flugzeitspektrometer nach <i>Wiley</i> und <i>McLaren</i> . .	65
4.116 Das Flugzeitspektrometer nach <i>Katzenstein</i> und <i>Friedland</i>	69
4.12 Linearperiodische Systeme	70
4.13 Zirkularperiodische Flugzeitspektrometer	71

	Seite
4.131 Das Chronotron nach <i>Goudsmit</i>	71
4.132 Ein zirkularperiodisches Flugzeitspektrometer ohne Magnetfeld.	73
4.133 Das Zykloiden-Flugzeitspektrometer nach <i>Hipple</i> und <i>Sommer</i>	75
4.2 Flugzeitspektrometer mit Phasenbeziehungen	78
4.21 Geradeaus-lineare Systeme	78
4.211 Das Flugzeitspektrometer mit Phasenfokus nach <i>Glenn</i>	78
4.212 Der Massenspektrograph nach <i>Le Poole</i>	80
4.213 Phasenwinkel-Flugzeitspektrometer mit Frequenzmodulation nach <i>Carre</i> und <i>Margoloff</i>	83
4.22 Linearperiodische Systeme	85
4.221 Phasenwinkel-Flugzeitspektrometer (<i>Tempitron</i>) nach <i>E. W. Blauth, F. Melzner</i> und <i>E. H. Meyer</i>	85
4.222 Das Flugzeitspektrometer nach <i>Alikhanov</i>	88
4.23 Zirkularperiodische Systeme	90
4.231 Das Massen-Synchrometer nach <i>L. G. Smith</i>	90
4.232 Das Flugzeitspektrometer mit variablem elektrischem Feld nach <i>Hipple</i> und <i>Thomas</i>	94

5 Bahnstabilitätsspektrometer

5.1 Geschwindigkeits-Stabilitätsspektrometer	97
5.11 Geradeaus-lineare Systeme	97
5.111 Das Geschwindigkeits-Stabilitätsspektrometer nach <i>Smythe</i> und <i>Mattauch</i>	97
5.112 Das geradeaus-lineare Geschwindigkeits-Stabilitätsspektrometer nach <i>Elings</i>	99
5.12 Linearperiodische Systeme	102
5.121 Das Geschwindigkeits-Stabilitätsspektrometer nach <i>Melzner</i> (<i>Reflektor</i>)	102
5.13 Zirkularperiodische Systeme	104
5.131 Das Geschwindigkeits-Stabilitätsspektrometer nach <i>Falk</i> und <i>Schwing</i>	104
5.2 Phasen-Stabilitätsspektrometer	107
5.21 Geradeaus-lineare Systeme	107
5.211 Phasen-Stabilitätsspektrometer	108
5.212 Phasen-Stabilitätsspektrometer mit Drehfeldern	109
5.22 Linearperiodische Systeme	110
5.221 Das Farvitron als Phasen-Stabilitätsspektrometer	110
5.222 Das Schlitzspektrometer	116
5.23 Zirkularperiodisches Phasen-Stabilitätsspektrometer	118

	Seite
5.3 M/e-Stabilitätsspektrometer	119
5.31 Geradeaus-lineare Systeme	121
5.311 Das Monopol-Spektrometer nach <i>U. von Zahn</i>	121
5.312 Das M/e -Stabilitätsspektrometer nach <i>S. H. Bauer</i>	121
5.32 Linearperiodische Systeme	123
5.321 Das Quadrupol-Massenfilter nach <i>Paul</i> und <i>Steinwender</i>	123
5.322 Das Monopol-Spektrometer als geradeaus-lineares M/e -Stabilitätsspektrometer	130
5.323 Der Ionenkäfig	133
5.33 Zirkularperiodische Systeme	137
6 Eigenfrequenz-Generatorspektroskope	138
6.1 Geradeaus-lineare Systeme	138
6.2 Linearperiodische Systeme	139
6.21 Bremsfeldgenerator nach <i>Barkhausen-Kurz</i>	139
6.22 Der selbsterregte lineare Oszillator als Massenspektroskop (Oszillotron)	141
6.3 Zirkularperiodische Systeme	145
6.31 Das Magnetron-Spektroskop	145
7 Elektronische Erhöhung des Auflösungsvermögens	147
8 Systematisches Schema der dynamischen Massenspektrometer	150
Literaturverzeichnis	152
Namen- und Sachregister	163

Symbole und Abkürzungen

	Punkte über den Symbolen bezeichnen zeitliche Ablei- tungen	q	Koordinate
a	Radius, Strecke; Koordinate	R, r, τ	Radius
A	Atomgewicht; Auflösungs- vermögen	s, s	Länge, Strecke
A_0	Amplitude	T	Schwingungsdauer
B, \mathfrak{B}	magnetische Feldstärke	Torr	Druck in mm Quecksilber- säule
C	Konstante	t	Zeit
D	Durchmesser; Länge	U	elektrische Gleichspannung
d	Abstand; Länge	V	Wechselspannung
E, \mathfrak{E}	elektrische Feldstärke	v, v	Geschwindigkeit
e	elektrische Ladung	W	Energie
eV	Elektronenvolt	$x \left. \right y \left. \right z$	Koordinaten
f	Frequenz	Z	Ordnungszahl; Potential
f'	Brennweite	α	Winkel; Konstante
g	ganze Zahl	Γ	Gauß (Einheit der magneti- schen Feldstärke)
HF	Abkürzung für Hochfrequenz	Δ	$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
Hz	Hertz (Schwinganzahl pro Sekunde)	Δ	endliche Differenz
i	$\sqrt{-1}$; Index	ξ	Koordinate
I	Intensität, Stromstärke	η	Stromwirkungsgrad
K	Kraft; Parameter, Konstante	Θ	Ablenkwinkel, Phasenwinkel
k	Druckempfindlichkeit	λ	mittlere freie Weglänge
keV	Kilo-Elektronenvolt	σ	Wirkungsquerschnitt
kHz	Kilo-Hertz	μsec	Mikrosekunde
L, l	Länge	ν	Frequenz
M	Ionenmasse	ϱ	Radius
m	Elektronenmasse	τ	Laufzeit, Lebensdauer
msec	Millisekunde	Φ, φ	elektrische Potentiale
N, n	ganze Zahl	$\omega = 2\pi\nu$	Kreisfrequenz
p	Druck		
Q	elektrische Ladung		

1 Einführung

1.1 Statische Massenspektrometer

In der Spektroskopie des Lichtes wird eine Frequenzanalyse eines Lichtstrahlenbündels durchgeführt. Analog dazu werden in der Massenspektroskopie die Massen der in einem Ionenstrahlbündel enthaltenen Ladungsträger bestimmt. Die verwandte Aufgabenstellung in den beiden spektroskopischen Gebieten drückt sich sogar in einer schematischen Ähnlichkeit der jeweiligen klassischen spektroskopischen Apparatur aus. Dies geht sehr schön aus einem Vergleich des in Abb. 1 darge-

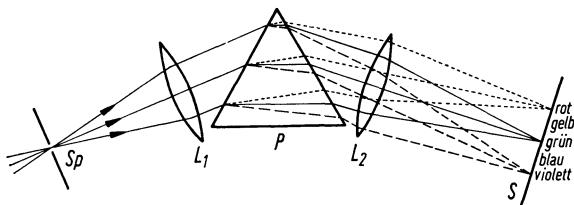


Abb. 1. Lichtoptischer Prismenspektrograph

stellten lichtoptischen Prismenspektrographen mit dem in Abb. 2 wiedergegebenen 60°-Massenspektrometer hervor.

Die schematische Ähnlichkeit der Spektrometer hat ihre tieferen Ursachen in den Analogien zwischen Lichtoptik und Ionenoptik. Ein wesentlicher Unterschied besteht zwischen den beiden spektroskopischen Gebieten hinsichtlich der Anzahl der jeweils vorhandenen Parameter. Ein zu analysierendes Lichtbündel ist charakterisiert durch die Frequenz ν und die Intensität I jeder Spektrallinie. Ein Ionenbündel ist gekennzeichnet durch die spezifische Ladung e/M (e = Ladung, M = Masse eines Ions), die Geschwindigkeit v und die Intensität I jeder einzelnen Komponente.

Die Messung der Intensität wird in beiden Fällen vom Registriersystem geleistet. Im Fall der Spektroskopie des Lichtes bleibt die Frequenz als Parameter. Die frequenzabhängige Brechung des Lichtes in einem Glasprisma führt bereits zu einer Separation der Spektrallinien. Bei der Ionenanalyse sind zwei Parameter zu bestimmen: e/M und v . Dazu ist eine Ablenkung der Ionen in zwei verschiedenartigen Feldern notwendig.

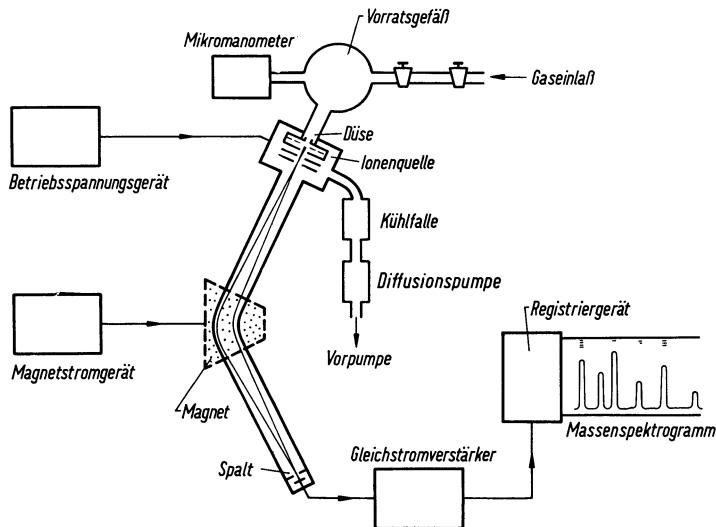


Abb. 2. 60°-Massenspektrometer nach A. O. Nier

Das erste zur Massenanalyse eingesetzte Instrument ist der Parabelspektrograph, mit dem J. J. Thomson 1913 die Existenz stabiler Isotope beim Neon entdeckte [1,2].

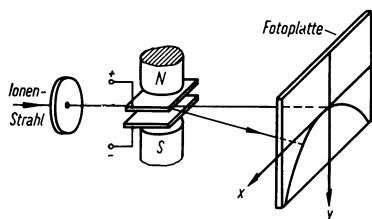


Abb. 3
Kaufmann-Thomsonscher Parabelspektrograph

W. Kaufmann hatte zuvor mit diesem Spektrographen e/M -Bestimmungen an Elektronen durchgeführt [3]. Die Abb. 3 zeigt das Schema des Kaufmann-Thomsonischen Parabelspektrographen. Der Ionenstrahl durchläuft ein elektrisches Feld und ein am gleichen Ort parallel überlagertes magnetisches Feld. Bei gegebenem e/M -Verhältnis, aber verschiedenen Geschwindigkeiten der Ionen, erzeugen diese nach der Ablenkung durch die Felder eine parabelförmige Spur auf der Photoplatte. Der Parabelspektrograph arbeitet ohne ionenoptische Fokussierung, analog zur Lochkamera in der Lichtoptik.

1.2. Das Prinzip der statischen Massenspektrometer

Sieht man von der Verwirklichung der verschiedenen Fokussierungsbedingungen, die im optischen Analogon dem Übergang von der Lochkamera zur modernen Linsenkamera entsprechen, ab, so kann die Aufgabe der Massenspektroskopie im statischen Fall grundsätzlich durch die Einwirkung eines elektrischen und eines magnetischen Feldes auf den zu analysierenden Ionenstrahl gelöst werden, wie es im einfachsten Beispiel durch den Kaufmann-Thomsonschen Parabelspektrographen geschieht. Die Abb. 4 zeigt die Ablenkungsverhältnisse im Parabelspektrographen für verschiedene Bedingungen des Teilchenstrahls. Für die Ablenkung der Ionen um kleine Winkel Θ gilt im elektrischen Feld:

$$\Theta_e \sim \frac{1}{Mv^2} \text{ und im magnetischen Feld: } \Theta_m \sim \frac{1}{Mv}.$$

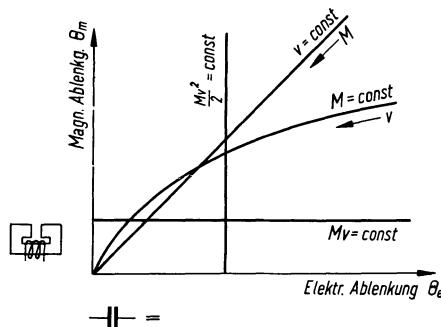


Abb. 4
Diagramm der Strahlenablenkung im Parabelspektrographen [4]

Ist die Energie $Mv^2/2$ des Ionenstrahlgemischs konstant, so zeigt das elektrische Feld keine Massendispersion. Das magnetische Feld hingegen spaltet den Teilchenstrahl auf. Es entsteht eine senkrechte Gerade (Abb. 4).

Im Fall konstanter Impulses Mv ist es gerade umgekehrt. Jetzt spaltet das elektrische Feld den Ionenstrahl auf. Es entsteht eine waagrechte Gerade (Abb. 4).

Bei konstanter Geschwindigkeit v der Teilchen liegen die einzelnen Ionenmassen auf einer Geraden durch den Ursprung.

Bei konstanter Masse M entsteht die bekannte Masseparabel. Jeder Punkt der Parabel entspricht einer bestimmten Geschwindigkeit der Ionen.

Ein mit dem Parabelspektrographen aufgenommenes Spektrogramm zeigt also für jede im Ionenstrahl enthaltene Masse einen Teil einer Parabel-

astes, wobei jedes Stück eines Parabelastes zugleich ein Energiespektrogramm darstellt.

Von Sonderfällen [5] abgesehen, wird in der Massenspektroskopie eine reine *Massen*-Analyse gefordert, d.h. eine Information über die Geschwindigkeit der Ionen wird nicht verlangt.

Dieser Umstand wurde von *F. W. Aston* [6] 1919 durch die Einführung der Geschwindigkeitsfokussierung zur Erhöhung des Auflösungsvermögens und der Lichtstärke des Massenspektrographen ausgenutzt. Die Abb. 5 zeigt das Schema des Astonschen Spektrographen.

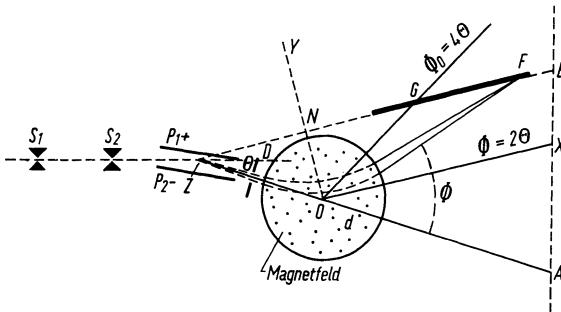


Abb. 5. Schema des Astonschen Massenspektrographen

Die Ionenbündel verschiedener Energie divergieren nach dem Verlassen des elektrischen Feldes. Durch eine Blende treten nur Ionen eines bestimmten Energiebereichs. Die Ablenkung im nachfolgenden magnetischen Feld fokussiert die Ionen gleicher Masse, aber verschiedener Energie, in einem Punkt — oder besser einer Linie — auf der Photoplatte (Geschwindigkeitsfokussierung). *Aston*, der als der eigentliche Begründer der Massenspektrometrie anzusehen ist, erreichte mit seinem Spektrographen schließlich (1937) ein Auflösungsvermögen ($M/\Delta M$) von etwa 2000.

A. J. Dempster [7] führte 1918, gleichzeitig mit der von *Aston* eingeführten Geschwindigkeitsfokussierung, die Richtungsfokussierung in die Massenspektrometrie ein. Die Abb. 6 zeigt das Spektrometer, bei dem die mit einer kleinen Winkeldivergenz in das homogene Magnetfeld eintretenden Ionen gleicher Energie und Masse nach einer Ablenkung um 180° ziemlich genau vereinigt werden. Eine analoge Anordnung benutzte *Classen* [8] bereits 1907 zur e/m -Analyse von Elektronen.

Die von *Dempster* benutzte Richtungsfokussierung der Ionen durch Ablenkung um 180° in einem homogenen Magnetfeld ist ein spezieller

Fall der Richtungsfokussierung durch ein magnetisches Sektorfeld, wie er schematisch in Abb. 7 dargestellt wird.

Für mittlere Ansprüche an das Auflösungsvermögen benutzt A. O. Nier [9] in einem in Abb. 2 dargestellten Massenspektrometer die richtungsfokussierenden Eigenschaften eines magnetischen 60° -Sektorfeldes:

Die zu analysierenden Ionen werden in einer Ionenquelle durch Elektronenstoß gebildet und erhalten durch die Beschleunigung in einem

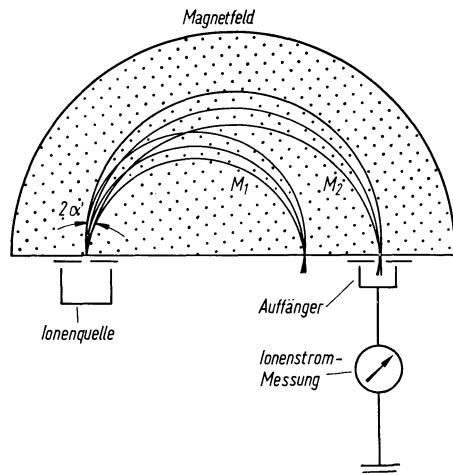


Abb. 6
Richtungsfokussierendes Spektrometer
nach Dempster

zeitlich konstanten elektrischen Feld eine bestimmte, nahezu einheitliche Energie. Das magnetische Sektorfeld lenkt die Ionen entsprechend ihren Impulsen verschieden stark ab und fokussiert zugleich die in ihren Richtungen divergierenden Ionenstrahlen gleicher Massen. Es entsteht ein Massenspektrum, das über ein Registriersystem aufgezeichnet werden kann. Durch den Verzicht auf die Geschwindigkeitsfokussierung

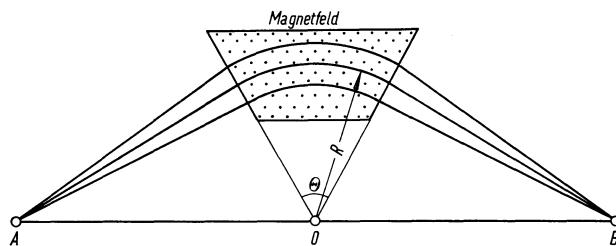


Abb. 7. Richtungsfokussierung durch ein magnetisches Sektorfeld

ist das erreichbare Auflösungsvermögen dieses Spektrometers durch die Energiebreite $\Delta U/U$ der von der verwendeten Ionenquelle gelieferten Ionen begrenzt.

Richtungsfokussierende Eigenschaften haben auch Sektoren elektrischer Radialfelder. Der Richtungsfokussierung durch eine Ablenkung um 180° im Magnetfeld entspricht nach *Hughes* und *Rojansky* [10] die Richtungsfokussierung im „ 127° -Kondensator“ (Abb. 8a). Die Abb. 8b zeigt schematisch einen allgemeineren Fall.

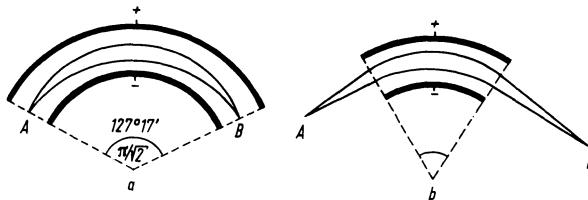


Abb. 8. Richtungsfokussierung im elektrostatischen Radialfeld

A. J. Dempster und *W. Bartky* [11] schlugen 1929 vor, Richtungs- und Geschwindigkeitsfokussierung gleichzeitig anzuwenden. *Dempster* [12] sowie *K. T. Bainbridge* und *E. B. Jordan* [13] bauten 1935 bzw. 1936 Massenspektrographen mit Doppelfokussierung in einem kleinen Massenbereich. 1934 veröffentlichten *J. Mattauch* und *R. Herzog* [14] eine allgemeine Theorie der doppelfokussierenden Spektrometer.

Den entscheidenden Fortschritt erreichten *J. Mattauch* und *R. Herzog* [15] mit dem in Abb. 9 schematisch dargestellten hochauflösenden Massenspektrographen. Die Doppelfokussierung erstreckt sich über die

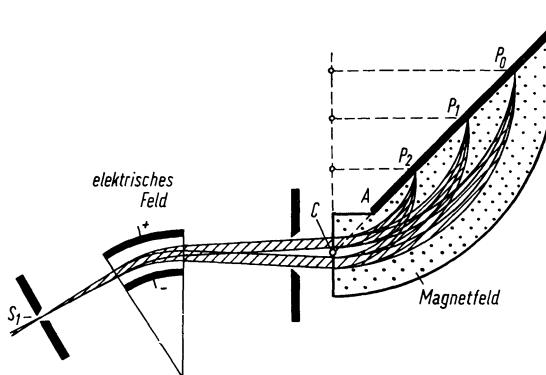


Abb. 9. Hochauflösender, doppelfokussierender Massenspektrograph nach *J. Mattauch* und *R. Herzog*

25 cm lange ebene Photoplatte und damit über einen großen Bereich der Massenskala. Im Laufe der Weiterentwicklung erreichte *Mattauch* ein Auflösungsvermögen von 100 000.

Die fokussierenden Eigenschaften elektrischer und magnetischer Sektorfelder wurden auch ausgenutzt, um den strahlenoptisch ursprünglich nach dem Lochkameraprinzip arbeitenden Parabelspektrographen zu einem fokussierenden Massen- und Energieanalysator zu entwickeln. Zur Untersuchung der Stoßdissoziation von Ionen ist z.B. eine gleichzeitige Massen- und Energieanalyse hoher Auflösung und Empfindlichkeit notwendig. Die Abb. 10 zeigt das Prinzip des 1962 von *S. Neumann* und *H. Ewald* [16] veröffentlichten fokussierenden Parabelspektrographen. Im Unterschied zur *Thomsonschen* Anordnung sind jetzt die magnetischen und elektrischen Sektorfelder hintereinander angeordnet.

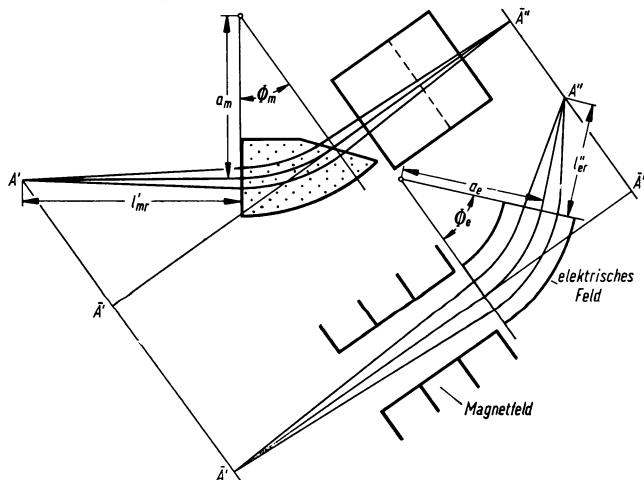


Abb. 10. Prinzip der Feldanordnung beim fokussierenden Parabelspektrographen

Neumann und *Ewald* erreichten ein Massenauflösungsvermögen von etwa 2500. Das Energieauflösungsvermögen beträgt mit einer 0,05 mm weiten Eintrittsblende etwa 8500.

Bei den in diesem Kapitel kurz beschriebenen Instrumenten der Massenspektroskopie werden zeitabhängige Größen nicht verwendet, wenn wir von der langsamen Änderung einer Feldstärke zum Zwecke der Registrierung des Massenspektrums über einen elektrischen Auffänger absehen. Das kommt durch die Bezeichnung „statische Massenspektrometer“ zum Ausdruck.

Monographien über Massenspektroskopie und besonders über statische Massenspektrometer: [5], [18] bis [22] und [215].

Mit der Zulassung zeitabhängiger Größen eröffnet sich ein neuer, weiter Bereich physikalischer Prinzipien und technischer Möglichkeiten zum Bau von Massenspektroskopen.

1.3 Zur Entwicklung der dynamischen Massenspektrometer

Die Anfänge der Entwicklung dynamischer Analysatorsysteme reichen zeitlich weit zurück und knüpfen an die Fizeausche Zahnradmethode zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit an. Dabei wird die mechanische Unterbrechung des Lichtstrahles durch eine elektrische oder magnetische Unterbrechung des Teilchenstrahles ersetzt.

Die Entwicklung der dynamischen Massenspektrometer ging zunächst sehr langsam voran. Das mag daran gelegen haben, daß die statischen Massenspektrometer eine relativ schnelle und, vor allem durch die Arbeiten *Mattauchs*, eine sehr erfolgreiche Entwicklung erfuhren. Es erscheint damit gerechtfertigt, im Rahmen der Anwendung statischer Massenspektrometer von der klassischen Massenspektroskopie zu sprechen.

Eine Reihe von Gründen können zu der zunehmend erfolgreichen Entwicklung der dynamischen Massenspektrometer im letzten Jahrzehnt geführt haben:

Erstens sind neue Forderungen zu nennen, die von den statischen Instrumenten nicht gut erfüllt werden konnten.

Dazu gehören:

- a) Die Präzisionsbestimmung hoher Massen. Für diesen Zweck eignen sich besonders bestimmte dynamische Spektrometer, weil bei ihnen die kleinste auflösbare Massendifferenz unabhängig von der Masse ist, im Gegensatz zu den statischen Massenspektometern.
- b) Die Raketentechnik erfordert zur Erforschung der Zusammensetzung der höchsten Atmosphäre Massenspektrometer geringsten Gewichts und kleinsten Abmessungen. Die gleichen Anforderungen werden vielfach auch von anderen Anwendungsgebieten der Massenspektroskopie gestellt. Dabei wirkt es sich günstig aus, daß die gestellten Bedingungen vielfach auch zu einer Verminderung der Kosten führen.
- c) Die moderne Ultrahochvakuumtechnik erfordert zur Lösung vielfältiger Probleme die Analyse der Restgase bis zu extrem niedrigen Drücken. Dazu werden von den Massenspektroskopen bei relativ kleinem Auflösungsvermögen folgende Eigenschaften verlangt:
 1. höchste Empfindlichkeit,

2. schnelle, möglichst oszillographische Wiedergabe des Massenspektrums,
3. leicht entgasbare Elektroden,
4. geringes Gewicht und kleine Abmessungen.

Bei der Lecksuche werden besonders in der Ultrahochvakuumtechnik statische Massenspektrometer zum Nachweis des durch die Lecke eindringenden Testgases Helium eingesetzt. Die Nachweisgrenze liegt zur Zeit etwa bei einem Teil Helium in 10^6 Teilen Luft. Sie genügt den heute gestellten Anforderungen nicht mehr. Es ist zu hoffen, daß auch hier die dynamischen Prinzipien der Massenspektroskopie eine Verbesserung ermöglichen.

- d) Zur Erforschung der Verbrennungs- und besonders der Explosionsvorgänge werden sehr schnelle und umfassende Massenanalysen bei mittlerer Auflösung verlangt.
- e) Für das Problem der Isotopentrennung erhoffte man sich Lösungen durch dynamische Analysatorsysteme.

Zweitens müssen einige physikalisch-technische Entwicklungen genannt werden, die den Bau neuartiger dynamischer Massenspektrometer ermöglichen.

Hierzu gehören:

- a) Die neuen elektronischen Geräte der Impuls- und Verstärkertechnik, die zum Bau von Flugzeitmassenspektometern notwendig sind.
- b) Die Ionen-Sekundärelektronenvervielfacher, besonders in ihrer extrem schnellen, mit einem magnetischen Feld arbeitenden Ausführung.

Drittens sind gewisse Analogien zu erwähnen, die, von den Teilchenbeschleunigern ausgehend, Anregungen zu neuen dynamischen Massenspektometern gaben. Diese Verbindungen sollen von Fall zu Fall aufgezeigt werden.

2 Dynamische Massenspektrometer

2.1 Definition dynamischer Massenspektrometer

Bei einem statischen Massenspektrometer bleiben die Parameter der Apparatur zeitlich unverändert. Sie werden nur zum Zweck der Registrierung eines Massenspektrums langsam verändert.

Dynamisch wollen wir Massenspektrometersysteme nennen, bei denen die Zeitabhängigkeit eines oder mehrerer Systemparameter, wie z.B. elektrische Feldstärke, magnetische Feldstärke oder Ionenbewegung, für die Massenanalyse wesentlich ist.

Neben der Energiedispersion des elektrischen Feldes und der Impulsdispersion des Magnetfeldes tritt in dynamischen Systemen die „Zeitdispersion des HF-Feldes“. Dadurch wird vielfach das apparativ schwerfällige Magnetfeld zur Massentrennung entbehrlich.

Dynamische Massenspektrometer werden oft auch als Hochfrequenz-Massenspektrometer bezeichnet.

2.2 Einiges zur Ionenbewegung in elektrischen und magnetischen Feldern

2.2.1 Kleine Ablenkung von Ladungsträgern

2.2.1.1 Homogenes elektrostatisches Feld

Tritt ein Strahl von Ladungsträgern mit der spezifischen Ladung e/M und der Geschwindigkeit v_0 in ein statisches elektrisches Feld ein, das sich homogen über die Feldlänge l erstreckt und die Feldstärke E hat, so wird er um den Winkel Θ_e aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt.

Es gilt:

$$\tan \Theta_e = \frac{e}{Mv_0^2} lE \quad (2.1)$$

und für kleine Winkel:

$$\Theta_e \approx \frac{e}{Mv_0^2} lE.$$

Die Ablenkung ist also der Teilchenenergie umgekehrt proportional. Das elektrostatische Feld ist ein Energiedispersor.

2.212 Homogenes magnetostatisches Feld

Für die Ablenkung in einem statischen Magnetfeld der Länge l und der Feldstärke B gilt entsprechend:

$$\tan \Theta_m = \frac{e}{Mv_0} lB \quad (2.2)$$

und für kleine Winkel:

$$\Theta_m \approx \frac{e}{Mv_0} lB.$$

Die Ablenkung im Magnetfeld ist also dem Teilchenimpuls umgekehrt proportional. Das Magnetfeld ist ein Impulsdispersor.

2.213 Hochfrequenzfeld

Bei HF-Feldern liegen vielfach noch die gleichen Bedingungen vor wie in statischen Feldern, d.h. sie können wie diese behandelt werden, solange die Frequenz klein genug ist.

Die Felder sind noch quasistatisch, solange die Wellenlänge der HF groß ist gegen die Abmessungen des Gerätes. Die Felder genügen zu jedem Zeitpunkt der Laplaceschen Gleichung $\Delta\varphi = 0$. Die aus der Elektronen- und Ionenoptik statischer Felder bekannten Begriffe können also übernommen werden. Laufzeitercheinungen müssen jedoch beachtet werden, wenn die Feldänderung während der Laufzeit τ von der Größenordnung des Feldes ist. Das führt zu der Bedingung:

$$\frac{1}{E} \frac{\partial E}{\partial t} \tau \approx 1. \quad (2.3)$$

Für sinusförmige Spannungen des Periode T heißt das einfacher:

$$\frac{\tau}{T} \approx 1.$$

Generell muß festgestellt werden, daß durch die Einwirkung von Hochfrequenzfeldern die Zeitdispersion einer Ionenbewegung sichtbar werden kann.

2.214 Homogenes Hochfrequenzfeld

Treten Ladungsträger in ein Hochfrequenzfeld der Feldstärke $E = E_0 \sin \omega t$ und der Feldlänge l ein, so werden sie um einen Winkel Θ_{HF} abgelenkt:

$$\tan \Theta_{HF} = \frac{e}{Mv_0^2} lE_0 \frac{\sin \omega \tau/2}{\omega \tau/2} \sin \omega(t_0 + \tau/2). \quad (2.4)$$

Dabei ist $\tau = l/v_0$ die Laufzeit der Ladungsträger im Feld der Kreisfrequenz ω und t_0 der Eintrittszeitpunkt.

Die Ablenkungswinkel schwanken je nach Eintrittsphase in das HF-Feld zwischen positiven und negativen Maximalwerten.

Unabhängig von der Eintrittsphase ist der Ablenkinkel gleich Null, wenn der Laufwinkel $\omega\tau = n \cdot 2\pi$ ist. n ist eine ganze Zahl. Die Ladungsträger befinden sich dann infolge ihrer Geschwindigkeit während einer oder mehrerer voller HF-Perioden im Wechselfeld. Dabei tritt nur eine Parallelversetzung des Teilchenstrahls, entsprechend der Eintrittsphase, auf. Der Strahl wird auseinandergezogen (verbreitert).

Teilchen einer beliebigen Geschwindigkeit werden ebenfalls nicht abgelenkt, wenn sie zeitlich symmetrisch zum Nulldurchgang des HF-Feldes den Ablenk kondensator durchlaufen, also z.B. für die Eintrittszeitpunkte: $t_0 = -\tau/2, \pi - \tau/2, 2\pi - \tau/2$. Der ganze Sachverhalt ist anschaulich in Abb. 11 dargestellt.

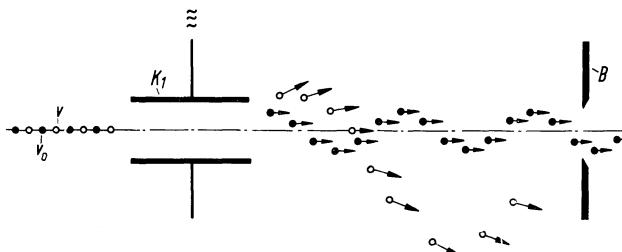


Abb. 11. Aufspaltung eines Ionenstrahls mit zwei verschiedenen Geschwindigkeiten im HF-Feld eines Plattenkondensators [4]

Alle Teilchen der Geschwindigkeit v_0 durchlaufen unabhängig von der Phasenlage die Blende B . Nur wenige Teilchen der Geschwindigkeit v treten bei einer ausgewählten Phasenlage (Kondensatordurchlauf symmetrisch zum Nulldurchgang der HF-Spannung) durch die Blende B .

2.22 Periodische Bewegungen

2.221 Elektrische Felder

Ladungsträger führen in einem elektrostatischen parabolischen Potential wegen der linearen Rückstellkraft harmonische Schwingungen aus. Die Kreisfrequenz dieser Schwingung

$$\omega_0 = \frac{1}{x_0} \sqrt{\frac{2eU_0}{M}} \quad (2.5)$$

hängt nur von der spezifischen Ladung der Teilchen und der Potentialverteilung

$$U(x) = \frac{U_0}{x_0^2} x^2 \quad (2.6)$$

ab. ω_0 ist unabhängig von der Amplitude x und damit von der Energie der Ladungsträger.

Bringt man Ladungsträger der Masse M und der Energie eU_0 im Radialfeld eines Zylinderkondensators auf eine Kreisbahn mit dem Radius r_0 , so durchlaufen sie die Bahn bei passender Feldstärke mit der Kreisfrequenz

$$\omega_u = \frac{1}{r_0} \sqrt{\frac{2eU_0}{M}}. \quad (2.7)$$

2.222 Magnetisches Feld

Ladungsträger mit einer Geschwindigkeit v senkrecht zum magnetischen Feld beschreiben im homogenen magnetischen Feld Kreisbahnen. Die Kreisfrequenz (Zyklotronfrequenz)

$$\omega_c = \frac{e}{M} B \quad (2.8)$$

der Bahnbewegung hängt nur von der spezifischen Ladung der Teilchen und der magnetischen Feldstärke ab. Sie ist unabhängig vom Impuls der Teilchen, der den Bahnradius bestimmt.

2.23 Brennweiten von Einzellinsen

Rotationssymmetrisches elektrostatisches Feld:

$$\frac{1}{f'} = \frac{3}{4} \left(\frac{e}{Mv^2} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} E^2(z) dz. \quad (2.9)$$

Rotationssymmetrisches magnetisches Feld:

$$\frac{1}{f'} = \frac{1}{4} \left(\frac{e}{Mv} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} B^2(z) dz. \quad (2.10)$$

Rotationssymmetrisches HF-Feld:

Die angebbare Formel ist wesentlich komplizierter als die obigen [4]. Die Brennweite hängt von der Eintrittsphase und der Laufzeit der Ladungsträger in der Linse ab. Die Zeitdispersion der Ionenbewegung tritt wieder in Erscheinung.

2.24 Bewegungsgleichungen

Im elektrischen Feld:

$$M\ddot{\mathbf{r}} = e\mathfrak{E} = -e \operatorname{grad} \varphi. \quad (2.11)$$

Im magnetischen Feld:

$$M\ddot{\mathbf{r}} = e\mathfrak{v} \times \mathfrak{B}. \quad (2.12)$$

Im HF-Feld:

$$M\ddot{\mathbf{r}} = -e \operatorname{grad} \varphi(\mathfrak{r}, t). \quad (2.13)$$

Das Potential ist im HF-Feld zeitabhängig. Es gibt kein Energieintegral mehr.

Für einen geschlossenen Umlauf eines Ladungsträgers ist die Arbeit

$$W = e \oint \mathfrak{E} \cdot d\mathfrak{s}$$

nicht mehr Null. W ist sogar abhängig vom Startzeitpunkt. Das gilt selbstverständlich auch für nicht geschlossene Bahnen.

Aus der Bewegungsgleichung (2.13) folgt durch skalare Multiplikationen mit $\dot{\mathbf{r}}$:

$$\begin{aligned} \frac{d W_{\text{kin}}}{dt} &= M\ddot{\mathbf{r}} \dot{\mathbf{r}} = -e \dot{\mathbf{r}} \operatorname{grad} \varphi \\ &= -e \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \dot{z} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) + e \frac{\partial \varphi}{\partial t} \\ &= -e \frac{d\varphi}{dt} + e \frac{\partial \varphi}{\partial t} \\ \frac{d}{dt} (W_{\text{kin}} + W_{\text{pot}}) &= -e \frac{\partial \varphi}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die Gesamtenergie ist nicht konstant. Ihre Änderung ist durch die zeitliche Änderung der Potentialfunktion gegeben [4].

Das Fehlen eines Energieintegrals führt zu den bekannten Schwierigkeiten bei der Berechnung einer Ladungsträgerbahn im HF-Feld.

2.25 Ähnlichkeitgesetze

Die Ähnlichkeitgesetze geben einen Einblick in die Zusammenhänge zwischen den Feldern, den geometrischen Abmessungen und dem zeitlichen Verhalten.

Das elektrische Feld E habe die Frequenz ν_e , das magnetische Feld B die Frequenz ν_m , l sei der Abstand wesentlicher Punkte der zu ändern-

den Felder, U ihre Potentialdifferenz. ν_e und ν_m können auch die Schwingungsfrequenzen der Ladungsträger in den entsprechenden Feldern bedeuten.

Bei Änderungen von Größen bleiben die Teilchenbahnen erhalten, wenn die drei folgenden dimensionslosen Ausdrücke konstant bleiben [4]:

$$\nu_e \left(\sqrt{\frac{l}{\frac{e}{M} U}} \right) = \text{const}; \quad (2.15)$$

$$\left(\frac{e}{M} B \right) \frac{l}{\sqrt{\frac{e}{M} U}} = \text{const}; \quad (2.16)$$

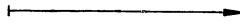
$$\frac{1}{\nu_m} \left(\frac{e}{M} B \right) = \text{const}. \quad (2.17)$$

2.3 Grundformen der Ionenbewegung in dynamischen Analysatorsystemen

Die im folgenden beschriebenen Formen der Ionenbewegung werden teilweise nicht rein verwirklicht. Dies gilt besonders für die linearperiodische Bewegung. Trotzdem erscheint es sinnvoll, eine Aufteilung in drei Grundformen durchzuführen.

2.31 Geradeaus-lineare Bewegungen

Die Ionen starten von einem Punkt und fliegen im wesentlichen geradeaus (Schema Abb. 12).

Abb. 12. Geradeaus-lineare Bewegung 

2.32 Linearperiodische Bewegungen

- Die Ionen sind schwingend an einen Punkt im Raum gebunden. (Schema Abb. 13a)
- Die Ionen sind schwingend an eine Gerade z gebunden (Schema Abb. 13b). In Richtung der Geraden z kann noch eine Geschwindigkeit überlagert sein.
- Die Ionenschwingung erfolgt senkrecht zu einer Ebene (Schema Abb. 13c).
- Die Ionen schwingen längs einer Geraden um einen Punkt. Eine Geschwindigkeit v kann senkrecht zur Schwingungsrichtung überlagert werden (Schema Abb. 13d).

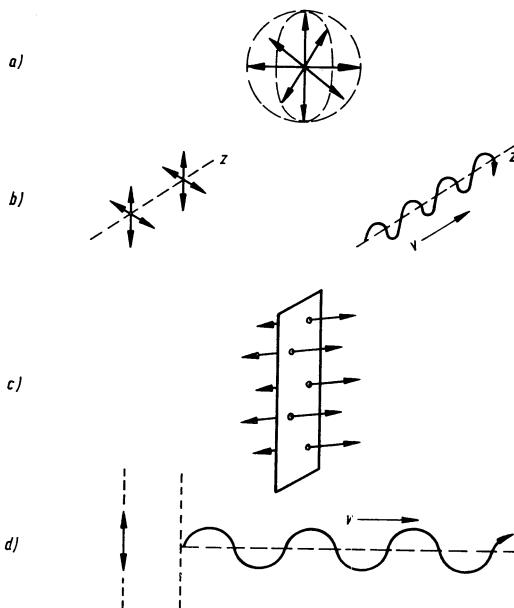


Abb. 13
Linearperiodische Bewegungen

2.33 Zirkularperiodische Bewegungen

- Im homogenen Magnetfeld oder im Radialfeld eines Zylinderkondensators können Ionen Kreisbahnen beschreiben. Durch Überlagerung einer Geschwindigkeit senkrecht zur Kreisbahn entsteht eine Schraubenbahn (Schema Abb. 14a). Werden die Ionen zusätzlich durch ein elektrisches Feld senkrecht zum Magnetfeld beeinflusst, so entstehen kompliziertere zirkularperiodische Bahnen. Die Durchlaufdauer für eine Periode der neuen Bahnen ist gleich der Umlaufdauer in der Kreisbahn im reinen Magnetfeld.
- Ein elektrostatisches Feld senkrecht zu B ergibt Zykloidenbahnen. Die Leitbahn des Rollkreises ist eine Gerade (Schema Abb. 14b).
- Fällt die elektrische Feldstärke als Funktion der Zeit von positiven Werten linear zu negativen, so entsteht eine zykloidenähnliche Bahn. Die Leitbahn des Rollkreises ist jetzt parabolisch (Schema Abb. 14c).
- Ändert sich die elektrische Feldstärke sinusförmig und ist ihre Frequenz gleich der Zyklotronfrequenz der Ionen, so entsteht eine Spiralbahn (Schema Abb. 14d).

Die drei genannten Grundformen der Ionenbewegung werden wir zur Einteilung der dynamischen Massenspektrometer in einem Prinzipienschema benutzen. Der Einfachheit halber werden wir auch die drei Adjektive der Ionenbewegung auf die entsprechenden Analysator-systeme übertragen.

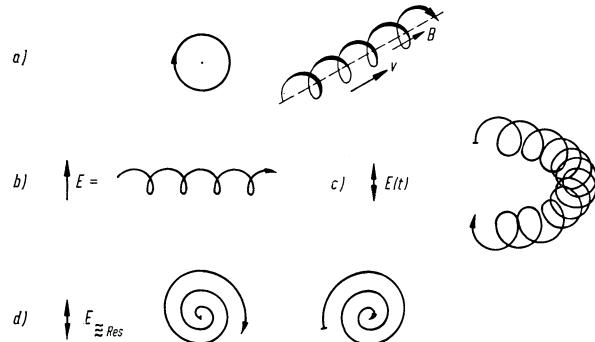


Abb. 14. Zirkularperiodische Bewegungen

2.4 Prinzipien dynamischer Massenspektrometer

Die zeitliche Dispersion der Ionen verschiedener Massen eröffnet grundsätzlich die Möglichkeit einer Massenanalyse mit hochfrequenten elektrischen Feldern.

2.41 Ersatz des Magnetfeldes

Vom grundlegenden statischen Parabelspektrographen ausgehend, können wir ein typisches, wenn auch nicht immer angewandtes Prinzip

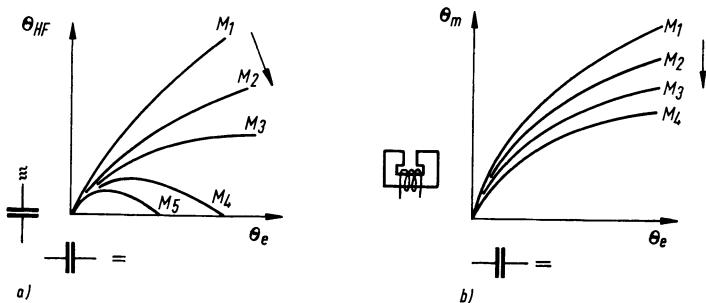


Abb. 15. Massenanalyse

- a) mit einem statischen und einem hochfrequenten elektrischen Feld
- b) mit dem Parabelspektrographen

der dynamischen Massenanalysatorsysteme demonstrieren: Die Wirkung des magnetischen Feldes wird durch die Wirkung eines zeitabhängigen elektrischen Feldes ersetzt.

Die Ablenkung eines Ladungsträgers in einem hochfrequenten Kondensatorfeld hängt ja, abgesehen von der Eintrittsphase, stark von der Geschwindigkeit und der Masse des Teilchens ab, wenn seine Flugzeit durch den Plattenkondensator vergleichbar ist mit der Periodendauer des HF-Feldes.

Nach *Brüche* und *Recknagel* [4] ergibt die Rechnung die in Abb. 15a dargestellten Massekurven, wenn der zu analysierende Ionenstrahl durch ein statisches elektrisches und ein dazu senkrechtstehendes, hochfrequentes elektrisches Feld abgelenkt wird. In Abb. 15b sind zum Vergleich die Masseparabeln des Kaufmann-Thomsonschen Parabelspektrographen dargestellt. Das hochfrequente elektrische Feld kann offenbar das magnetische Feld im Parabelspektrographen ersetzen.

2.42 Prinzipienschema der dynamischen Massenspektrometer

Die dynamischen Massenspektrometer verwenden als Grundprinzip die Zeitdispersion in der Ionenbewegung zur Zerlegung des Massenspektrums in seine einzelnen Komponenten.

Beim Versuch, die dynamischen spektroskopischen Apparaturen etwas zu ordnen, zeigt es sich, daß die Spektrometer systematisch einem Prinzipienschema eingeordnet werden können. Dabei ergeben sich Klassen von Analysatorsystemen, die nach dem jeweils gleichen Prinzip die Zeitdispersion der Ionenbewegung zur Massenanalyse nutzen. Innerhalb einer Klasse treten im allgemeinen die drei beschriebenen Grundformen der Ionenbewegung auf, die es gestatten, die systematische Ordnung noch zu verfeinern.

Es muß hier vorweg gesagt werden, daß die Einteilung und Einordnung der Analysatorsysteme im Prinzipienschema nicht völlig zwingend ist. So erhebt sich z.B. gelegentlich die Frage: welche physikalische Gesetzmäßigkeit wird primär zur Massenanalyse in einer gegebenen Spektrometeranordnung benutzt und welche tritt nur sekundär in Erscheinung? Bei verschiedener Beantwortung dieser Frage ergeben sich auch verschiedene Einordnungen des Spektrometers in das Schema.

2.421 Energiebilanz-Massenspektrometer*)

Erfüllen Ionen bestimmte „Resonanzbedingungen“, so kann ihnen bei geradliniger Bewegung, bei linearperiodischer Bewegung und bei zirkularperiodischer Bewegung in geeigneten HF-Feldern laufend Energie zugeführt oder entzogen werden.

*) Siehe Abschnitt 3, S. 21.

Die „Resonanzen“ erreichen jeweils den größten Energieaustausch mit dem HF-Feld. Sie lassen sich durch eine Energieanalyse abtrennen und dann nachweisen. Das Massenspektrum wird durch eine Veränderung der massenabhängigen „Resonanzbedingungen“ aufgenommen.

2.422 Flugzeit-Massenspektrometer)*

Starten Ionen verschiedener Massen zu gleicher Zeit, am gleichen Ort, mit gleicher Energie oder gleichem Impuls, so hängt ihre Flugzeit über eine vorgegebene Strecke bei den drei Grundformen der Ionenbewegung von der Masse ab. Die Messung der Flugzeiten ergibt also ein Massenspektrum. Bei einigen periodischen Analyseverfahren spielen Phasenbeziehungen, die zu Mehrdeutigkeiten im Spektrum führen können, eine Rolle.

*2.423 Bahnstabilitätsspektrometer**)*

Für die drei typischen Arten der Ionenbewegung (geradeaus-linear, linearperiodisch, zirkularperiodisch) in einem Spektrometersystem lassen sich durch geeignete Kombinationen elektromagnetischer Felder stabile oder instabile Ionenbahnen erzeugen. Die Stabilitätsbedingungen lassen sich in günstigen Fällen so einengen, daß nur Ionen eines schmalen „Qualitäts“-Intervalls stabil oder instabil sind. Die für die Stabilität entscheidende „Qualität“ kann primär die spezifische Ladung e/M der Ionen sein. Damit ist eine Massenanalyse direkt möglich. Es gibt einige Methoden, die stabilen bzw. instabilen Ionen nachzuweisen.

*2.424 Eigenfrequenz-Generatorspektroskope***)*

Unter bestimmten Fokussierungs- und Aussortierungsbedingungen können Ionen in den drei Grundformen ihrer Bewegung geeignete Anordnungen zu elektrischen Schwingungen erregen. Die Frequenz einer Schwingung ist jeweils charakteristisch für eine Ionemasse. Das Massenspektrum wird aus einem Frequenzspektrum gewonnen.

Ein vollständiges tabellarisches Schema der dynamischen Massenspektrometer befindet sich am Schluß des Buches (Abschnitt 8, S. 149).

2.43 Fokussierungsprinzipien

Die bekannten Fokussierungsprinzipien der statischen Ionenoptik und Massenspektroskopie werden auch in einigen dynamischen Massenspektometern benutzt. Zusätzlich kommen Fokussierungsprinzipien zur

*) Siehe Abschnitt 4, S. 61.

**) Siehe Abschnitt 5, S. 97.

***) Siehe Abschnitt 6, S. 138.

Anwendung, bei denen die Zeit oder analog, bei periodischer Ionenbewegung, die Phase eine entscheidende Rolle spielt:

1. Zu gleicher Zeit an etwas verschiedenen Orten gebildete Ionen gleicher Masse werden so fokussiert, daß sie zu gleicher Zeit am Kollektor ankommen.
2. Ionen, die zu gleicher Zeit mit etwas verschiedener Energie am gleichen Ort gebildet werden, werden so fokussiert, daß sie bei gleicher Masse zu gleicher Zeit den Kollektor treffen.
3. Ionen gleicher Masse, die zu verschiedenen Zeiten gestartet sind, werden so fokussiert, daß sie an einem vorgegebenen Ort zu gleicher Zeit eintreffen. Diese Phasenfokussierung ist auch für eine periodische Ionenbewegung wichtig.

Die Verwirklichung der Fokussierungsprinzipien wird bei den einzelnen Geräten dargestellt.

2.44 Akkumulation

In dynamischen Massenspektrometern tritt eine Akkumulation von Ionen in zwei verschiedenen Arten auf:

1. Durch die Phasenfokussierung werden bei nichtperiodischer und bei periodischer Ionenbewegung die zu verschiedenen Zeiten gebildeten Ionen gleicher Masse angehäuft.
2. Bei bestimmten Analysatorsystemen mit periodischer Ionenbewegung (siehe Kapitel 5.121 ; 5.322 ; 6.22) ist im Idealfall die Ionenerzeugungsrate und -verlustrate dem Neutralgasdruck im Spektrometer proportional. Daraus folgt, daß die Ionen unabhängig vom Neutralgasdruck so angehäuft werden, daß ein konstantes Signal entsteht, wenn sich nur eine Gasart im Spektrometer befindet. Störungen der Akkumulation können z.B. durch Raumladungseinflüsse oder durch ionenoptische Fehler des Analysatorsystems hervorgerufen werden.

Die Akkumulationsspektrometer versprechen eine hohe Nachweisempfindlichkeit, selbst bei Verwendung einfacher Verstärker.

2.45 Das erste dynamische Massenspektrometer

Das erste dynamische Massenspektrometer wurde von *W. R. Smythe* [23] im Jahr 1926 vorgeschlagen. Der Ausgangspunkt war ein Hochfrequenz-Geschwindigkeitsfilter.

Smythe und *Mattauch* [24] bestimmten mit diesem rein elektrischen, dynamischen Massenspektrometer die relative Häufigkeit der Sauerstoffisotope ^{16}O und ^{18}O . Das Massenspektrometer wird später im Rahmen der systematischen Ordnung besprochen werden.

Dynamische massenspektrometrische Apparate

3 Energiebilanz-Spektrometer

3.1 Beschleunigungsspektrometer

P. B. Weisz [25] zeigte 1946, daß sich die Prinzipien der Teilchenbeschleuniger bei entsprechenden Abänderungen gut zum Bau neuer Massenspektrometertypen eignen. Das als erstes vorgeschlagene Zyklotronprinzip benutzten 1949 Hippel, Sommer und Thomas zum Bau des Omegatrons (Kapitel 3,131). Der zweite Vorschlag, das Prinzip des HF-Linearbeschleunigers zur Massenanalyse auszunutzen, fand schließlich seine Verwirklichung in dem Bennett-Spektrometer, dem Redhead-Spektrometer und anderen, die im folgenden besprochen werden sollen.

3.11 Geradeaus-lineare Beschleunigungsspektrometer

Der HF-Linearbeschleuniger wurde von Isnig (1924) und Wideröe (1928) angegeben. Die Abb. 16 zeigt schematisch die Anordnung und zugleich die Einrichtung, mit der Sloan und Lawrence [26] nachweisen konnten, daß ihre Quecksilberionen tatsächlich auf eine Energie von etwa 1,3 MeV beschleunigt wurden.

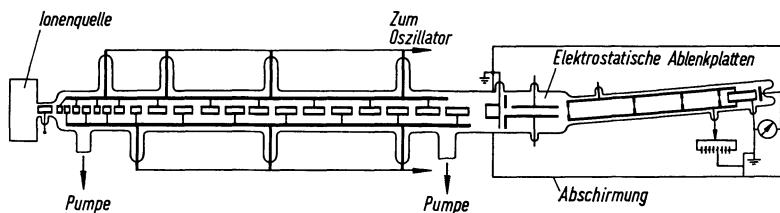


Abb. 16. Linearbeschleuniger nach Sloan und Lawrence mit elektrostatischen Ablenkplatten zur Analyse der Ionenenergie

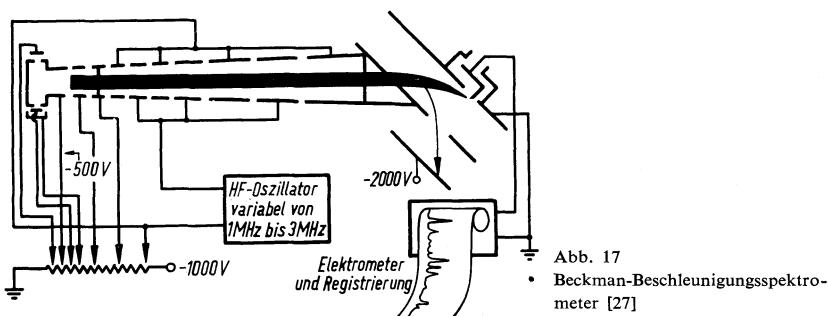
Damit die in einer bestimmten Phase der HF-Spannung eingeschossenen Ionen einheitlicher Energie laufend Energie in den HF-Feldern zwischen den Zylindern gewinnen können, muß die Frequenz der Wechselspannung so gewählt werden, daß sich die Ionen während der Nulldurchgänge der HF-Spannung jeweils mitten in einem Zylinder befinden. Die wachsende Zylinderlänge trägt der wachsenden Teilchengeschwindigkeit Rechnung. Sloan hat nun seine beschleunigten

Ionen einer Energieanalyse durch ein elektrostatisches Ablenfeld unterzogen.

Stellt man jetzt den Energieanalysator auf die maximal erreichbare Energie der Ionen ein und ändert die Frequenz der Beschleunigungsspannung kontinuierlich, so haben wir bereits ein Beschleunigungs-Massenspektrometer; denn die Ionen verschiedener Massen können nur bei bestimmten Frequenzen der HF-Beschleunigungsspannung die zum Nachweis im Energieanalysator notwendige Maximalenergie gewinnen.

3.111 Das Beckman-Spektrometer [27]

Die Abb. 17 zeigt das Schema eines praktisch ausgeführten Beschleunigungsspektrometers der beschriebenen Art. Als Energieanalysator dient



ein Plattenkondensator, in den die Ionen unter 45° eingeschossen werden. Die spezielle Auffängerkonstruktion verhindert Störungen durch Sekundärelektronen.

3.112 Das Bennett-Spektrometer

Zur Untersuchung negativer Ionen entwickelte *W. H. Bennett* [28] bis [32] in den Jahren 1946 bis 1948 eine einfache HF-Massenspektrometerröhre zylindrischer Geometrie mit sechs Elektroden, darunter eine HF-Elektrode, in der Art einer Rundfunkröhre. Die Röhre sollte nur Ionen trennen, die sich in der Masse mindestens um den Faktor 2 unterscheiden. Die experimentellen Ergebnisse waren ermutigend. Es schien aussichtsreich, auf dieser Basis bei Verwendung ebener Gitter Massenspektrometer guter Auflösung zu erhalten.

Das HF-Massenspektrometer arbeitet ähnlich einem Linearbeschleuniger. Ein Strahl von Ionen bestimmter Energie durchläuft ein System von Hochfrequenzelektroden. Die dabei von den Ionen aufgenommene Energie ist eine sehr selektive Funktion ihrer spezifischen Ladung e/M .

Um einen maximalen Energiezuwachs zu erhalten, müssen die Ionen mit der richtigen Geschwindigkeit während der optimalen Phasenlage im HF-Feld starten. Führt man nach der Beschleunigung der Ionen eine einfache Energiebilanz des Ionenstrahls mit Hilfe eines Gegenfeldes durch, so erhält man über den Nachweis der energiereichsten Ionen bei Variation der Frequenz der Wechselspannung ein Massenspektrum. 1950 beschrieb *W. H. Bennett* sein Massenspektrometer in der ein- bis dreistufigen Ausführung näher [33, 34]. Die Abb. 18 zeigt das Schema der einstufigen Spektrometerröhre mit ebenen Elektroden.

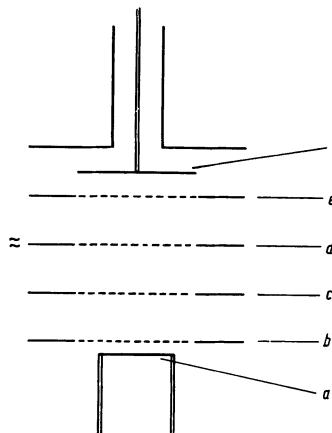


Abb. 18
Schema der einstufigen Bennett-Röhre

Die Gitter *c* und *e* haben vom Gitter *d* den gleichen Abstand *s*. Das Gitter *d* liegt an einer HF-Wechselspannung der Kreisfrequenz ω . Alle anderen Gitter liegen auf Gleichspannungspotentialen. Von der Kathode *a* ausgehende Elektronen werden zum ersten Gitter *b* (Anode) beschleunigt. Die im Ionisierungsraum zwischen den Gittern *b* und *c* durch Elektronenstoß gebildeten Ionen der Gasmoleküle werden durch die Spannung U_0 zwischen den Gittern *b* und *c* zu *c* hin beschleunigt. Von *c* aus treten die Ionen zum Zeitpunkt $t = 0$ in ein HF-Feld zwischen den Gittern *c* und *d*;

$$E_{c,d} = E \sin(\omega t + \Theta)$$

und zwischen den Gittern *d* und *e* in das HF-Feld:

$$E_{d,e} = -E \sin(\omega t + \Theta).$$

$E \cdot \sin \Theta$ ist also die Feldstärke zum Zeitpunkt des Ioneneintritts in den Raum *c*, *d*. In den HF-Feldern $E_{c,d}$ und $E_{d,e}$ gewinnen die Ionen

unter geeigneten Bedingungen Energie. Die auf einem positiven Gegenfeldpotential liegende Kollektorplatte können sie nur erreichen, wenn sie nahezu den maximalen Energiezuwachs erhalten haben.

Da die Massenanalyse über die Bilanz des im HF-Feld erreichten Energiegewinns der Ionen durchgeführt wird, muß dieser Energiezuwachs berechnet werden. Die Lösung dieser Aufgabe ist in einfacher Form nur möglich, wenn der Energiegewinn der Ionen im HF-Feld klein ist gegenüber der Energie, die sie beim Eintritt in das Feld hatten. Die Amplitude der HF-Spannung muß also klein sein gegenüber dem Gleichspannungspotential U_0 . Experimentell zeigte sich, daß der Faktor 10 ausreichend ist.

Der Energiezuwachs ist:

$$\Delta W = \Delta \left(M \frac{v^2}{2} \right) = v \Delta(Mv) = v \int K dt. \quad (3.1)$$

Die Kraft K ist im Raum c,d :

$$K_{c,d} = eE_{c,d} = eE \sin(\omega t + \Theta)$$

und im Raum d,e :

$$K_{d,e} = eE_{d,e} = -eE \sin(\omega t + \Theta).$$

Daraus folgt, wenn s/v die Flugzeit zwischen den Gittern c,d und d,e ist:

$$\begin{aligned} \Delta W &= v \left[\int_0^{s/v} eE \sin(\omega t + \Theta) dt - \int_{s/v}^{2s/v} eE \sin(\omega t + \Theta) dt \right] \\ \Delta W &= \frac{evE}{\omega} \left[\cos \Theta - 2 \cos \left(\frac{s\omega}{v} + \Theta \right) + \cos \left(\frac{2s\omega}{v} + \Theta \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Der Energiegewinn ΔW hat bezüglich einer veränderlichen Eintrittsphase Θ ein Maximum für

$$\frac{s\omega}{v} + \Theta = \pi \hat{=} 180^\circ,$$

d.h. Ionen, die bei der Feldumkehr das Gitter d passieren, gewinnen die meiste Energie.

Bezüglich der Variation von ω hat ΔW ein Maximum für $\Theta = 46^\circ 26'$. Der Laufwinkel zwischen den Gittern beträgt also

$$\frac{s\omega}{v} = 133^\circ 34'. \quad (3.3)$$

Eliminiert man aus dieser Gleichung und der Gleichung für die kinetische Energie der Ionen:

$$eU_0 = \frac{1}{2} Mv^2$$

die Geschwindigkeit v der Ionen, so erhält man:

$$M = \frac{0,266 \cdot 10^{12} U_0}{s^2 v^2}. \quad (3.4)$$

M in Masseneinheiten, U_0 in Volt, s in cm, v in Hz (= Frequenz des HF-Feldes).

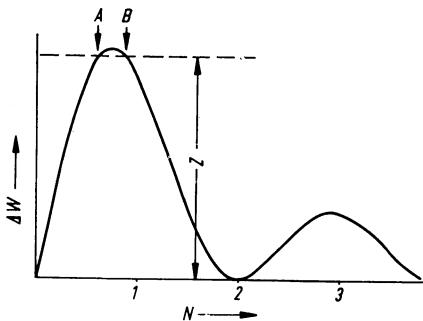


Abb. 19

Energiezuwachs ΔW als Funktion der HF-Perioden N während der Ionenlaufzeit im HF-Feld

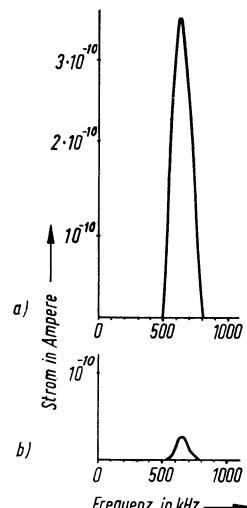


Abb. 20

Massenlinie des Quecksilbers

a) mit niedrigen Gegenfeldpotential

b) mit höherem Gegenfeldpotential

Die Abb. 19 zeigt den Energiegewinn ΔW eines Ions, das bei der Phase 180° das HF-Gitter d passiert, als Funktion der HF-Perioden N während der Laufzeit des Ions zwischen Gitter c und e (als Funktion der Frequenz des HF-Feldes bei konstanter Einschussgeschwindigkeit). Der Laufwinkel zwischen Gitter c und e beträgt

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

An dieser Stelle $N = 0,74$ Perioden liegt das Hauptmaximum des Energiegewinns (Abb. 19). Das Gegenfeldpotential des Kollektors entspricht der gestrichelten Linie mit der Energie Z . Nur Ionen im Frequenz-

bereich AB werden vom Kollektor aufgenommen. Die Kurve AB entspricht aber nicht der wahren Linienform, weil noch Ionen ausreichender Energie registriert werden, die nicht beim Optimalwinkel $\Theta = 46^\circ 26'$ am Gitter c gestartet sind. Die Abb. 20 zeigt die experimentell aufgenommene Massenlinie des Quecksilbers.

Wenn die HF-Spannung die 10%-Grenze überschreitet und mit der halben Gleichspannung U_0 vergleichbar wird, entstehen verzerrte Massenlinien. Die symmetrische Linienform läßt sich jedoch wieder erreichen, wenn man die Gleichspannungspotentiale der Gitter d und e gerade so weit erniedrigt, daß die Geschwindigkeit der Ionen mit maximalem Energiezuwachs stets auf den Wert reduziert wird, den sie beim Durchlaufen des Gitters c haben.

Die 6-Perioden-Zweistufenröhre:

Um die Auflösung des Spektrometers zu erhöhen, wird eine weitere HF-Beschleunigungsstufe eingebaut. Der Abstand der HF-Gitter ergibt sich aus der Forderung, daß die Ionen mit maximalem Energiezuwachs diese Strecke in einer Zeit zurücklegen müssen, die gleich einer ganzen Zahl von HF-Perioden ist. Für eine erste Röhre wurde die ganze Zahl auf 6 festgelegt (6-Perioden-Zweistufenröhre). Die Abb. 21 ist das Analogon zur Abb. 19.

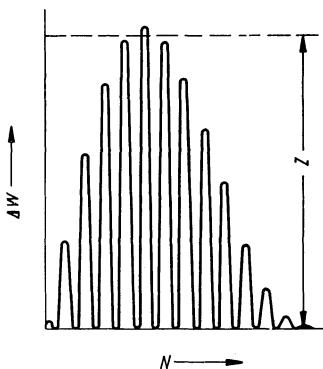


Abb. 21
Energiezuwachs ΔW als Funktion der Frequenz (Anzahl der HF-Perioden während der Ionenlaufzeit im HF-Feld) für eine 6-Perioden-Zweistufenröhre

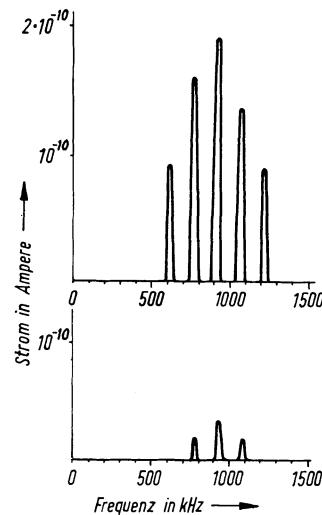


Abb. 22
Kollektorstrom als Funktion der Frequenz für negative Jodionen mit verschiedenen Gegenfeldpotentialen aufgenommen

Die Einhüllende der Kurve in Abb. 21 ist die Kurve der Abb. 19. Die Ordinate ist wegen der zwei Beschleunigungsstufen hier um den Faktor 2 größer. Die Abb. 22 zeigt den Kollektorstrom der negativen Jodionen bei 10^{-4} Torr.

Die Hauptlinie ist sehr scharf. Leider sind die Nebenlinien (Störlinien) in der Amplitude vergleichbar. Sie entstehen, wenn bei anderen Frequenzen die Ionenlaufzeit zwischen den HF-Gittern gleich einer ganzen Zahl von HF-Perioden ist. Das zur Unterdrückung der Störlinien notwendige Gegenfeldpotential reduziert zugleich die Empfindlichkeit der Röhre.

Die 9-7-Perioden-Dreistufenröhre:

Die Abstände zwischen den drei Beschleunigungsstufen der neuen Röhre werden so gewählt, daß sich die Störlinien von jeweils zwei aufeinanderfolgenden Stufen nicht überlagern. Die Abb. 23 zeigt, daß die Hauptlinie die Störlinien bei einer 9-7-Perioden-Dreistufenröhre weit überragt.

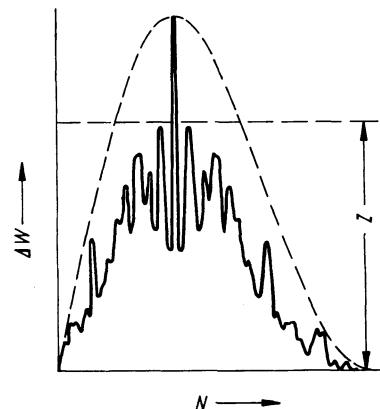


Abb. 23
Energiezuwachs ΔW als Funktion der HF-Perioden N während der Ionenlaufzeit in einem HF-Feld für eine 9-7-Perioden-Dreistufenröhre

Die dreizehn in der Röhre benutzten Gitter sind aus Wolframdraht von $1/100$ mm Durchmesser hergestellt. Die Maschenweite beträgt etwa 0,7 mm. Jedes Gitter hat eine Transparenz von 95 %. Durch die dreizehn Gitter kommen etwa 50 % des Stromes zum Kollektor. Die Abb. 24 zeigt die Massenlinie des Quecksilbers. Die senkrechten Linien unter der Kurve stellen die nicht aufgelösten Quecksilberisotope dar.

Die prozentuale Halbwertsbreite der Linie beträgt 3,5 %. Der Maximalstrom in der Hg-Linie entspricht 5 % aller in der Ionenquelle erzeugten Hg-Ionen.

Mit einer 7-5-Perioden-Dreistufenröhre trennte *Bennett* [35] die Chlorisotope ^{35}Cl und ^{36}Cl vollständig und erhoffte von einer 13-11-7-Perioden-Vierstufenröhre ein Auflösungsvermögen von etwa 100.

J. Dekleva beschreibt eine dreistufige Bennett-Röhre in Metallausführung [36, 37].

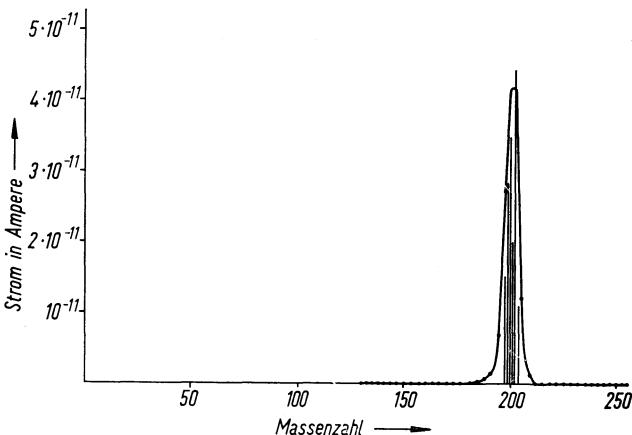


Abb. 24. Mit der Dreistufenröhre aufgenommene Massenlinie des Quecksilbers

M. Ya. Shcherbakova [38] berechnete das Auflösungsvermögen einer dreistufigen Bennett-Röhre und gibt Beziehungen an für die günstigste Wahl der Perioden, d.h. der Abstände der einzelnen HF-Beschleunigungsstufen. Experimentell wurde bei einer 7-5-Periodenröhre ein Auflösungsvermögen von 24 erreicht [39, 40].

Das Bennett-Spektrometer lässt sich wegen seiner hohen Empfindlichkeit auch für eine schnelle Wiedergabe des Spektrums ausbauen [41]: Die HF-Spannung hat eine feste Frequenz und wird mit 1 kHz moduliert. Mit einem auf die Modulationsfrequenz abgestimmten Verstärker lässt sich jetzt der Kollektorstrom gut verstärken. Das Spektrum im Bereich $M = 10$ bis 50 wird durch Veränderung der Ionen-Beschleunigungsspannung zwischen 50 und 250 V zweimal pro Sekunde wieder gegeben.

A. F. Henson [42] schlägt zur Verbesserung des Auflösungsvermögens an Stelle von sinusförmigen HF-Spannungen die Verwendung von rechteckförmiger Hochfrequenz vor.

J. W. Townsend jun. [43] beschreibt eine 7-5-Perioden-Dreistufenröhre samt der zugehörigen Elektronik. Das etwa 25 kg schwere Gerät wurde in eine Rakete eingebaut zur Untersuchung der hohen Atmosphäre.

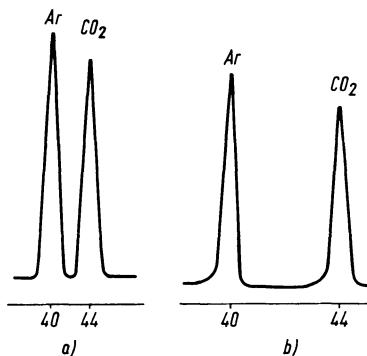
Das erreichte Auflösungsvermögen betrug etwa 25. Gleiche Messungen führten *B. A. Mirtow* und *V. G. Istomin* [44] durch. Ein Instrument zur Untersuchung der Zusammensetzung der ionisierten hohen Atmosphäre beschreibt auch *V. G. Istomin* [45]. *T. C. Wherry* und *F. W. Karasek* [46] bauten eine 5-Stufen-Bennett-Röhre mit einer Stufentrennung von 5, 9, 4, 7 Perioden. Sie geben eine ausführliche Analyse des Instruments und stellen fest, daß die Spektrometerröhre eine ausreichende Stabilität von etwa $\pm 0,2\%$ pro Stunde hat. Die Nachweisgrenze beträgt etwa 10⁻⁸ Torr. Das Auflösungsvermögen, bezogen auf die Halbwertsbreite, beträgt je nach der Höhe des Gegenfeldpotentials 50 bis 100. Für die leichten Massen zeigt das Spektrometer in Abhängigkeit von Parametern eine Verminderung der Empfindlichkeit und der Auflösung.

W. W. Cannon und *M. K. Testerman* [47] vereinfachten die Theorie des Bennett-Spektrometers, indem sie den Ausgangspunkt der mathematischen Behandlung nicht in die erste, sondern in die mittlere Beschleunigungsstufe legten. Sie beschreiben weiter einen einfachen Analogrechner, mit dem sich die gewonnene Gleichung lösen läßt.

Das Auflösungsvermögen der einstufigen Bennett-Röhre läßt sich nach *A. Peterlin* [48] berechnen. Es zeigt sich, daß die beste Auflösung mit einer Sägezahnspannung am HF-Gitter zu erwarten ist. Bei den hohen Frequenzen und der Gitterkapazität im Spektrometer ist die Erzeugung einer einwandfreien Sägezahnspannung jedoch schwierig.

J. Dekleva und *A. Peterlin* [49] fügten der normalen sinusförmigen HF-Spannung die zweite Harmonische hinzu und fanden in guter Übereinstimmung mit der Theorie eine Erhöhung des Auflösungsvermögens von 29 auf 77 (Abb. 25).

Abb. 25
Spektren für folgende HF-Spannungen:
a) $V = V_0 \sin \omega t$
b) $V = V_0 (\sin \omega t - \sin 2\omega t)$



Eine eingehende Untersuchung erfährt das Bennett-Spektrometer in den Arbeiten von *M. Ribarić* [50] und *J. Dekleva* und *M. Ribarić* [51]. In der ersten Arbeit stellt *Ribarić* fest, daß das Auflösungsvermögen

einer Bennett-Röhre in erster Linie durch die Abstände der einzelnen HF-Beschleunigungsstufen bestimmt wird. Am günstigsten wäre eine zweistufige Röhre [38]. Sie hat jedoch den Nachteil, daß die Störlinien nur wenig kleiner sind als die Hauptlinie. Eine Abtrennung der Hauptlinie durch ein Gegenfeld würde die Empfindlichkeit des Spektrometers stark einschränken. Bei der Dreistufenröhre werden die Störlinien etwas verkleinert, wobei das Auflösungsvermögen ebenfalls etwas zurückgeht. Die weiteren Untersuchungen der genannten Arbeit gelten erstens dem Einfluß der Lage der zweiten Beschleunigungsstufe auf die Höhe der Störlinien, zweitens dem Einfluß der Gitterstruktur auf das Auflösungsvermögen und drittens dem Einfluß der Inhomogenität des Gegenfeldes auf das Auflösungsvermögen.

In der zweiten Arbeit [51] wird an Stelle eines normalen Gegenfeldes ein Platten-Kondensator mit 45° -Ioneneinschuß zur Energieanalyse eingeführt (Abb. 26).

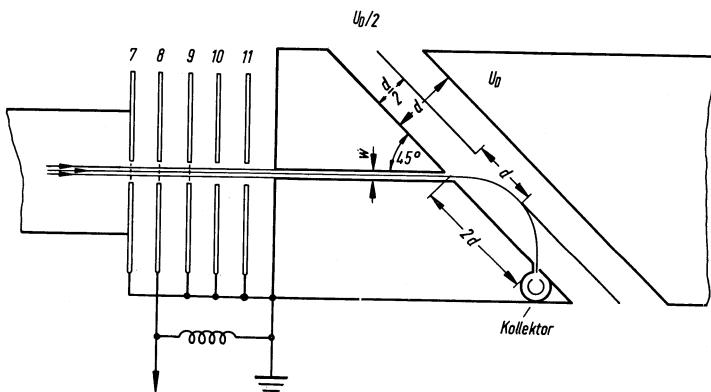


Abb. 26. Energieanalysator für ein Bennett-Spektrometer nach Dekleva und Ribarič

Bei diesem Instrument stimmen Theorie und Experiment bezüglich der Beziehung zwischen Auflösungsvermögen und Ionenstrom-Wirkungsgrad überein. Im Fall eines normalen Gegenfeldanalysators wird die Inhomogenität des Gegenfeldes für die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment verantwortlich gemacht.

3.113 Die Massenspektrometer-Sonde nach Boyd

Zur Untersuchung von Gasentladungen gab Boyd 1950 ein geradeaus-lineares Beschleunigungsspektrometer als Sonden-Massenspektrometer an [52]. Die Abb. 27 zeigt das Schema dieses Instruments mit 12 HF-

Feldern. Der Durchmesser der offenen, ringförmigen Elektroden konnte auf etwa 3 mm herabgesetzt werden [53].

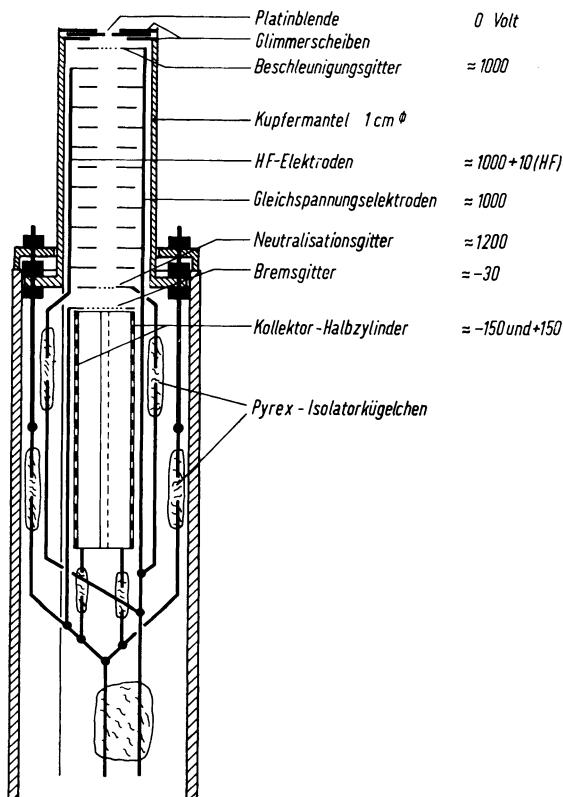


Abb. 27
Sonden-Massenspektrometer
nach *Boyd*

Das Instrument entspricht dem unabhängig davon von *Redhead* entwickelten Spektrometer.

3.114 Das HF-Massenspektrometer nach *Redhead*

P. A. Redhead veröffentlichte 1952 das in Abb. 28 und 29 dargestellte HF-Massenspektrometer [54]. Im Unterschied zu *Bennett* benutzt *Redhead* äquidistante Gitter zur Beschleunigung der synchronen Ionen. Ein praktisch ausgeführtes Modell hat zwanzig Gitter. Jedes Gitter besitzt eine Transparenz von 95%. *Redhead* und *Crowell* [55] geben eine ausführliche Theorie ihres Spektrometers für den Betrieb mit

sinusförmiger und rechteckförmiger HF-Spannung. Dabei zeigt es sich, daß bei der vielstufigen Röhre mit äquidistanten Gittern die Nebenlinien im Vergleich zur Massen-Hauptlinie stark unterdrückt werden.

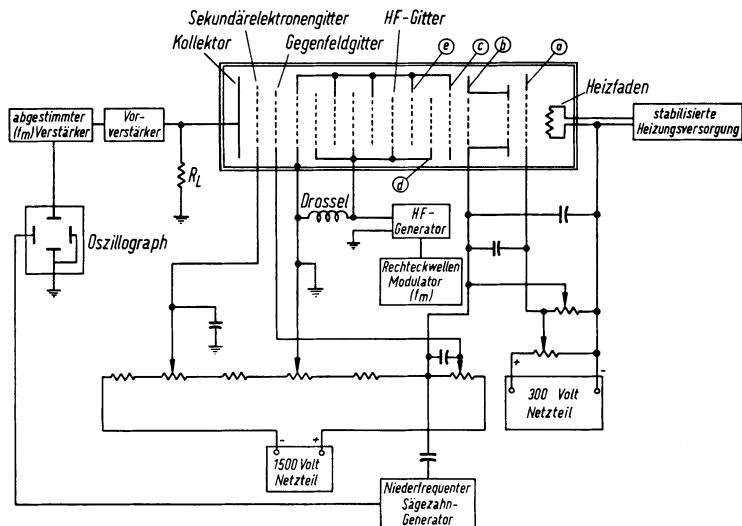


Abb. 28. Schema der Redhead-Röhre mit zugehöriger Elektronik

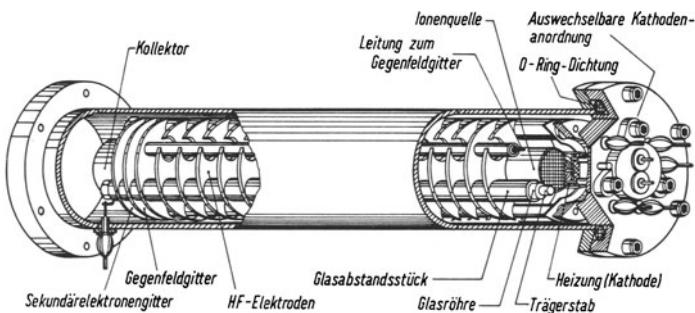


Abb. 29. 20-stufige Redhead-Röhre

In Abb. 30 ist der relative Energiezuwachs der Ionen in relativen Einheiten als Funktion des Gitterlaufwinkels

$$\alpha = \frac{s\omega}{v} = s\omega \left(\frac{M}{2eU_0} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

dargestellt. Der Lautwinkel α ist der Kreisfrequenz ω der angelegten HF-Spannung proportional. v ist die Geschwindigkeit der Ionen. Das Auflösungsvermögen ist eine Funktion der Anzahl der Gitter N , der Form der HF-Spannung und des Bruchteils K der von den Ionen erreichten Maximalenergie, die zum Überwinden des Gegenfeldes vor dem Kollektor notwendig ist.

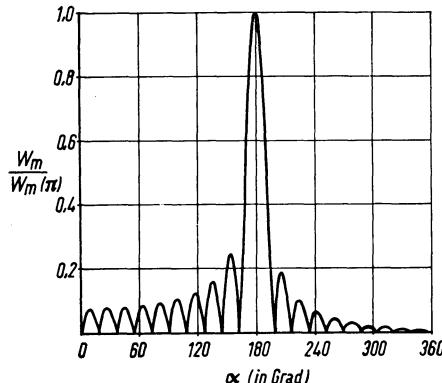


Abb. 30
Energiezuwachs der Ionen in relativen Einheiten als Funktion ihres Gitterlaufwinkels $\alpha = s\omega/v$

Die Abb. 31 zeigt ein Diagramm für das theoretische Auflösungsvermögen A .

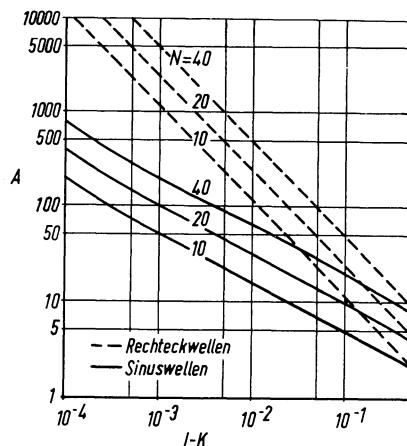


Abb. 31
Auflösungsvermögen A als Funktion des Parameters K für Sinuswellen- und Rechteckwellen-Betrieb und die Gitterzahlen: $N = 10, 20, 40$

Mit rechteckförmiger HF-Spannung lässt sich also ein beträchtlich höheres theoretisches Auflösungsvermögen erreichen, allerdings auf

Kosten der Empfindlichkeit. Hinzu kommt, daß für rechteckförmige Hochfrequenz die Gitterabstände kritischer sind als für sinusförmige Hochfrequenz. Praktisch konnte das hohe theoretische Auflösungsvermögen nicht erreicht werden, wofür man die Inhomogenität der Ionenenergie verantwortlich macht.

E. M. Kuchkov untersuchte in einer Arbeit [56] die Linienform für ein geradeaus-lineares Beschleunigungsspektrometer, wobei er voraussetzte, daß die Ionen eine homogene Geschwindigkeit besitzen. Außerdem wird die mögliche Verbesserung durch eine gepulste Ionenquelle diskutiert. In einer späteren Arbeit [57] berechnete *Kuchkov* die Linienform für eine bekannte Energieverteilung der Ionen.

Weitere Literatur:

H. Klumb und *H. Ihm* (1961) [58]; *R. F. Potter* (1961) [59]; *A. J. Gilmour jr.* (1959) [60]; *M. Ya. Schcherbakova, E. F. Doil'nitsyn, A. I. Trubetskoi* (1957) [61].

Über den Einsatz einer HF-Massenspektrometerröhre in der Vakuumtechnik berichten *Váradi, Sebestyén* und *Rieger* [62]. Unter dem Namen

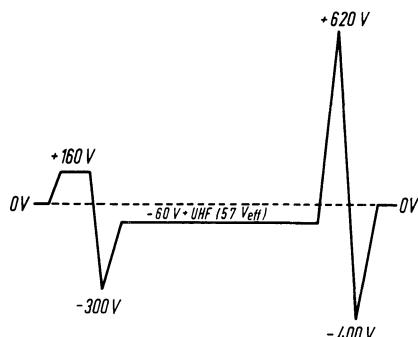
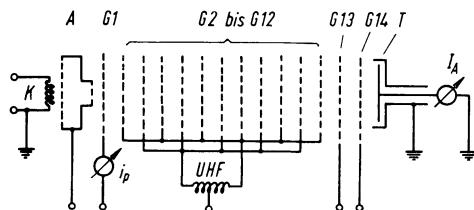


Abb. 32
Schema der Topatron-Meßröhre mit Spannungsverlauf

„Topatron“ wird die in Abb. 32 und 33 gezeigte Röhre kommerziell hergestellt (Firma Leybold, Köln). Sie dient der Messung von Totaldruck und Partialdrücken in Vakumsystemen (*To-Pa-tron*) im Druck-

bereich von 10^{-3} bis 10^{-7} Torr. Das Gitter G_1 fängt als negative Zugelektrode einen Teil des die Ionenquelle verlassenden Ionenstroms auf. Dieser Ionenstrom i_p ist proportional zu dem insgesamt erzeugten Ionenstrom und damit zum Totaldruck. Über das HF-Trennsystem und den Kollektor T werden die Partialdrücke massenspektrometrisch verfolgt. Der Massenbereich umfaßt die Massen 2 bis 100. Das Auflösungsvermögen, bezogen auf 20% der Linienhöhe, beträgt 40 bis 50.

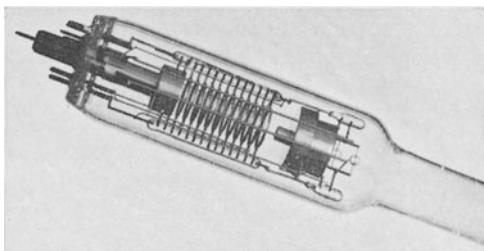


Abb. 33
Topatron-Meßröhre aus Duran-Glas
210 mm lang, 40 mm Durchmesser*

Sehr weit wurden Theorie und Entwicklung eines geradeaus-linearen Beschleunigungsspektrometers der *Redheadschen* Art durch eine Arbeitsgruppe bei der Firma Telefunken getrieben. Zu erwähnen sind die Arbeiten von *K. H. Löcherer* über eine nichtlineare Theorie eines Redhead-Spektrometers [63], von *H. W. Ehlbeck, K. H. Löcherer, J. Ruf* und *H. J. Schütze* über der Betrieb des Massenspektrometers bei großen HF-Spannungen [64], von *J. Ruf* und *H. J. Schütze* über die Entstehung von Störströmen [65, 66] und von *K. H. Löcherer* über eine Theorie eines frequenzabhängigen Störstromes im Redhead-Spektrometer [67]. Das Ergebnis dieser Arbeiten ist in einem Artikel von *H. J. Schütze* dargestellt worden [68]; es läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die Energie der Ionen beim Eintritt in des Trennsystem sei eU_0 . Die beschleunigende HF-Spannung zwischen den Gitterebenen habe die Amplitude \tilde{V}_0 . Abweichend von den oben genannten Arbeiten sei hier wie bei *Kerr* [69] die Anzahl der Beschleunigungsstufen gleich N und die Anzahl der Gitter $N+1$. Für bestimmte Werte der

Eintrittsphase und des Gitterlaufwinkels $\alpha = \frac{\omega s}{v}$ erreicht der Energiegewinn ΔW_N nach dem Durchlaufen der N Stufen seinen maximalen Wert. Der optimale Gitterlaufwinkel α_{opt} ist noch von den Parametern

*) Diese Aufnahme wurde freundlicherweise von der Firma Leybold, Köln, zur Verfügung gestellt.

N und $\frac{N\hat{V}_0}{U_0}$, d.h. unter anderem von der HF-Amplitude, abhängig.

Für die bei *Bennett* und *Redhead* vorausgesetzten, relativ kleinen HF-Spannungen, d.h. für $\frac{N\hat{V}_0}{U_0} \ll 1$, geht a_{opt} gegen π . Für größere

Werte von $\frac{N\hat{V}_0}{U_0}$ kann a_{opt} nur mit der Rechenmaschine nach der

nichtlinearen Theorie [63] berechnet werden. Die Abb. 34 zeigt die berechnete und die gemessene Gitterlaufwinkelverschiebung, bezogen auf den Gitterlaufwinkel für sehr kleine HF-Spannung, als Funktion des HF-Spannungsparameters $\frac{N\hat{V}_0}{U_0}$. $a_{\text{opt}}(N; 0)$ hat die Bedeutung:

$$a_{\text{opt}}\left(N; \frac{N\hat{V}_0}{U_0} \rightarrow 0\right).$$

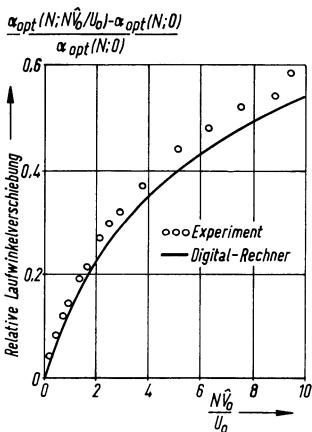


Abb. 34
Relative Gitterlaufwinkelverschiebung für Ionen, die ein N -stufiges Analysatorsystem passieren, als Funktion des HF-Spannungsparameters $\frac{N\hat{V}_0}{U_0}$

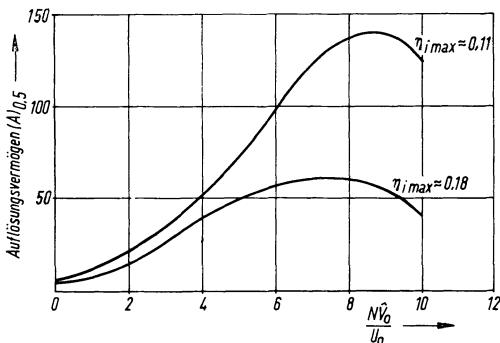
Für die synchronen Ionen, die einen maximalen Energiegewinn erfahren haben, ergibt sich:

$$M = \frac{K}{\nu^2} = \frac{eU_0}{\nu^2 \cdot 2(\pi S)^2} \cdot a_{\text{opt}}(N; 0) \left[1 + \frac{a_{\text{opt}}\left(N; \frac{N\hat{V}_0}{U_0}\right) - a_{\text{opt}}(N; 0)}{a_{\text{opt}}(N; 0)} \right]. \quad (3.6)$$

Die in der Theorie für kleine HF-Spannungen konstante Größe K hängt jetzt von der HF-Spannung ab. Die Massenlinien werden mit zunehmender HF-Spannung zu höheren Frequenzen verschoben.

Das Auflösungsvermögen, bezogen auf die Halbwertsbreite $A_{0,5}$, wurde berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 35 graphisch dargestellt. Parameter ist der maximale Stromwirkungsgrad $\eta_{i\max}$. Dieser ist definiert als das Verhältnis des im Maximum einer Massenlinie auf den Partial-Ionenkollektor auftreffenden Stromes zum insgesamt in das Trennsystem eintretenden Strom. Stromverluste an den Gittern werden vernachlässigt. Nach Abb. 35 durchläuft das Auflösungsvermögen als Funktion der HF-Spannung ein Maximum. $\eta_{i\max}$ wird durch das Gegenfeldpotential bestimmt und beeinflußt damit, wie Abb. 35 zeigt, ebenfalls stark das Auflösungsvermögen. Das Produkt Auflösungsvermögen $A_{0,5}$ mal „Empfindlichkeit“ $\eta_{i\max}$ ist annähernd eine Konstante [63, 64].

Abb. 35
Auflösungsvermögen $A_{0,5}$ als Funktion des HF-Spannungsparameters $N\hat{V}_0/U_0$ und mit dem maximalen Stromwirkungsgrad $\eta_{i\max}$ als Parameter



Man definiert

$$k_{\text{part}} = \left(\frac{I_{\text{part}}}{I_e} \right) \frac{1}{p}$$

als Partialdruckempfindlichkeit. I_{part} ist der Kollektorstrom einer Ionenmasse, I_e der ionisierende Elektronenstrom und p der Partialdruck des dem partiellen Kollektorstrom entsprechenden Gases. Da $\eta_{i\max}$ das Auflösungsvermögen beeinflußt, muß dieses auch von der Partialdruckempfindlichkeit k_{part} abhängen, wie es Abb. 36 darstellt. Mit wachsender Empfindlichkeit fällt das Auflösungsvermögen.

Die Abb. 37 zeigt, daß sich die Transparenz des Gittersystems ebenfalls stark auf das Auflösungsvermögen auswirkt. Durch eine sorgfältige Ausrichtung der Gitter wurde eine Transparenz von 30% und damit ein Auflösungsvermögen von 200 erreicht.

Am Partial-Ionenkollektor kommen Störströme an, die eine ganze Reihe von Ursachen haben und die Empfindlichkeit des Spektrometers begrenzen. Durch Abschirmungsmaßnahmen, Schutzgitter und niedrfrequente Modulation des Gegenfeldes, verbunden mit phasen-

empfindlichem Empfang des Ionensignals, werden die Untergrundstörströme stark vermindert.

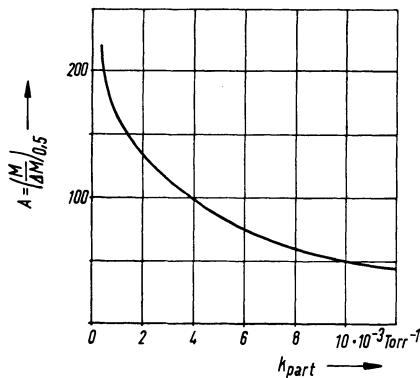


Abb. 36
Auflösungsvermögen $A_{0,5}$ als Funktion der Partialdruckempfindlichkeit k_{part} für N_2^+

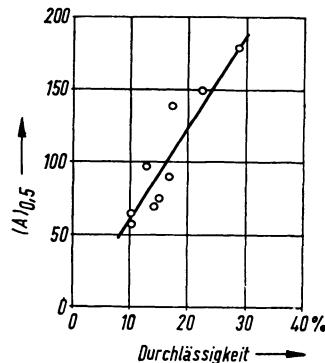


Abb. 37
Auflösungsvermögen als Funktion der Transparenz (Durchlässigkeit) des Gittersystems

Die Daten einer 10-stufigen Röhre werden in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Die Abb. 38 zeigt ein mit dieser Röhre aufgenommenes Massenspektrum.

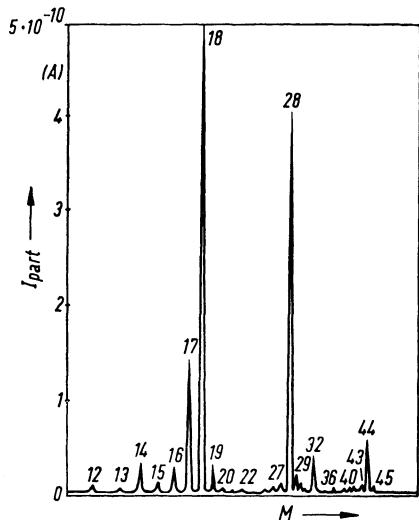


Abb. 38
Massenspektrum bei $A_{0,5} = 200$ und $p = 3 \cdot 10^{-5}$ Torr

Tabelle: Eigenschaften der Massenspektrometerröhre

Gesamtergiebigkeit der Ionenquelle	0,75 Torr ⁻¹	
Totaldruckempfindlichkeit (N_2) k_{tot}	0,05 Torr ⁻¹	
Partialdruckempfindlichkeit (N_2) k_{part}	$4 \cdot 10^{-3}$ Torr ⁻¹	$5 \cdot 10^{-4}$ Torr ⁻¹
Auflösungsvermögen $A_{0,5}$	100	200
untere Druckmeßgrenze	10^{-9} Torr	10^{-8} Torr
obere Druckmeßgrenze	$5 \cdot 10^{-4}$ Torr	
Spektrometerkonstante $K = M \cdot v^2$	$1,3 \cdot 10^8$ Masseneinheiten \times MHz ²	

3.115 Theorie und Analogie

Mit Hilfe einer Fourier-Darstellung des axialen HF-Feldes stellte L. W. Kerr 1956 eine interessante Theorie der vorgenannten HF-Spektrometer auf [69]. Er setzte dabei voraus, daß die Energieänderung der Ionen im Analysatorfeld klein ist im Vergleich zur Einschußenergie.

Die Theorie liefert folgende Ergebnisse:

- a) Wenn die Ionen in einem Analysator mit δ -funktionsartigen HF-Feldern separiert werden, dann ist es nicht möglich, Ionen der Masse M von solchen der Massen $9M$, $25M$, $49M$... zu unterscheiden. Eine ähnliche Erscheinung wird in dem Abschnitt über das Omegatron bezüglich des Zyklotrons als Massenanalysator erwähnt. Das HF-Feld zwischen den Duanten des Zyklotrons ist ebenfalls δ -funktionsartig.

In Wirklichkeit kann ein Beschleunigungsfeld vom δ -Funktionstyp nicht genau erzeugt werden. Die Beschleunigungsspalte haben eine endliche Breite. Die langsameren „harmonischen“ Ionen werden dadurch im Spalt etwas weniger beschleunigt als die Resonanzionen. Sie können also durch eine Energieanalyse voneinander getrennt werden. Durch diese scharfe Energieanalyse sinkt jedoch die Empfindlichkeit (der Stromwirkungsgrad) des Spektrometers. Redhead hat daher in seinem Rechteckwellen-Analysator die Beschleunigungsspalte auf Kosten der feldfreien Drifträume soweit vergrößert, daß der Analysator nur noch aus Beschleunigungsstücken besteht. Dadurch können die „harmonischen“ Ionen gegenüber den Resonanzionen nur noch wenig Energie gewinnen. Die Energieanalyse kann also mit einer kleinen Gegenfeldspannung durchgeführt werden. Der Stromwirkungsgrad erreicht einen Wert von etwa 0,3.

- b) Treten in der Fourier-Darstellung des axialen HF-Feldes Harmonische auf, so führt dies zu harmonischen Linien im Massenspektrum.

Ein Analysator mit einem rein sinusförmigen, axialen Feld verursacht überhaupt keine harmonischen Massenlinien.

- c) Im Sinne der Theorie sind die Redhead- und Boyd-Röhre ein periodischer, die mehrstufige Bennett-Röhre ein aperiodischer Analysator. Eine Beschleunigungsstufe wird bei *Kerr* im Gegensatz zu *Bennett* doppelt gezählt. Eine Bennett-Röhre mit einem HF-Gitter ist also bei *Kerr* ein zweistufiger Analysator. Bei der nach *Bennett* 9-7-Perioden-Dreistufenröhre tragen die während der Laufzeit der Ionen zwischen den einzelnen HF-Gittern ablaufenden 9 bzw. 7 HF-Perioden zur Separierung der nichtsynchronen Ionen bei. Die Theorie *Kerrs* ergibt, daß die 9-7-Perioden-Dreistufenröhre (in der Terminologie *Bennetts*) einem 34-stufigen Analysator der *Redheadschen* Art (in der Terminologie *Kerrs*) entspricht. Die Bennett-Röhre hat jedoch bei hoher Auflösung eine wesentlich höhere Durchlässigkeit, weil sie nur 9 Gitter enthält gegenüber 35 Gittern in der 34-stufigen Redhead-Röhre. Die Konkurrenzbeschränkung der Bennett-Röhre auf hohe Auflösung und niedrigen Stromwirkungsgrad (Empfindlichkeit) läßt sich nicht umgehen, weil die stets vorhandenen, relativ großen Nebenlinien durch das Gegenfeldpotential unterdrückt werden müssen und sich andererseits kein aperiodischer Analysator bauen läßt, bei dessen Fourier-Darstellung des axialen HF-Feldes ein Fourier-Koeffizient wesentlich größer ist als alle anderen, so daß praktisch keine Nebenlinien (Störlinien) auftreten könnten. Für das Bennett-Spektrometer bleibt somit nur der Vorteil der höheren Transparenz wegen der kleineren Gitterzahl im Vergleich mit der äquivalenten Redhead-Röhre, die ein gleiches Auflösungsvermögen ergibt.

Das Auflösungsvermögen ist der Stufenzahl N proportional.

- d) Ein Vergleich zwischen einem magnetischen 180° -Massenspektrometer und den linearen HF-Massenspektrometern zeigt, daß bei gleicher Auflösung und gleicher Ionenbahnlänge nur das Bennett-Spektrometer einen etwas größeren Stromwirkungsgrad ergibt als das magnetische Massenspektrometer.

I. Cornides [70] weist auf die Analogie zwischen HF-Massenspektrometern und optischen Gittern hin. Die Bennett-Röhre entspricht in der Theorie einem nichtäquidistanten optischen Gitter, die Redhead-Röhre einem äquidistanten optischen Gitter. Der Elektroden-(Gitter-)Abstand entspricht der Spaltbreite bzw. der Gitterkonstanten, die Frequenz der HF-Spannung ist dem Beugungswinkel beim optischen Gitter analog, und die Geschwindigkeit der Ionen entspricht der Wellenlänge des Lichts.

Daraus folgt, daß man das Massenspektrum, ähnlich wie das optische Gitterspektrum, auch in höherer Ordnung beobachten kann. Dazu

werden jeweils die durch die Frequenz der HF-Spannung „harmonisch abgestimmten“ Ionen durch den Analysator nachgewiesen. (Die Frequenz der HF-Spannung entspricht ja dem Beugungswinkel beim optischen Analogon).

Bei einem N -stufigen Analysator würde das Auflösungsvermögen dann einer $3N$ -, $5N$ -usw. -stufigen Anordnung entsprechen.

Durch die „harmonische Abstimmung“ eines schweren Ions kann jedoch ein leichteres Ion in seiner Grundfrequenz zum gleichzeitigen Nachweis kommen.

3.12 Linearperiodische Beschleunigungsspektrometer

3.121 Hochspannungsgenerator nach dem Prinzip des linearen Schwingers

A. M. Skellett schlug 1942 einen elektrostatischen, linearen, harmonischen Oszillatoren für Ladungsträger vor, der als Hochspannungsgenerator geeignet ist [71].

Vorgegeben sei längs der x -Achse eine parabolische Potentialverteilung:

$$U(x) = \frac{U_0}{x_0^2} x^2. \quad (3.7)$$

Den Ladungsträgern soll es möglich sein, sich störungsfrei längs der x -Achse zu bewegen. Ihre Bewegungsgleichung lautet:

$$\begin{aligned} M\ddot{x} + e \frac{\partial U}{\partial x} &= 0, \\ \ddot{x} + \frac{2e}{M} \frac{U_0}{x_0^2} x &= 0. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Sie führt wegen der linearen Rückstellkraft auf harmonische Schwingungen mit der Kreisfrequenz:

$$\omega_0 = \frac{1}{x_0} \sqrt{\frac{2eU_0}{M}}. \quad (3.9)$$

Die Ladungsträger können während ihrer linearperiodischen Bewegung im Parabelpotential unter Resonanzbedingungen periodisch beschleunigt werden, ganz analog zum Beschleunigungsprozeß bei der kreisförmig-periodischen Bewegung der Ladungsträger im Magnetfeld des Zyklotrons. Dies ist möglich, weil im ersten Fall die Kreisfrequenz der Ladungsträger

$$\omega_0 = \frac{1}{x_0} \sqrt{\frac{2eU_0}{M}}$$

unabhängig von der Amplitude x und damit der Energie der Ladungsträger ist und weil im zweiten Fall die Kreisfrequenz des Ionenumlaufs

$$\omega_0 = \frac{e}{M} B$$

unabhängig ist vom Radius der Teilchenbahn und damit vom Impuls der Ladungsträger. Die Abb. 39 zeigt das Schema eines Hochspannungsgenerators nach Skellett.

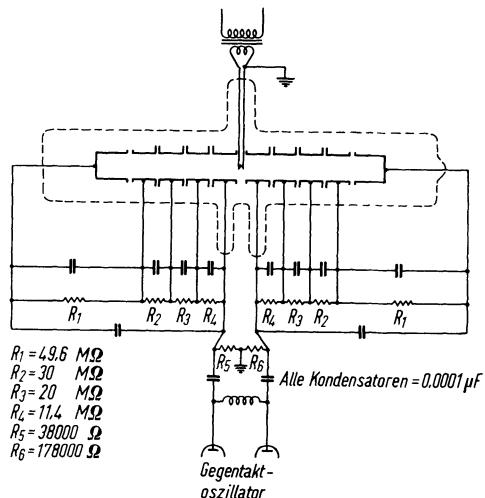


Abb. 39
Hochspannungsgenerator nach
A. M. Skellett

Durch zylindrische, an einem Spannungsteiler liegende Elektroden wird das parabolische Potential vorgegeben. Die Elektronen als oszillierende Teilchen werden im Potentialminimum durch Glühemission erzeugt. Die durch einen Gegentaktsender erzeugte HF-Spannung liegt über Kondensatoren an den, vom Potentialminimum aus gesehen, linken und rechten Elektroden, so daß sich, ähnlich wie beim Zyklotron, das HF-Feld nur in einem Spalt zwischen den Elektroden beiderseits des Potentialminimums ausbildet. Die Ladungsträger werden also δ -funktionsartig im HF-Feld beschleunigt, woraus wie beim Zyklotron (siehe Kapitel 3.131) folgt, daß außer der Frequenz ω_0 auch noch folgende Frequenzen ω_r in Resonanz sein können:

$$\omega_r = (2n+1)\omega_0; \quad n = 0, 1, 2, \dots . \quad (3.10)$$

Die durch das Resonanz-HF-Feld aus dem Potentialminimum hochbeschleunigten Elektronen erreichen schließlich an ihren Umkehrpunkt-

ten die Endelektroden (Kollektoren) und werden entladen, wobei sie nahezu die kinetische Energie Null besitzen. Die Elektronen fließen über die Endelektroden und über die Widerstandskette zur Erde ab. Dadurch bauen sie das Parabelpotential selbst auf. Im Endeffekt stellt das System also einen Hochspannungsgenerator dar. Skellett gab diesem Hochspannungsgenerator den Namen „Palletron“ von griechisch $\pi\alpha\lambda\kappa\epsilon\nu$ = schwingen.

3.122 Ein Teilchenbeschleuniger nach dem Palletron-Prinzip (E. W. Blauth, F. Melzner, E. H. Meyer [72])

Beim Zyklotron laufen die Ladungsträger mit der jeweils erreichten kinetischen Energie im Magnetfeld um und werden, nachdem ihre Bahn einen Maximalradius erreicht hat, aus dem Magnetfeld herausgeführt. Beim Palletron wächst zwar die kinetische Energie der Teilchen im Potentialminimum im Laufe des Beschleunigungsprozesses, an den Umkehrpunkten der Schwingungen ist sie jedoch stets gleich Null. Die Energie liegt dort als potentielle Energie vor. Im Potentialminimum können die Teilchen mit ihrer vollen kinetischen Energie schlecht entnommen werden, ohne den fortlaufenden Beschleunigungsprozeß aller anderen Ladungsträger empfindlich zu stören. Die Ladungsträger lassen sich jedoch gut bei einer maximalen Amplitude mit der zugehörigen potentiellen Energie, die anschließend in kinetische umgewandelt wird, entnehmen. Die Abb. 40 gibt den schematischen Potentialverlauf im Teilchenbeschleuniger wieder [72]. Entsprechende Elektroden in beiden Potentialästen sind wohl gleichspannungsmäßig, jedoch nicht wechselspannungsmäßig miteinander verbunden.

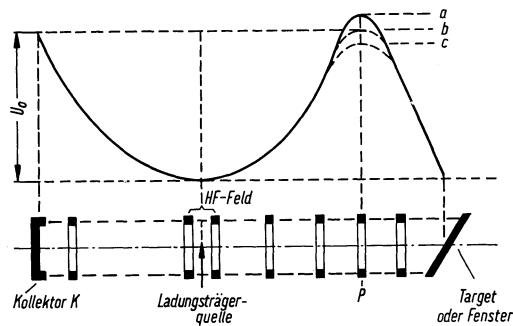


Abb. 40
Teilchenbeschleuniger

Wenn der rechte Potentialast die Höhe a hat, kommen alle Ladungsträger im Kollektor K zur Entladung und bauen den gesamten Potentialverlauf über eine Widerstandskette auf. Wird das Maximum des rechten

Potentialastes über die Elektrode P auf den Wert b eingestellt, so kommt die Hälfte der Ladungsträger in den Kollektor K , die andere Hälfte überwindet den Berg b und wird anschließend auf das Target beschleunigt. Die Elektrode P kann auch impulsförmig für kurze Zeit vom Potential a auf c gebracht werden, so daß nur ein einzelnes Ladungsträgerpaket auf das Target hin beschleunigt wird.

Der vorgeschlagene Teilchenbeschleuniger baut also mit den Ladungsträgern nach dem Palletron-Prinzip ein Potential U_0 auf, in dem ein nutzbarer Teil dieser Ladungsträger auf die Energie eU_0 beschleunigt wird. Die beschleunigten Teilchen können aus dem Gerät herausgeführt werden.

3.123 Das linearperiodische Beschleunigungsspektrometer nach Schissel (Palletron-Spektrometer)

Angeregt durch die Arbeit Skellests schlug P. O. Schissel [73, 74] im Jahre 1951 ein Massenspektrometer vor, das in der Literatur „Palletron-Spektrometer“ genannt wird. Bei diesem Spektrometer wird die massenabhängige Eigenfrequenz der im parabolischen Potential (Abb. 39) schwingenden Ionen zur Selektion ausgenutzt. Nach Gleichung (3.9) und (3.10) gilt:

$$\begin{aligned}\omega_r &= (2n+1)\omega_0 = \frac{2n+1}{x_0} \sqrt{\frac{2eU_0}{M}}. \\ M &= \frac{(2n+1)^2}{x_0^2\omega_r^2} 2eU_0; \quad n = 0, 1, 2 \dots .\end{aligned}\quad (3.11)$$

Nur Ionen dieser Masse M werden im HF-Feld der Kreisfrequenz ω_r laufend beschleunigt und erreichen die Kollektoren. Der Hochspannungsgenerator bzw. der Beschleuniger wird als Massenspektrometer betrieben, ähnlich wie es beim Linearbeschleuniger-Redhead-Spektrometer besprochen wurde. Die Ionen werden durch einen Elektronenstrahl erzeugt, der senkrecht zur Schwingungsrichtung der Ionen im oder nahe beim Potentialminimum eingeschossen wird. (Abb. 41). (Aus den folgenden Gleichungen (3.17) und (3.18) wird hervorgehen, daß die Ionen möglichst im Potentialminimum erzeugt werden sollten). Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Bewegungsgleichung (3.8) eines Ladungsträgers für das parabolische Achsenpotential gelöst. Dabei wurde angenommen, daß sich die Ionen nur in x -Richtung bewegen. Jetzt lassen wir auch eine Bewegung in der r -Richtung, senkrecht zur x -Achse, zu. Für das Potential $U(x, r)$ gilt die Laplacesche Differentialgleichung:

$$\Delta U = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = 0.$$

Das bereits festgelegte Achsenpotential $U(x, 0) = \frac{U_0}{x_0^2} x^2$ wird vorgegeben. Für das Potential in der Nähe der x -Achse wird eine Reihe angesetzt:

$$U(x, r) = U(x, 0) - \frac{r^2}{4} U''(x, 0) + \dots .$$

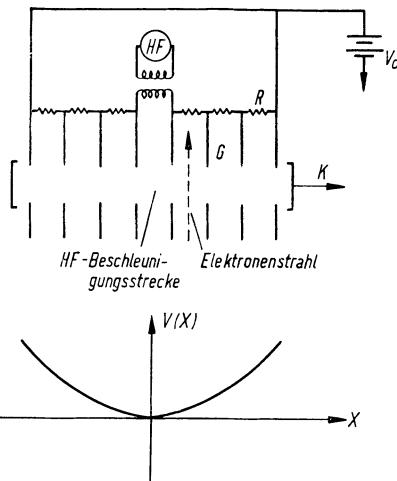


Abb. 41
Pelletron-Massenspektrometer nach
P. O. Schissel

Es ergibt sich:

$$U(x, r) = \frac{U_0}{x_0^2} \left(x^2 - \frac{1}{2} r^2 \right). \quad (3.12)$$

Daraus folgt die Bewegungsgleichung in r :

$$\ddot{r} - \frac{\omega_0^2}{2} r = 0. \quad (3.13)$$

Mit $r(0) = r_1$ und $\dot{r}(0) = \dot{r}_1$ ist die Lösung:

$$r(t) = r_1 \cosh \left(\frac{\omega_0 t}{\sqrt{2}} \right) + \frac{\dot{r}_1 \sqrt{2}}{\omega_0} \sinh \left(\frac{\omega_0 t}{\sqrt{2}} \right). \quad (3.14)$$

Die r -Amplitude der Ionenbewegung wächst bei einem Potentialverlauf nach (3.12) exponentiell mit der Zeit. Das heißt, die Ionen führen nur wenige Schwingungen in der x -Richtung aus, wenn sie nicht auf der x -Achse in der x -Richtung gestartet sind.

Um das Palletron überhaupt betreiben zu können, müssen die Ionen durch eine Zusatzkraft in Achsen Nähe gehalten werden. Zur Stabilisierung eignet sich ein homogenes Magnetfeld in x -Richtung. Dadurch wird die Bewegungsgleichung (3.8) der Ionen für die x -Koordinate nicht geändert.

Die Hochfrequenz kann dem statischen Potential auf verschiedene Art überlagert werden:

Die erste Art ist in Abb. 41 dargestellt. Das HF-Feld ist nur in einem relativ kleinen Spalt im Potentialminimum wirksam. Das HF-Feld wirkt, wie bereits beschrieben, δ -funktionsartig auf die Ionen und führt nach Gleichung (3.11) zu harmonischen Massenlinien.

Bei der zweiten Art ist das HF-Feld längs der ganzen Spektrometerachse konstant. Dadurch werden die harmonischen Linien vermieden. Löst man die Bewegungsgleichung

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{eV_0}{2Mx_0} \cos(\omega t + \Theta) \quad (3.15)$$

der Ionen für die x -Koordinate, so ergibt sich, daß die Ionen Schwingungen ausführen, wenn ihre Eigenfrequenz ω_0 im statischen Potential nahezu gleich ist der Kreisfrequenz des anregenden HF-Feldes. Im Resonanzfall $\omega = \omega_0$ wächst die Schwingungsamplitude der Ionen linear mit der Zeit.

Bei der dritten Art wird das HF-Feld in die parabolische Potentialverteilung mit einbezogen. Das Achsenpotential hat dann die Form

$$V(x, t) = [U_0 - V_0 \cos(\omega t + \Theta)] \frac{x^2}{x_0^2}. \quad (3.16)$$

Die Bewegungsgleichung führt auf die Mathieusche Differentialgleichung mit dem in Abschnitt 5 beschriebenen Stabilitätsverhalten ihrer Lösungen. Erweitert man die Gleichung (3.16) nach den anderen Koordinaten, z. B. entsprechend der Gleichung (3.12), und beachtet, daß die Äquipotentialflächen ein- und zweischalige Rotationshyperboloide sind, so ergeben sich die Verhältnisse des in Abschnitt 5 beschriebenen Ionenkäfigs mit Bereichen stabiler Schwingungen bezüglich der drei Koordinatenachsen.

H. B. Valentini gibt folgende Gleichungen für das Auflösungsvermögen des Palletrons an[75]:

$$\frac{M}{\Delta M} = (2n+1) \frac{\pi}{8} \frac{U_0}{V_0} \left(1 - \frac{U_a}{U_0}\right); \quad n = 0, 1, 2 \dots \quad (3.17)$$

für das HF-Feld erster Art (Spaltfeld, Abb. 41);

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{U_0}{V_0} \left(1 - \sqrt{\frac{U_a}{U_0}}\right) \quad (3.18)$$

für das HF-Feld zweiter Art (konstant längs der Spektrometerachse).

eU_a = Anfangsenergie der Ionen.

Für den letzten Fall läßt sich folgender Ausdruck gewinnen [75]:

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{\pi}{4} \frac{\tau}{T}. \quad (3.19)$$

T = Dauer einer Ionenschwingung,

τ = die Zeit, die ein Ion benötigt, um, mit der Anfangsenergie Null beginnend, zum Kollektor zu gelangen.

Das Auflösungsvermögen ist also der Anzahl der Ionenschwingungen bis zum Erreichen eines Kollektors proportional.

Experimentell stellte *Valentini* fest, daß sich ein Kollektorstrom unter den Resonanzbedingungen der Gleichung (3.9) nur bei überlagertem, ausreichend starkem Magnetfeld nachweisen läßt. *W. K. Stein* [76] beschreibt Strom-Spannungscharakteristiken des Palletrons und berechnet das Auflösungsvermögen für ein impulsartig wirkendes Beschleunigungsfeld.

3.124 Das Beschleunigungsspektrometer nach *Bierman*

Die Abb. 42 gibt schematisch das von *A. Bierman* [77] vorgeschlagene Massenspektrometer wieder. Durch die Potentiale der Gitter g und der Kollektoren C wird eine rinnenförmige Potentialmulde aufgebaut. Die Ionen werden in das Biermansche Spektrometer unter einem Winkel α gegen die x -Achse eingeschossen. Sie durchlaufen dann, in der x -Rich-

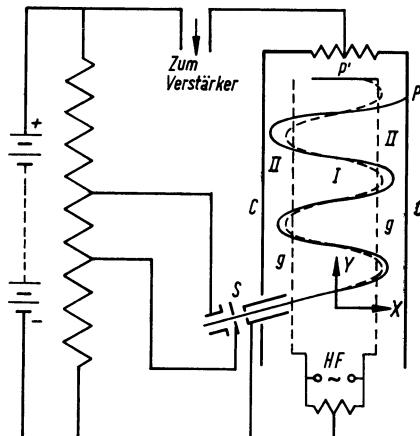


Abb. 42
Beschleunigungsspektrometer nach *Bierman*

tung schwingend, das Spektrometer in der y -Richtung. Wenn die Schwingungsfrequenz der Ionen mit der Frequenz der an die Gitter g gelegten HF-Spannung in Resonanz ist, nehmen die Ionen Energie auf und erreichen den Kollektor z. B. am Punkt P . Wenn der Raum innerhalb der Gitter g mit I und die Räume zwischen g und C mit II bezeichnet werden, so wird bezüglich der Laufzeiten t_I und t_{II} der Ionen innerhalb dieser Räume gefordert, daß ihr Produkt $t_I \cdot t_{II}$ unabhängig von der Energie der Ionen konstant ist und ein Minimum hat. Die Minimumsforderung ergibt $t_I = t_{II}$. Entsprechend diesen Forderungen sind Gitterabstände und Potentiale zu wählen. Mit diesen Forderungen wird erreicht, daß die Resonanzfrequenz der Ionen praktisch unabhängig von ihrer Energie ist.

Für das Auflösungsvermögen gilt:

$$A = \frac{\pi^2}{16} \frac{U_c - U_0}{V_r}. \quad (3.20)$$

Dabei ist:

eU_0 die Einschubenergie der Ionen

U_c die Potentialdifferenz zwischen Gitter und Kollektor und

V_r die effektive Spannungsamplitude der Hochfrequenz.

Für das maximale Auflösungsvermögen gibt *Bierman* an:

$$A_{\max} = \frac{\pi}{4} \tilde{n}. \quad (3.21)$$

\tilde{n} ist die halbe Anzahl der Schwingungen, die die Ionen ausführen, bevor sie den Kollektor erreichen.

Vergleichen wir den obigen Ausdruck für A_{\max} mit der Gleichung (3.19) des vorhergehenden Abschnitts, so stellen wir praktisch eine Übereinstimmung fest. In beiden Fällen ist das Auflösungsvermögen der Anzahl der Ionenschwingungen proportional.

Das Resonanz-Massenspektrometer nach *Bierman* geht aus dem Palletron nach *Schissel* dadurch hervor, daß die Ionenbewegungen in der x -Achse des Palletrons senkrecht zu dieser Achse entlang der y -Achse auseinandergedrängt werden.

Experimentelle Ergebnisse liegen zum Bierman-Spektrometer nicht vor.

3.125 Das linearperiodische Massensieb nach Loeb-Eber

J. B. Loeb [78, 79] gab 1935 ein Elektronenfilter an, bei dem das elektrische Wechselfeld zwischen den parallelen Drähten eines feinen ebenen Gitters den Durchgang für Elektronen sperrt, während die trägeren Ionen praktisch ungehindert durch die Gitterspalte fliegen können.

H. Eiber [80] entwickelte aus dem Elektronenfilter ein Massenspektrometer zur angenäherten Bestimmung der Masse von Gasionen bei Drücken bis zu einigen Torr. Die Abb. 43 zeigt schematisch die Wirkungsweise des Massensiebes.

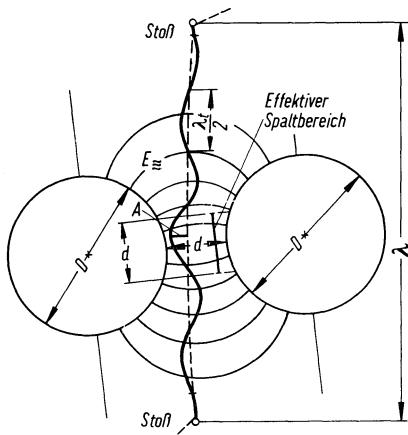


Abb. 43
Schnitt durch zwei Gitterdrähte mit einer Ionenbahn unter dem Einfluß des hochfrequenten Gitterfeldes $E \approx$

Wir nehmen an, daß sich die Ionen senkrecht auf das Gitter hinbewegen. Für die mittlere freie Weglänge λ der Ionen, den Gitterdrahtdurchmesser D und den Abstand der Drähte d gelte:

$$\lambda \gg D > d.$$

Die Ionen werden durch das HF-Feld im Gitter zu Schwingungen angeregt. Die Amplitude A_0 der Ionenschwingung senkrecht zur Laufrichtung hängt wegen der Bedingung $\lambda \gg D > d$ nur noch von der Amplitude der HF-Feldstärke E_0 in den Gitterspalten, ihrer Kreisfrequenz ω und der spezifischen Ladung e/M der Ionen ab:

$$A_0 = -\frac{e}{M} \frac{E_0}{\omega^2}. \quad (3.22)$$

Der durch das Massensieb gehende Ionenstrom muß für Ionen gleicher Masse mit steigender HF-Feldstärke etwa linear abnehmen. Die HF-Feldstärke, bei der der Ionenstrom gleich Null wird, ist ein Maß für die Ionenmasse. Enthält der Ionenstrom Ionen verschiedener Massen, so ist die Stromcharakteristik annähernd aus Geradenstücken verschiedener Neigung zusammengesetzt. Die Feldstärkenwerte an den Knickstellen verhalten sich wie die Massen der betreffenden Ionen.

Die Abb. 44 zeigt Ionenstromkurven, die mit Sauerstoff aufgenommen wurden. An den Knickstellen sind die zugeordneten Ionenarten eingetragen.

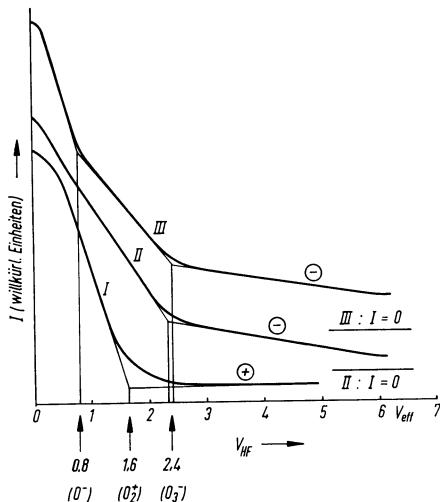


Abb. 44
Verschiedene Ionenstromkurven für
Sauerstoff

Das Massensieb hat bei *Eiber* folgende Daten: Drahtdurchmesser $D = 3,1 \cdot 10^{-3}$ cm; Spaltbreite $d = 0,9 \cdot 10^{-3}$ cm.

3.126 Das Zweimulden-Spektrometer

Beim Palletron-Spektrometer werden die Resonanzionen beschleunigt und schließlich an den Kollektoren entladen und als Strom nachgewiesen. *Blauth* und Mitarbeiter [81] schlugen zur Erhöhung der Empfindlichkeit vor, die beschleunigten Resonanzionen in eine zweite Potentialmulde zu überführen und dort von den akkumulierten Ionen ein Influenzsignal abzunehmen.

Die Abb. 45 zeigt schematisch das System der zwei hintereinander geschalteten Potentialmulden. Unter dem Elektrodenschema ist der Potentialverlauf eingezeichnet. In der linken Potentialmulde werden die Ionen durch Elektronenstoß erzeugt und in der Schisselschen Art (siehe Kapitel 3. 123) im Fall der Resonanz durch ein HF-Feld beschleunigt. Die Schwingungsamplitude der Resonanzionen wächst, bis die Ladungsträger schließlich den Höcker zwischen den beiden Potentialmulden überwinden können. Beim Eintritt in die rechte Potentialmulde wird den Resonanzionen durch den sogenannten „Fahrstuhleffekt“

im HF-Feld der Elektrode F Energie entzogen. Die Resonanzionen können folglich die zweite Potentialmulde nicht mehr verlassen. Die Potentialverteilung in der zweiten (rechten) Mulde ist so, daß die Ionen in ihr einen unterlinearen Schwingen darstellen, d.h. sie unterliegen (Abschnitt 6) einer Phasenfokussierung. Ihr HF-Signal wird über

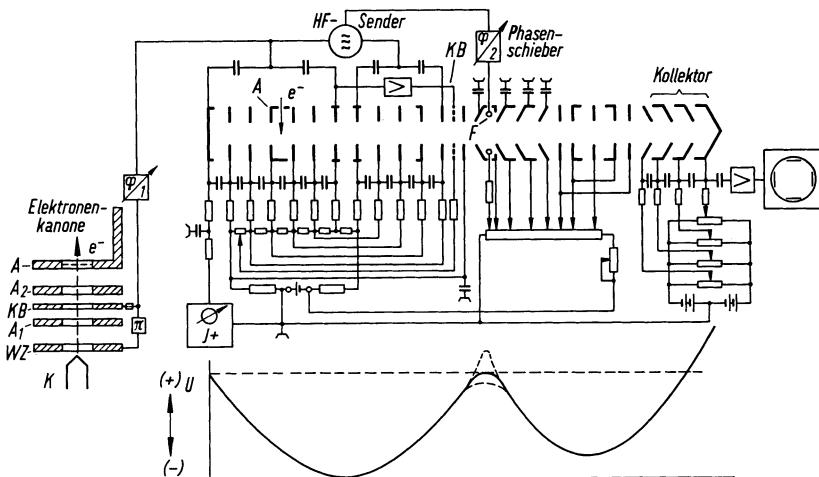


Abb. 45. Zweimulden-Spektrometer mit Potentialverlauf

einen geschichteten Influenzkollektor abgenommen. Durch Variation der Frequenz der HF-Spannung kommen die einzelnen Ionensorten zum Nachweis. Mit diesem Spektrometer soll folgendes erreicht werden: Die nachzuweisenden Resonanzionen werden durch Beschleunigung separiert und von der Untergrund-Raumladung getrennt. Nach der Überführung in eine zweite Potentialmulde werden somit nur noch die Resonanzionen einer Akkumulierung unterworfen und zum Nachweis gebracht. Experimentelle Ergebnisse liegen noch nicht vor.

3.13 Zirkularperiodische Beschleunigungsspektrometer

1932 gaben Lawrence und Livingston [82] das Zyklotron zur Beschleunigung von Ladungsträgern auf hohe Energien an. Im homogenen Magnetfeld beschreiben Ladungsträger Kreisbahnen. Ihre Kreisfrequenz ist:

$$\omega_c = \frac{eB}{M}. \quad (3.23)$$

Sie ist unabhängig vom Radius der Bahn. Die Ladungsträger können in geeigneter Weise durch eine Hochfrequenzspannung der Kreisfrequenz ω_c im Magnetfeld beschleunigt werden (Abb. 46). Dazu werden die Ladungsträger mitten im Magnetfeld erzeugt. An den halbkreisförmigen Duanen liegt die Hochfrequenzspannung, die die Teilchen bei jedem Durchgang durch den Spalt zwischen den Duanen beschleunigt, bis sie am Ende ihrer Spiralbahn aus dem Beschleuniger herausgeführt werden.

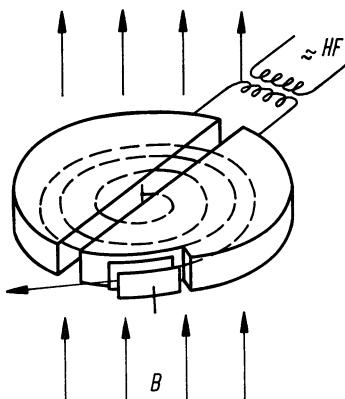


Abb. 46
Schema des Zyklotrons

Aus der Gleichung (3.23) geht hervor, daß sich das Zyklotron auch als Massenspektrometer benützen läßt. *Alvarez* und *Cornog* [83, 84] wiesen so die Existenz des stabilen Heliumisotops ^3He nach. *P. B. Weisz* [25] empfahl 1946, die Beschleunigerprinzipien nach entsprechenden Abänderungen beim Bau neuer Massenspektrometer-typen anzuwenden.

3.131 Das Omegatron

Das Zyklotronprinzip wurde von *J. A. Hippel*, *H. Sommer* und *H. A. Thomas* [85] zum Bau eines Präzisionsmassenspektrometers benutzt. Sie gaben dem Gerät den Namen Omegatron. Die Teilchen werden nicht mehr wie beim Zyklotron in einem Spalt beschleunigt, sondern in einem ausgedehnten homogenen Hochfrequenzfeld, wie es 1936 *Brüche* und *Recknagel* [86] für einen Kreisvielfachbeschleuniger vorschlugen (Abb. 47). Die Ionen sind somit dem beschleunigenden HF-Feld dauernd ausgesetzt. Daraus folgt notwendigerweise, daß es beim Omegatron und entsprechend beim Kreisvielfachbeschleuniger nach *Brüche* und *Recknagel* keine harmonischen Effekte gibt [87]. Es werden

nur die Ionen der Resonanzmasse M beschleunigt und dem Auffänger zum Nachweis zugeführt, während beim Zyklotron auch Ionen der Massen $3M$, $5M$ usw. fortlaufend im Beschleunigungsspalt zwischen den Dauerten Energie gewinnen können. Die Abb. 48 zeigt das Schema des von *H. Sommer, H. A. Thomas und J. A. Hipple* [88] gebauten Omegatrons. Die Abmessungen des Instruments sind $3 \times 5 \times 2$ cm.

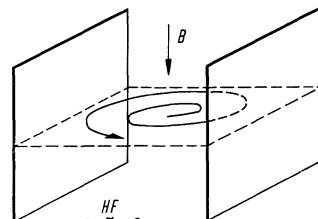


Abb. 47
Kreis-Vielfachbeschleuniger nach *Brüche und Recknagel* mit homogenem Wechselfeld

Ein Elektronenstrahl ionisiert das Gas auf seinem Weg längs einer magnetischen Kraftlinie. Durch das homogene Hochfrequenzfeld werden die durch Elektronenstoß erzeugten Ionen senkrecht zum Magnetfeld beschleunigt. Wenn die Frequenz des angelegten HF-Feldes mit der Zyklotronfrequenz der Ionen nahezu übereinstimmt, beschreiben sie eine Spiralbahn, bis sie auf den Kollektor treffen. Die Schutzringe in Abb. 48 dienen der Homogenisierung des Hochfrequenzfeldes, um eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Resonanzfrequenz zu erzielen.

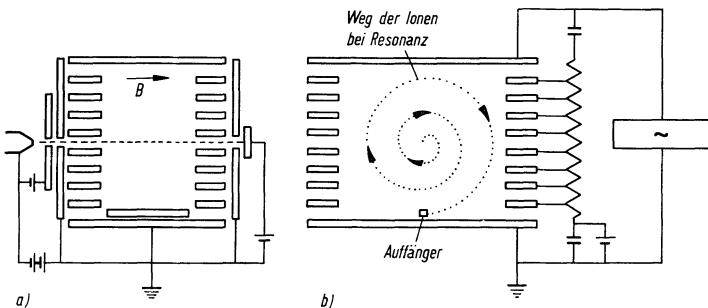


Abb. 48. Das Omegatron
a) magnetische Kraftlinien horizontal in der Zeichenebene
b) magnetische Kraftlinien senkrecht zur Zeichenebene

H. Sommer, H. A. Thomas und J. A. Hipple bauten das Omegatron primär zur Präzisionsbestimmung atomarer Konstanten. Dies geht aus ihrer bereits genannten Arbeit von 1949 und aus der 1951 publizierten

Arbeit [88] hervor. In der letzten Arbeit berichten sie über die Messung der Zyklotron-Resonanzfrequenz an Protonen mit Hilfe des Omegatrons bei gleichzeitiger Bestimmung der Kern-Resonanzfrequenz (Spin-Präzessionsfrequenz) der Protonen im gleichen Magnetfeld. Aus diesen Messungen ließ sich das magnetische Moment des Protons zu $\mu_p = (2,79276 \pm 0,00006)$ Kernmagneton bestimmen. Durch Kombination mit anderen Daten bestimmen die Autoren die Werte für die spezifische Ladung des Protons, das Faraday und das Massenverhältnis Proton/Elektron. Massenspektrometrisch wurde das Omegatron zur Bestimmung des Dubletts ${}^1H_2^+ - {}^2D^+$ eingesetzt. Das dabei erreichte Auflösungsvermögen betrug 35000. Die Abb. 49 zeigt das Dublett ${}^1H_2^+ - {}^2D^+$.

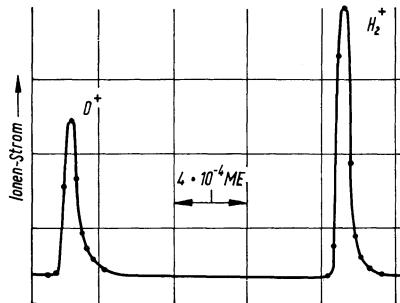


Abb. 49
Das Dublett ${}^1H_2^+ - {}^2D^+$

Die Theorie des Omegatrons ergibt folgendes: Die Zyklotron-Resonanzfrequenz ist:

$$\omega_c = \frac{e}{M} B. \quad (3.23)$$

Wenn das Hochfrequenzfeld $E = E_0 \sin(\omega t)$ etwas von dieser Frequenz abweicht, so daß

$$\varepsilon = |\omega - \omega_c| \ll \omega_c$$

gilt, so beschreiben die Ionen Spiralbahnen mit einer Winkelgeschwindigkeit

$$\frac{\omega + \omega_c}{2}$$

und einer zeitlichen Änderung des Radius

$$r = \frac{E_0}{\varepsilon B} \sin \frac{\varepsilon t}{2}. \quad (3.24)$$

Der Radius r zeigt also in Abhängigkeit von der Zeit eine Schwebung mit der Kreisfrequenz

$$\frac{\omega - \omega_c}{2}.$$

Im Resonanzfall, mit $\varepsilon = 0$, wächst der Radius der Ionenbahn linear mit der Zeit:

$$r = \frac{E_0 t}{2B}. \quad (3.25)$$

Bringt man den Kollektor im Abstand R_0 vom Erzeugungsort der Ionen an, so gibt es für ε einen kritischen Wert ε' , bei dem die Ionen gerade den Kollektor erreichen:

$$\varepsilon' = \frac{E_0}{R_0 B}.$$

Mit der Definition des Auflösungsvermögens:

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{\omega_c}{\Delta \omega}$$

ergibt sich daraus:

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{\omega_c}{2\varepsilon'} = \frac{\omega_c R_0 B}{2E_0} = \frac{R_0 B^2 e}{2E_0 M}. \quad (3.26)$$

Wenn n die Anzahl der Umläufe ist, die die Resonanzen zum Erreichen des Kollektors benötigen, so gilt für das Auflösungsvermögen auch:

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{\pi}{2} n. \quad (3.27)$$

Aus der Anzahl n der Umläufe ergibt sich für die Länge der Ionenbahn:

$$L = \pi R_0 n. \quad (3.28)$$

Die Ionenbahnen werden ausführlich von C. E. Berry [87] diskutiert. Protonen erreichen in einem Magnetfeld von 4700Γ eine Energie von 1000 eV, bis sie mit $R_0 = 1$ cm auf den Kollektor treffen.

Um die Ionen auf ihren langen Spiralbahnen im Bereich des Auffanggers zu halten, sind kleine Gleichspannungspotentiale nötig, die ebenso wie die unvermeidbare Raumladung zu einer Abweichung der Resonanzfrequenz vom theoretischen Wert führen und damit die Präzision der Messungen begrenzen.

Sehr erfolgreich waren die Anwendungen des Omegatrons im Bereich der Massenspektroskopie geringer Auflösung:

D. Alpert und R. S. Buritz [89] vereinfachten die Geometrie des Omegatrons (Abb. 50 und 51) und führten mit dem handlichen, leicht ausheizbaren Instrument Restgasanalysen im Ultrahochvakuum durch. Sie konnten mit dem Omegatron zeigen, daß das in ihrer abgeschlossenen Glasapparatur bei kleiner Pumpgeschwindigkeit ihrer Manometer erreichbare Endvakuum infolge der Diffusion des atmosphärischen Heliums durch die Glaswände auf etwa $4 \cdot 10^{-11}$ Torr begrenzt wurde.

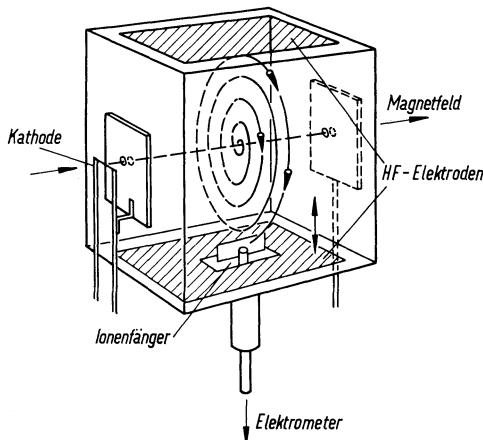


Abb. 50
Aufbau des vereinfachten Omegatrons
[96]

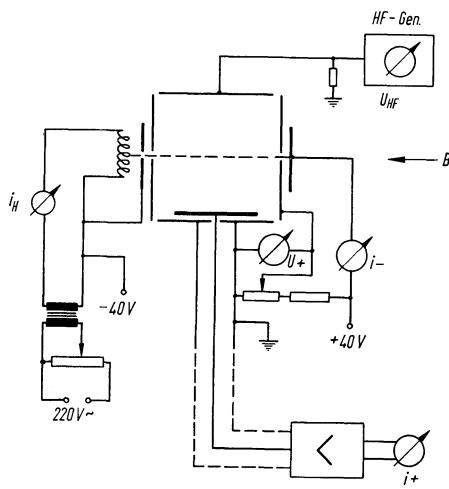


Abb. 51
Schaltbild zum Omegatron [96]

R. J. Warnecke [90, 91], *J. Amoignon* und *G. Mongodin* [92] sowie *J. Amoignon* und *G. Rommel* [93] diskutieren ausführlich die Theorie des Omegatrons und seinen experimentellen Einsatz zur Gasanalyse und Lecksuche. *A. G. Edwards* [94] untersuchte die Einflüsse einer Variation der verschiedenen Systemparameter auf die Eigenschaften des Omegatrons. *L. R. McNarry* [95] untersuchte Schwingungen im Omegatron. Als Beispiele für die Anwendungen des Omegatrons seien die Arbeiten von *G. Reich* und *H. G. Nöller* [96], *D. Lichtman* [97], *S. P. Wolsky* und *E. J. Zdanuk* [98], *F. A. Baker* und *P. A. Giorgi* [99] sowie von *R. W. Lawson* [100] genannt.

Verschiedene Verbesserungsvorschläge wurden zum Betrieb des Omegatrons von *G. Jernakoff* [101], *K. P. Lanneau* [102, 103] sowie von *K. P. Lanneau* und *L. H. Lane* [104] gemacht. Sie haben eine lineare Massenskala, höhere Empfindlichkeit, höhere Auflösung und automatische Peak-Einstellung zum Ziel.

Für die Restgasanalysen im Höchstvakuum scheint das Omegatron wegen seines einfachen, gedrängten Aufbaus und seiner guten Entgasbarkeit sehr geeignet zu sein. Hinderlich sind jedoch stets der relativ große Magnet und die Empfindlichkeit des Omegatrons gegen kleine Änderungen der Oberflächenpotentiale im Meßsystem, die leicht zu Fehlsignalen Anlaß geben [105].

Weitere Literatur zum Omegatron:

W. A. Morgan, *G. Jernakoff* und *K. P. Lanneau* [106]; *N. I. Leontev*, *Yu. K. Udovichenko* [107, 108]; *D. S. Stark* [109]; *I. Brodie* [110].

V. N. Lazukin [111] schlug ein Massenspektrometer vor, bei dem die Ionen mit kleiner Energie in einem breiten Strahl entlang von Magnetfeldlinien in einen Kondensator gebracht werden, der Teil eines Resonanzkreises ist. Durch Variation der Frequenz der angelegten HF-Spannung und Messung der HF-Absorption soll das Massenspektrum der Ionen im Magnetfeld aufgenommen werden. *D. Wobschall*, *J. R. Graham* jr. und *D. P. Malone* [112] bestimmen mit der Zyklotronresonanzabsorption in schwach ionisierten Gasen die spezifische Ladung e/M der Ionen, ihre Zahl und ihre Stoßfrequenz mit dem Neutralgas. Aus den Daten lassen sich die Ionen-Moleküle-Stoßquerschnitte berechnen.

3.2 Bremsspektrometer

Beim Beschleunigungsspektrometer erreichen nur die phasenrichtig stehenden Resonanzen den maximal möglichen Energiegewinn in den HF-Feldern, so daß sie im Prinzip durch eine einfache Gegenfeldanalyse von allen anderen, weniger beschleunigten Ionen (insbesondere Nichtresonanzen) getrennt werden können.

Auf ganz ähnliche Art lässt sich eine Massenanalyse durchführen, wenn die Ionen mit hoher Energie in einen „umgedrehten“ Beschleuniger eingeschossen werden. Die phasenrichtig eintretenden Resonanzionen werden jetzt maximal abgebremst. Sie werden als Ladungsträger geringster Energie durch eine Energieanalyse von den übrigen Ionen abgetrennt.

3.21 Geradeaus-lineare Systeme

3.211 Das HF-Bremsspektrometer nach Hare und Margetts

Die Abb. 52 zeigt das Schema des Spektrometers nach G. H. Hare und D. R. Margetts (1953) [27, 113, 114]. Die in der Ionенquelle durch

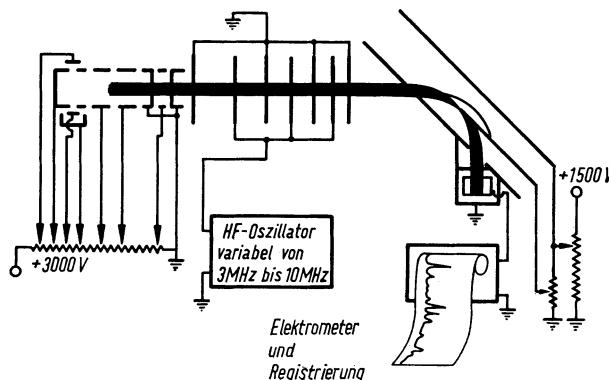


Abb. 52
HF-Bremsspektrometer

Elektronenstoß gebildeten Ionen werden durch ein System fokussierender Rohrlinsen auf eine Energie eU_0 beschleunigt. Danach treten die Ionen in eine Serie von HF-Feldern ein, in denen sie massenselektiv gebremst werden. In einem um 45° geneigten Plattenkondensator wird der aus den HF-Feldern austretende Ionenstrahl einer Energieanalyse unter-

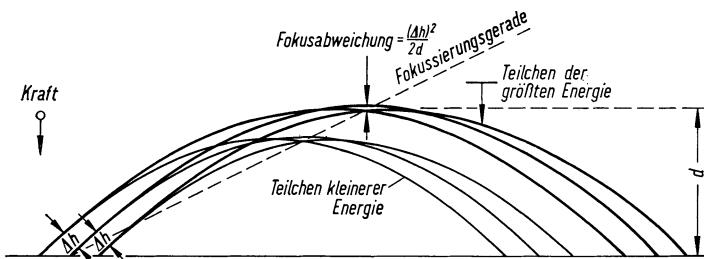


Abb. 53. Teilchenbahnen bei 45° -Einschuß ins homogene elektrostatische Feld

zogen. Ionen, deren Energien unter einer bestimmten Schwelle liegen, kommen im Kollektor zum Nachweis. Das Massenspektrum kann wie bei *Bennett* und *Redhead* durch Variation der Frequenz der HF-Spannung aufgenommen werden.

Die Abb. 53 zeigt die Fokussierungsverhältnisse im homogenen elektrischen Feld bei 45° Einschuß, wie sie im Energieanalysator ausgenutzt werden.

Die Abb. 54 gibt das Spektrum der Kr-Isotope wieder, aufgenommen mit einem 24-stufigen Bremsanalysator.

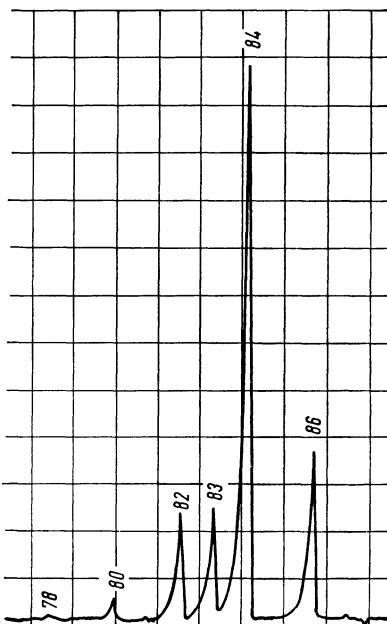


Abb. 54
Massenspektrum des Kryptons

3.22 Linearperiodische Systeme

Linearperiodische Systeme können wohl kaum als Bremsspektrometer benutzt werden. Das hat folgende Gründe: Die selektiv gebremsten Ionen würden schließlich auf Elektroden oder einen Auffänger im Potentialminimum treffen. An die gleiche Stelle kommen aber bei allen linearperiodischen Systemen Ionen beliebiger Masse, die infolge der Neutralgasstöße im System oder aus anderen Gründen „instabil“ geworden sind.

3.23 Zirkularperiodische Systeme

3.231 Das Brems-Zyklotron

F. Bloch und C. D. Jeffries [115, 116] bauten das in Abb. 55 dargestellte Brems-Zyklotron, in das sie Protonen mit 20 keV Energie einschossen.

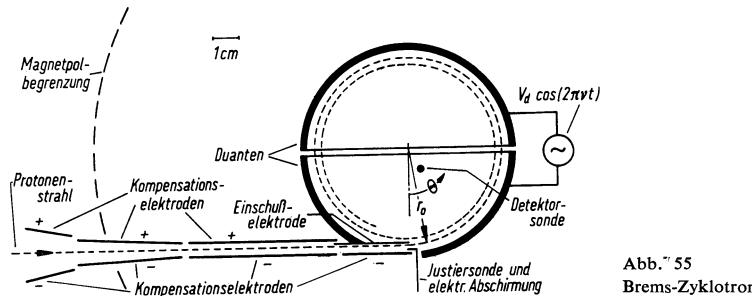


Abb. 55
Brems-Zyklotron

Die Kompensationselektroden in Abb. 55 kompensieren die im Magnetfeld auf die Protonen wirkende Lorentzkraft, bis die Protonen auf gerader Bahn ihre vorgesehene Kreisbahn erreicht haben. Auf der Kreisbahn werden die Protonen selektiv durch das HF-Feld zwischen den Duanten gebremst, bis sie schließlich einen Detektor zum Nachweis erreichen. Die Messung in dem sehr homogenen Magnetfeld ergibt die Zyklotronfrequenz der Protonen. Im gleichen Magnetfeld wird auch ihre Kernresonanzfrequenz gemessen. Aus den beiden Werten wurde das magnetische Moment der Protonen bestimmt.

3.232. Das Brems-Omegatron

Prinzipiell lässt sich das Omegatron als zirkularperiodisches Bremspektrometer benutzen, wenn Ionen höherer Energie eingeschossen werden.

Von W. Donner und D. G. Tipotsch wurde 1954 ein Brems-Omegatron zur Massenanalyse vorgeschlagen [117].

4 Flugzeitspektrometer

4.1 Flugzeitspektrometer ohne Phasenbeziehungen

4.11 Geradeaus-lineare Flugzeitspektrometer

4.111 Impulsmassenspektrometer (W. E. Stephens)

Der erste Vorschlag für ein Impulsmassenspektrometer wurde von *W. E. Stephens* im Jahre 1946 gemacht [118]. Bei seinem Spektrometer werden in Zeitabständen von Millisekunden Ionenpakete von einigen Mikrosekunden Länge aus einer Niederspannungsquelle abgeschickt. Sie durchlaufen anschließend eine als Driftröhre bezeichnete Vakuumleitung, bis sie den Auffänger erreichen. Das Signal der am Kollektor ankommenden Ionen wird verstärkt und den Vertikalplatten eines Oszilloskopfes zugeführt, dessen Zeitablenkung mit dem Start der Ionenpakete zu laufen beginnt. Da sich die Ionen der verschiedenen M/e -Verhältnisse entsprechend ihrer Geschwindigkeit in der Driftröhre separieren, entsteht auf dem Schirm des Oszilloskopfes ein Massenspektrum.

Damit ist im Prinzip die Aufgabe gelöst, ein Massenspektrum in sehr kurzer Zeit (in μsec) festzulegen und es relativ schnell (in msec) mit Hilfe eines Oszilloskopfes zu registrieren. Nachstehend werden noch einige einfache Flugzeitspektrometer besprochen. Sie sind zwar durch die letzte Entwicklung überholt, besitzen jedoch für einfachste Anwendungen noch ein gewisses Interesse.

4.112 Das Ionen-Velocitron

Während *Stephens* sein Massenspektrometer beschrieb, arbeiteten *A. E. Cameron* und *D. F. Eggers* an einem ähnlichen, „Ionen-Velocitron“ genannten Instrument. Sie berichteten im Jahr 1948 über Einzelheiten und demonstrierten die ersten Massenspektren [119]. Die Abb. 56 zeigt die Apparatur. Das Instrument arbeitet ohne magnetisches Feld. Ionen vorgegebener Energie durchlaufen wieder eine Driftröhre mit der Geschwindigkeit

$$v_i = \sqrt{\frac{2Ue}{M_i}}$$

U ist dabei das Beschleunigungspotential für die Ionen der verschiedenen

Massen M_i . Die Differenz der Laufzeit für zwei Ionen der Massen M_1 und M_2 ist somit proportional zu

$$l(M_1^{1/2} - M_2^{1/2}).$$

Dabei ist l die Länge der Driftröhre von der Ionenquelle bis zum Kollektor. Das Massenspektrum wird in der bei *Stephens* beschriebenen und aus der Abb. 56 ersichtlichen Weise aufgenommen. Die in die Drift-

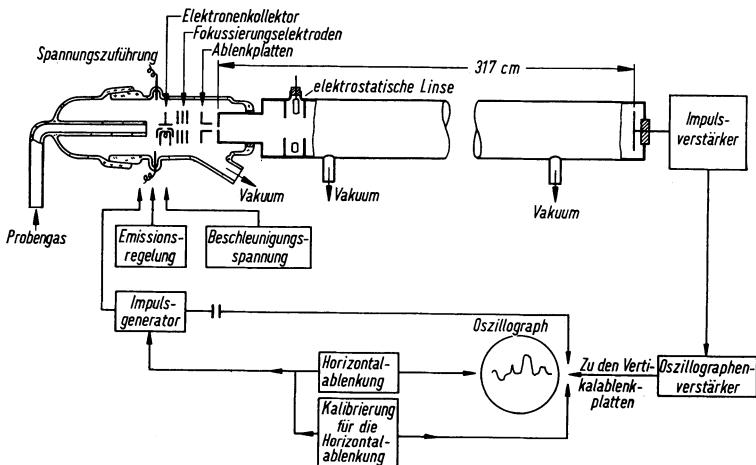


Abb. 56. Schema des Velocitrons

röhre laufenden Ionenpakete werden durch Querablenkungen eines Ionenstrahls gebildet und im Laufraum durch eine elektrostatische Einzellinse fokussiert. Das Auflösungsvermögen des Velocitrons hängt u.a. von der Beschleunigungsspannung U , der Länge l der Driftröhre und der zeitlichen Ausdehnung des Ionenpakets ab. Diese wiederum wird durch die Eigenschaften der Ionenquelle und die thermische Energieverteilung der Ionen kurz nach dem Ionisierungsstoß bestimmt. Dabei wird vorausgesetzt, daß der Impulsverstärker das Ionensignal formgetreu wiedergibt, sonst tritt durch die Verstärkung eine zusätzliche Verminderung des Auflösungsvermögens ein.

Die Abb. 57 und 58 zeigen Massenspektren, wie sie mit dem Velocitron aufgenommen wurden. Ein Vergleichsspektrum in jeder Figur enthält zu Eichzwecken eingeblendete Zeitmarken.

Das Auflösungsvermögen des Velocitrons ist offensichtlich recht klein.

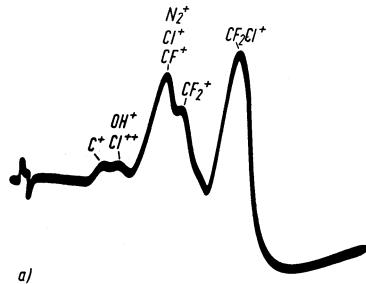


Abb. 57
 a) Massenspektrum des Freon-12
 b) Massenspektrum des Freon-12 mit 10 μ sec-Zeitmarken

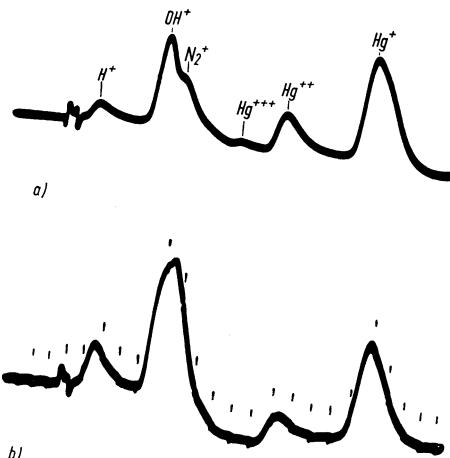


Abb. 58
 a) Massenspektrum mit Hg-Dampf
 b) Massenspektrum mit Hg-Dampf mit 10 μ sec-Zeitmarken

Die auf 5 μ sec Breite festgelegten Ionenpakete erscheinen im Spektrum als Signale mit einer Breite von 20 bis 30 μ sec. Die Energiehomogenität der Ionen muß offenbar wesentlich verbessert werden.

4.113 Das Flugzeitspektrometer nach R. Keller

R. Keller [120] veröffentlichte 1949 ein fast identisches Flugzeitspektrometer. Die Abb. 59 zeigt das Schema des Apparates und die Abb. 60 ein mit diesem Instrument aufgenommenes Massenspektrum.

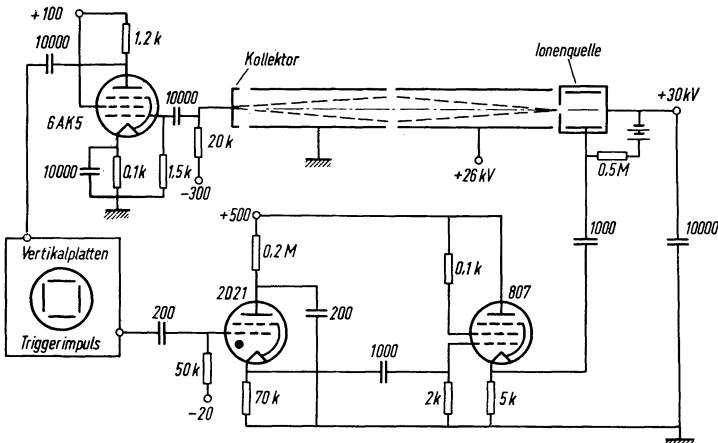


Abb. 59. Schema des Flugzeitspektrometers nach R. Keller

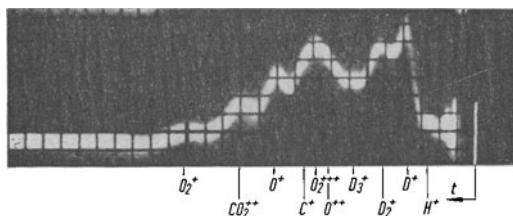


Abb. 60
Massenspektrum eines D_2-O_2 -Gemisches nach R. Keller

4.114 Das Flugzeitspektrometer nach Wolf und Stephens

M. M. Wolf und W. E. Stephens [121] beschleunigen in ihrem 1953 beschriebenen Instrument die Ionen mit einem Spannungsstoß in der Goudsmitschen Art [122] auf gleichen Impuls statt auf gleiche kinetische Energie. Die Abb. 61 zeigt das Schema des Spektrometers. Die Driftstrecke der Ionen ist 100 cm lang.

Zum Ionennachweis wird ein Sekundärelektronenvervielfacher nach Allen [123] benutzt. Es wurde eine Linienbreite von zwei Masseneinheiten bei der Masse 40 erreicht.

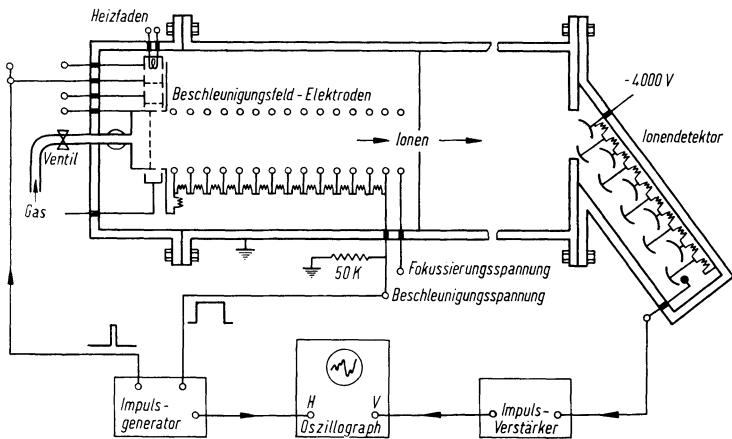


Abb. 61. Schema eines Flugzeitspektrometers mit linearer Massendispersion

4.115 Das Flugzeitspektrometer nach Wiley und McLaren (Bendix-Flugzeitspektrometer; Bendix Aviation Corp., Detroit)

Den entscheidenden Fortschritt im Bau geradeaus-linearer Flugzeitspektrometer brachten die Ideen W. C. Wileys [124] sowie W. C. Wiley und J. H. McLaren [125]. Im Jahre 1950 entwickelte W. C. Wiley

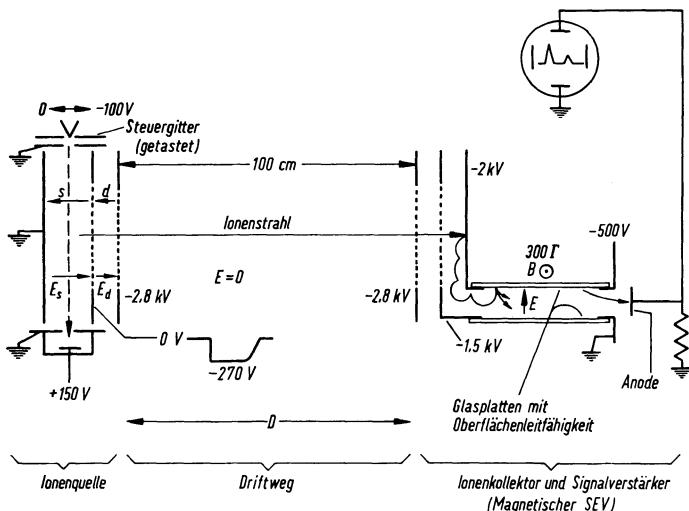


Abb. 62. Schema des Bendix-Flugzeitspektrometers

eine neue Zweifelder-Ionenquelle mit einer Energiefokussierung und einer räumlichen Fokussierung des Ionenpaketes. Dabei fand er für die Energiefokussierung zwei Lösungswege.

Die Bedingungen für die räumliche und die energetische Fokussierung widersprechen sich, so daß die beste Auflösung des Spektrometers durch einen Kompromiß erreicht wird. Die Abb. 62 gibt schematisch das Bendix-Flugzeitspektrometer wieder.

Würden alle Ionen streng in einer Ebene parallel zu den Elektroden der Ionenquelle mit der Energie Null erzeugt, so wäre die Flugzeit für alle Ionen gleicher spezifischer Ladung gleich. Die Auflösung des Systems wäre nur noch durch den Ionendetektor und den nachgeschalteten Breitbandverstärker bestimmt. In Wirklichkeit werden die Ionen nicht streng in der gewünschten Ebene erzeugt und besitzen eine von Null abweichende Energieverteilung zumindest thermischen Ursprungs. Beides führt zu einer zeitlichen Verbreiterung des Ionensignals. Aufgabe der Fokussierungsmaßnahmen ist es, diese Signalverbreiterung weitgehend zu vermindern. Der Ionisierungsraum s in Abb. 62 ist im allgemeinen feldfrei; der Raum d hat ein statisches Feld E_d ; der Driftweg der Länge D ist stets feldfrei. Zur Ejektion der erzeugten Ionen erhält der Raum s impulsförmig ein Feld E_s .

a) Räumliche Fokussierung:

Der Ort der Ionenerzeugung schwankt um den Sollwert s_0 um $\pm \Delta s$. Dies führt dazu, daß die Ionen verschiedene Strecken im Feld E_s zurücklegen und dadurch eine etwas verschiedene Energie erhalten. Es ist damit möglich, gleiche Flugzeiten für die Ionen gleicher spezifischer Ladung, aber maximal um $2 \cdot \Delta s$ verschiedene Laufstrecken zu erreichen. Eine genaue Analyse dieser räumlichen Fokussierung zeigt, daß dazu bei gegebenen Werten für s_0 , d und D nur das Verhältnis E_d/E_s justiert werden muß.

b) Energiefokussierung:

Durch die Zweifelder-Ionenquelle wird automatisch der Einfluß der thermischen Energie der Ionen auf die Auflösung vermindert, weil die Ionen hier im Gegensatz zur Einfeld-Ionenquelle ihre Maximalenergie in 5% statt in 50% ihrer Flugzeit erhalten.

Durch Verzögerung des Spannungsimpulses zur Erzeugung des Feldes E_s gegenüber dem Zeitpunkt der Ionenbildung durch den Elektronenstromstoß erhält man einen weiteren Parameter. Wählt man unter Verzicht auf einen Teil der räumlichen Fokussierung die Verzögerungszeit τ und das Verhältnis E_s/E_d geeignet, so erhält man eine Energiefokussierung. Durch die Geschwindigkeiten $+v_0$, 0 und $-v_0$ gelangen die an einem Ort gebildeten Ionen während der Verzögerungszeit an verschiedene Orte im späteren Feld E_s . Sie

erhalten damit beim Einsatz des Feldes E_s verschiedene Startpositionen, die nach Aussage der Theorie und des Experiments zu einer Energiefokussierung führen.

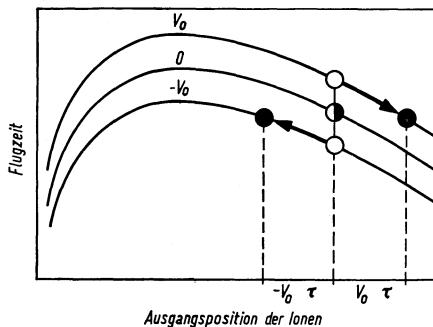


Abb. 63

Flugzeit als Funktion des Ortes für verschiedene Geschwindigkeiten zur Diskussion der Energiefokussierung durch Impulsverzögerung

In Abb. 63 sind die genauer aus der Theorie folgenden Verhältnisse dargestellt. Die am gleichen Ort s erzeugten Ionen gleicher e/M -Verhältnisse, aber verschiedener Geschwindigkeiten v_0 , 0 , $-v_0$, sind durch die leeren Kreise, bzw. den halbgefüllten Kreis dargestellt. Die Flugzeiten wären zunächst verschieden. Wird jedoch der Impuls für das Feld E_s um die Zeit τ verzögert, so verschieben sich die Orte der Ionen um die Strecken $v_0 \cdot \tau$, 0 bzw. $-v_0 \cdot \tau$ zu den gefüllten Kreisen bzw. dem halbgefüllten Kreis. Von diesen neuen Startpunkten aus gewinnen die Ionen verschiedene Energien und erreichen damit alle angenähert gleiche Flugzeiten. Die Zeitverzögerung des Feldes E_s gegen den kurzzeitigen Elektronenstromstoß bewirkt eine Energiefokussierung. Aus der Theorie und der Abb. 63 ist zu entnehmen, daß die Energiefokussierung nur in einem gewissen Bereich der Parameterwahl möglich ist.

Zur Apparatur sind folgende Angaben zu machen [126]: Die Ionendriftstrecke ist 100 cm lang. Der Elektronenstromstoß dauert 0,25 μ sec und kann eine Stromstärke von 500 μ A erreichen. Das Feld E_s zur Ejektion der Ionen wird etwa 2,5 μ sec lang erzeugt. Die Ionen erreichen eine Energie von 2800 eV. Die Wiederholungsfrequenz für die Spektren beträgt 10 kHz. Zum Nachweis der Ionen dient ein Sekundärelektronenvervielfacher nach L. G. Smith [127], bzw. in letzter Zeit ein magnetischer Streifen-Multipliplier. Über einen Kettenverstärker hoher Bandbreite wird das Signal auf dem Leuchtschirm eines Oszillographen wiedergegeben.

Experimentell wurden folgende Werte für die Auflösung ermittelt [126]: Zwischen Masse 200 und 201 geht das Signal auf die Null-Linie herun-

ter. Gleich hohe Signale beeinflussen sich mit 10% bei der Masse 422 und 423. Bei Masse 600 ist die theoretische Halbwertsbreite gleich dem Abstand benachbarter Massen. Der Massenbereich umfaßt in einem Durchgang die Massen 0 bis 5000.

Die Abb. 64 zeigt als Beispiel für das Auflösungsvermögen das Massenspektrum der Xenon-Isotope. Für die Empfindlichkeit wird folgender Wert angegeben [126]: $7 \cdot 10^{-10}$ Torr Argon ergeben etwa ein nachweisbares Argon-Ion pro Spektrum oder 10^4 Ionen/sec.

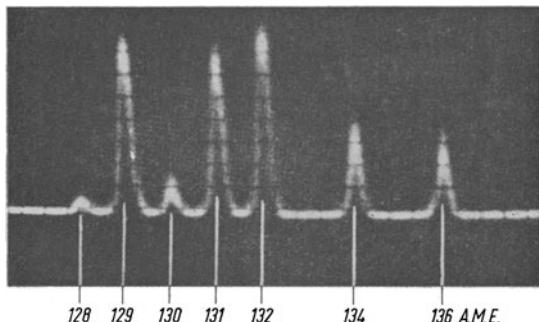


Abb. 64
Massenspektrum der Xenon-Isotope
Von links nach rechts die Massen: 128, 129, 130, 131, 132, 134, und 136

Interessant ist der in Abb. 65 schematisch dargestellte Multiplier mit 3 Anoden. Eine Anode versorgt, wie üblich, den Oszillosgraphen mit dem Signal. Die beiden anderen Anoden werden zu bestimmten Zeiten so getastet, daß sie jeweils ein einziges, ausgewähltes Massensignal aufnehmen und es integrierenden Gleichstromverstärkern zuführen. So lassen

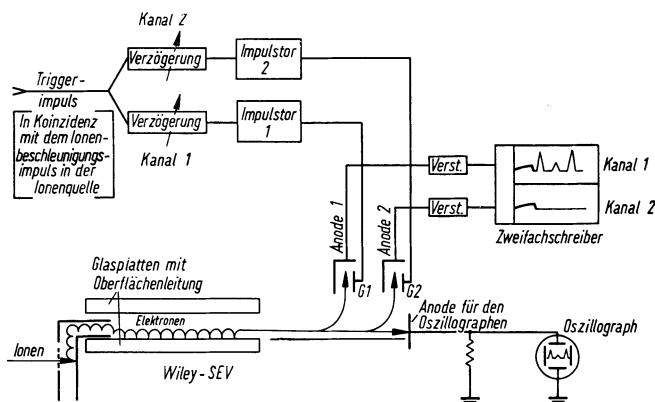


Abb. 65. Schema eines Registrierausgangs mit 3-Anoden-Multiplier

sich fortlaufend die Intensitäten zweier Massen verfolgen. Nach den Verstärkern kann elektronisch das interessante Intensitätsverhältnis zweier Massen gebildet und fortlaufend registriert werden. Es hat sich gezeigt, daß dieses registrierte Verhältnis weitgehend unabhängig von dem Betriebszustand der Ionenquelle ist und auf etwa 1% konstant bleibt. Der Einsatz dieses Flugzeitmassenspektrometers reicht z. B. von der Gas-Chromatographie bis zur Analyse kurzlebiger Radikale bei schnellen chemischen Reaktionen.

4.116 Das Flugzeitspektrometer nach Katzenstein und Friedland

1955 veröffentlichten H. S. Katzenstein und S. S. Friedland [128] das in Abb. 66 dargestellte Massenspektrometer. Die Abb. 67 zeigt das Blockschaltbild des Impulsgebers für die einzelnen Gitter.

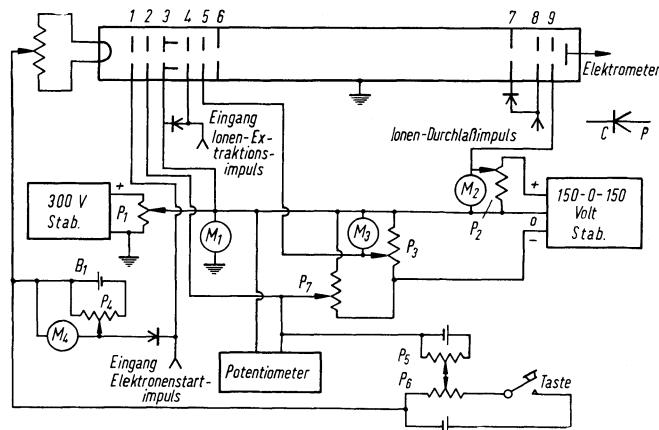


Abb. 66. Schema des Flugzeitspektrometers nach H. S. Katzenstein und S. S. Friedland

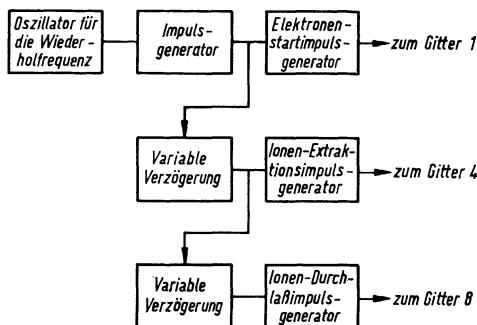


Abb. 67
Blockschaltbild des Impulsgebers

Die zu analysierenden Ionen werden im feldfreien Raum zwischen Gitter 3 und 4 durch einen kurzzeitigen, über Gitter 1 gesteuerten Elektronenstromstoß gebildet. Nach einer wählbaren Zeitverzögerung werden die Ionen durch einen Spannungsimpuls am Gitter 4 aus dem Ionisierungsvolumen herausgezogen und gegen das stark negative Gitter 5 beschleunigt, um sie möglichst schnell auf hohe Energie zu bringen und so die Ionensignalbreite, die durch die thermische Energie der Ionen bedingt wird, zu vermindern. Das Gitter 6 legt schließlich mit seinem Potential die Energie der Ionen fest, mit der sie in die feldfreie Driftrohre eintreten.

Katzenstein und *Friedland* haben erkannt, daß es notwendig ist, die Ionen möglichst schnell auf die volle Energie zu beschleunigen. Die Zweifeldgeometrie *W. C. Wileys* ist hier verwirklicht, ebenso das Verzögerungsprinzip für die Ionenejektion. Eine Analyse der damit verknüpften Fokussierungsbedingungen und ihre konsequente Erfüllung und Ausnutzung fehlen allerdings.

Die Ionen driften über 100 cm mit einer Energie von 250 V. Um einen schnellen Verstärker am Ausgang und einen Multiplier als Kollektor zu vermeiden, führen die Autoren vor dem Faraday-Auffänger drei Gitter ein.

Das erste Gitter 7 zur Driftröhre hin dient der Feldbegrenzung. Das nächste Gitter 8 wird kurzzeitig stark negativ getastet, wenn die Ionen der gerade zu registrierenden Masse ankommen. Diese Ionen erfahren somit einen Extra-Energiegewinn und sind jetzt in der Lage, das stark positive Gegenfeldgitter 9 zu überwinden und zum Nachweis in den Faraday-Auffänger zu kommen. Durch kontinuierliche Veränderung der Verzögerungszeit zwischen dem Ionen-Ejektionsimpuls am Gitter 4 und dem negativen Impuls am Gitter 8 gelangen die einzelnen Massen des Spektrums zur Registrierung. Experimentell wurde eine Auflösung von etwa 75 erreicht.

Weitere Literatur:

E. I. Agishev und *N. I. Ionov* [129, 130]; *N. I. Ionov* und *B. A. Mamyrin* [131]; *J. F. Betts*, *E. H. Paufve* und *W. C. Wiley* [132]; *W. Fishwick* [133].

4.12 Linearperiodische Systeme

Ein linearperiodisches Flugzeitspektrometer ohne Phaseneffekte müßte einen Aufbau haben, der dem Bierman-Spektrometer (Kapitel 3.124) ähnlich ist. Durch elektrische Zylinderlinsen (bestehend aus Schlitzlochblenden) wird eine rinnenförmige Potentialmulde aufgebaut. Die durch einen kurzzeitigen Elektronenstromstoß erzeugten Ionen erhalten eine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Potentialrinne, so daß sie auf einer sinusförmigen Bahn durch die Potentialmulde

laufen. Auf der Bahn separieren sich die Ionenpakete entsprechend ihrer Masse. Am Ende der Bahn werden sie durch ein Hilfsfeld auf einen Multiplier, zur Erzeugung der Impulssignale, beschleunigt.

4.13 Zirkularperiodische Flugzeitspektrometer

4.131 Das Chronotron nach Goudsmit

S. A. Goudsmit [122] schlug 1948 ein Flugzeitmassenspektrometer vor, bei dem die geschwindigkeits- und richtungsunabhängige Umlaufzeit der Ionen gleicher Massen in einem magnetischen Feld zur Analyse ausgenutzt wird.

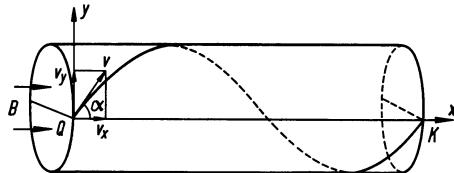


Abb. 68
Ionenbahn im homogenen Magnetfeld

Abb. 68 zeigt die Ionenbewegung in einem homogenen magnetischen Feld. Der Geschwindigkeitsvektor v eines Ions schließe mit der magnetischen Feldlinie in der Achse des Solenoids (x -Achse des Koordinatensystems) den Winkel α ein. Die Geschwindigkeit senkrecht zum magnetischen Feld ist dann:

$$v_y = v \sin \alpha.$$

Diese Geschwindigkeitskomponente führt im Magnetfeld zu einer Kreisbewegung des Ions infolge der Lorentz-Kraft.

Es gilt:

$$\frac{Mv_y^2}{r} = eBv_y,$$

$$r = \frac{Mv \sin \alpha}{eB}.$$

Dabei ist M die Masse des Ions, r der Radius der Kreisbahn, e die Elementarladung und B die magnetische Feldstärke.

Die Umlaufzeit des Ions auf seiner Bahn ist:

$$T = \frac{2\pi r}{v_y} = \frac{2\pi M}{eB} \quad (4.1)$$

unabhängig von v und α .

Seine Zyklotronfrequenz genannte Kreisfrequenz beträgt:

$$\omega_c = \frac{e}{M} B. \quad (4.2)$$

Nach Vollendung der Kreisbahn erreicht das Ion wieder die x -Achse in folgender Entfernung vom Startpunkt:

$$x_f = v_x T = \frac{2\pi M v \cos \alpha}{eB}. \quad (4.3)$$

Das Solenoid ist also eine magnetische Linse, deren Brennweite u.a. vom Impuls Mv und von der Richtung α der Ionen abhängt, d.h. sie zeigt sphärische Aberration.

Eine Ionenquelle bei Q wird auf eine Brennlinie in der x -Achse abgebildet. Aus Gleichung (4.1) und (4.3) folgt die zeitliche Fokussierung aller Ionen gleicher Masse in der Brennlinie auf der x -Achse.

Für die Flugzeit gilt nach (4.1):

$$T = 656 \frac{A}{B} \mu\text{sec.}$$

A ist das Atomgewicht der Ionen und B die magnetische Feldstärke in Gauß (Γ).

Die Flugzeit eines Ions der Masse 150 beträgt in einem Magnetfeld von 100 Γ ungefähr 1000 μsec .

Für Ionen, deren Atomgewichte um eine Einheit differieren, ergibt sich bei dem gleichen Magnetfeld, unabhängig von der Masse, ein Flugzeitunterschied von 6,56 μsec . Da die Flugzeit mit der Masse zunimmt, schien es *Goudsmit* aussichtsreich, im Bereich schwerer Atome Präzisionsmessungen anzustreben.

Hays, Richards und *Goudsmit* [134] berichteten 1951 über erfolgreiche Messungen mit dem von *Goudsmit* vorgeschlagenen, „Chronotron“ genannten Instrument.

Abb. 69 zeigt schematisch das Spektrometer. Aus der Ionenquelle Q werden die durch Elektronenstoß gebildeten Ionen durch einen an die Blende W gelegten kurzen Spannungsimpuls mit etwa 600 V Amplitude herausgezogen. Der Spannungsimpuls ist so kurz bemessen ($1/2 \mu\text{sec}$), daß alle Teilchen des Ionenpakets den gleichen Impuls senkrecht zum Magnetfeld B erhalten. Sie bewegen sich damit auf gleichen Bahnen. Als Vertikalkomponente der Geschwindigkeit in Richtung des Magnetfeldes genügt bereits die Wärmebewegung der Ionen. Nachdem das Ionenpaket einige Windungen seiner Schraubenbahn durchlaufen hat, kommt es in einem Auffänger oder, noch besser, in einem Sekundär-

elektronenvervielfacher K zum Nachweis [127]. Das verstärkte Signal wird den Vertikalplatten eines Oszilloskopraphen zugeführt, dessen Zeitablenkung mit dem Start des Ionenpaketes zu laufen beginnt. Auf dem

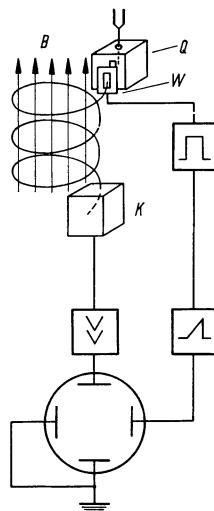


Abb. 69

Schema eines Flugzeitspektrometers nach *Goudsmit* (Chronotron)

Leuchtschirm erscheinen die Signale der ankommenen Ionen als schmale Spannungsspitzen. Wird nur eine Ionensorte gebildet, so entsprechen die aufeinanderfolgenden Spannungsspitzen Ionenpaketen, die eine verschiedene Anzahl von Windungen in ihrer Bahn durchlaufen, bevor sie in den Auffänger gelangen. Mit den Mitteln der Radar-Zeitmeßtechnik wird aus den Signalabständen über Kalibriermessungen an Kohlenwasserstoffen die unbekannte Ionenmasse bestimmt. Im allgemeinen wurde zur Messung der zeitliche Abstand zwischen dem zweiten und neunten Signal, d.h. die Flugzeit für sieben Windungen benutzt. Die genannten Autoren gaben eine Meßunsicherheit von etwa 10^{-3} atomaren Masseneinheiten an und bestimmten die Masse einer Reihe von Elementen.

Weitere Literatur:

P. I. Richards, E. E. Hays und S. A. Goudsmit [135]; *E. E. Hays, P. I. Richards und S. A. Goudsmit* [136]; *E. E. Hays* [137].

4.132 Ein zirkularperiodisches Flugzeitspektrometer ohne Magnetfeld

Ein Ionenpaket mäßig homogener Energie wird mit einer kleinen Winkeldivergenz in einen Zylinderkondensator, in dem eine passende

elektrische Feldstärke herrscht, eingeschossen. Die Einschußrichtung ist tangential, mit einer kleinen Komponente in Achsenrichtung. Die Ionen beschreiben schraubenförmige Bahnen, wobei jeweils nach einem Winkel von $\pi/\sqrt{2}$ Richtungsfokussierung stattfindet [10].

Nach einigen Umläufen über einen totalen Winkel $n \cdot \pi/\sqrt{2}$ ($n = \text{ganze Zahl}$) können die während der Laufzeit in einzelne Massenpakete separierten Ionen durch eine Blende aus dem Feld des Zylinderkondensators austreten. Sie kommen anschließend in einem Sekundärelektronen-Multiplier zum Nachweis (*Blauth*). Die Flugzeitmethode gibt nur dann ein gutes Auflösungsvermögen, wenn die Ionen eine einheitliche Energie besitzen. Bei dem beschriebenen Spektrometer dient das elektrische Radialfeld des Zylinderkondensators zugleich als Energiefilter. Der Zylinderkondensator habe die Radien R_2 und R_1 . Zwischen den Zylindern liege die Potentialdifferenz U_g . Die elektrische Feldstärke im Zylinderkondensator ist dann:

$$E = \frac{Ug}{r \ln R_2/R_1}. \quad (4.4)$$

Die Bedingung für eine Kreisbahn lautet:

$$\frac{Mv^2}{r_0} = \frac{eUg}{r_0 \ln R_2/R_1}. \quad (4.5)$$

Für eine Kreisbahn mit beliebigem Radius muß also folgende Beziehung zwischen der kinetischen Energie W_0 der Ionen und der Spannung am Zylinderkondensator erfüllt sein:

$$W_0 = \frac{eUg}{2 \ln R_2/R_1}. \quad (4.6)$$

Die einzelnen Kreisbahnen werden von Ionen gleicher Masse mit der gleichen Geschwindigkeit durchlaufen:

$$v = \sqrt{\frac{2W_0}{M}}.$$

Für die Flugzeit der Ionen der Masse M_i und der Geschwindigkeit v_i über den n -fachen Richtungsfokussierungswinkel ($\pi/\sqrt{2}$) gilt:

$$\tau_i = \frac{l}{v_i} = \frac{n\pi}{\sqrt{2}} \frac{r_0}{v_i} = \frac{n\pi}{2} \sqrt{\frac{M_i}{W_0}} r_0. \quad (4.7)$$

Der Einschußradius der Ionen muß also gut definiert sein. Eine genauere Analyse zeigt, daß die Flugzeit der Ionen in erster Näherung nicht

vom Einschußwinkel α gegen die Sollkreisbahn mit $r = r_0$ abhängt. Experimentelle Ergebnisse liegen nicht vor.

Die beschriebenen linearperiodischen und zirkularperiodischen Flugzeitspektrometer wurden in die Gruppe der Flugzeitspektrometer ohne Phasenbeziehungen eingeordnet. Dabei wurde vorausgesetzt, daß alle Ionen die gleiche Bahn im Analysatorsystem durchlaufen. In der Praxis wird dieser Fall nicht völlig verwirklicht, so daß unter Umständen Phaseneffekte auftreten können. (Die langsamsten Ionen können als erste in den Kollektor gelangen, wenn sie weniger Perioden der Bahn durchlaufen haben als die schnelleren Ionen).

4.133 Das Zykloiden-Flugzeitspektrometer nach Hipple und Sommer

1938 gaben W. Bleakney und J. A. Hipple [138] das statische doppel-fokussierende Zykloidenspektrometer an.

In einem ausgedehnten, homogenen magnetischen Feld und einem dazu senkrechten, ausgedehnten elektrischen Feld werden die von einem Spalt ausgehenden Ionen großer Winkeldivergenz und großer Energiebreite in einem Abstand von der Quelle fokussiert, der von der Masse der Ionen abhängt.

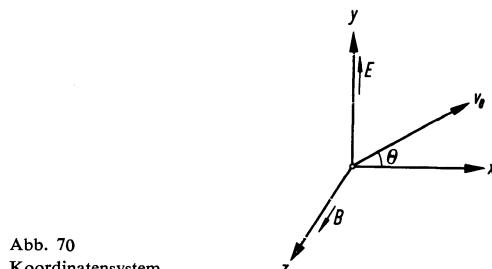


Abb. 70
Koordinatensystem

Die Bewegungsgleichungen der Ionen im Koordinatensystem nach Abb. 70 lauten:

$$M\ddot{y} = eE - eB\dot{x} \quad (4.8)$$

$$M\ddot{x} = eB\dot{y}, \quad (4.9)$$

mit den Anfangsbedingungen:

$$t = 0, \quad \dot{x}_0 = v_0 \cos \theta$$

$$\dot{y}_0 = v_0 \sin \theta.$$

Die Integration der Bewegungsgleichungen ergibt:

$$x = \varrho \sin \varphi - \varrho \sin \left(\frac{e}{M} Bt + \varphi \right) + \frac{E}{B} t \quad (4.10)$$

$$y = \varrho \cos \varphi - \varrho \cos \left(\frac{e}{M} Bt + \varphi \right). \quad (4.11)$$

Durch Vergleich stellen wir fest, daß dies die Parameterdarstellung einer Zykloide ist. Die Zykloide entsteht durch Abrollen eines Kreises mit dem Radius a auf einer Geraden. Dabei beschreibt ein Radiusvektor der Länge ρ die Zykloide. Aus der integrierten Bewegungsgleichung entnimmt man, daß die Periode der Zykloidenbewegung gleich der Umlaufsdauer des Rollkreises ist. Die Kreisfrequenz ist:

$$\omega_c = \frac{eB}{M}. \quad (4.12)$$

Die Zykloide wird also mit der Zyklotronfrequenz durchlaufen. Der Mittelpunkt des Rollkreises wandert mit der Geschwindigkeit:

$$v_x = \frac{E}{B}. \quad (4.13)$$

Für den Rollkreisradius ergibt sich:

$$a = \frac{EM}{eB^2}. \quad (4.14)$$

Die Zykloide wiederholt sich im Abstand:

$$d = 2\pi a = 2\pi \frac{EM}{eB^2}. \quad (4.15)$$

Diesen Punkt durchlaufen alle Ionen gleicher Masse unabhängig von ihrer Geschwindigkeit und Richtung. Es liegt eine exakte Doppelfokussierung vor. Ionen gleicher Massen durchlaufen die durch die Anfangsbedingungen gegebenen verschiedenen Zykloidenbahnen nach (4.1) in gleichen Zeiten:

$$T = 2\pi \frac{M}{Be}.$$

J. A. Hipple und *H. Sommer* bauten auf dieser Grundlage ihr Zykloiden-Flugzeitspektrometer [139] (Abb. 71).

Bei *Hipple* und *Sommer* hat das Spektrometer eine Polschuhfläche von 225×48 cm. Die Ionen einer bestimmten Masse können mehr als fünf volle Zykloidenperioden durchlaufen. Nach Vollendung der ersten und fünften Zykloidenperiode treten die fokussierten Ionen jeweils

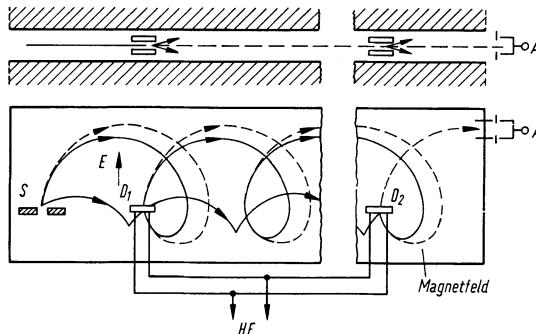


Abb. 71
Zykloiden-Flugzeitspektrometer nach J. A. Hipple und H. Sommer

in einen kleinen Kondensator (D_1 und D_2) ein, dessen elektrisches Feld parallel zum Magnetfeld ist. Die Kondensatoren werden von einer gemeinsamen Hochfrequenzspannungsquelle gespeist. Durch das Hochfrequenzfeld werden die Ionen im allgemeinen auf die Polschuhe abgelenkt und dort entladen. Nur Ionen, die zu den Zeitpunkten der Nulldurchgänge der Hochfrequenzspannung die Kondensatoren durchlaufen, erreichen ungestört den Kollektor A . Dazu muß die Flugzeit der Ionen zwischen den Kondensatoren gleich sein einem ganzzahligen Vielfachen der halben Hochfrequenzperiode:

$$nT_c = \frac{g T_{HF}}{2}$$

oder

$$\nu_{HF} = \frac{g}{2n} \nu_c = \frac{geB}{4\pi n M}. \quad (4.16)$$

Dabei ist:

T_c = Periodendauer einer Zykloiden- oder Zyklotronkreisbahn;

T_{HF} = Periodendauer der Hochfrequenz;

n = Zahl der Zykloiden-Perioden zwischen den Kondensatoren;

g = ganze Zahl.

Hipple und *Sommer* erreichten beim ersten Versuch die Auflösung 12000 mit $g = 270$, $n = 4$ und Flugzeiten von 100 μ sec.

4.2 Flugzeitspektrometer mit Phasenbeziehungen

4.21 Geradeaus-lineare Systeme

1952 beschrieb *R. R. Wilson* [140] sein 1941 konzipiertes Isotron, einen magnetfeldfreien Massenseparator nach dem Laufzeitprinzip, bei dem die Isotope mit Hilfe einer Geschwindigkeitsmodulation und einer nachfolgenden Phasenfokussierung getrennt werden können. Ähnliche Massentrenner wurden später noch von *L. P. Smith*, *W. E. Parkins* und *A. T. Forrester* [141] sowie von *H. Heil* [142] und von *R. Hofmann* und *W. Walcher* [143] beschrieben.

4.211 Das Flugzeitspektrometer mit Phasenfokus nach Glenn

W. E. Glenn jr. [144, 145] benutzte das Prinzip der Geschwindigkeitsmodulation mit nachfolgender Phasenfokussierung zum Bau eines Flugzeitspektrometers, das in Abb. 72 schematisch dargestellt ist.

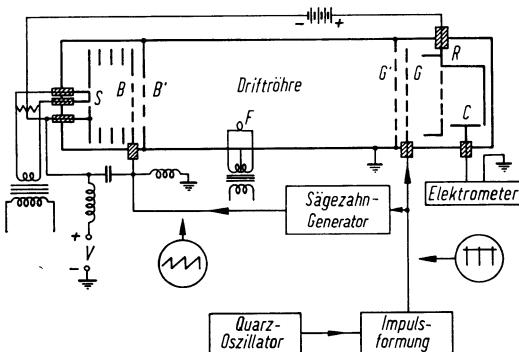


Abb. 72
Flugzeitspektrometer mit
Phasenfokus

Die Ionen werden von der Ionquelle *S* bis zum Gitter *B* mit einer konstanten Spannung beschleunigt. Zwischen den Gittern *B* und *B'* erfahren sie dagegen eine Beschleunigung durch eine bestimmte, zeitabhängige periodische Spannung. Dabei erhalten die in einer Periode zuletzt startenden Ionen jeweils die größte Geschwindigkeit. Dadurch wird erreicht, daß sich an bestimmten Punkten der Driftröhre jeweils alle Ionen einer Masse, die den Geschwindigkeitsmodulator *BB'* während einer Spannungsperiode verließen, treffen. Diese Phasenfokussierung findet für die nachzuweisenden Ionen zwischen den Gittern *G'* und *G* zum Zeitpunkt t_a statt. In diesem Augenblick erhält das Gitter *G* einen schmalen Spannungsimpuls (Durchlaßimpuls), der die phasenfokussierten Ionen so beschleunigt, daß sie das Potential des Reflektor-gitters *R* vor dem Auffänger *C* überwinden können und dann registriert

werden. Die einzelnen Massen kommen durch eine langsame Veränderung der konstanten Beschleunigungsspannung oder durch eine Frequenzänderung der zeitabhängigen Beschleunigungsspannung zur Phasenfokussierung zwischen den Gittern G' und G und damit zum Nachweis. Es läßt sich leicht zeigen, daß die zeitabhängige Spannung in erster Näherung eine SägezahnsSpannung ist:

Die Ionen starten zum Zeitpunkt t und erreichen den Raum zwischen G' und G zur Zeit t_a . Für die Geschwindigkeit v der Ionen der Masse M gilt dann:

$$v = \frac{L}{t_a - t} = \sqrt{\frac{2eU}{M}}. \quad (4.17)$$

U = Beschleunigungsspannung,

L = Länge der Driftstrecke.

Nach U aufgelöst, erhält man die zeitabhängige Spannung, die bewirkt, daß Ionen, die zu beliebiger Zeit t ($0 \leq t \leq t_1$) starten, zur Zeit t_a eine Phasenfokussierung erfahren.

$$\begin{aligned} U(t) &= \frac{M}{2e} \left(\frac{L}{t_a} \right)^2 \left(\frac{1}{1-t/t_a} \right)^2 \\ &= \frac{M}{2e} \left(\frac{L}{t_a} \right)^2 \sum_{n=0}^{\infty} (1+n) \left(\frac{t}{t_a} \right)^n. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Für $0 \leq t \leq t_1$ und $t_1 \ll t_a$ gilt angenähert:

$$U(t) = \frac{M}{2e} \left(\frac{L}{t_a} \right)^2 \left(1 + \frac{2t}{t_a} \right). \quad (4.19)$$

An den Modulator $B B'$ wird also die SägezahnsSpannung

$$U'(t) = \frac{ML^2 t}{et_a^3} \quad (4.20)$$

angelegt. t_1 ist die Periode von $U(t)$. Bei *Glenn* ist $t_1 = t_a/40$.

Das Spektrometer zeigt harmonische Linien. Diese Störlinien entfallen, wenn während der Flugzeit der Ionen nur einmal ein Ionenpaket beschleunigt wird und wenn während dieser Zeit auch nur ein Durchlaß-impuls an das Gitter G gelegt wird. Ein solches Verfahren vermindert jedoch die Transmission und damit die Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers, wenn die Flugzeit nicht sehr kurz und das Auflösungsvermögen klein werden sollen. Die Verfahren zur Unterdrük-

kung der Harmonischen ohne Einschränkung der Transmission sind sehr aufwendig. *Glenn* wendet daher ein Verfahren der oben beschriebenen Art an. Damit rückt das Spektrometer bezüglich seiner Empfindlichkeit sehr nahe an die geradeaus-linearen Flugzeitspektrometer ohne Phasenbeziehungen (Kapitel 4.1).

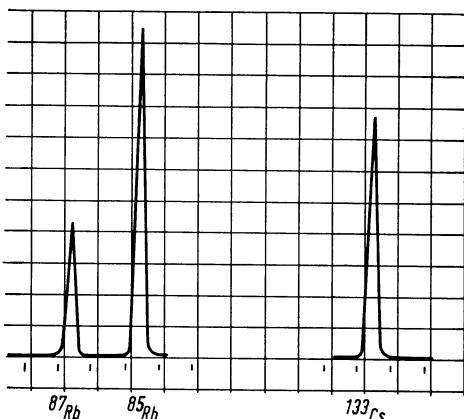


Abb. 73
Massenlinien des Rb und Cs
nach *Glenn*

Experimentell erreichte *Glenn* das in Abb. 73 dargestellte gute Auflösungsvermögen. Die Harmonischen wurden bei der Aufnahme der Spektren unterdrückt. Ein einfaches Massenspektrometer mit zylindrischer Elektrodenanordnung (Senderöhre), Geschwindigkeitsmodulation der in radialer Richtung fliegenden Ionen durch eine Sägezahnspannung und anschließende Phasenfokussierung der Ionen am Ort der äußersten zylindrischen Elektrode, die als Kollektor dient, wurde 1957 von *K. A. Lincoln* [146] untersucht. *H. Ezoe* und *T. Hayashi* [147] schlagen einen Flugzeitspektrographen mit Geschwindigkeitsmodulation vor, bei dem die im Raum fokussierten Ionenpakete durch ein kurzzeitig angelegtes elektrisches Feld senkrecht zu ihrer ursprünglichen Flugrichtung abgelenkt werden.

Die Ionen treffen auf eine Photoplatte oder eine Reihe von Kollektoren. 1961 veröffentlichte *P. K. Dutt* eine Theorie der Phasenfokussierung in Flugzeitspektrometern [148].

4.212 Der Massenspektrograph nach *Le Poole* [149, 150]

Funktionsprinzip:

Die Abb. 74 zeigt schematisch die Apparatur. Ein Ionenstrahl möglichst homogener Energie eU_0 tritt in ein elektrisches Drehfeld der Kreisfrequenz ω ein. Das Drehfeld wird durch zwei HF-Spannungen

gleicher Frequenz, die mit $\pi/2$ Phasendifferenz an zwei Ablenkplattenpaaren liegen, erzeugt. Nach der Ablenkung im Drehfeld beschreiben die Ionen aller Massen einen Hohlkegel. Durch eine elektrostatische Linse werden sie in ein zweites Drehfeld gleicher Frequenz und Umlaufrichtung fokussiert.

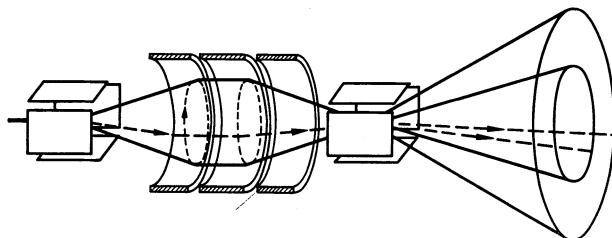


Abb. 74. Massenspektrograph nach Le Poole

Wenn Ionen verschiedener Massen das erste Drehfeld gleichzeitig verlassen, so treffen sie das zweite Drehfeld in verschiedener Phasenlage an, weil ihre Flugzeit τ auf der Strecke l zwischen den Drehfeldern verschieden ist. Die resultierende Ablenkung der Ionen ist gleich der Vektorsumme der Einzelablenkungen R_0 (Abb. 75).

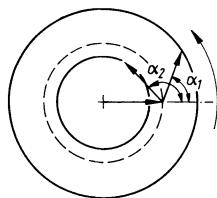


Abb. 75
Vektordiagramm des Ringspektrums

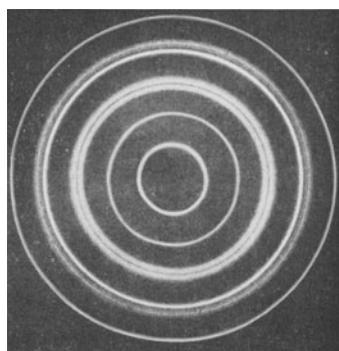


Abb. 76
Aufgenommenes Ringspektrum

Es gilt:

$$\tau = l \sqrt{\frac{M}{2eU_0}}.$$

Für den Phasenwinkel α gilt:

$$\alpha = \omega\tau = \omega l \sqrt{\frac{M}{2eU_0}}. \quad (4.21)$$

Die resultierende Ablenkung ist dann:

$$R = 2R_0 \cos \frac{\alpha}{2} = 2R_0 \cos \left(\frac{\omega l}{2} \sqrt{\frac{M}{2eU_0}} \right). \quad (4.22)$$

Das Spektrometer soll bis zur höchsten Masse M_m funktionieren, für die die Ablenkung gerade Null, das heißt $\alpha = \pi$ ist.

Dann ist:

$$a_i = \pi \sqrt{\frac{M_i}{M_m}}. \quad (4.23)$$

und

$$R = 2R_0 \cos \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{M_i}{M_m}}. \quad (4.24)$$

Das Spektrogramm zeigt also für die einzelnen Massen Kreise mit verschiedenen Radien. (Abb. 75, 76).

Läßt man die beiden Drehfelder entgegengesetzt umlaufen, so entstehen statt der Kreise sternförmig angeordnete Linien als Massenspektrum. Für Ionen von 2 keV ergibt sich eine Frequenz von 100 kHz für die Masse $M_m = 100$ und den Drehfeldabstand $l = 30$ cm.

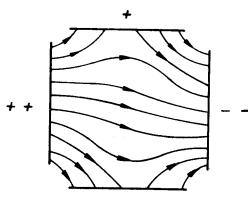


Abb. 77. Feldinhomogenität
in einer Plattenablenkanordnung

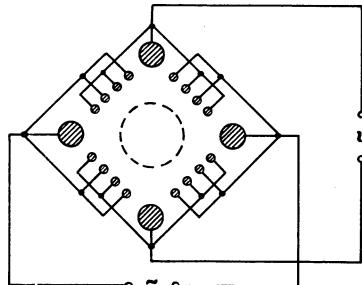


Abb. 78. Korrigierte Ablenkanordnung

Die Abb. 77 zeigt, daß das Drehfeld in einer Plattenkondensatoranordnung inhomogen ist.

Kramer und Le Poole [150] überwanden diese Schwierigkeit mit der in Abb. 78 gezeigten Anordnung.
Sie erreichten ein Auflösungsvermögen von etwa 150.

4.213 Phasenwinkel-Flugzeitspektrometer mit Frequenzmodulation nach Carre und Margoloff

Das 1950 angegebene Massenspektrometer [151] arbeitet nach dem Prinzip der Radargeräte mit Frequenzmodulation zur Messung von Entfernungen. Die Abb. 79 zeigt das Schema der Spektrometerröhre.

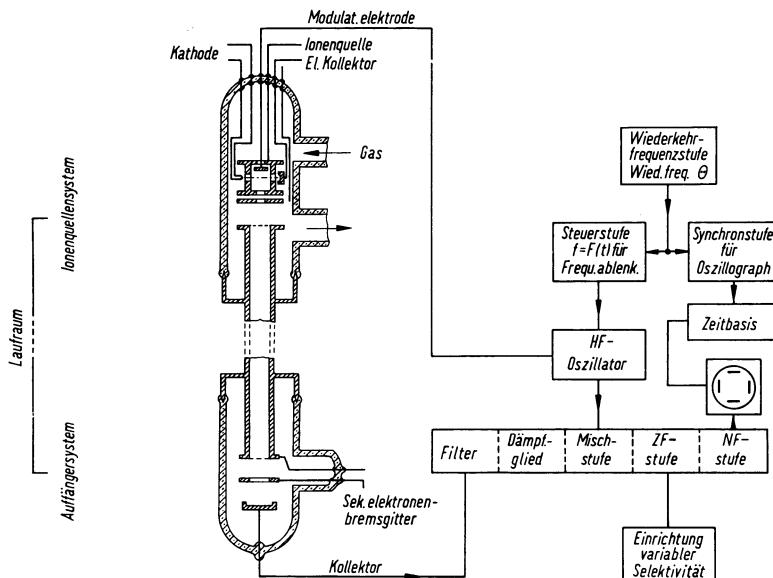


Abb. 79. Massenspektrometer mit Laufzeitselektion und mit Frequenzmodulation

Die Ionen werden durch Elektronenstoß erzeugt. Alle Gleichspannungspotentiale der Elektroden im Ionenquellsystem werden so eingestellt, daß eine an die Modulationselektrode angelegte HF-Spannung eine proportionale Änderung des in den Ionenlaufraum eintretenden Ionенstroms hervorruft. Die HF-Spannung ist so klein, daß sie selbst keine Gasentladung bewirkt. Nach dem Verlassen des Laufraumes treffen die Ionen auf den Kollektor und rufen einen hochfrequenzmodulierten Strom hervor.

Zum Meßverfahren: Die HF-Spannung eines Oszillators wird nach der Funktion $F(t)$ frequenzmoduliert. $F(t)$ wiederholt sich periodisch

Mit dieser frequenzmodulierten HF-Spannung wird einerseits der Ionenstrahl über die Modulationselektrode moduliert und andererseits das am Kollektor erhaltene Ionenstromsignal gemischt. Die Ionen konstanter Energie haben eine der Wurzel aus der Ionenmasse proportionale Laufzeit τ von der Ionenquelle bis zum Kollektor.

$$\tau = c \sqrt{M}.$$

Das heißt, die Ionen bringen zum Zeitpunkt t an den Kollektor ein Signal, das

$$F(t-\tau) = F(t - c \sqrt{M})$$

entspricht, weil sie um die Zeit τ früher entstanden sind. Durch Mischung mit der Oszillatorkreisfrequenz $F(t)$ entsteht die Zwischenfrequenz: $F(t - c \sqrt{M}) - F(t)$. Für das Mischsignal ist also der durch die Laufzeit entstandene Phasenwinkel entscheidend.

Damit der nachfolgende Verstärker anspricht, muß die Zwischenfrequenz folgender Bedingung genügen:

$$f_z - \frac{\Delta f}{2} \leq F(t - c \sqrt{M}) - F(t) \leq f_z + \frac{\Delta f}{2}.$$

f_z ist die Zwischenfrequenz des Verstärkers, Δf seine Bandbreite. Zur einwandfreien Wiedergabe eines Spektrums muß $F(t)$ so gewählt werden, daß die oben stehende doppelte Ungleichung zu jedem Zeitpunkt t von einer — und nur einer — Ionenmasse M erfüllt wird. Genaugenommen erscheint das Signal der Ionenmasse M zwischen den Zeiten t und t_M :

$$f_z - \frac{\Delta f}{2} = F(t - c \sqrt{M}) - F(t)$$

$$F(t_M - c \sqrt{M}) - F(t_M) = f_z + \frac{\Delta f}{2}.$$

Das Zeitintervall $t - t_M$ bestimmt die Basisweite der zur Masse M gehörenden Signallinie. Die Grenzen des Meßbereichs M_0 bis M_1 ergeben sich aus:

$$F(t_0 - c \sqrt{M_0}) - F(t_0) = f_z$$

$$F(t_1 - c \sqrt{M_1}) - F(t_1) = f_z.$$

$t_0 - t_1$ ist gleich der Periode T der Funktion $F(t)$. Durch Änderung der Periode T kann unter anderem der Massenbereich geändert werden. Experimentelle Ergebnisse liegen für dieses Spektrometer nicht vor.

4.22 Linearperiodische Systeme

4.221 Phasenwinkel-Flugzeitspektrometer (Tempitron) nach E. W. Blauth, F. Melzner und E. H. Meyer

Die Abb. 80 zeigt schematisch eine Ausführungsform des 1961 vorgeschlagenen Tempitrons [152, 153].

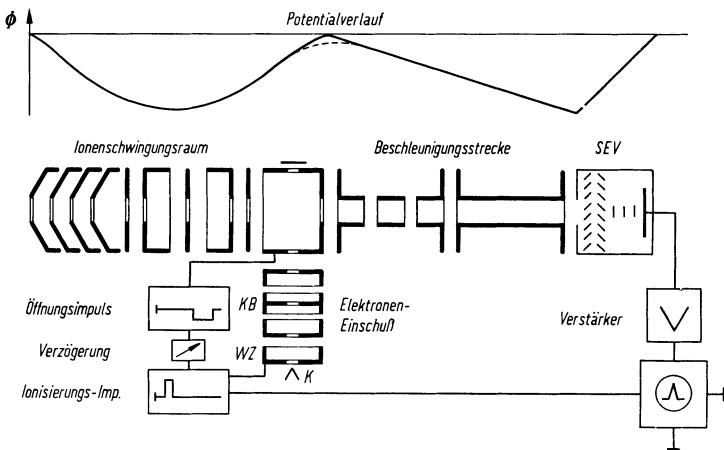


Abb. 80. Tempitron mit Potentialverlauf

Der durch Wehneltzylinder WZ und Kompensationsblende KB gesteuerte Elektronenstrom wird impulsartig für eine sehr kurze Zeit freigegeben. Die durch den kurzen Elektronenstromstoß gebildeten Ionen schwingen sofort in dem Potentialtopf. (Die Länge des Schwingungsraumes betrug bei einem Spektrometer [153] etwa 4 cm). Nach wenigen Schwingungen haben sich die Ionenpakete der einzelnen Massen hinreichend separiert. Jetzt wird der zur Ionen-Nachbeschleunigungsstrecke und dem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) hin gelegene Rand des Potentialtopfes durch einen Spannungsimpuls so lange erniedrigt, bis ihn alle separierten Ionenpakete überwunden haben und in dem SEV zum Nachweis gekommen sind. Der zeitliche Abstand der einzelnen Ionensignale ist eine berechenbare Funktion der Ionenmasse und der Phasenlage der Ionenpakete zum Zeitpunkt der Öffnung der Potentialmulde.

Dem Spektrometer können auch Ionen zur Analyse zugeführt werden, die außerhalb gebildet wurden. Dazu wird das ganze Spektrometer gegen den Außenraum potentialmäßig hochgelegt. Dadurch können die Ionen nur dann axial von links in den Schwingungsraum (Abb. 80)

eintreten, wenn der linke Rand der Potentialmulde (Schwingungsraum) kurzzeitig durch einen Spannungsimpuls erniedrigt wird. Nach diesem Einlaß sind die Ionen im Schwingungsraum eingefangen und werden separiert und nachgewiesen. — Man macht sich leicht klar, daß es durch eine Erhöhung des linken Potentialmuldenrandes und eine Veränderung des Potentials der gesamten Spektrometeranordnung gegenüber dem Außenraum möglich ist, die Ionen eines vorgegebenen Energiebereiches bezüglich ihrer Masse zu spektrometrieren.

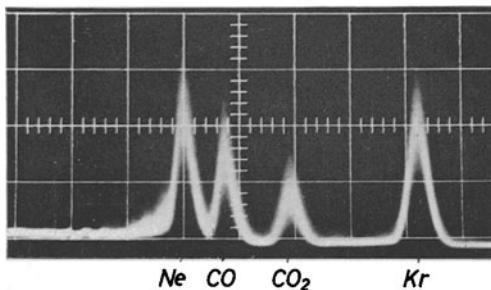


Abb. 81
Massenspektrum eines Gasgemisches
(Ionenauslaß nach der 1. Schwingung)

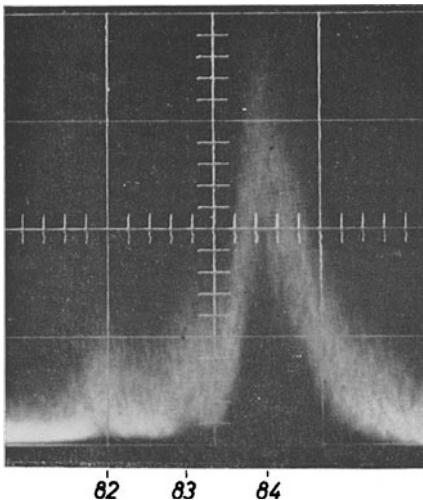


Abb. 82
Massenspektrum von drei Kryptonisotopen,
aufgenommen mit dem Tempitron (Ionenauslaß
nach der 5. Schwingung)

Die Abbildungen 81 und 82 zeigen Massenspektren, die mit dem Tempitron aufgenommen wurden [153].

Die erwähnte Kompensationsblende *KB* erhält eine zur Steuerspannung am Wehneltzyylinder gegenphasige Spannung, deren Amplitude so ab-

geglichen wird, daß keine resultierenden Störfelder von der Elektronenstrahluntastung in den Ionenschwingungsraum greifen.

Diese Störfelder können die Ionenschwingung stören. Es sei hier vermerkt, daß es mit Hilfe dieser Anordnung möglich war, den ionisierenden Elektronenstrahl in kurzer Zeit völlig zu unterdrücken. Anschließend konnte das Abklingen der Ionenschwingung im Spektrometer verfolgt werden [154]. Trotz der Kompensation des Elektronensteuerfeldes erfahren die Ionen noch einen resultierenden Kraftstoß durch die Raumladungsänderung des kurzzeitigen Elektronenstromstoßes. Der Kraftstoß wirkt wie eine zusätzliche Anregung der Ionenschwingung:

Kurzzeitige Anregung einer Ionenschwingung

Die Schwingung der Ionen verläuft vom Anregungsvorgang ungestört, wenn die bei der Anregung einwirkende Kraft $K(t)$ kurz andauernd ist, verglichen mit der Schwingungsdauer der Ionen. Die Differentialgleichung für ein solches System lautet:

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{K(t)}{M}.$$

Die allgemeine Lösung lautet:

$$x = C_1 \cos \omega_0 t + C_2 \sin \omega_0 t + \frac{1}{\omega_0} \int_0^t \frac{K(u)}{M} \sin \omega_0(t-u) du.$$

Für $t = 0$ sei $x = x_0$ und $\dot{x} = 0$.

Dann ist:

$$x = x_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{\omega_0} \int_0^t \frac{K(u)}{M} \sin \omega_0(t-u) du.$$

Die Kraft $K(t)$ wirke, wie beschrieben, nur von

$$t = 0 \text{ bis } t = \Delta T.$$

ΔT sei klein gegen die Schwingungsdauer des ungestörten Systems $T = \frac{2\pi}{\omega_0}$.

Da $K(t)$ gleich Null ist für $t > \Delta T$, muß die Integration nur über ΔT erstreckt werden:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\omega_0} \int_0^t \frac{K(u)}{M} \sin \omega_0(t-u) du &= \frac{1}{\omega_0} \int_0^{\Delta T} \frac{K(u)}{M} \sin \omega_0(t-u) du = \\ &= \frac{1}{M\omega_0} \sin \omega_0 t \int_0^{\Delta T} K(u) \cos \omega_0 u du - \frac{1}{M\omega_0} \cos \omega_0 t \int_0^{\Delta T} K(u) \sin \omega_0 u du. \end{aligned}$$

Der Mittelwertsatz liefert für die im Intervall Null bis ΔT positive Funktion $K(u)$:

$$\int_0^{\Delta T} K(u) \cos \omega_0 u du = \cos(\omega_0 \vartheta_1 \Delta T) \int_0^{\Delta T} K(u) du$$

$$\int_0^{\Delta T} K(u) \sin \omega_0 u du = \sin(\omega_0 \vartheta_2 \Delta T) \int_0^{\Delta T} K(u) du$$

$$\text{mit } 0 < \vartheta_1 < 1;$$

$$0 < \vartheta_2 < 1.$$

Mit $\omega_0 \Delta T = 2\pi \frac{\Delta T}{T} \ll 1$ nach Voraussetzung, wird

$$\cos(\omega_0 \vartheta_1 \Delta T) \simeq 1 \text{ und } \sin(\omega_0 \vartheta_2 \Delta T) \simeq 0.$$

Daraus folgt:

$$x = x_0 \cos \omega_0 t + \frac{\int_0^{\Delta T} K(u) du}{M \omega_0} \sin \omega_0 t.$$

Dies ist die Eigenschwingung des ungestörten Systems, das durch die Differentialgleichung $\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$ beschrieben wird, mit den Anfangsbedingungen:

$$x_{t=0} = x_0 \quad \text{und} \quad \dot{x}_{t=0} = \frac{\int_0^{\Delta T} K(u) du}{M}.$$

Die Amplitude der Schwingungen wird durch den kurzzeitigen Kraftstoß $\int_0^{\Delta T} K(u) du$ und die Auslenkung x_0 zur Zeit $t = 0$ bestimmt.

Zusammengefaßt lautet die Lösung:

$$x = \sqrt{x_0^2 + \left[\int_0^{\Delta T} K(u) du / M \omega_0 \right]^2} \sin(\omega_0 t + \Theta);$$

$$\tan \Theta = x_0 M \omega_0 / \int_0^{\Delta T} K(u) du.$$

4.222 Das Flugzeitspektrometer nach Alikhanov

1956 schlug S. G. Alikhanov [155] ein Flugzeitspektrometer vor, bei dem die Ionen periodisch eine lineare Wegstrecke zurücklegen.

Das Massenspektrometer hat die Form einer Driftröhre, die an beiden Enden durch linear ansteigende Gegenfeldpotentiale abgeschlossen ist. Die Ionen-Laufstrecke ist mit einem schwachen Magnetfeld überlagert, um divergierende Ionen zusammenzuhalten.

Aus einer gepulsten Ionenquelle wird ein Paket von Ladungsträgern mit konstanter Energie in die Potentialmulde des Spektrometers eingeschossen, während das Gegenfeld an dieser Seite kurzzeitig abgeschaltet ist. Das Ionenpaket wird in der weiten Potentialmulde gefangen und läuft zwischen den Gegenfeldern hin und her, wobei sich die einzelnen Ionenmassen separieren. Ionen mit gleichem e/M -Verhältnis, aber etwas verschiedener Energie, werden an einem bestimmten Punkt der Driftröhre fokussiert. Nach einer hinreichenden Anzahl von Laufzyklen werden die bezüglich ihrer Ankunftszeit am Fokusierungspunkt separierten Ionen aus der Potentialmulde herausgelassen und in einem Sekundärelektronen-Vervielfacher nachgewiesen.

Ionen der Masse M , der Ladung Ze und der Energie U haben auf der geraden Laufstrecke der Länge l folgende Laufzeit:

$$t_0 = l \sqrt{\frac{M}{2UZe}}.$$

Die gleichen Ionen brauchen bis zum Umkehrpunkt in dem Gegenfeld der Feldstärke E die Zeit:

$$t = \frac{1}{E} \sqrt{\frac{2UM}{Ze}}.$$

Für den vollen Laufzyklus der Ionen ergibt sich damit, wenn E_1 und E_2 die Feldstärken der Gegenfelder sind:

$$T = l \sqrt{\frac{2M}{UZe}} + 2 \left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \right) \sqrt{\frac{2UM}{Ze}}.$$

Für eine Energiefokussierung muß

$$\frac{\partial T}{\partial U} = 0$$

sein.

Daraus folgt:

$$\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} = \frac{l}{2U_0}.$$

E_1 , E_2 , l und U_0 werden so gewählt, daß sie diese Bedingung erfüllen. Die Laufzeit während eines Zyklus wird dann

$$T_0 = 2l \sqrt{\frac{2M}{U_0 Ze}}.$$

Eine Fokussierung zweiter Ordnung ist nicht erfüllt. Für eine Energiestreuung ΔU ergibt sich ein ΔT für Ionen gleicher Masse:

$$\Delta T_U = \frac{l}{2} \sqrt{\frac{U}{2ZeU_0^5}} (\Delta U)^2.$$

Eine Massenabweichung ΔM führt bei gleicher Energie zu:

$$\Delta T_M = l \sqrt{\frac{2}{ZeMU_0}} \Delta M.$$

Daraus folgt für die Auflösung:

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{4} \left(\frac{\Delta U}{U_0} \right)^2.$$

Um die dadurch gegebene Auflösung ausnutzen zu können, müssen die Ionen bei gegebener Länge l der Driftröhre und bei dem durch die experimentelle Technik gegebenen Zeitfehler ΔT eine bestimmte Anzahl N von Zyklen durchlaufen:

$$N = \left(\frac{2M}{\Delta M} \right) \frac{\Delta T}{T}.$$

Alikhanov gibt folgendes Beispiel an:

$U_0 = 100$ V, $\Delta U = 0,2$ V, $l = 50$ cm, $M = 100$, $\Delta T = 0,05$ μ sec, woraus folgt:

$$\frac{M}{\Delta M} = 10^6, T_0 = 145 \mu\text{sec} \text{ und } N = 690.$$

4.23 Zirkularperiodische Systeme

4.231 Das Massen-Synchrometer nach L. G. Smith

Die Abb. 83 zeigt das 1951 von L. G. Smith [156, 157] im Anschluß an das Chronotron entwickelte Massenspektrometer, dem er den Namen „Synchrometer“ gab, weil es eine oberflächliche Ähnlichkeit mit dem „Synchrotron“ genannten Beschleuniger hat.

Im Gegensatz zum Chronotron nach *S. A. Goudsmit* bewegen sich in diesem Instrument die Ionen in einer Ebene senkrecht zum magnetischen Feld.

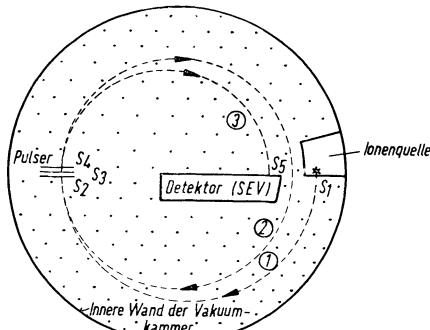


Abb. 83
Massensynchronrometer nach *L. G. Smith*

Die durch den Schlitz S_1 aus der Ionenquelle mit etwa 1000 eV Energie austretenden Ionen beschreiben im Magnetfeld Kreisbahnen mit der energieunabhängigen Zyklotronfrequenz

$$\omega_c = \frac{e}{M} B. \quad (4.2)$$

Die Umlaufdauer beträgt:

$$T = 2\pi \frac{M}{eB}. \quad (4.1)$$

Die Ionen eines engen Massenbereichs werden nach einer Halbkreisbahn durch die bekannte 180°-Fokussierung durch die Slitze S_2 , S_3 und S_4 des sogenannten „Pulsers“ geführt. Die Slitze S_2 und S_4 sind geerdet, während S_3 mit einem Impulsgenerator verbunden ist. Durch den ersten Impuls an S_3 wird einer kleinen Ionengruppe Impuls entzogen, so daß sie nun die Bahn 2 im Magnetfeld beschreibt und damit die Ionenquelle nicht mehr von hinten trifft. Nach einer Zeitspanne von n Umläufen der Dauer $n \cdot T$ wird ein zweiter Impuls an S_3 angelegt. Damit werden die im Umlauf verbliebenen Ionen wieder gebremst. Sie beschreiben nun die Halbkreisbahn 3 und treffen dann durch den Schlitz S_5 in den Detektor. Nach Einstellung auf maximales Signal am Detektor bestimmt man mit dem zeitlichen Abstand der Spannungsimpulse die Zeit $n \cdot T$ und daraus nach Gleichung (4.1) die Masse der Ionen. *L. G. Smith* und *C. C. Damm* bauten das Synchro-

meter weiter aus [158, 159, 160, 161, 162]. In seiner endgültigen Form [162] hat das Magnetfeld des Spektrometers einen Durchmesser von 38 cm. Die Kammerhöhe beträgt 5 cm, und die maximalen bzw. minimalen Kreisbahndurchmesser betragen 28 cm und 23 cm. Die Ionenenergie beträgt etwa 2500 eV. Aus Intensitätsgründen gingen *Smith* und *Damm* zu einer Hochfrequenzmodulation des Ionenstrahls über. Dabei benutzten sie sehr hohe (140. bis 160.) Harmonische der Zyklotronfrequenz. Durch die Intensitätssteigerung war es möglich, auf den Sekundärelektronenvervielfacher als Detektor zu verzichten und einen Faraday-Becher als Auffänger einzuführen. Eine Massenlinie ließ sich mit 30 Hz auf einem Oszillographenschirm darstellen. Durch die Hochfrequenzmodulation des Ionenstrahls und die HF-Steuerung des Pulsers wurde gleichzeitig eine hohe Auflösung und eine einfachere Präzisionsbestimmung ermöglicht. *Smith* und *Damm* geben eine Theorie des Synchrometers [162] und stellen fest, daß das Auflösungsvermögen nur von geometrischen Faktoren bestimmt wird. Das Synchrometer verhält sich in diesem Punkt, abweichend von dem Chronotron, wie ein klassisches statisches Massenspektrometer. Geister- oder Satellitenlinien sind bei dem oben genannten Instrument möglich. Sie lassen sich jedoch mit entsprechenden Maßnahmen unterdrücken.

Interessant ist das Verfahren des Frequenzabgleichs, das es gestattet, mit hoher Präzision die relative Massendifferenz $\Delta M/M$ eines Dubletts zu bestimmen: Durch eine Frequenzmodulation der strahlmodulierenden Hochfrequenzspannung mit Hilfe der Sägezahnspannung des Oszillographen macht man die Dublettlinien auf dem Schirm sichtbar. Nun werden für aufeinanderfolgende Zeitablenkungen des Oszillographen die Frequenzen jeweils um den Betrag Δf verschoben, der sich als Schwebung mit einer Präzisionsmethode genau messen läßt. Die entsprechenden Massensignale werden zwei getrennten y-Eingängen des Oszillographen zugeführt. Setzt man nun noch voraus, daß man die beiden Massensignale auf gleiche Gestalt gebracht hat, indem man alternierend die Beschleunigungsspannung der Ionen um einen Bruchteil, der gleich $\Delta M/M$ ist, ändert, so daß die Ionen des Dubletts die gleiche Bahn durchlaufen, und daß man gleichzeitig, soweit erforderlich, die Verstärkung des Signals und das Gleichspannungspotential entsprechend ändert, so müssen sich die Massensignale zur Deckung bringen lassen. Dieser Deckungsabgleich wird noch wesentlich erleichtert, wenn man dem einen y-Eingang des Oszillographen außer dem Massensignal eine Rechteckspannung der Frequenz 12 kHz zuführt. Damit spaltet die eine Zeitlinie des Oszillographen mit dem entsprechenden Massensignal in zwei Parallele auf, zwischen denen die andere Zeitlinie mit dem zweiten Massensignal eingeschlossen werden kann, wie es Abb. 84 am Dublett $\text{CH}_3\text{OH}—\text{O}_2$ zeigt.

In beiden Teilen ist links vom $^{12}\text{CH}_3\text{OH}^+$ -Signal ein relativ schwaches Signal sichtbar, das zu $^{13}\text{CH}_3\text{O}^+$ gehört. Es ist von dem ersten Signal um 1 : 7100 getrennt. Das Auflösungsvermögen, bezogen auf die Halbwertsbreite, beträgt hier 17000.

Der Frequenzabgleich lässt sich auf die beschriebene Art bis auf 10^{-3} der Signalhalbwertsbreite genau durchführen.

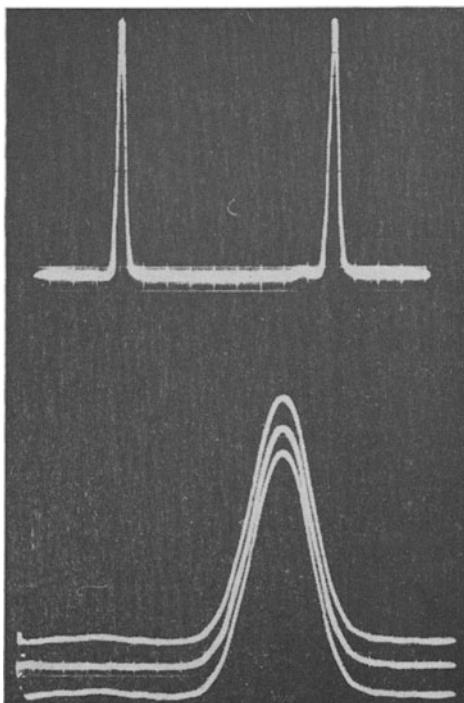


Abb. 84
Oszillographenaufnahmen des Doublets
 $\text{CH}_3\text{OH}-\text{O}_2$, in der 107. Ordnung beo-
bachtet, mit einer Frequenz von 14,9
MHz
oberer Teil: Einstrahlbild mit dem
 O^+_{-2} -Signal links
unterer Teil: O^+_{-2} -Signal in der Mitte
des aufgespaltenen Strahls
mit dem CH_3OH^+ -Signal
Der relative Abstand der Signale ist
1:879

Das Auflösungsvermögen, bezogen auf die Halbwertsbreite des Signals, erreicht Werte bis zu 25000 für alle Massenzahlen < 250 . Es konnten Massenbestimmungen auf 10^{-7} genau und besser durchgeführt werden. Die Genauigkeit der mitgeteilten Ergebnisse übertrifft etwas die mit den besten statischen, doppelfokussierenden Apparaten erreichte [163].

Weitere Literatur:

B. A. Mamyrin und B. N. Shustrov [164, 165]; B. N. Shustrov [166]; N. I. Ionov, B. A. Mamyrin und V. B. Fiks [167].

4.232 Das Flugzeitspektrometer mit variablem elektrischem Feld nach Hippel und Thomas

1949 machten *J. A. Hippel* und *H. A. Thomas* [168], vom statischen Zykloidspektrometer und dem Chronotron ausgehend, Vorschläge für ein Flugzeitspektrometer, bei dem das senkrecht zum magnetischen Feld stehende elektrische Feld E zeitabhängig ist. Die Abb. 85 zeigt die Ionenbahn für den Fall, daß E zur Zeit $t = 0$ den Wert E_0 hat und linear mit der Zeit bis auf den Wert $E = -E_0$ zur Zeit $t = T_E$ abnimmt.

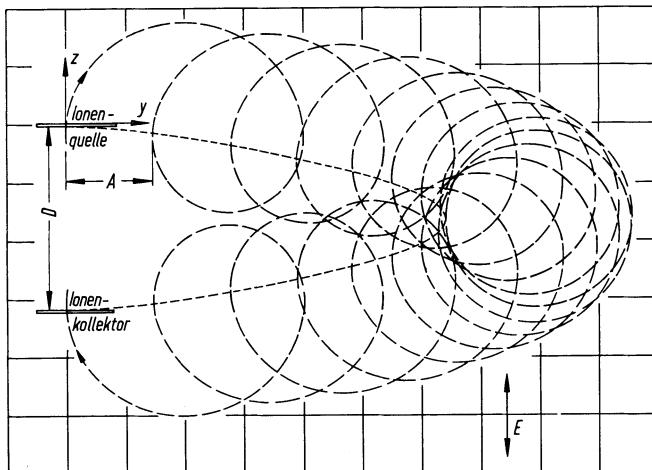


Abb. 85. Ionenbahn für den Fall:

B parallel zur x -Achse
 E parallel zur z -Achse

In einem geeignet bewegten Koordinatensystem beschreiben die Ionen Kreisbahnen mit der Zyklotronfrequenz:

$$\omega_c = \frac{eB}{M} \quad (4.2)$$

und der Umlaufsdauer

$$T_c = \frac{2\pi M}{eB} \quad (4.1)$$

Das bewegte Koordinatensystem hat zur Zeit $t = \frac{T_E}{2}$, wenn $E = 0$

ist, seine maximale Auslenkung in der y -Richtung erreicht. Läßt man

jetzt die elektrische Feldstärke längere Zeit auf dem Wert $E = 0$, so beschreiben die Ionen Kreisbahnen an einem festen Ort. Die Feldstärke fällt nun weiter linear auf den Wert $E = -E_0$ (Abb. 86). Dadurch werden die Ionen zum Kollektor an der Stelle $y = 0$, $z = -D$ geführt.

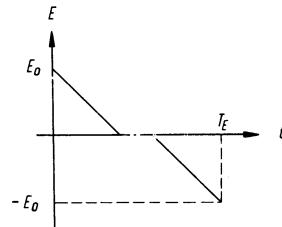


Abb. 86
Die Feldstärke als Funktion der Zeit

Das Meßprinzip läßt sich folgendermaßen vereinfacht beschreiben: Es wird vorausgesetzt, daß das bewegte Koordinatensystem gleichzeitig für verschiedene Ionenmassen den Verlauf der Bahn hinreichend genau verfolgt und daß Dispersionseffekte so gering sind, daß die interessierenden Ionenmassen in den Spalt des Auffängers gelangen können. Man denke sich jetzt in das bewegte Koordinatensystem versetzt, in dem alle Ionen Kreisbahnen mit der Zyklotronfrequenz beschreiben. Zum Zeitpunkt $t = 0$ starten die Ionen der Massen M_1 , M_x und M_2 in einem Paket aus der Ionenquelle.

Diese Ionenquelle denke man sich nun sehr schnell aus der Ionenbahn entfernt, damit die Ionenbewegungen ungestört erfolgen können. Zum Zeitpunkt $t = T_E$ ist das elektrische Feld von seinem Ausgangswert $E = E_0$ über den Wert $E = 0$ (bei dem es eine endliche Zeit konstant geblieben sein kann) auf den Wert $E = -E_0$ angekommen. Bis zu diesem Zeitpunkt (T_E) haben die Massen M_1 und M_2 jeweils n_1 bzw. n_2 volle Kreisbahnumläufe vollendet (n_1 , n_2 seien ganze Zahlen), d.h. man erhält ein einziges Ionensignal, wenn man jetzt schnell einen Kollektor an den ursprünglichen Ort der Ionenquelle bringt. Die Massen M_1 und M_2 sind also bei der vorgegebenen Zeit T_E nicht zu unterscheiden. Die Masse M_x habe bis zum Zeitpunkt $t = T_E$ ihre letzte Kreisbahn noch nicht vollendet. Das bedeutet, daß wir später nach Vollendung dieser Kreisbahn durch M_x ein zweites Ionensignal erhalten. Aus der Laufzeitdifferenz kann man über die Referenzmasse M_1 die Masse M_x genau bestimmen. Ein angenäherter Wert muß für M_x bekannt sein, um eine Mehrdeutigkeit auszuschließen.

Denkt man sich aus dem bewegten Koordinatensystem in das Labor-system zurückversetzt, so stellt man fest, daß das Hinwegbringen der

Ionenquelle kurz nach dem Start der Ionenpakete, ebenso wie das Einbringen des Kollektors in die Kreisbahn, nicht notwendig sind. Die zeitabhängige Feldstärke $E(t)$ sorgt über die beschriebene Bewegung des Koordinatensystems für die Führung der Ionen von der festen Ionenquelle zum festen Kollektor (Abb. 85).

5 Bahnstabilitätsspektrometer

Unter Bahnstabilitätsspektrometern werden dynamische Instrumente folgender Art verstanden: Gegeben sei eine dynamische Anordnung, eine geeignete Kombination elektromagnetischer Felder. In diesen Feldern beschreiben Ladungsträger verschiedener „Qualität“, von einer Ionenquelle in einen, im allgemeinen begrenzten Energie- und Winkelbereich startend, verschiedene Bahnen. Die Bahnen werden als stabil bezeichnet, wenn sie einen vorgegebenen räumlichen Bereich nicht überschreiten. Bei bestimmten geometrisch und elektromagnetisch ausgewählten Feldern ist es möglich, die Bedingungen für eine stabile Bahn (Stabilitätsbedingungen) so einzuengen, daß nur die Ionen im „Qualitäts“-Bereich $q - \Delta q < q < q + \Delta q$ stabil oder instabil sind. Im ersten Fall werden Ionen der stabilen Qualität ausgefiltert und sind weiter verfügbar, z.B. zum Nachweis als Ionenstrom. Im zweiten Fall werden die Ionen der instabilen „Qualität“ in „Absorption“ nachgewiesen.

Die „Qualität“ q kann direkt die spezifische Ladung e/M der Ionen, aber auch ihre Phase oder ihre Geschwindigkeit sein. Wir unterscheiden dementsprechend drei Gruppen von Bahnstabilitätsspektrometern:

1. Geschwindigkeits-Stabilitätsspektrometer
2. Phasen-Stabilitätsspektrometer
3. M/e -Stabilitätsspektrometer

5.1 Geschwindigkeits-Stabilitätsspektrometer

5.1.1 Geradeaus-lineare Systeme

5.1.1.1 Das Geschwindigkeits-Stabilitätsspektrometer nach Smythe und Mattauch

Wie bereits an anderer Stelle (Kapitel 2.214) gezeigt wurde, verlassen Ionen der Geschwindigkeit v_0 das HF-Feld eines Plattenkondensators ohne Richtungsablenkung, wenn ihre Laufzeit durch den Kondensator gerade gleich einem ganzem Vielfachen der Periodendauer des HF-Feldes ist. Die verschiedenen Eintrittsphasen bedingen lediglich eine Parallelverbreiterung des Ionенstrahls. Ionen mit von v_0 abweichender Geschwindigkeit v erfahren im Kondensatorfeld eine Richtungsablenkung. Sie lassen sich durch eine Blende aus dem Strahl ausscheiden. Im Sinne der Definition für die Bahnstabilitätsspektrometer geraten alle Ionen mit von v_0 abweichenden Geschwindigkeiten auf instabile Bahnen.

Die Parallelverschiebung des aus der Blende austretenden Ionenstrahls der Geschwindigkeit v_0 läßt sich wieder rückgängig machen, wenn die Ionen jetzt der umgekehrten Ablenkung durch ein zweites HF-Feld unterworfen werden. Der zweite Kondensator wird im Abstand a vom ersten angeordnet und liegt an der gleichen HF-Spannung. a wird so gewählt, daß die Flugzeit der Ionen $\tau = \frac{a}{v_0}$ gleich einem ungeraden Vielfachen der halben Periodendauer des HF-Feldes ist. Dann erfahren nämlich die Ionen im zweiten Kondensator die erwünschte umgekehrte Ablenkung wegen der während der Flugzeit τ erfolgten Feldumkehr.

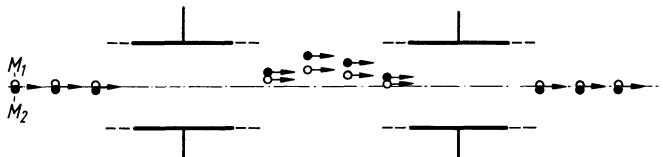


Abb. 87. Ablenkung von Ionen gleicher Geschwindigkeit in einem Geschwindigkeitsfilter [4]

Das Prinzip des Geschwindigkeitsfilters wird in Abb. 87 dargestellt. Die Figur zeigt zugleich, daß Ionen verschiedener Masse, aber gleicher Geschwindigkeit nach dem ersten Kondensatorfeld eine verschiedene Parallelverschiebung gegenüber der Achse erhalten haben. Nach der Ablenkung im zweiten Kondensator sind sie jedoch wieder in einem Strahl vereinigt.

1926 publizierte *W. R. Smythe* [23] seine Theorie eines verfeinerten Geschwindigkeitsfilters für Elektronen und Ionen. Aus dem System der zwei Plattenkondensatoren (Abb. 87) wird bei *Smythe* ein System von zwei Kondensatorpaaren (Abb. 88). Jeder einzelne Kondensator ist von geerdeten Blenden eingeschlossen. Denkt man sich die x -Achse mitten durch die Felder der Plattenkondensatoren und die y -Achse durch das Zentrum des ersten Kondensatorpaars gelegt, so muß nach *Smythe* gelten:

- die Feldlinien müssen stets senkrecht zur x -Achse stehen;
- das Feld muß in jedem Kondensatorpaar die Bedingung

$$f(x) = f(x-a)$$

erfüllen;

- das zweite Kondensatorpaar muß vom ersten den Abstand

$$D = N \frac{a}{n}$$

haben (N und n sind ganze, ungerade Zahlen).

Die Vier-Kondensator-Anordnung wirkt als Geradeaus-Geschwindigkeitsfilter unabhängig von der Ionenmasse.

Smythe weist in seiner Arbeit [23] auf die Anwendungsmöglichkeiten des Geschwindigkeitsfilters als Massenspektrometer hin. Bei seinem ersten Spektrometervorschlag werden Ionen, die mit konstanter Spannung auf eine einheitliche Energie beschleunigt wurden, mit dem Geschwindigkeitsfilter einer Massenanalyse unterworfen. Bei der zweiten Methode werden die das Geschwindigkeitsfilter verlassenden Ionen einer Massenanalyse durch die Ablenkung in einem elektrischen oder magnetischen Feld unterworfen.

Smythe und *Mattauch* [24] wählten die Ablenkung um 90° in einem elektrischen Feld (Abb. 88). Mit diesem wohl ersten rein elektrischen, dynamischen Massenspektrometer bestimmten sie die relative Häufigkeit der Sauerstoffisotope ^{16}O und ^{18}O zu etwa $600 : 1$. Die bei diesem Massenanalysator auftretenden Geisterlinien fanden eine Erklärung in einer Arbeit von *H. Hintenberger* und *J. Mattauch* [169].

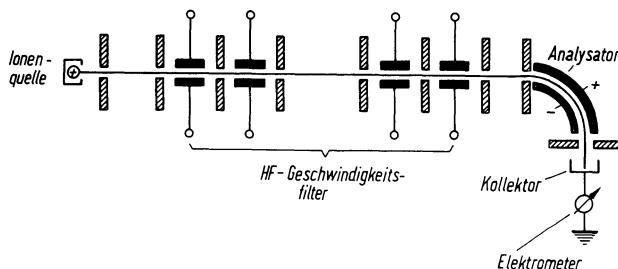


Abb. 88. Dynamisches Massenspektrometer nach *Smythe* und *Mattauch*

Bei einem weiteren, ähnlichen Massenspektrometer wählte *J. Mattauch* [170] zur letzten elektrischen Ablenkung den richtungsfokussierenden 127° -Kondensator nach *A. Hughes* und *V. Rojansky* [10]. Die Theorie dieses magnetfeldfreien Massenspektrometers wird von *R. Herzog* und *J. Mattauch* in einer umfangreichen Arbeit [171] verallgemeinert und erweitert. Dabei werden eine ganze Reihe von Störeffekten und Fehlermöglichkeiten abgeschätzt.

5.112 Das geradeaus-lineare Geschwindigkeits-Stabilitätsspektrometer nach Elings

1952 beschrieb *G. A. Elings* [172] das in Abb. 89 dargestellte Massenspektroskop.

Aus der Ionenquelle treten die Ionen mit der einheitlichen Energie von 1 keV als enger, paralleler Strahl in einen zylindrischen Laufraum.

In diesem Laufraum sind zwei metallische Elektroden als Doppelschraube angebracht, die an der HF-Spannung eines Gegentaktoszillators liegen. An den Laufraum der Ionen schließt sich das Kollektorsystem an, das aus einem Zentralkollektor und einem Ringkollektor besteht. Die Frequenz des Gegentaktoszillators ist bei etwa 10 V Amplitude variabel von 3 bis 40 MHz für einen Massenbereich $M=10$ bis 100. Die Doppelschraube hat 2×54 Windungen mit 6 mm Ganghöhe und 12,5 mm Durchmesser.

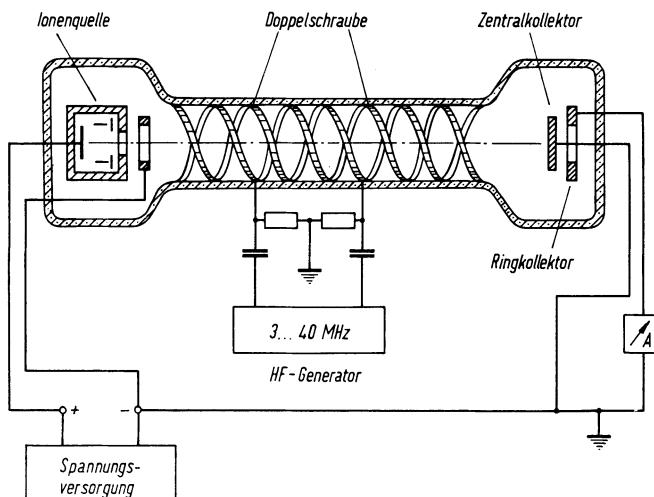


Abb. 89. Massenspektroskop nach G. A. Elings

Funktionsprinzip:

Die z -Achse eines Koordinatensystems liege in der Achse des Laufraumes. Die Ganghöhe der Doppelschraube sei s . Die Kreisfrequenz der Hochfrequenzspannung sei ω .

Für die elektrische Feldstärke setzen wir an:

$$E_x = E_0 \cos 2\pi \frac{z}{s} \cos \omega t \quad (5.1)$$

$$E_y = E_0 \sin 2\pi \frac{z}{s} \cos \omega t.$$

Die Bewegungsgleichungen lauten:

$$\ddot{z} = 0$$

$$\ddot{x} = \frac{eE_0}{M} \cos 2\pi \frac{z}{s} \cos \omega t \quad (5.2)$$

$$\ddot{y} = \frac{eE_0}{M} \sin 2\pi \frac{z}{s} \cos \omega t.$$

Daraus folgt:

$$\dot{z} = v_z = \text{const.}$$

Die Resonanzionen sollen gerade während einer Hochfrequenzperiode T eine Ganghöhe der Doppelschraube durchlaufen. Dann gilt:

$$\frac{z}{s} = \frac{t}{T}. \quad (5.3)$$

Für die x -Komponente der Bewegungsgleichung gilt dann:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \frac{eE_0}{M} \int \cos^2 \omega t dt. \\ \dot{x} &= \frac{eE_0}{2M} (\omega t + \sin \omega t \cos \omega t). \end{aligned} \quad (5.4)$$

Die Resonanzionen erhalten somit eine mit der Laufstrecke zunehmende, seitwärts gerichtete Geschwindigkeit. Das Glied ($\sin \omega t \cdot \cos \omega t$) ist bald vernachlässigbar.

Für den Fall der nicht in Resonanz befindlichen Ionen findet man für \dot{x} eine Summe von harmonischen Funktionen, d.h. daß in diesem Fall die seitwärts gerichtete Geschwindigkeit nicht mit der Laufstrecke der Ionen zunimmt, sondern nur einen geringen, periodisch wechselnden Wert erreicht. Die maximale Ablenkung der Nichtresonanzionen bleibt also klein.

Die Resonanzionen behalten nach dem Verlassen des Laufraumes ihre seitliche Geschwindigkeitskomponente bei und laufen auf einer Kegelfläche. Bei geeigneter Dimensionierung werden also auf dem Ringkollektor die Resonanzionen und auf dem Zentralkollektor alle anderen Ionen aufgefangen. Durch kontinuierliche Veränderung der Frequenz des Gegentaktoszillators entstehen am Ringkollektorausgang die Signale der einzelnen Massen.

Beim Massenspektroskop nach *Elings* werden also die Resonanzionen

auf Grund ihrer Geschwindigkeit instabil. Sie lassen sich jedoch über einen Ringkollektor nachweisen.

Experimentelle Ergebnisse liegen für dieses Massenspektrometer nicht vor.

5.12 Linearperiodische Systeme

5.121 Das Geschwindigkeits-Stabilitätsspektrometer nach Melzner (Reflektron)

F. Melzner [173] schlug 1962 ein Reflektron genanntes Massenspektrometer vor, dem folgendes Funktionsprinzip zu Grunde liegt:

Auf einem Potentialwall werden kontinuierlich Ionen erzeugt, die mit definierter Energie in einen Laufraum treten. Am Ende des Laufraumes werden sie während einer kurzen Zeit durch einen impulsartig angelegten Potentialwall reflektiert. Die Impulsfolge für den Potentialwall sei so abgestimmt, daß Ionen einer vorgegebenen Geschwindigkeit v_0 und einer dadurch bestimmten Laufzyklusdauer stabil im System bleiben und zwischen den Potentialwällen reflektiert werden. Alle anderen Ionen, die zwar die gleiche Energie, aber eine abweichende Geschwindigkeit haben, werden instabil. Sie verlassen den Laufraum in der Laufrichtung. Die stabilen Ionen erzeugen ein Influenzsignal durch ihre akkumulierte Raumladung.

Das Spektrometer hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem System von Alikhanov [155], jedoch mit dem Unterschied, daß beim Reflektron eine Akkumulation der stabilen Ionen und eine laufende Ausscheidung der nicht stabilen Ionen durchgeführt wird. Die Abb. 90 zeigt das Schema der vorgeschlagenen Apparatur.

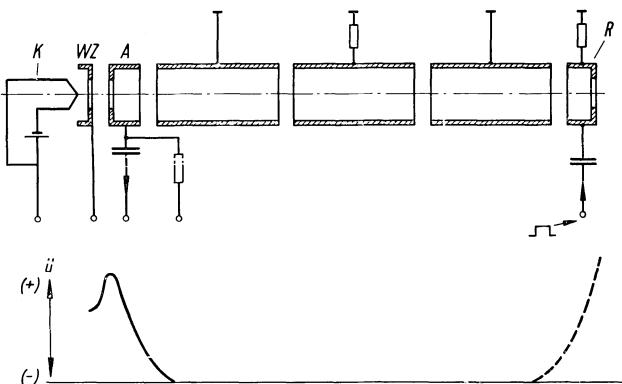


Abb. 90. Schema zum Reflektron mit Potentialverlauf

Das Spektrometer besteht wie bei *Alikhanov* aus einer Driftröhre, die an ihren Enden mit Gegenfeldern verschlossen ist. Bei *Alikhanov* bleiben alle einmal in die Driftröhre eingetretenen Ionen hin- und herfliegend im Laufraum, bis sie nach entsprechender Separierung durch Abschalten eines Gegenfeldes zum Nachweis in einen Sekundärelektronen-Vervielfacher gebracht werden. Beim Reflektron werden die Ionen durch Elektronenstoß auf dem linken Gegenfeld-Potentialwall (Abb. 90) laufend erzeugt. Sie fliegen dann mit der Energie eU_0 im Laufraum bis zum rechten Gegenfeldwall. Das rechte Gegenfeld wird nur impulsartig angelegt und reflektiert alle gerade ankommenden Ionen, die anschließend wieder am linken permanent vorhandenen Gegenfeld voll reflektiert werden. Wenn die Laufzyklusdauer einer bestimmten Ionenart gleich dem Impulsabstand für das rechte Gegenfeld ist, kann diese Ionenart, im Gegensatz zu den anderen Ionen, den Laufraum nicht mehr verlassen und wird akkumuliert. Durch die akkumulierten synchronen Ionen erhält man an der Startelektrode *A* ein Influenzsignal.

Durch das Gegenfeld der rechten Reflektorelektrode *R* werden nicht nur die eingefangenen synchronen Ionen reflektiert, sondern auch gerade erzeugte, nicht synchrone Ionen erfahren zumindest eine Reflexion und tragen damit zum Signal am Influenzkollektor *A* bei. Dadurch wird der Nachweis einer sehr schwachen Massenlinie erschwert. Wegen des δ -funktionsartigen Feldaufbaus treten auch beim Reflektron harmonische Linien auf. Außer einer Masse *M* erfüllt stets auch eine $(2n+1)^2$ mal so schwere Masse die Einfang-(Akkumulations-)bedingung. Beide Mängel können behoben werden:

Die Ionen laufen, wie vorausgesetzt, mit konstanter Energie eU_0 gegen die Reflektorelektrode *R* an. Ihr Impuls ist:

$$p = Mv_0 = \sqrt{2MeU_0}.$$

Gestaltet man das Feld des rechten Gegenfeldwalles so, daß nur die Ionen der Masse M_i einen solchen Kraftstoß: $\int_0^{AT} eEdt$ erfahren, der ihnen einen Impuls der Größe $2M_i v_0$ erteilt, dann erreichen nur diese Ionen wieder ihre Geschwindigkeit v_0 und damit ihre ursprüngliche Energie eU_0 , um in der Influenzelektrode *A* das Potential U_0 zu erreichen. Alle anderen Ionen zeigen nach der Reflexion am Potentialwall der Elektrode *R* Abweichungen von ihrer ursprünglichen Energie. Sie werden defokussiert. Die Geschwindigkeit im Laufraum ändert sich. Wir setzen nun voraus, daß die Länge des Laufraumes und die Geschwindigkeit v_0 im Laufraum so gewählt wurden, daß sie im wesentlichen die Dauer eines Ionen-Laufzyklus und damit den zeitlichen Abstand der am Reflektor anzulegenden Impulsspannungen bestimmen.

Unter dieser Bedingung ist das Reflektron ein linearperiodisches Geschwindigkeits-Stabilitätsspektrometer. Alle Ionen, deren Geschwindigkeiten vom Wert v_0 abweichen, verlassen den vorgegebenen Laufraum in der Laufrichtung, d.h. sie werden instabil.

Das Reflektronprinzip lässt eine Reihe von Variationen zu. So könnte man z.B. im Laufraum auf die Ionen mit einem Geschwindigkeitsfilter nach *Smythe* einwirken, das sich infolge der periodischen Ionensetzung noch vereinfachen ließe. Infolge der Wirkung dieses Filters ist es nicht mehr nötig, den Potentialwall über die Reflektorelektrode R zu pulsieren. Der Wall kann zeitlich konstant bleiben. Ein Influenzsignal erhält man jetzt am besten an der Elektrode R , wenn die Ionenerzeugung mit der Frequenz moduliert wird, mit der die Ionen der stabilen Geschwindigkeit v_0 im Laufraum pendeln. Bei dieser Form eines linearperiodischen v -Stabilitätsspektrometers werden die instabilen Ionen wieder radial aus dem Laufraum entfernt.

5.13 Zirkularperiodische Systeme

5.131 Das Geschwindigkeits-Stabilitätsspektrometer nach *Falk* und *Schowering*

Das Massenspektroskop arbeitet nach folgendem Schema:

Für die Ionen einer möglichst homogenen Energie wird eine stabile Bahn erzeugt, um die sie Stabilisierungsschwingungen mit einer von der Geschwindigkeit abhängigen Frequenz ausführen. Durch ein überlagertes Wechselfeld werden die Ionen einer bestimmten Geschwindigkeit (und damit auch einer bestimmten Masse) infolge der Resonanz mit der Stabilisierungsschwingung instabil und durch ihr Ausscheiden „in Absorption“ nachgewiesen.

Nach dem Theorem von *Earnshaw* kann ein geladenes Teilchen in einem rein elektrostatischen Feld nicht im stabilen Gleichgewicht gehalten werden, wenn es nur den elektrischen Kräften unterliegt, weil das Potential im Raum kein Minimum annehmen kann. Für ein Minimum müssten alle zweiten Ableitungen des Potentials positiv sein. Das wäre mit der Laplaceschen Differentialgleichung $\Delta\Phi = 0$ nicht vereinbar. Für Ladungsträger kann jedoch eine stabile Bahn, d.h. eine Bahn, zu der alle abweichenden Ionen durch rücktreibende Kräfte zurückgeführt werden, erzeugt werden, wenn die Kräfte, die durch geeignete elektrostatische Felder hervorgerufen werden, mit Trägheitskräften überlagert werden.

G. Falk und *F. Schowering* [174, 175, 176] überlagern bei dem in Abb. 91 dargestellten elektrischen Zylinderfeld-Massenspektrometer Trägheitskräfte (Zentrifugalkräfte) und die Kraftwirkungen eines elektrostatischen Radialfeldes zur Erzeugung einer stabilen Bahn.

An dem Zylinderkondensator in Abb. 91 liegt eine Gleichspannung und eine Wechselspannung variabler Frequenz zur Erzeugung der Instabilität für eine Ionengeschwindigkeit. Das zu analysierende Ionenbündel wird möglichst energiehomogen mit kleiner Bündelöffnung in das Kondensatorfeld eingeschossen. Eine kleine Geschwindigkeitskom-

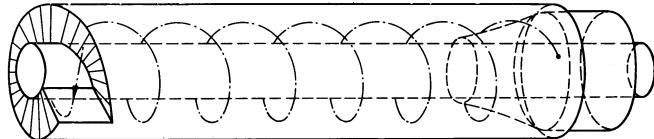


Abb. 91. Schema des Massenspektrometers nach *Falk* und *Schwinging*

ponente in Richtung der Rohrachse bewirkt, daß die Ionen eine Schraubenbahn beschreiben. Das elektrostatische Feld fokussiert bekanntlich [10] die mit geeigneter, einheitlicher Energie E_0 eingeschossenen Ionen jeweils nach einem Winkel von $127^\circ 17' \triangleq \pi/\sqrt{2}$. Die Ionen führen dabei um eine mittlere Kreisbahn, mit $r = r_0$, Schwingungen aus. Ionen gleicher Energie durchlaufen bei gleichen Anfangsbedingungen die gleiche Bahn mit Geschwindigkeiten, die von der Masse abhängen. Für die Frequenz dieser Schwingung folgt aus der Größe des Bogens für den zweiten Fokussierungspunkt ($2 \times 127^\circ 17' \triangleq 2\pi/\sqrt{2}$) und der Geschwindigkeit v der Ionen:

$$\nu_0 = \frac{v}{r_0 \cdot 2\pi/\sqrt{2}}$$

$$\omega_0 = \frac{v}{r_0} \cdot \sqrt{2}. \quad (5.5)$$

Das Spektrometer stellt also ein zirkularperiodisches Geschwindigkeits-Stabilitätspektrometer dar. Für die Kreisfrequenz ω_0 ergibt sich, wenn W_0 die Energie der eingeschossenen Ionen ist:

$$\omega_0 = \frac{2}{r_0} \sqrt{\frac{W_0}{M}}. \quad (5.6)$$

Eine genaue Analyse [176] des Zusammenhangs zwischen der Frequenz der Ionenschwingung und der Ionenmasse M zeigt, daß jeder Ionenmasse aus drei Gründen ein Frequenzbereich zugeordnet ist:

- a) Die Energie der Ionen muß praktisch um $\pm \Delta W$ inhomogen angenommen werden:

$$\omega_0 \left(1 - \frac{\Delta W}{2W_0}\right) \leq \omega \leq \omega_0 \left(1 + \frac{\Delta W}{2W_0}\right). \quad (5.7)$$

- b) Die Bewegungsgleichung eines Ions im Zylinderfeld ist nicht linear, d.h. die Frequenz der Ionenschwingung ist amplitudenabhängig. Für eine homogene Energie W_0 und einen Öffnungswinkel 2α des Ionenbündels als Maß für die Amplitude der Schwingung folgt für den Frequenzbereich:

$$\omega_0 \leq \omega \leq \omega_0 \left(1 + \frac{a^2}{24}\right). \quad (5.8)$$

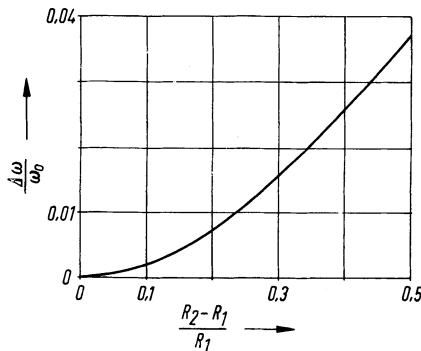


Abb. 92
Frequenzbreite eines einzelnen Ions als Funktion des relativen Elektrodenabstandes bei überlagertem Wechselfeld

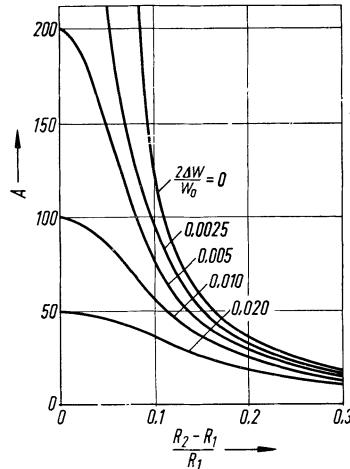


Abb. 93
Auflösungsvermögen als Funktion des relativen Elektrodenabstandes

- c) Durch die Überlagerung eines Wechselfeldes erfährt ein einzelnes Ion, das bisher nach a) und b) noch exakt eine Frequenz hatte, eine Amplituden- und Energieänderung, die nach a) und b) dazu führen, daß an die Stelle der exakten Frequenz ein Frequenzbereich tritt:

$$\omega_0(1-\beta) \leq \omega \leq \omega_0(1+\beta). \quad (5.9)$$

$\beta = \frac{\Delta\omega}{\omega_0}$ ist eine Funktion des relativen Elektrodenabstandes a :

$$a = \frac{R_2 - R_1}{R_1} \quad (\text{Abb. 92}).$$

Resultierend ergibt sich für den Frequenzbereich einer Gesamtheit von Ionen einer Masse, die mit der Energie $W_0 \pm \Delta W$ und dem Öffnungswinkel 2α in den Analysator eintreten:

$$\omega_0 \left(1 - \frac{\Delta W}{2W_0} - \beta \right) \leq \omega \leq \omega_0 \left(1 + \frac{\Delta W}{2W_0} + \frac{a^2}{24} + \beta \right). \quad (5.10)$$

Für das Auflösungsvermögen des Spektrometers ergibt sich daraus:

$$A = \frac{1}{\frac{2\Delta W}{W_0} + \frac{a^2}{12} + 4\beta}. \quad (5.11)$$

Die Abhängigkeit von a ist praktisch zu vernachlässigen. Die Abb. 93 zeigt das Diagramm für das Auflösungsvermögen als Funktion des relativen Elektrodenabstandes mit der Energiestreuung als Parameter. Experimentelle Ergebnisse liegen für dieses Spektrometer nicht vor.

5.2 Phasen-Stabilitätspektrometer

5.21 Geradeaus-lineare Systeme

Fizeaus Zahnradmethode zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit wurde auch zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Elektronen und über den Energiesatz und die bekannte Beschleunigungsspannung zur Bestimmung der spezifischen Elektronenladung e/m herangezogen. Dabei wurde die mechanische Unterbrechung des Lichtstrahles in eine magnetische oder elektrische Unterbrechung des Teilchenstromes umgewandelt. Das Verfahren wurde von *Des Coudres* [177] 1895 vorgeschlagen und von *Wiechert* [178] 1899 durchgeführt. *F. Kirchner* [179, 180, 181] baute die Methode für Präzisionsmessungen der Elektronengeschwindigkeit aus. Die Abb. 94 zeigt das Schema der Apparatur.

An den kurzen Ablenk kondensatoren K_1 und K_2 liegt die gleiche hochfrequente Wechselspannung. Die von links eintretenden Ladungsträger gelangen nur dann durch die Blende B_2 , wenn sie K_1 während des Null-durchgangs der HF-Spannung passieren. Das Gleiche gilt für die Ablenkung durch K_2 .

Sollen die Ladungsträger die Kondensatoren auf gerader Bahn ohne Ablenkung durchfliegen, so müssen sie während einer bestimmten Phasenlage (Nulldurchgang) in die Kondensatoren eintreten und die

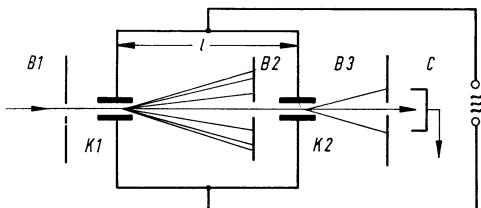


Abb. 94
Apparatusschema

Strecke l während einer halben Periode der HF-Spannung durchlaufen. Für die Geschwindigkeit der unabgelenkten Ladungsträger ergibt sich:

$$v_0 = \frac{2l}{T} = 2lv \quad (5.12)$$

5.211 Phasen-Stabilitätsspektrometer

Die Anordnung entspricht genau der Abb. 94. Wir setzen voraus, daß die Ionenquelle die Ladungsträger mit der homogenen Energie eU_0 liefert. U_0 sei die bekannte Beschleunigungsspannung. Aus dem Energiesatz folgt dann:

$$\frac{M}{e} = \frac{2U_0}{v_0^2}$$

und mit (5.12):

$$\frac{M}{e} = \frac{U_0}{2l^2v^2}. \quad (5.13)$$

Durch Variation der Frequenz v der HF-Spannung kommen nacheinander die im Ionenstrahlbündel enthaltenen Ionenmassen im Kollektor C (Abb. 94) zum Nachweis.

Die Beschreibung des Spektrometers als Phasen-Stabilitätsspektrometer lautet jetzt:

Nur Ionen, die in einer bestimmten Phasenlage (Nulldurchgang der HF) in K_1 eintreten, bleiben auf der vorgegebenen, stabilen Bahn. Alle anderen Ionen werden abgelenkt und an der Blende B_2 entladen. Die bis jetzt stabilen Ionen passieren K_2 ebenfalls unabgelenkt, wenn sie wieder in der Nullphase eintreten. Das bedeutet eine Geschwindigkeits- und, mit dem Energiesatz, auch eine Massenselektion der phasen-

stabilen Ionen. Die durch die Ablenkung in K_2 instabil gewordenen Ionen können durch eine Blende B_3 vom Kollektor C zurückgehalten werden.

Das beschriebene Spektrometer hat einen wesentlichen Nachteil: Zum Nachweis einer Ionensorte können nur die Ionen ausgenutzt werden, die den Kondensator K_1 während des Nulldurchgangs der HF-Spannung durchlaufen. Das bedeutet eine starke Einschränkung der Nachweisempfindlichkeit des Spektrometers.

Die Einschränkung auf eine spezielle Phasenlage entfällt beim nächsten Spektrometer.

5.212 Phasen-Stabilitätsspektrometer mit Drehfeldern

Dieses Spektrometer entspricht in der Grundkonzeption der Anordnung von *Le Poole*, die bei den Flugzeitspektrometern bereits besprochen wurde (Kapitel 4.212).

Beim Betrieb der Bahnstabilitätsspektrometer muß dafür gesorgt werden, daß die nachzuweisenden Ionen ohne wesentliche Ablenkung in den Kollektor gelangen. Dazu wird die Frequenz der Drehfelder variiert, bis die jeweiligen „Resonanzionen“ keine resultierende Ablenkung mehr durch die beiden HF-Felder erfahren und dann durch die Lochblende B im Kollektor zum Nachweis kommen (Abb. 95).

Die Frequenzbedingung für die Nullablenkung der Masse M_i lautet:

$$\nu_i = \frac{(2n+1)}{l} \sqrt{\frac{U_0}{2} \cdot \frac{e}{M_i}}; \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.14)$$

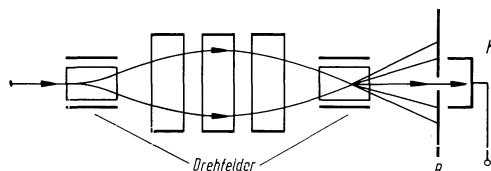


Abb. 95
Phasen-Stabilitätsspektrometer

M_m sei eine hohe Masse an der Grenze des Meßbereichs. Sie erfährt die Nullablenkung mit der „Grundwelle“ für $n = 0$:

$$\nu_m \sim \frac{1}{\sqrt{M_m}}. \quad (5.15)$$

In der n -ten „Oberwelle“ erhält man die Nullablenkung für die gleiche Masse bei der Frequenz:

$$\nu_{m,n} \sim \frac{2n+1}{\sqrt{M_m}}. \quad (5.16)$$

Diese Frequenz kann jedoch gleich sein der „Grundfrequenz“ $\nu_{i, n=0}$ für eine Masse M_i .

Für diesen Fall gilt also:

$$M_i = \frac{M_m}{(2n+1)^2}. \quad (5.17)$$

Treten im Spektrum höhere Massen M_m auf, so können sie mögliche niedrigere Massen M_i vortäuschen, weil die Nullablenkung der höheren Massen auch durch bestimmte höhere Frequenzen (n -te „Oberwellen“) möglich ist.

Eine genauere Betrachtung zeigt, daß durch diesen Effekt bei einfachen Anwendungen im wesentlichen nur zwei kritische Interferenzen hervorgerufen werden:

Die $^{18}(\text{H}_2\text{O})^+$ -Ionen geben ein Signal am Ort der $^2(\text{H}_2)^+$ -Ionen und die $^{200}\text{Hg}^{++}$ -Ionen täuschen $^4\text{He}^+$ -Ionen vor. Die übrigen Störlinien liegen nicht bei wichtigen ganzen Massenzahlen.

Das beschriebene Spektrometer hat gegenüber der ursprünglichen Anordnung und Betriebsart von *Le Poole* den Vorteil, daß alle Resonanzionen in einem Punkt vereinigt und über einen Kollektor oder Multipliplier nachgewiesen werden. Dafür muß der Nachteil der Störlinien in Kauf genommen werden.

Die Ionen werden mir relativ hoher Spannung aus der Ionenquelle gezogen. Damit ist auch ein direkter Anschluß eines Sekundärelektronen-Vervielfachers ohne Nachbeschleunigung der Ionen möglich.

5.22 Linearperiodische Systeme

5.221 Das Farvitron als Phasen-Stabilitätsspektrometer

Valentini zeigte experimentell [75], daß zum Betrieb des Palletrons (Kapitel 3.123) ein axiales Magnetfeld unbedingt notwendig ist, um die sonst instabilen Ionenbahnen in der Nähe der Systemachse zusammenzuhalten. Das Magnetfeld sollte zu diesem Zweck möglichst groß sein. Dann wird jedoch der Einschuß des ionisierenden Ionenstrahls, senkrecht zur Systemachse, schwierig. Die Elektronenenergie muß ziemlich hoch gewählt werden.

W. Tretner schlug 1959 ein „Farvitron“ genanntes Massenspektrometer vor, bei dem periodische Ionenbahnen mit ionenoptischen Methoden sichergestellt werden sollen [182]. Auf ein exakt parabolisches Potential wird zugunsten der radialen Ionenbündelung verzichtet.

Die Abb. 96 zeigt das Prinzipschaltbild des Farvitrons, Abb. 97 die Meßröhre. Der ionisierende Elektronenstrahl wird axial in das Spektrometersystem eingeschossen. Die um die Anode (Ionenkathode) pendeln-

den Elektronen ionisieren das Gas. Die gebildeten Ionen laufen vom Rand des Potentialtopfes ab und schwingen in ihm.

Erzeugt man nun die Ionen durch Modulation des Elektronenstrahls über einen Wehneltzylinder im Takte der Frequenz, mit der eine bestimmte Ionenart im Feld des Spektrometers schwingt, so bildet sich durch

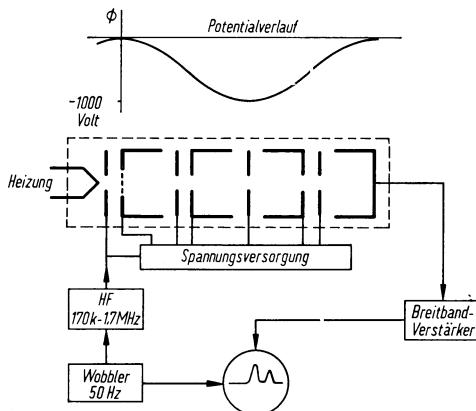


Abb. 96
Schema des Farvitrons

Akkumulation ein großes Ionenpaket dieser Ionenart aus. Das pendelnde Ionenpaket ruft im Influenzkollektor ein Wechselstromsignal hervor. Das verstärkte Signal wird den Vertikalplatten eines Oszilloskopens zugeführt. Die Zeitablenkspannung des Oszilloskopens steuert die Frequenzmodulation des Oszillators, der über den Wehneltzylinder die Intensität des ionisierenden Elektronenstrahls moduliert. Auf dem Leuchtschirm des Oszilloskopens erscheint somit ein Massenspektrum. Die Masse wird durch die Frequenz der Signallinie bestimmt. Die Amplitude des Signals ist ein Maß für die Ionenhäufigkeit bzw. den Partialdruck des entsprechenden Gases in der Ionenquelle.

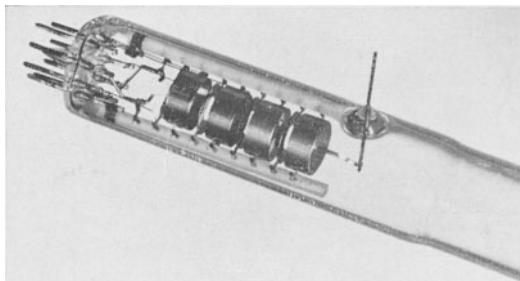


Abb. 97
Farvitron-Röhre mit einem äußeren Durchmesser von etwa 2,5 cm.
(Diese Aufnahme wurde freundlicherweise von der Firma Leybold, Köln, zur Verfügung gestellt).

Die Methode der Resonanzionenakkumulation ergibt, verglichen mit dem Palletron, eine höhere Empfindlichkeit des Spektrometers bei geringem Verstärkungsaufwand. Beim Farvitron wird bereits in der Analysatorröhre ein Verstärkungseffekt erzielt. Dieser Vorteil wird mit dem Auftreten von Raumladungerscheinungen erkauft.

In einer zweiten Veröffentlichung [183] geht W. Tretner näher auf die Funktion des Farvitrons ein. In dieser Arbeit verläßt er die ursprüngliche einfache Vorstellung der Ionen-Akkumulation durch Intensitätsmodulation des ionisierenden Elektronenstrahls. Messungen der Phase zwischen Modulationsspannung und Signalspannung sprechen dafür, daß das Ionenpaket und damit das Signal durch eine periodische Änderung des Potentials erzeugt wird. Damit erscheint es zweckmäßig, die Hochfrequenz direkt an die Ionenkathode zu legen, wie es Abb. 98 zeigt.

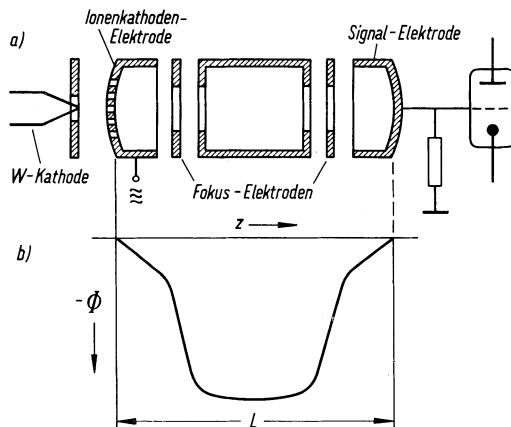


Abb. 98
a) Anordnung der Elektroden
beim Farvitron
b) Potentialverlauf längs der Röhrenachse

Alle Ionen, die Energie mit dem HF-Feld austauschen, kommen relativ schnell auf instabile Bahnen und werden an Elektroden entladen. Nur diejenigen Ionen, die mit dem HF-Feld in Resonanz sind und auf Grund ihrer Phasenlage relativ zur HF-Spannung praktisch keine Energie mit ihm austauschen, schwingen ungestört im Spektrometer und ergeben ein Signal am Influenzkollektor.

Die Ionenbahnen $r(x)$ können aus der folgenden massenunabhängigen Buschschischen Gleichung (5.18) für achsennahe Ionenstrahlen errechnet werden.

$$U(x) \frac{d^2r}{dx^2} + \frac{1}{2} \frac{dU(x)}{dx} \frac{dr}{dx} + \frac{1}{4} \frac{d^2U(x)}{dx^2} r = 0. \quad (5.18)$$

Tretner konstruiert mit den gewonnenen Daten ein optisches Analogiemodell mit Linsen und Spiegeln, an dem sich das Funktionsverhalten des Farvitrons studieren läßt. Die Funktion der Fokus-elektroden wird im optischen Modell durch die Wirkung von Linsen dargestellt. Aus den Modellstudien ergibt sich folgendes: Das Farvitron stellt zwei gegeneinander geschaltete elektrische Ionenkathoden-Linsensysteme dar. Die Brennweite der Systeme wird so eingestellt, daß die Ionenbahnen periodisch sind. Vom ionenoptischen Standpunkt aus kann die Lebensdauer der Ionen unendlich groß sein. Die Stöße der Ionen mit dem Neutralgas, ionenoptische Fehler und die Raumladung der Ionen werden die fokussierende Wirkung des Feldes stören. Damit ist die Anzahl der Schwingungen eines Ions begrenzt.

Die bei genauerer Untersuchung komplizierten Verhältnisse der Signalentstehung im Farvitron werden von *Tretner* [183] für den Fall der amplitudenabhängigen Schwingungsfrequenz der Ionen bei Modulation der Ionenkathoden-Elektrode durch eine frequenzvariable HF-Spannung beschrieben. Es zeigt sich, daß die Ionenbahnen des statischen Feldes verändert werden. Es findet ein dauernder Energieaustausch zwischen HF-Feld und Ionenschwingung statt. Dabei geraten die Energie aufnehmenden oder abgebenden Ionen auf instabile Bahnen und scheiden aus. Ionen, die nicht die Resonanzfrequenz oder eine falsche Phasenlage haben, können nicht stabil bleiben. Bei Eintritt der Resonanz findet eine Phasen-Fokussierung statt. Die im Ionensignal enthaltene Phaseninformation läßt sich durch phasenselektive Gleichrichtung zur Erhöhung der Auflösung und der Erkennbarkeit schwacher Linien ausnutzen.

Auflösungsvermögen

Für das Auflösungsvermögen ergibt sich folgender theoretischer Wert:

$$A_{\text{th}} = \left(\frac{M}{\Delta M} \right)_{\text{th}} = \sqrt{\frac{U_1}{2\delta V_0}}. \quad (5.19)$$

U_1 ist die an der Röhre liegende Gleichspannung
 δV_0 die Amplitude der kleinen HF-Spannung.

δV_0 kann wegen der Frequenzunschärfe verschiedener Ionenbahnen gleicher Gesamtenergie nicht beliebig weit sinnvoll verkleinert werden.

Aus einer Abschätzung findet *Tretner* [183] folgendes maximale Auflösungsvermögen:

$$A_{\max} = \left(\frac{M}{\Delta M} \right)_{\max} \approx \frac{1}{4} \left(\frac{L}{r_{\max}} \right)^2. \quad (5.20)$$

L ist die Länge des Spektrometersystems,
 r_{\max} der maximal zulässige Bahnradius.

Die Wahl von L und r_{\max} ist durch die Nachweisempfindlichkeit über die Ladungsträgeroptik begrenzt. Mit praktisch erreichbaren Werten ergibt sich

$$A \leq 40.$$

Andererseits ergibt sich aus wellenoptischen Analogien [182], daß auch beim Farvitron das Auflösungsvermögen der Anzahl der von einem Ion ausgeführten Schwingungen proportional sein sollte.

Signalhöhe und Partialdruck

Der Zusammenhang zwischen diesen Größen wird insbesondere bei höheren Drücken von Raumladungerscheinungen beherrscht. Dies geht aus der Abb. 99, in der die experimentelle Beziehung zwischen Linienhöhe und Druck für ein bestimmtes, allein im Spektrometer vorhandenes Gas dargestellt ist, hervor.

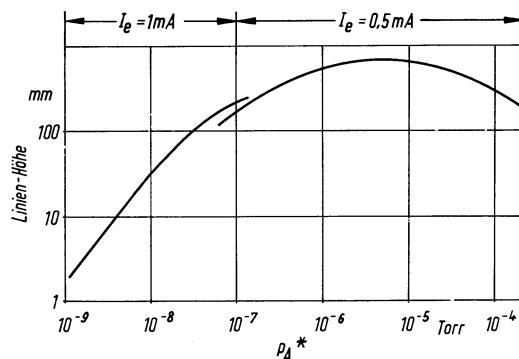


Abb. 99
Höhe der Massenlinien als Funktion des Drucks für Argon

Weiter wird die Linienhöhe durch die Einstellung der Ionenoptik, die Größe des HF-Feldes und die Durchlaufgeschwindigkeit durch das Spektrum beeinflußt.

Enthält das zu analysierende Gas mehrere Komponenten, so hängt die Linienhöhe einer Komponente nicht nur von deren Partialdruck, sondern auch von den Verhältnissen aller anderen Komponenten ab. Interessant ist noch der kleinste nachweisbare Partialdruck p_{\min} . Blauth und Mitarbeiter [184] erreichten dafür einen Wert

$$p_{\min} \approx 10^{-11} \text{ Torr.}$$

Dieser Wert hängt außer von Spektrometereigenschaften wegen der effektiven Rauschamplitude auch von der Bandbreite des Signalverstärkers ab. In der genannten Arbeit [184] wurde ein schmalbandiger Überlagerungsempfänger benutzt. Die Partialdruckauflösung, d.h. das maximale Verhältnis zweier noch nachweisbarer Partialdrücke, ist eine weitere wichtige Eigenschaft eines Spektrometers. In der Arbeit [183] wird ein Wert der Größenordnung 100 und in der Arbeit [184] ein Wert von etwa 1000 angegeben.

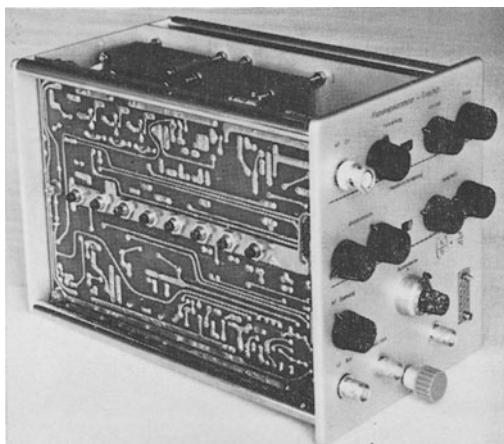


Abb. 100
Massenspektrometer-Einschub für
Tektronix-Oszillographen

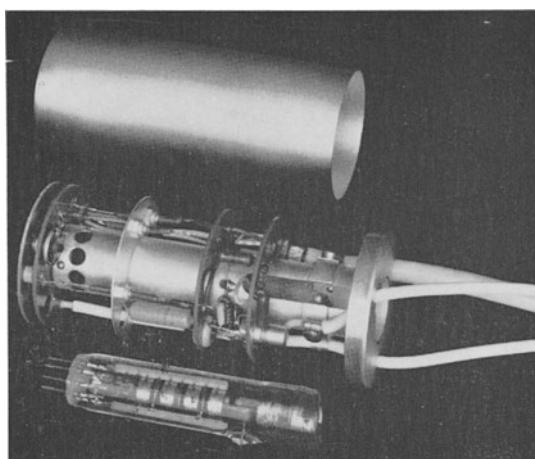


Abb. 101
Meßkopf zum Massen-
spektrometer-Einschub

Von Blauth und Mitarbeitern wurde ein Verbesserungsvorschlag zur günstigeren Signalaufnahme durch einen geschichteten Influenzkollektor gemacht [184]. Dieser Spezialkollektor besteht aus mehreren trichterförmigen Elektroden, die auf verschiedenen Gleichspannungspotentialen liegen, wechselspannungsmäßig jedoch zusammen an den Verstärkereingang geführt werden. In diesen Kollektor können die Resonanzionen auch bei geänderter Energie so tief eindringen, daß sie ihre Ladung voll influenziieren. Die gegenüber einem normalen Kollektor erwartete Erhöhung der Signalspannung wurde experimentell sichergestellt.

Die Abb. 100 und 101 zeigen ein Betriebsgerät für ein Farvitron-Massenspektrometer in Form eines mit Transistoren aufgebauten Einschubs für einen Tektronix-Oszilloskop und den Meßkopf mit Meßröhre [184].

5.222 Das Schlitzspektrometer

Blauth, Melzner und Meyer schlugen 1962 ein dynamisches Massenspektrometer vor [185], das eine geometrische Ähnlichkeit mit dem von Bierman vorgeschlagenen und in Kapitel 3.124 beschriebenen Massenspektrometer hat. Bei dem hier zu beschreibenden Spektrometer wird jedoch im Gegensatz zu Biermans Spektrometer eine Akkumulation

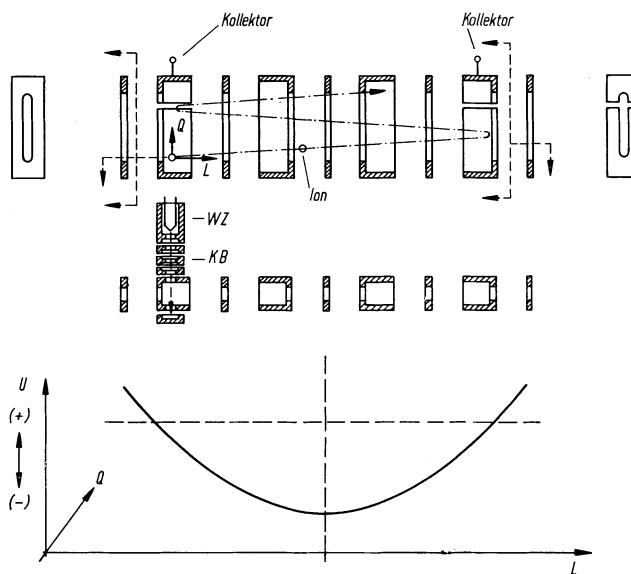


Abb. 102. Schema des Schlitzspektrometers mit Potentialverlauf

der stabilen Ionen angestrebt, ähnlich wie beim Farvitron. In Abb. 102 sind die Elektrodenanordnung und der Potentialverlauf des Massenspektrometers dargestellt, in Abb. 103 die Gesamtanordnung.

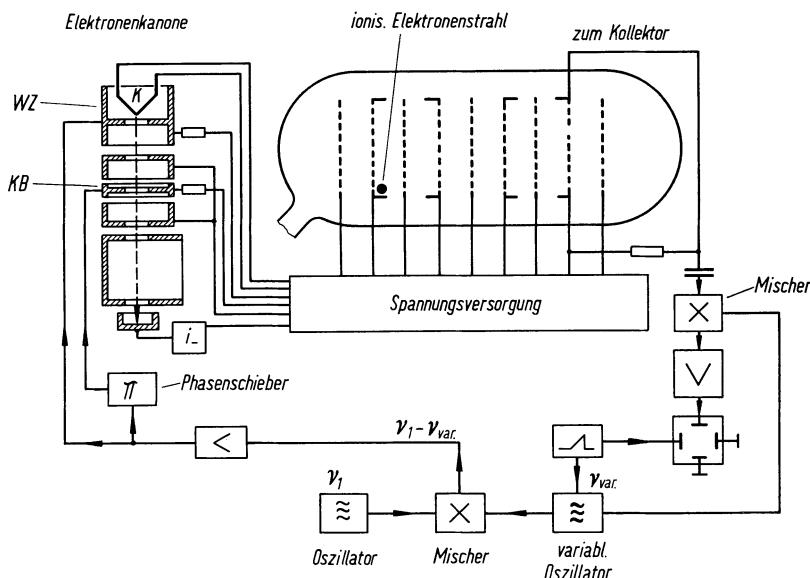


Abb. 103. Schema des Schlitzspektrometers, Gesamtanordnung mit herausgezeichnetener Elektronenkanone

Durch die an den einzelnen Elektroden liegende Spannung soll sich eine rinnenförmige Potentialmulde ausbilden. Die Ionen werden durch Elektronenstoß am Rand der Potentialmulde erzeugt und schwingen anschließend in ihr. Durch das Randfeld der länglichen, geschlitzten Elektroden erhalten die Ionen eine Bewegungskomponente senkrecht zu ihrer Hauptschwingungsrichtung in Richtung der Rinne. Senkrecht zu den Schlitzen in den Elektroden schwingend, durchlaufen die Ionen die Schlitze von einem Schlitzrand zum anderen. Die Randfelder an den Schmalseiten der geschlitzten Elektroden bewirken die Pendelbewegung der Ionenschwingung.

Durch diese Pendelbewegung der Schwingungsbahn werden die einmal gebildeten Ionen während des überwiegenden Teils ihrer Lebensdauer dem erneuten Beschuß durch die Elektronen entzogen. Gleichzeitig wird der Einfluß der Raumladungerscheinungen vermindert. Der Elektroneneinschuß wird periodisch mit variabler Frequenz moduliert.

Die frequenzmodulierte HF-Spannung liegt auch an einer Elektrode zur Ausscheidung der instabilen Ionen. Das Signal der akkumulierten Resonanzionen wird ähnlich wie beim Farvitron durch einen oder zwei (Gegentakt-) Influenzkollektoren aufgenommen. Die beiden Influenzkollektoren liegen symmetrisch zum Potentialminimum an den der Elektroneneinschußstelle gegenüberliegenden Seiten der geschlitzten Elektroden Abb. 102.

Gegenüber dem Farvitron erhält der Influenzkollektor das Signal nur noch von den weitgehend separierten Resonanzionen. Verzichtet man auf die Akkumulation, dann können die stabilen Resonanzionen am Ort eines Influenzkollektors auch aus dem System herausgeführt werden. Sie lassen sich dann durch einen Sekundärelektronen-Vervielfacher nachweisen.

Das Spektrometer läßt sich auch als Flugzeitspektrometer ausbauen. Es ist leicht einzusehen, daß die durch einen einmaligen Elektronenstromstoß gebildeten Ionen sich nach einem oder mehreren schwingenden Durchläufen durch die ganze Schlitzlänge separieren und aus dem System zum Nachweis in einem Sekundärelektronen-Vervielfacher herausgeführt werden können. Die Elektronenkanone ist, wie die Abb. 102 und 103 zeigen, mit der bereits beschriebenen Kompensationsblendenanordnung ausgerüstet, um Störungen der Ionbewegung durch elektrische Felder, die durch die Modulationsspannung verursacht werden, zu vermeiden. Experimentelle Ergebnisse liegen für dieses Spektrometer nicht vor.

5.23 Zirkularperiodisches Phasen-Stabilitätsspektrometer

Der zirkularperiodischen Ionbewegung im Radialfeld eines Zylinderkondensators sei eine Geschwindigkeit in Richtung der Zylinderachse überlagert.

An einer relativ schmalen Elektrode längs einer Mantellinie des äußeren Zylinders liege neben der Gleichspannung für das Radialfeld eine HF-Spannung, deren Frequenz gleich der Umlaufsfrequenz ω_U einer Ionsorte auf ihrer Kreisbahn mit dem Radius r_0 ist:

$$\omega_U = \frac{1}{r_0} \sqrt{\frac{2eU_0}{M}}.$$

Auf instabile Bahnen geraten nun alle Ionen, deren Umlaufsfrequenz nicht gleich der Frequenz der angelegten Wechselspannung ist. Außerdem werden auch alle Ionen der richtigen Frequenz instabil, wenn sie die HF-Elektrode nicht während des Nulldurchgangs der HF-Spannung passieren. Wegen des δ -funktionsartigen HF-Feldes zeigt das Massenspektrometer harmonische Linien.

Das HF-Feld kann auch Radialschwingungen anregen (Kapitel 5,131), die ebenfalls zur Ionenausscheidung führen.

Die phasenrichtig umlaufenden Resonanzen erreichen als HF-modulierter Strom den Kollektor am Ende des Zylinderkondensators.

5.3 M/e-Stabilitätsspektrometer

In Kapitel 1.3 und 3.1 wurde bereits erwähnt, daß von Teilchenbeschleunigern ausgebende Analogien zu neuen Massenspektrometern führten. Bei den M/e-Stabilitätsspektrometern kann eine solche Anregung ebenfalls nachgewiesen werden.

In den Teilchenbeschleunigern werden die Ionen durch HF-Felder vielfach beschleunigt. Dazu müssen die Teilchen eine Sollphase gut einhalten. Es ist also eine Phasenfokussierung notwendig. Wegen der Divergenz des aus der Ionenquelle austretenden Ionenstrahls und der langen Wege, die von den Ionen im Beschleuniger zurückgelegt werden sollen, ist auch eine Bahnfokussierung notwendig.

Die Bahnfokussierung oder Bahnstabilisierung umfaßt bei den Zirkularbeschleunigern eine radiale und eine axiale Fokussierung, die durch eine spezielle Formgebung des Magnetfeldes erreicht werden. Durch einen radialen Feldabfall mit $1/r^n$ ($0 < n < 1$) erfahren von der Sollbahn abweichende Teilchen rücktreibende Kräfte, die in erster Näherung der Abweichung aus der Sollbahn proportional sind. Es entstehen Schwingungen um die Sollbahn, die sogenannten Betatronschwingungen. Die Wellenlängen dieser Stabilisierungsschwingungen sind größer als der Sollbahnumfang. Man spricht von einer schwachen Fokussierung.

Starke Fokussierung [188] [216]

Unabhängig von einander gaben *Christophilos* (1950) und *Courant, Livingston und Snyder* (1952) [190] an, wie die schwache Bahnfokussierung mit einem Exponenten n zwischen 0 und 1 überwunden werden kann und gaben damit der Entwicklung der Teilchenbeschleuniger einen neuen Impuls. Sie stellten fest, daß man eine resultierende starke Fokussierung in radialer und axialer Richtung erhält, wenn man Felder mit starkem Gradienten aber mit alternierender Gradientenrichtung bei gleicher Richtung des Magnetfeldes über den Bahnumfang verteilt.

Qualitativ ist jedes dieser Magnetfelder eine magnetische Linse, die in einer Richtung senkrecht zur Teilchenbahn (z.B. radial) stark fokussiert und gleichzeitig in der dazu und zur Bahn senkrechten Richtung (axial) stark defokussiert. Die alternierende Folge solcher in einer Richtung sammelnder und in der dazu senkrechten Richtung zersteuernder Linsen bewirkt eine starke Fokussierung in beiden Richtungen.

Die Teilchen führen jetzt wesentlich schnellere Stabilisierungsschwingungen mit wesentlich kleineren Amplituden um die Sollbahn aus. Damit können die Vakuumringkammer und die Magnetdimensionen um etwa eine Größenordnung kleiner gemacht werden.

Die starke Fokussierung ist ein Beispiel des allgemeinen Prinzips der dynamischen Stabilisierung, die durch schnell wechselnde Kräfte in Systemen der verschiedensten Art erreicht werden kann. Ein Beispiel aus der Mechanik ist das „auf dem Kopf stehende“ Pendel, mit seiner periodisch bewegten Aufhängung. Innerhalb gewisser Frequenzbereiche für die Bewegung der Aufhängung ist die außergewöhnliche Lage des Pendels stabil.

Die mathematische Behandlung der dynamischen Stabilisierung bzw. der starken Fokussierung führt auf Mathieusche Differentialgleichungen mit ihren typischen stabilen bzw. instabilen Lösungen.

Beim Teilchenbeschleuniger möchte man möglichst alle eingeschossenen Teilchen einer vorgegebenen spezifischen Ladung e/M weitgehend unabhängig von den Startbedingungen während des ganzen Beschleunigungsprozesses in einem bestimmten Sollbahnbereich halten. Ebenso möchte man Teilchen halten, die während des Beschleunigungsprozesses ihren Impuls durch einen Zusammenstoß mit einem Restgasatom etwas geändert haben. Man ist also nur an stabilen Lösungen der Mathieuschen Differentialgleichung, d.h. an stabilen Ionenbahnen interessiert. Das Prinzip der starken Fokussierung lässt sich in der Massenspektroskopie anwenden, wenn man die Existenz stabiler und instabiler Ionenbahnen zur Massenseparierung ausnutzen kann. Wie könnte nun ein rein elektrisches, stark fokussierendes System aussehen?

Wir gehen von einer Anordnung mit vier kreisförmigen, flachen Elektroden aus. Der Radius der Elektroden sei r . Ihre Mittelpunkte sollen sich in einem rechtwinkeligen Koordinatensystem auf der x - und y -Achse im Abstand $r+r_0$ vom Ursprung befinden. Die Elektroden auf der x -Achse sollen sich auf dem Potential $+V$, die auf der y -Achse auf dem Potential $-V$ befinden. Schiebt man jetzt einen Ionenstrahl in Richtung der z -Achse durch das Elektrodenquartett, so werden die positiven Elektroden fokussierend, die negativen defokussierend auf den Ionenstrahl wirken. Analog zu den Vorschlägen von *Christophilos* werden wir ein zweites Elektrodenquartett um 90° gedreht hinter das erste setzen usw. Man erhält eine Anordnung alternierender Elektrodenquartette. Während die ungeradzahligen Quartette in Richtung der y -Achse defokussieren, wirken die geradzahligen Quartette in der gleichen Richtung fokussierend. Das Umgekehrte gilt für die Richtung der x -Achse.

Die statischen, räumlich periodischen Quadrupolfelder wirken auf die bewegten Ionen wie ein Quadrupolwechselfeld. Eine nähere Unter-

suchung zeigt, daß in dieser Anordnung nicht die Ionenmasse, sondern die Ionenenergie für die Stabilität der Ionenbahn entscheidend ist. Man erhält also kein Massenspektrometer, sondern ein Energiespektrometer, bei dem außerdem der erste Stabilitätsbereich sehr breit ist.

Der nächste Schritt kann nun darin bestehen, die Potentiale in einer anderen Art an die Elektroden zu legen: Alle Elektroden auf der Vertikalen zum Ionenstrahl erhalten das Potential $-U$, auf der Horizontalen $+U$, außerdem erhalten die Elektroden noch alternierend die Potentiale $+V$ und $-V$ wie im vorhergehenden Fall.

Es zeigt sich, daß auch bei dieser Form des Spektrometers die Ionenenergie für die Stabilität entscheidend ist und nicht die Ionenmasse. Man hat wieder ein Energiespektrometer, dessen Stabilitätsbereich sich jetzt aber durch die Wahl von U und V sehr schmal machen läßt; *R. Taubert* (1957) [189]. Die Anordnung wirkt als Massenspektrometer, wenn die Ionen mit konstantem Impuls eingeschossen werden. Sie hätte gegenüber dem später zu besprechenden Quadrupol-Massenfilter, das mit einem HF-Feld arbeitet, den Vorteil, die ω^5 proportionale HF-Leistung einzusparen. Zum Ausgleich ist die Erzeugung von Ionen mit konstantem Impuls relativ schwierig.

Historisch ist zu bemerken, daß das Quadrupol-Massenfilter von *Paul* und *Steinwedel* [187] im Jahre 1953 im Anschluß an die Veröffentlichungen von *Courant*, *Livingston* und *Snyder* [190] aus dem Jahr 1952 über die starke Fokussierung bei Teilchenbeschleunigern angegeben wurde. Die Veröffentlichung von *Taubert* über das Energiespektrometer mit statischen Quadrupolfeldern erschien erst 1957.

5.31 Geradeaus-lineare Systeme

5.311 Das Monopol-Spektrometer nach U. von Zahn

Um die Darstellung zu vereinfachen, wird das an dieser Stelle einzuordnende Spektrometer nach dem linearperiodischen Quadrupol-Massenfilter besprochen.

5.312 Das M/e -Stabilitätsspektrometer nach S. H. Bauer

1935 beschrieb *S. H. Bauer* [186] ein M/e -Stabilitätsspektrometer, bei dem die Ionenmassen in einem Plattenkondensator mit einem homogenen HF-Feld separiert werden (Abb. 104). Unter einem Winkel Θ werden die Ionen mit homogener Energie (eU) in den Plattenkondensator K eingeschossen. Der Hilfskondensator a wirkt lediglich als Ventil. Er läßt die Ionen nur während des Nulldurchgangs der HF-Spannung über den Spalt S_2 in den Kondensator K eintreten.

Es gilt:

$$\ddot{x} = \ddot{z} = 0$$

$$\ddot{y} = \frac{e}{M} E_y,$$

wobei für die HF-Feldstärke im Plattenkondensator angesetzt wird:

$$E_y = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sin n\omega t.$$

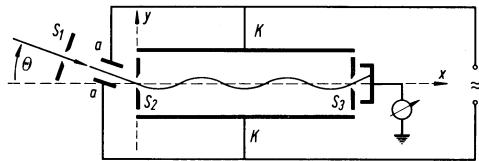


Abb. 104
Apparatusschema

Die Anfangsbedingungen lauten:

$$\left. \begin{aligned} \dot{x}_0 &= \sqrt{\frac{2eU}{M}} \cos \Theta \\ \dot{y}_0 &= \sqrt{\frac{2eU}{M}} \sin \Theta \\ \dot{z}_0 &= 0. \end{aligned} \right\} \text{bei } x = y = z = 0; \quad t = 0.$$

Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} x &= \left(\sqrt{\frac{2eU}{M}} \cos \Theta \right) t \\ y &= \frac{e}{M} \left[\sqrt{\frac{M}{2eU}} \frac{x}{\omega \cos \Theta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{n} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{\omega^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{c_n}{n^2} \sin \left(\frac{n\omega x}{\cos \Theta} \sqrt{\frac{M}{2eU}} \right) \right] - x \tan \Theta. \end{aligned}$$

Der Einschußwinkel Θ kann nun so gewählt werden, daß y zu Null wird, für ein durch die Lage des Spaltes S_3 gegebenes x . y hängt von linearen Termen in x und von einem oszillierischen Term ab. Für praktisch brauchbare Daten beträgt der oszillierische Anteil nur 0,05

bis 0,1 der linearen Terme. Für die Harmonischen im elektrischen Feld verschwinden die oszillatorischen Terme mit $1/n^2$.

Es läßt sich leicht zeigen, daß M/e eine monotone Funktion jeder Variablen ist, weil der oszillatorische Term stets klein gegen die anderen Terme ist. Daraus folgt, daß es im Massenspektrum keine Störlinien und keine Linienüberlagerungen geben kann. Treten im elektrischen Feld Harmonische auf, so bedingen sie nur eine Verzerrung der Massenskala.

Die Abb. 105 zeigt die errechneten Ionenbahnen für die Massenzahlen 1, 2, 3, 4, 5 und 27. Die experimentellen Parameter sind dabei so gewählt, daß gerade Ionen der Massenzahl 3 durch den Spalt S_3 auf den Kollektor treffen.

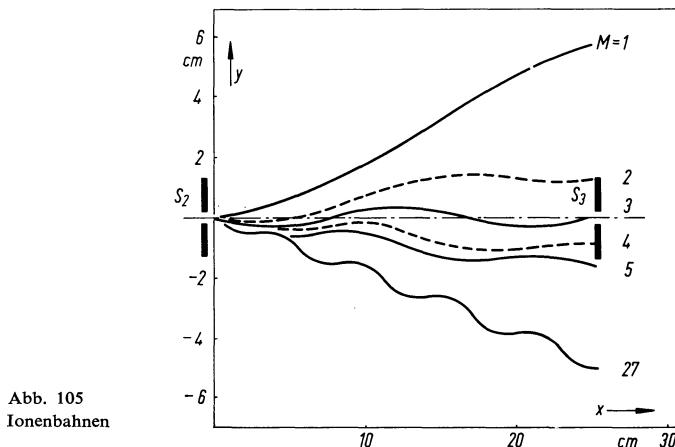


Abb. 105
Ionenbahnen

5.32 Linearperiodische Systeme

5.321 Das Quadrupol-Massenfilter nach Paul und Steinwedel

1953 gaben *W. Paul* und *H. Steinwedel* [187] ein magnetfeldfreies Bahnstabilitätsspektrometer an, bei dem die für die Stabilität der Ionenbahnen entscheidende „Qualität“ direkt die spezifische Ladung e/M ist. Das Instrument arbeitet mit einem quasi-statischen elektrischen Wechselfeld. Dabei ist der Betrag der Feldstärke proportional dem Abstand r von der vorgegebenen z -Achse eines Koordinatensystems. Das Potential ist zeitlich periodisch, symmetrisch zur z -Achse und hängt quadratisch von x und y ab:

$$\Phi = (U + V \cdot f(t)) (ax^2 - \beta y^2). \quad (5.21)$$

$f(t)$ ist dabei eine beliebige periodische Funktion der Zeit. Das Feld ist quasi-statisch vorausgesetzt, so daß die Laplacesche Differentialgleichung $\Delta\Phi = 0$ für die Konstanten α und β die Beziehung $\alpha = \beta$ verlangt.

Das Spektrometer besteht aus vier parallelen, zylindrischen Elektroden mit hyperbelförmigem Querschnitt, oder vereinfacht, mit kreisförmigem Querschnitt (Abb. 106).

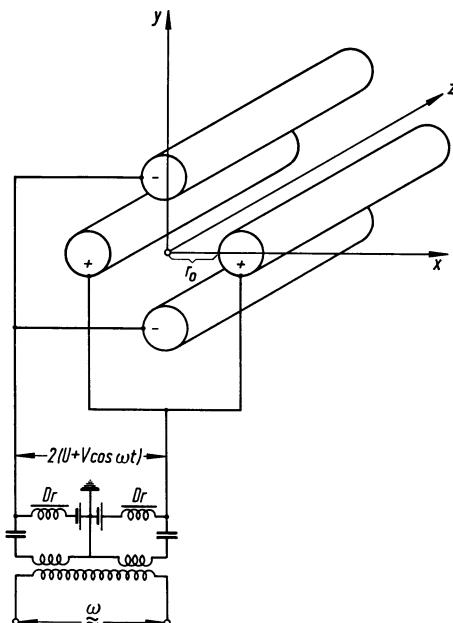


Abb. 106
Quadrupol-Massenfilter

Legt man nun an jeweils benachbarte Stäbe die Gleichspannung $2 U$ und die Wechselspannung $2 V \cos \omega t$, so entsteht in der Nähe der z -Achse ein elektrisches Feld, das sich vom Potential

$$\Phi(x, y, t) = (U + V \cos \omega t) \cdot \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \quad (5.22).$$

ableitet und damit der vorgenannten Potentialform (5.21) entspricht. Die elektrische Feldstärke hängt linear von den Koordinaten ab. $2r_0$ ist der Abstand der Feldstäbe. Die Bahnen der in Richtung der z -Achse

eingeschossenen Ionen der spezifischen Ladung e/M werden durch folgende Bewegungsgleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned}\ddot{x} + \frac{2e}{Mr_0^2} \cdot (U + V \cos \omega t) x &= 0, \\ \ddot{y} - \frac{2e}{Mr_0^2} \cdot (U + V \cos \omega t) y &= 0, \\ \ddot{z} &= 0.\end{aligned}\tag{5.23}$$

Daraus folgt:

$$\dot{z} = v_z = \text{const.}$$

Durch die Substitution:

$$\omega t = 2\zeta; \quad \frac{8eU}{Mr_0^2\omega^2} = a; \quad \frac{4eV}{Mr_0^2\omega^2} = q;$$

erhält man die Mathieuschen Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned}\frac{d^2x}{d\zeta^2} + (a + 2q \cos 2\zeta)x &= 0, \\ \frac{d^2y}{d\zeta^2} - (a + 2q \cos 2\zeta)y &= 0.\end{aligned}\tag{5.24}$$

Die Differentialgleichung hat periodische Koeffizienten, d.h. die Ionen stellen in dem oben angegebenen Potential ein Schwingungssystem dar mit periodisch veränderlicher Rückstellkraft.

Die Normalform der Mathieuschen Differentialgleichung

$$\frac{d^2y}{d\zeta^2} + (a - 2q \cos 2\zeta)y = 0\tag{5.25}$$

hat folgende allgemeine Lösung:

$$y = a_1 e^{\mu\zeta} \sum_{-\infty}^{-\infty} c_{2s} e^{2is\zeta} + a_{1r} e^{-\mu\zeta} \sum_{-\infty}^{-\infty} c_{2s} e^{-2is\zeta}\tag{5.26}$$

Für die erste Klasse von Lösungen bleibt y für $\zeta \rightarrow \infty$ beschränkt. Diese Lösungen heißen stabil. In der zweiten Klasse von Lösungen wächst y für $\zeta \rightarrow \infty$ über alle Grenzen. Man spricht von instabilen Lösungen.

Der charakteristische Exponent μ bestimmt eindeutig aus den Werten a und q den Lösungstyp. Insbesondere ist die Lösung stabil, wenn $\mu = i\beta$ rein imaginär und β keine ganze Zahl ist und wenn $\mu = in$ rein ima-

ginär und n ganz ist. Für komplexe μ ist die Lösung instabil, wenn nicht $\alpha_1 = 0$ ist.

Entsprechend den Lösungstypen der Mathieuschen Differentialgleichung treten bei dem Analysatorsystem zwei Arten von Ionenbahnen auf:

- stabile Bahnen; die Ionen führen um die z -Achse Schwingungen aus, deren Amplituden einen Wert r_{\max} nicht überschreiten.
- instabile Bahnen; die Schwingungsamplituden der Ionen nehmen exponentiell zu, bis die Ionen auf die Elektroden treffen und entladen werden.

Bei einem vorgegebenen Feld entscheidet allein die spezifische Ladung eines Ions, ob die Bahn stabil oder instabil ist. Anfangsort sowie Richtung und Größe der Anfangsgeschwindigkeit haben keinen Einfluß auf die Stabilitätsfrage. Es existieren allerdings eine obere Grenze für die Transversalgeschwindigkeit der Ionen in x - und y -Richtung und eine Begrenzung des Einschußbereichs der Ionen, die wegen der Geometrie des Stabsystems eingehalten werden müssen [187].

Die Feldstäbe müssen so lang sein, daß die Ionen während ihres Fluges im Vierpolfeld eine ausreichende Anzahl von Schwingungen erfahren, die zu einer sicheren Ausscheidung der instabilen Ionen führen.

Über die Ionenbewegung läßt sich noch folgendes sagen: Aus der Gleichung für das Potential in der Nähe der z -Achse folgt, daß die Komponenten der elektrischen Feldstärke in der x - und y -Richtung jeweils der Koordinate x bzw. y proportional und unabhängig von der anderen Koordinate sind. Für positive Ionen wirkt das reine Gleichspannungsfeld in der x -Richtung fokussierend. Die Ionen führen ohne ein Wechselfeld stabile harmonische Schwingungen aus. Fügt man eine Wechselspannung

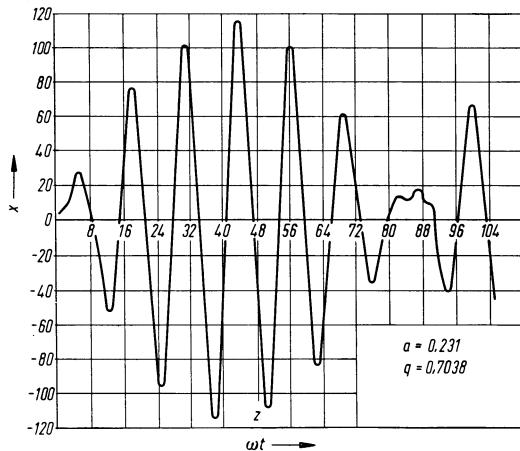


Abb. 107
Ionenbahnen in der x - z -Ebene

hinzu, so wird die Bewegung eines Ions ähnlich der Amplitude eines Schwingungssystems, das etwas neben seiner Resonanzfrequenz erregt wird [191]. Die Abb. 107 zeigt eine berechnete Ionenbahn in der x - z -Ebene. Die Frequenz der Schwingung in der x -Richtung ist etwa halb so groß wie die Frequenz der angelegten Wechselspannung.

In der y -Richtung wirkt das reine Gleichspannungsfeld auf positive Ionen defokussierend. Die Ionenbewegung im Wechselfeld erfolgt etwa synchron mit der Wechselspannung. Bei der Auslenkung $y = 0$ erfahren die Ionen nach außen gerichtete, defokussierende Kräfte. Die dadurch eingeleitete Bewegung wird durch die mit wachsender Auslenkung zunehmende Wirkung des Wechselfeldes rückläufig gemacht. Das Ion erreicht wieder die z -Achse (Abb. 108).

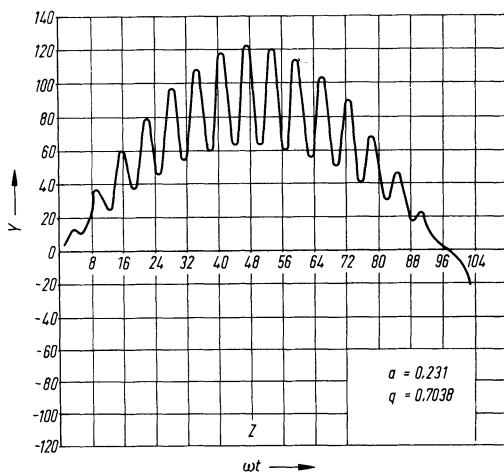


Abb. 108
Ionenbahn in der y - z -Ebene

Eine mittlere zeitliche Bahn des Ions wird durch die Differenz der entgegengesetzt wirkenden Beschleunigungen des Gleich- und Wechselfeldes bestimmt. Die resultierende Beschleunigung ist der Auslenkung des Ions proportional, d.h. die Bewegung ist harmonisch. Die Abb. 108 zeigt eine halbe Periode dieser mittleren zeitlichen Bahn, überlagert mit der Schwingungsbewegung höherer Frequenz.

Allgemein bestimmt das Stabilitätsdiagramm der Mathieu-Funktionen die a - und q -Werte, für die eine stabile Ionenbahn möglich ist (Abb. 109). Ionen, deren a - und q -Werte innerhalb der schraffierten Bereiche liegen, durchlaufen stabile Bahnen. Für alle anderen a - und q -Werte wachsen die Lösungen exponentiell mit ωt an. Die betreffenden Ionen werden also nach kurzer Zeit auf die Elektroden treffen.

Experimentell interessant ist der tiefste Stabilitätsbereich der Mathieu-Funktionen in der Abb. 109. Er ist in Abb. 110 vergrößert herausgezeichnet.

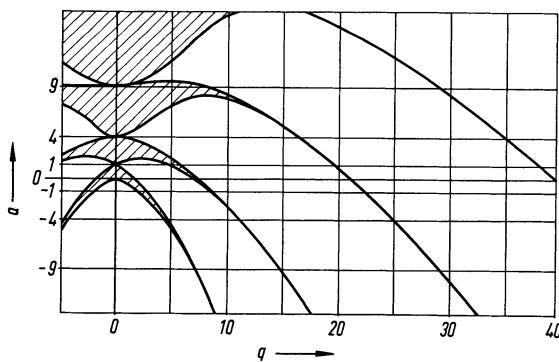


Abb. 109. Stabilitätsdiagramm der Mathieu-Funktionen

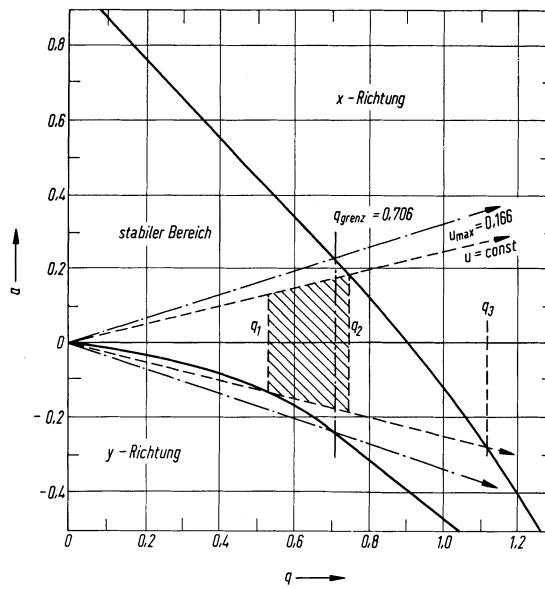


Abb. 110. Erster (tiefster) Stabilitätsbereich aus Abb. 109

Die Bahnen müssen in x und y stabil sein. Die Bewegungsgleichung für y geht aus der für x im wesentlichen hervor durch den Ersatz von

a durch $-a$. Es muß also in der Abb. 110 sowohl der Punkt $(a; q)$ als auch der Punkt $(-a; q)$ im stabilen Bereich liegen. Durch eine entsprechende Umklappung erhält man so das einfache Stabilitätsdiagramm der Abb. 111.

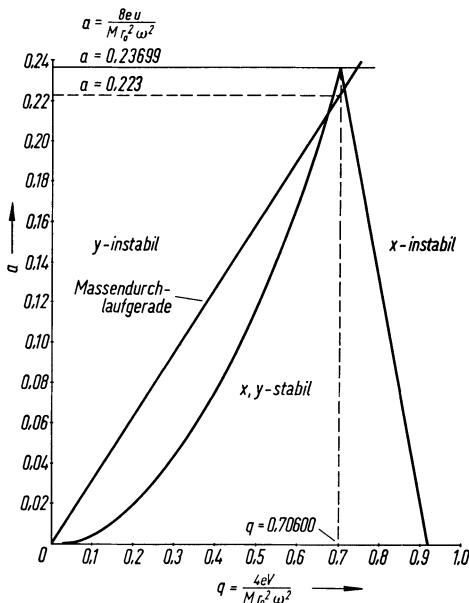


Abb. 111
Stabilitätsdiagramm

Bei gegebener Frequenz ω und gegebenen Spannungen U und V ist $a/q = 2U/V$ unabhängig von der Masse M . Damit ist eine Arbeitsgerade im stabilen Lösungsbereich festgelegt. Alle Ionen beliebiger Masse liegen im Stabilitätsdiagramm auf der Arbeitsgeraden durch den Nullpunkt. Für $U/V = 0,17$ geht die Arbeitsgerade nur noch durch die Spitze des stabilen Bereichs, d.h. nur noch eine Masse M ist stabil. M hängt dann nur noch von der Geometrie des Feldes, der Frequenz ω und der Wechselspannungsspannung V ab:

$$M = \frac{4eV}{q_0 \omega^2 r_0^2} = \frac{5,7eV}{\omega^2 r_0^2}. \quad (5.27)$$

Variiert man U/V zu kleineren Werten, so wird ein immer größerer Massenbereich stabil.

Die Anordnung wirkt als Massenfilter und lässt sich als Massenspektrometer mit variabler Auflösung verwenden. Die stabilen Ionen sind schwingend an die z -Achse gebunden.

Paul und *Raether* [192] bauten das erste elektrische Massenfilter. Sie erreichten eine Auflösung von 250. Im Jahre 1958 berichteten *Paul*, *Reinhard* und *v. Zahn* [193], daß sie mit einem neuen Instrument die Auflösung 1500 erreichten.

K. G. Günther [194] berichtet über ein industriell gefertigtes Massenfilter mit Glühkathoden- oder Penning-Ionenquelle und seinen Einsatz als Partialdruckmeßgerät in der Vakuumtechnik.

Brubaker [191] untersuchte die Funktion des Massenfilters für verschiedene Ioneneinschußwinkel und Ioneneinschußpositionen. Diese Messungen sind besonders für den Einsatz des Meßinstruments in Satelliten wichtig.

Nichtlineare Resonanzen im elektrischen Massenfilter als Folge von Feldfehlern beschreiben *F. v. Busch* und *W. Paul* [195].

Ein großes Massenfilter zu Präzisionsmessungen der Atommassen bauten *W. Paul* und *U. v. Zahn* [196]. Der Durchmesser des Vierpolfeldes beträgt 7 cm, seine Länge 5,8 m. Die Elektroden werden durch gespannte Drähte dargestellt, um eine hohe Feldgenauigkeit zu erreichen. Die Ionen durchfliegen in maximal 3 msec das Vierpolfeld. *U. v. Zahn* [197] berichtete 1962 über erste Präzisionsmessungen an den Xenon-Isotopen. Das Massenfilter ist mit seinem neuen, unabhängigen Meßverfahren in die Reihe der Präzisionsinstrumente zur Massenbestimmung getreten.

Durch den Einsatz eines Multipliers zum Ionennachweis soll mit dem Massenfilter eine Nachweigrenze von 10^{-15} Torr Partialdruck erreicht worden sein [198].

Weitere Literatur:

O. Osberghaus [199]; *M. Gaudaire* [200].

Das Massenfilter wird von folgenden Firmen hergestellt:

Siemens-Schuckert-Werke A. G., Nürnberg und Atlas-Werke A. G., Bremen.

5.322 Das Monopol-Spektrometer als geradeaus-lineares M/e -Stabilitätspektrometer

1963 gab *U. v. Zahn* [201] das Monopol-Spektrometer an. Das Instrument geht aus dem Quadrupol-Massenfilter hervor; im einzelnen hat es jedoch völlig veränderte Eigenschaften.

Im Monopol-Spektrometer wird mit Hilfe einer rechtwinkeligen Elektrode nur ein Viertel des Quadrupolfeldes erzeugt und ausgenutzt (Abb. 112). Die Gleichungen für das Potential und die Bewegungsgleichungen für die Ionen sind die gleichen wie die für das Quadrupol-Massenfilter (Gleichung (5.22) bis (5.26)).

Für das Monopol-Spektrometer ist die y -Richtung von besonderem Interesse. Die angenäherte Lösung der Bewegungsgleichung für die y -Richtung ergibt, daß die stabilen Ionen die in Abb. 113 dargestellte Bewegung ausführen.

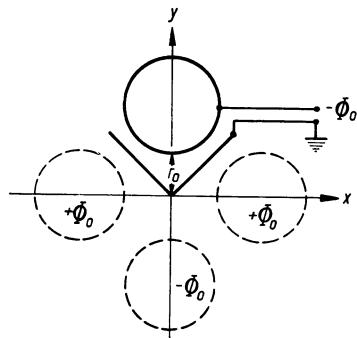


Abb. 112
Schema des Monopol-Spektrometers, aus dem Quadrupol-Instrument hervorgehend

Aus den Abbildungen 112 und 113 geht hervor, daß ein im Sinne des Quadrupol-Massenfilters stabiles Ion den Kollektor im Monopol-Spektrometer nur erreichen kann, wenn $y > |x|$ ist und wenn das Monopolfeld kürzer ist als die Strecke, die das Ion während der Zeit $T_b/2$ zurücklegt. Im Gegensatz zum Quadrupol-Instrument tritt also hier entscheidend die Geschwindigkeit der Ionen in z -Richtung in Erscheinung.

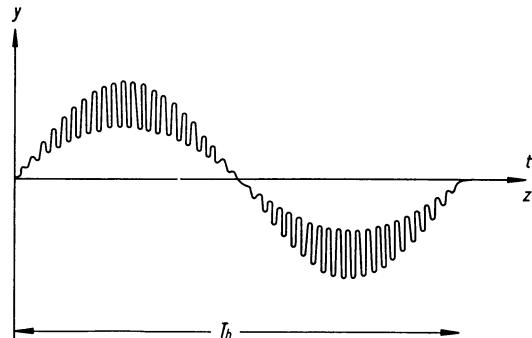


Abb. 113
Ionenbahn in der y - z -Ebene

Für T_b gilt:

$$T_b = 4\pi/\beta\omega. \quad (5.28)$$

ω ist die Kreisfrequenz des HF-Feldes, β wurde mit der Gleichung (5.26) eingeführt.

Die Abb. 114 zeigt das Stabilitätsdiagramm analog zu Abb. 111 für das Monopol-Spektrometer.

Auf der Arbeitsgeraden $a/q = 2U/V$ liegen alle Massen. Vom Ursprung ausgehend sind die höheren Massen y -instabil. Sie fliegen mit exponentiell wachsender Amplitude auf die y -Elektrode. Mit abnehmender Masse wird die y -Stabilitätsgrenze des Diagramms erreicht. Die entsprechenden Ionen sind jetzt x -stabil und y -stabil. Über die höhere Frequenz ω gemittelt, beschreiben die Ionen nach Abb. 113 in der y - z -

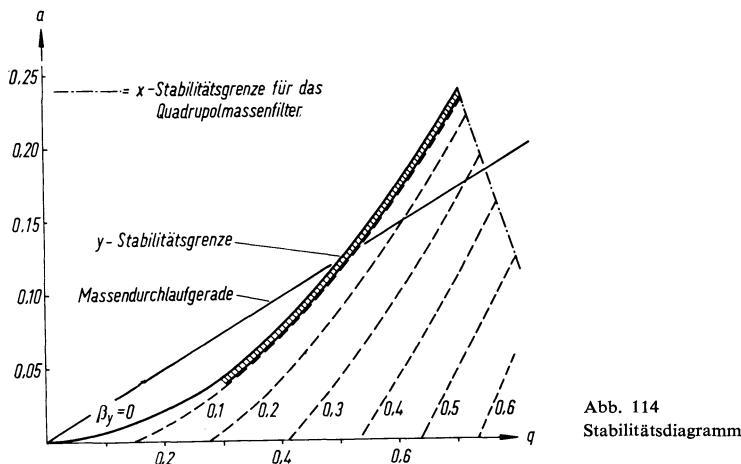


Abb. 114
Stabilitätsdiagramm

Ebene einen Sinusbogen mit der Schwingungsdauer $T_b = 4\pi/\beta\omega$. Die Feldlänge L und die Ionengeschwindigkeit werden nun so gewählt, daß diese x - und y -stabilen Ionen die Strecke L während der Zeit $T_b/2$ zurücklegen und damit den Kollektor erreichen können. Ionen kleinerer Masse haben ein größeres β . Für sie wird also $T_b/2$ kleiner. Sie sind noch x - und y -stabil, treffen jedoch, bevor sie den Kollektor erreichen können, auf die rechtwinkelige Elektrode. Mit abnehmender Masse wird ihre Flugweite immer kürzer, bis wir aus dem Stabilitätsdreieck des Quadrupol-Instrumentes herauskommen und die niedrigeren Massen x -instabil werden.

Beim Monopol-Spektrometer sind also bei nahezu beliebiger Steigung der Meßgeraden $U/V = \text{const}$ nur die Massen eines schmalen Massenbereichs an der y -Stabilitätsgrenze in der Lage, auf Grund ihrer T_b - und v -Werte den Kollektor zu erreichen. Dieser neue Stabilitätsbereich ist in Abb. 114 schraffiert. Alle weiteren Massen, die im Massenfilter noch stabil wären, entwerfen im Monopol-Instrument ein Massenspektrum auf der rechtwinkeligen Elektrode.

Das Massenspektrum wird durch Veränderung der Frequenz des HF-Feldes oder der Spannungsamplitude aufgenommen.

Vorteile des Monopol-Spektrometers gegenüber dem Vierpol-Massenfilter:

1. Der Aufbau ist einfacher; der Feldstab ist leichter zu justieren.
2. Beim HF-Oszillator ist keine Gegentaktschaltung notwendig.
3. Das Auflösungsvermögen ist für die in den Kollektor gelangenden Ionen von U/V praktisch unabhängig.

Als Nachteil ist zu erwähnen, daß im Gegensatz zum Quadrupol-Instrument beim Monopol-Spektrometer die Einschußenergie gut konstant gehalten werden muß. Die Bewegung der Ionen in z -Richtung spielt hier eine wichtige Rolle für die Separierung der Ionenmassen. Es ist also gerechtfertigt, von einem geradeaus-linearen M/e -Stabilitäts-Spektrometer zu sprechen.

U. v. Zahn erreichte experimentell mit einer einfachen Apparatur ein Auflösungsvermögen von 470. Bei einem Auflösungsvermögen von 190 betrug die Empfindlichkeit für Stickstoff 0,3 mA/Torr.

5.323 *Der Ionenkäfig* (linearperiodisches M/e -Stabilitätsspektrometer)

Das im vorigen Kapitel beschriebene Vierpolfeld mit Zylindersymmetrie kann nach *Paul* und *Steinwedel* zu einem dreidimensionalen rotations-symmetrischen Vierpolfeld erweitert werden [202]. Das Potential hat die Form:

$$\Phi = \frac{(U - V \cos \omega t)}{2} \frac{(x^2 + y^2 - 2z^2)}{r_0^2}. \quad (5.29)$$

U = Gleichspannung, V und ω = Amplitude und Kreisfrequenz der HF-Spannung, r_0 = Konstante (Dimension einer Länge).

Es erfüllt wieder die Laplacesche Differentialgleichung $\Delta\Phi = 0$. Im zylindersymmetrischen zweidimensionalen Fall waren die stabilen Ionen stabil bezüglich der x - und y -Richtung. Die z -Richtung wurde kräftefrei durchlaufen.

Im rotationssymmetrischen, dreidimensionalen Fall sind die stabilen Ionen stabil bezüglich der drei Koordinatenachsen. Sie sind quasielastisch an den Nullpunkt gebunden, um den sie dreidimensionale Lissajous-Figuren beschreiben. Ohne Störeinflüsse könnten sie praktisch beliebig lange in einem Raumgebiet um den Nullpunkt festgehalten werden (*Ionenkäfig*).

Die Äquipotentialflächen des dreidimensionalen Vierpolfeldes sind Rotationshyperboloide. Man erzeugt das Feld durch drei Elektroden: ein einschaliges Rotationshyperboloid und die zwei Hälften eines zweischaligen Rotationshyperboloids (Abb. 115).

Die Spannung $(U - V \cos \omega t)$ liegt zwischen dem einschaligen und dem zweischaligen Hyperboloid (Abb. 115).

Die Bewegungsgleichung der Ionen führt wieder auf die Mathieuschen Differentialgleichungen mit dem typischen Stabilitätsverhalten ihrer Lösungen [203].

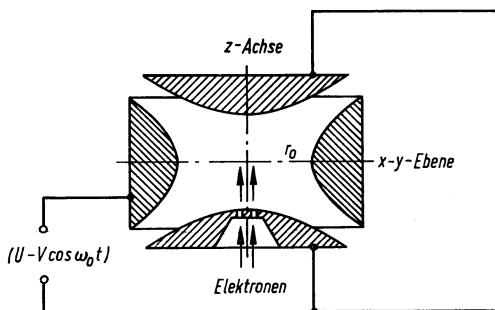


Abb. 115
Elektrodenanordnung für ein dreidimensionales rotationssymmetrisches Vierpolfeld

Für die Konstanten a und q der x - und y -Komponente gilt:

$$a = \frac{4eU}{Mr_0^2\omega^2}; \quad q = \frac{2eV}{Mr_0^2\omega^2}$$

Für die z -Komponente ist jeweils mit -2 zu multiplizieren.

Die Entscheidung, ob eine Lösung stabil oder instabil ist, wird wieder durch die Lage des Arbeitspunktes (a, q) im Stabilitätsdiagramm (Abb. 116) gefällt.

Experimentell interessant ist nur der erste, an den Nullpunkt grenzende, gemeinsame Stabilitätsbereich der drei Koordinaten.

Makroskopische, geladene Teilchen werden von *H. Straubel* [204] in einem inhomogenen Wechselfeld stabilisiert. Die Theorie führt hier auf eine Mathieusche Differentialgleichung mit einem Reibungsglied. Beim Ionenkäfig können nur solche Ionen stabilisiert werden, die innerhalb der Elektrodenanordnung erzeugt wurden, während die makroskopischen Teilchen *Straubels* von außen in die Anordnung fallen dürfen. Infolge der Luftreibung wird ihre Anfangsamplitude nicht angefacht, sondern gedämpft.

Die stabil schwingenden, innerhalb des Ionenkäfigs durch Elektronenstoß erzeugten Ionen werden mit Hilfe einer Resonanzmethode über die Dämpfung eines Schwingkreises nachgewiesen. (*Purcell* benutzte diese Methode bei Kernresonanzexperimenten [205]. Die stabil schwingenden Ionen werden durch die Resonanzmethode in ihrer Grundfrequenz angeregt,

wobei sie aus dem Schwingkreis Energie aufnehmen und ihn damit bedämpfen, bis sie infolge wachsender Amplitude auf die Elektroden treffen. Die Abb. 117 zeigt die Anordnung zum Resonanznachweis der stabilen Ionen.

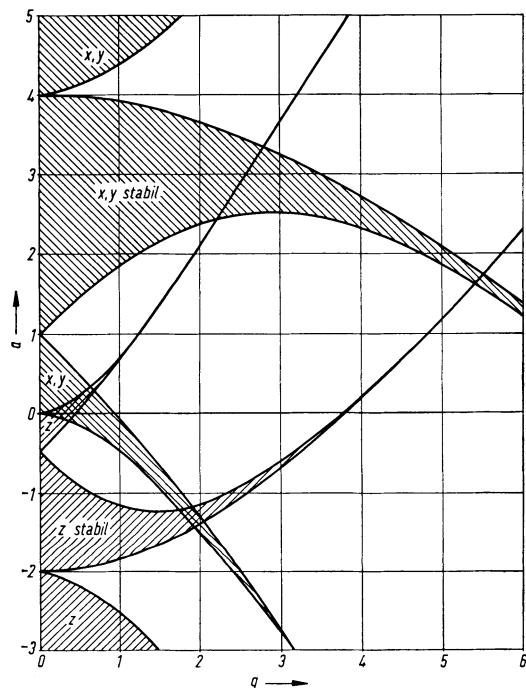


Abb. 116
Stabilitätsdiagramm für drei Koordinaten

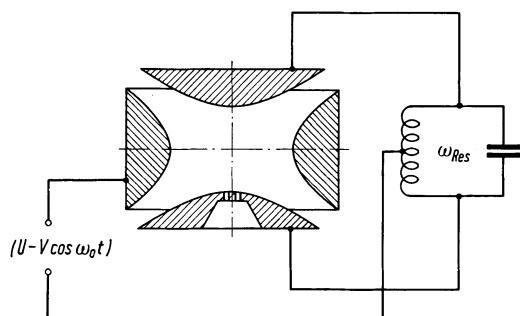


Abb. 117
Anordnung zum Resonanznachweis der stabilen Ionen

Der oben beschriebene Nachweis der stabilen Ionen ist massenselektiv, d.h. jeweils nur eine der stabil schwingenden Ionenmassen erfüllt vorgegebene, zum Nachweis notwendige Resonanzbedingungen.

Das Auflösungsvermögen dieser Nachweismethode ist etwa gleich der Anzahl der Resonanzfeldperioden, die ein Resonanzion erlebt, das in der x - y -Ebene entstand. Die Begrenzung des Auflösungsvermögens tritt demzufolge ein durch die endliche Laufzeit der Resonanzionen bis zur Entladung auf dem zweischaligen Rotationshyperboloid oder durch die Stoßzeit, d.h. die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen des Ions mit Neutralgasatomen.

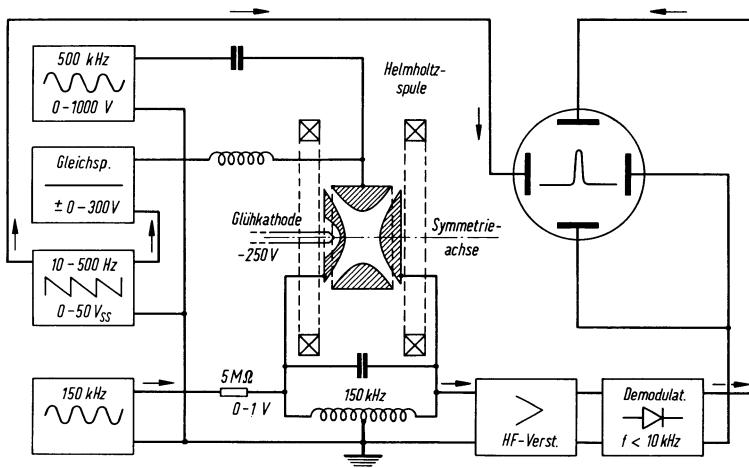


Abb. 118. Blockschaltbild und Schema des Ionenkäfigs

E. Fischer [206] erreichte mit der Resonanzmethode und der in Abb. 118 dargestellten Apparatur an den Kryptonisotopen ein Auflösungsvermögen

$$\frac{M}{\Delta M} = 85.$$

Dabei betrug der Totaldruck $4 \cdot 10^{-6}$ Torr. Eine Erhöhung der Auflösung scheint durch eine Verbesserung des Vakuums und eine damit verbundene Verlängerung der Zeit zwischen zwei Stößen möglich zu sein.

Für Stickstoff wurde die mittlere Lebensdauer der Ionen bei $6 \cdot 10^{-6}$ Torr experimentell zu

$$\bar{\tau}_i = 15 \text{ msec}$$

bestimmt. Die aus dem Streuquerschnitt der Ionen berechnete mittlere Stoßzeit ist beim gleichen Druck 40 mal kleiner und beträgt 0,4 msec. Die Ionen erfahren also im Mittel 40 Gasstöße, bis sie auf eine instabile Bahn geraten. Die während der Lebensdauer $\bar{\tau}_i$ im obigen Fall zurückgelegte Strecke beträgt ungefähr 300 m.

Die Dichte der stabilisierten Ionen konnte gemessen werden. Sie erreichte bei N₂ und Krypton maximale Werte von einigen 10⁶ Ionen/cm³. Mit der von *E. Fischer* beschriebenen Versuchsanordnung ließen sich noch minimal 2 · 10⁴ Ionen/cm³ nachweisen. Der kleinste nachgewiesene Partialdruck betrug 1,8 · 10⁻⁸ Torr. Dies waren 1,5% des Restgasdruckes.

Prinzipiell scheint es für diese Nachweismethode keine untere Druckgrenze als Nachweisgrenze zu geben; denn mit der Abnahme des Druckes erhöht sich die Lebensdauer der stabilisierten Ionen, so daß die Gleichgewichtsdichte wieder erreicht werden kann. Die Partialdruckauflösung, d.h. das Verhältnis des Totaldruckes zum kleinsten nachweisbaren Partialdruck, wurde nicht bestimmt. Sie dürfte wegen der Raumladungswirkungen beschränkt sein.

Die Raumladung führt auch zu einigen von *E. Fischer* beschriebenen Störerscheinungen: Läßt man bei Beobachtung eines Resonanzsignals ein zweites, im Stabilitätsbereich liegendes Gas ein, so beobachtet man eine Resonanzverschiebung und eine Verkleinerung und Verbreiterung des Resonanzsignals. Die Störungen verschwinden, wenn man den Arbeitspunkt so verlegt, daß alle Ionen außer den Resonanzionen instabil sind.

Über die Druckproportionalität der Resonanzsignale liegen keine Messungen vor.

Abschließend läßt sich sagen, daß der Ionenkäfig als Massenspektrometer infolge der Raumladungswirkungen alle Vor- und Nachteile des Ionenakkumulierungsprinzips zeigt.

5.33 Zirkularperiodische Systeme

Vorschläge für zirkularperiodische M/e -Stabilitätsspektrometer sind nicht bekannt.

6 Eigenfrequenz-Generatorspektroskope

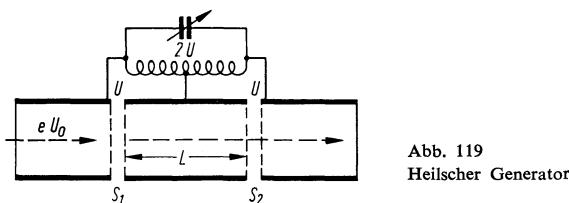
In der Klasse der Energiebilanzspektrometer gibt es zwei Gruppen: die Beschleunigungs- und die Bremsspektrometer. Bei den Beschleunigungsspektrometern wird den Resonanzionen aus einer Hochfrequenzspannungsquelle periodisch Energie zugeführt. — Die Bremsspektrometer arbeiten gerade umgekehrt, sie entziehen den Resonanzionen periodisch Energie, d.h. aber auch, daß die Resonanzionen Energie an die Hochfrequenzspannungsquelle abgeben.

Im Prinzip ließe sich also aus einem Bremsspektrometer ein Generatorspektrometer bauen. Die Frequenzen der erzeugten Wechselspannungen wären jeweils charakteristisch für die periodisch gebremsten Ionen. Es können jedoch nur Resonanzionen einer bestimmten Phasenlage periodisch gebremst werden, Ionen der gleichen Masse werden in anderen Phasenlagen sogar beschleunigt unter Energieaufnahme aus der Wechselspannungsquelle. Der Wirkungsgrad eines mit freien Ladungsträgern arbeitenden HF-Generators und die Empfindlichkeit eines entsprechenden Generatorspektroskopes hängen also u.a. von der Herstellung geeigneter Phasenbedingungen ab.

Für das Folgende können wir weitgehend auf die bekannten Methoden der Schwingungserzeugung durch Elektronenstrahlen zurückgreifen und von ihnen die Verfahren der Phasenfokussierung, der Phasenausortierung und der Rückkopplung übernehmen.

6.1 Geradeaus-lineare Systeme

Der in Abb. 119 schematisch dargestellte Heilsche Generator zeigt das Prinzip des geradeaus-linearen Generatorspektroskops.



Die Ionen fliegen von links mit der Energie eU_0 in die Anordnung. In dem durch Netze abgeschlossenen Spalt S_1 erfahren sie eine Geschwindigkeitsmodulation durch die Spannung $\dot{U}(t)$. Für die Ionen einer

bestimmten Masse M_1 wird dadurch erreicht, daß sie nach der Laufstrecke L , also gerade im Spalt S_2 , eine Phasenfokussierung erfahren. Im Spalt S_2 ist also zu bestimmten, periodisch wechselnden Zeiten die Raumladungsdichte am größten. Während der Laufzeit τ der Ionen über die feldfreie Strecke L hat sich das elektrische Feld im Spalt S_2 umgekehrt. Es wirkt jetzt bremsend auf die phasenfokussierten Ionen, d.h. die Ionen geben Energie an das Feld und an den Schwingkreis ab. Die Spannung am Schwingkreis moduliert umgekehrt wieder die Geschwindigkeit der mit der Energie eU_0 in den Spalt S_1 eintretenden Ionen. Die Geschwindigkeitsmodulation im Spalt S_1 ist im Mittel leistungslos. Die Anordnung kann schwingen.

Sollen Ionen anderer Massen M_i die Schwingung anfangen und dadurch zum Nachweis kommen, so muß entweder die Einschußenergie eU_0 der Ionen oder die Frequenz des Schwingkreises geändert werden.

Ein brauchbares Auflösungsvermögen ist von dem beschriebenen Analytorsystem nicht zu erwarten.

Das Prinzip der Geschwindigkeitsmodulation und der anschließenden Phasenfokussierung wurde ohne Schwingungserzeugung von *Glenn* (Kapitel 4.211) zur Massenanalyse nach dem Flugzeitprinzip erfolgreich benutzt. An der angeführten Stelle wurden auch die Geschwindigkeitsmodulation und die Phasenfokussierung etwas näher besprochen.

Es sei noch hinzugefügt, daß der Heilsche Generator im Klystron eine erfolgreiche technische Entwicklung zur Schwingungserzeugung mit Elektronen erfuhr.

6.2 Linearperiodische Systeme

6.21 Bremsfeldgenerator nach *Barkhausen-Kurz*

Bei einer Vakuumprüfung an einer Rundfunkröhre entdeckten *Barkhausen* und *Kurz* die „Bremsfeldschwingungen“ der Elektronen. Kathode und Anode der Röhre waren negativ, das Gitter war positiv vorgespannt. Die von der Kathode emittierten Elektronen können in einer solchen Anordnung in allen möglichen Phasenlagen um das positive Gitter pendeln (Abb. 120). Damit nach außen eine Wechselspannung abgegeben werden kann, muß eine Phasenaussortierung der schwingenden Raumladung stattfinden.

Wir denken uns an das Gitter eine Wechselspannung mit der Frequenz der schwingenden Elektronen angelegt. Jetzt wird, je nach Phasenlage, ein Teil der Elektronen fortlaufend gebremst und ein anderer ebenso beschleunigt.

Die beschleunigten Elektronen entziehen der Wechselspannungsquelle Energie. Sie erreichen jedoch sehr schnell die ausgedehnte Anode und

scheiden damit aus. (Die Phase der Energie aufnehmenden Teilchen wird schnell „entleert“.)

Die gebremsten Elektronen führen der Wechselspannungsquelle Energie zu, bis sie durch das Gitter abgefangen werden. Es ist wichtig, daß der Abfangprozeß einsetzt, bevor die gebremsten Elektronen ihre Phasenlage soweit verändert, daß sie Energie aufnehmen könnten.

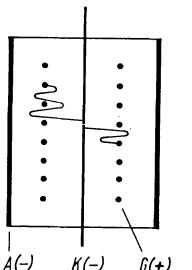


Abb. 120
Bremsfeldröhre

Die Energieabgabe der vielfach gebremsten Elektronen an den äußeren Schwingkreis ist größer als der Energieentzug durch die beschleunigten Elektronen, so daß eine Schwingungsanfachung eintritt.

Für eine ebene Anordnung gilt die Barkhausen-Relation:

$$\omega_B = \frac{\pi}{L} \sqrt{\frac{U}{2} \frac{e}{M}}. \quad (6.1)$$

L ist der Abstand von der Gitterebene und U die Potentialdifferenz zwischen den Ebenen.

Werden statt der Elektronen Ionen verschiedener Massen M in der Röhre gebildet, so kann für jede Ionensorte eine charakteristische Frequenz erzeugt werden, wenn das Gitter jetzt an ein negatives und Anode und Kathode an ein positives Potential gelegt werden.

An den Schwingkreis wird die meiste Energie abgegeben, wenn die Frequenz des Kreises mit der Pendelfrequenz ω_B der Ladungsträger übereinstimmt. Bei Vielfachen der Pendelfrequenz ist eine geringe Energieabgabe ebenfalls möglich (harmonische Linien!).

Wenn sich das Feld in der Anordnung in geeigneter Weise unterlinear gestalten lässt, kann eine automatisch auftretende Phasenfokussierung die Schwingungsanfachung unterstützen (siehe Kapitel 6.22).

Zum Bau eines Massenspektroskops würden sich bei zylindrischer Anordnung einige Möglichkeiten bieten:

1. Die „Kathode“ wird Ionenquelle in Form eines vielfach durchbohrten Röhrchens. Der ionisierende Elektronenstrahl läuft in der Achse des Röhrchens. Die Ionen schwingen um das negative Gitter.

- Das Gitter wird geheizt und dient als Elektronenquelle. Die Elektronen ionisieren bei geeigneter Anordnung und Spannung hauptsächlich in der Nähe der „Kathode“. Die gebildeten Ionen schwingen um das negative Gitter, während die Elektronen noch etwas um die positive „Kathode“ pendeln.
- Zwei weitere zylindrische Anordnungen sind in Abb. 121 dargestellt. Die Potentialverteilung wird mit Hilfe von zylindrischen Gittern erzeugt. Bei der Ausführung *a* ist die Elektronen-Kathode als axialer Draht aufgespannt. Bei Ausführung *b* ist die Elektronen-Kathode schrauben- oder zickzackförmig auf dem äußeren Zylindermantel angebracht.

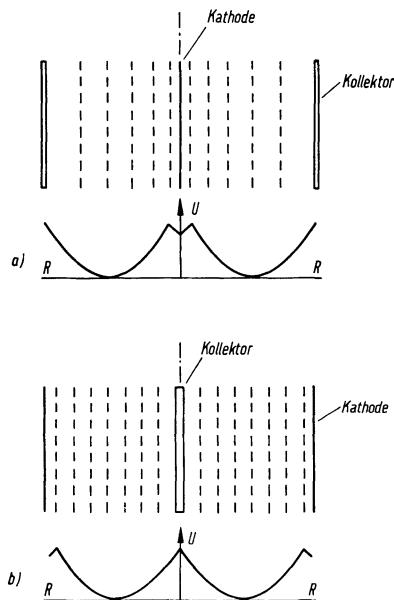


Abb. 121
Zylindrische Spektrometeranordnungen

Die linearperiodische Bewegung erfolgt beim Barkhausen-Kurz-Generator senkrecht zu einer Ebene oder, etwas genauer, senkrecht zu einem Zylindermantel.

6.22 Der selbsterregte lineare Oszillatator als Massenspektroskop (Oszillotron)

(E. W. Blauth, F. Melzner und E. H. Meyer)

1961 forderten Blauth und Mitarbeiter [184], daß bei einem linear-periodischen Massenspektrometer in der Art des Farvitrons die auf die Ionen wirkende Rückstellkraft unterlinear sein müsse, um eine

Phasenfokussierung der schwingenden Resonanzen zu ermöglichen. Sie fanden, daß in einem solchen „unterlinearen“ Spektrometer selbsterregte Ionenschwingungen auftreten [184]. Dem ganzen Spektrometersystem wird überhaupt keine Wechselspannung von außen zugeführt. Die ionisierenden Elektronen werden kontinuierlich als Gleichstrom eingeschossen. Trotzdem können am Influenzkollektor die charakteristischen Signale der in der Röhre schwingenden Ionen abgenommen werden, womit sich ein Massenspektrum darstellen läßt. Die Abb. 122 zeigt als Beispiel das Spektrum eines Gemisches von schwerem und leichtem Wasser.

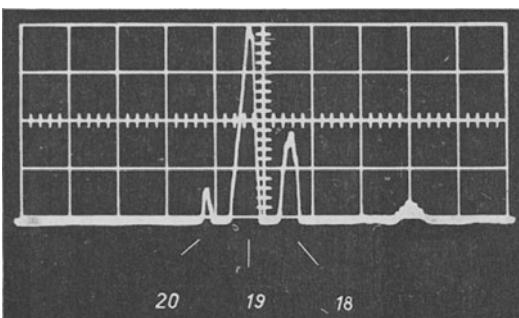


Abb. 122
Das Massenspektrum H_2O , HDO , D_2O , aufgenommen mit Hilfe von selbsterregten Ionenschwingungen
184

Noch im gleichen Jahr erschien eine Arbeit von *N. Eberhardt* [207], die sich mit der Entstehung von Störschwingungen in nachrichtentechnischen Elektronenröhren befaßt. Diese theoretische Untersuchung ergibt folgendes: Durch die Elektronenströmung bedingt, können sich Potentialmulden ausbilden, in denen Ionen des Restgases schwingen. Fordert man, daß das Potential einer solchen Mulde schwächer als parabolisch ansteigt, d.h., daß die Rückstellkraft unterlinear ist, dann unterliegen die schwingenden Ionen einer Phasenfokussierung. Aus einer ungeordneten Schwingung wird eine gleichphasige. Die Schwingungsenergie bringt jedes Teilchen selbst mit (ähnlich wie bei den Barkhausen-Kurzschwingungen), sofern es an einer Stelle höheren Potentials entstanden ist. Ionen, die eine bestimmte Energie abgegeben haben, werden instabil und scheiden aus, bevor sie infolge der Veränderung ihrer Phasenlage wesentlich Energie aufnehmen können.

Bei dem „Oszillotron“ genannten Massenspektroskop führen die fortlaufend auf höherem Potential gebildeten Ionen dem Ladungsschwerpunkt Energie zu. Wir haben einen echten HF-Generator, dessen Eigenfrequenzen eine Funktion der schwingenden Ionenmassen sind. Der Generator kann somit als Massenspektroskop betrieben werden.

Die Frequenzstabilität der selbsterregten Ionenschwingungen ist groß und beträgt nach bisherigen Messungen [154] etwa 10^{-5} . Füllt man nacheinander in das Spektroskop die Gase $^2\text{D}_2$ und ^4He , so läßt sich der Dublettabstand von $2,66 \cdot 10^{-2}$ atomaren Masseneinheiten unter günstigen Bedingungen beobachten [154]. Die besten Messungen mit Hilfe eines elektronischen Frequenzzählers zeigten wegen der Raumladungseinflüsse Meßfehler zwischen 4 und 50%.

Die aus diesen Messungen folgende hohe Auflösung läßt sich nicht auf ein beliebiges Massenspektrum übertragen, weil in einem solchen Fall die gleichzeitig im Spektroskop schwingenden Massen durch die Phasenfokussierung zu einer Massenlinie zusammengezwungen werden können, wenn der Massenabstand hinreichend klein ist.

Die Schwingungsanfachung im Oszillotron könnte durch eine frequenzmodulierte, selektive Rückkopplung zur Steuerung des ionisierenden Elektronenstroms über Wehneltzylinder und Kompenstationsblende (Kapitel 4.221) unterstützt werden.

Die frequenzbestimmende Gleichung für das Oszillotron enthält u.a. neben der Ionenmasse die am System liegende Spannung U_0 . Gibt man die Ionenmasse vor, so kann die Frequenz der erzeugten Wechselspannung zur Messung der angelegten Spannung dienen [208].

Signal und Signalerzeugung im Oszillotron

Im Oszillotron werden die Ionen während ihrer Lebensdauer τ akkumuliert. Unter Vernachlässigung von Raumladungerscheinungen gilt für die Ladung Q im Schwingungsraum:

$$dQ = \dot{Q}dt - Qdt/\tau. \quad (6.2)$$

\dot{Q} ist die Erzeugungsrate für Q durch den konstanten Elektronenstrom I_e . Mit den Anfangsbedingungen: $t = 0, Q = 0$ folgt aus (6.2):

$$Q = \tau\dot{Q}(1 - e^{-t/\tau}). \quad (6.3)$$

Mit $t \rightarrow \infty$ wird $Q = Q_\infty$ und es folgt für die Lebensdauer:

$$\tau = Q_\infty/\dot{Q}.$$

$$\dot{Q} = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{t=0} \quad (6.4)$$

Die Signale sind der schwingenden Ladung proportional. Aus dem Signalanstieg und dem stationären Signal kann also die Lebensdauer der Ionen berechnet werden.

Die Messungen von Blauth und Mitarbeitern [154] ergaben, daß τ in einem bestimmten Druckbereich dem Druck umgekehrt propo-

nal ist. An den Grenzen dieses Bereichs hat τ jeweils konstante Werte. Im „1/p-Bereich“ ist die Lebensdauer der Ionen durch Gasstöße bestimmt. Im Mittel führt etwa ein Stoß mit einem Neutralgasteilchen zur Ausscheidung des Ions aus der Schwingung. (Eine bessere Stabilisierung der Ionen könnte durch die Einführung von Quadrupolfeldern erreicht werden.) Es läßt sich leicht zeigen, daß in diesem Bereich die Signalhöhe für ein Einkomponentengas unabhängig vom Druck ist. Man findet für die stationär schwingende Ladung:

$$Q_{j\infty} = \text{const} \frac{I_e}{2x_0\nu_j} \cdot \frac{\sigma_{je}}{\sigma_{jj}}. \quad (6.5)$$

x_0 ist die Länge des Schwingungsraumes, σ_{je} der Ionisierungsquerschnitt, σ_{jj} der Ion-Neutralgas-Stoßquerschnitt und ν_j die Ionenschwingsfrequenz des Einkomponentengases j .

Wenn weitere Komponenten i im Spektroskop vorhanden sind, wird die Ladungsmenge $Q_{j\infty}$ von den Partialdichten n_i und n_j abhängig:

$$Q_{j\infty} = \text{const} \frac{I_e}{2x_0\nu_j} \cdot \frac{n_j\sigma_{je}}{\sum_i n_i\sigma_{ij}}. \quad (6.6)$$

Die Signalerzeugung beim Oszillotron und bei ähnlichen Instrumenten geschieht durch die Influenzwirkung der schwingenden Raumladungen. Bei akkumulierenden Spektrometern kann das im Extremfall dazu führen, daß man an Hand der auftretenden Schwingungsfrequenz zwar eine gute Aussage über das Vorhandensein einer bestimmten Ionenmasse machen kann, daß jedoch die Aussage über den Partialdruck des entsprechenden Neutralgases im Spektrometer weitgehend unbestimmt ist.

Es ist wünschenswert, neben der Frequenzaussage durch die periodische Bewegung der akkumulierten Ionen, die zu einer Identifizierung der schwingenden Ionenmasse führt, eine Intensitätsaussage zu gewinnen, die eine Partialdruckbestimmung gestattet. Ein Eingriff an der schwingenden Raumladung soll dabei nicht gemacht werden.

Nach Blauth [209] bietet sich eine Möglichkeit zu einer Intensitätsaussage mit Hilfe der am Ende ihrer Lebensdauer ausscheidenden Ionen. Diese Ionen treffen Elektroden und lösen dort Sekundärelektronen aus. Die Sekundärelektronen werden zu den Rändern der Potentialmulde beschleunigt und können an dieser Stelle durch Sekundärelektronen-Vervielfacher nachgewiesen werden. Der Sekundärelektronenstrom muß mit der Schwingungsfrequenz der Ionenraumladung moduliert sein, weil diese Raumladung periodisch die Äste der Potentialmulde wechselt.

Die Ausscheiderate der Ionen ist im stationären Zustand gleich der Erzeugungsrate. Diese ist wieder dem Partialdruck des betreffenden Gases proportional, so daß endgültig der mit der Ionenschwingungsfrequenz modulierte Sekundärelektronenstrom dem Partialdruck proportional ist.

Eine Partialdruckbestimmung könnte also über die HF-modulierten Sekundärelektronenströme erfolgen, ohne die schwingenden Raumladungen zu stören. Es muß jedoch zuerst experimentell sichergestellt werden, daß die angebbaren Fehlermöglichkeit nicht zu groß sind.

6.3 Zirkularperiodische Systeme

6.31 Das Magnetron-Spektroskop

Gegeben sei ein Zylinderkondensator (Abb. 123). Die äußere Elektrode ist negativ, die innere Elektrode, ein dünnes, vielfach durchbohrtes Röhrchen, ist positiv. In dem Röhrchen wird das Gas durch einen Elektronenstrahl ionisiert. Die erzeugten Ionen werden durch das elektrische Feld des Zylinderkondensators und ein magnetisches Feld, parallel zur Achse des Zylinders, auf kreisähnlichen Bahnen geführt. Die Bahn wird mit der Kreisfrequenz

$$\omega = \frac{e}{M} B$$

durchlaufen.

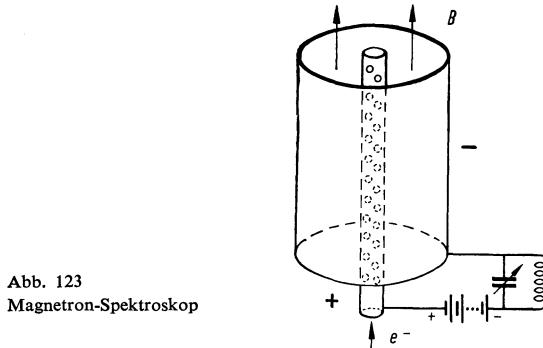


Abb. 123
Magnetron-Spektroskop

Die Anordnung kann als Generator-Spektroskop arbeiten. Dazu wird die elektrische Feldstärke so eingestellt, daß die nachzuweisenden Ionen zu einem Bruchteil die äußere Elektrode treffen. Schaltet man jetzt einen äußeren Schwingkreis hinzzu, der auf die Frequenz ω der Ionen abgestimmt ist, so setzen wieder Aussortierungsvorgänge ein, die eine Anfachung

der Schwingung ermöglichen: Die Energie aufnehmenden Resonanzionen erreichen sehr schnell die äußere Elektrode und scheiden aus. Die an den Schwingkreis Energie abgebenden Ionen laufen durch Schräglage des Magnetfeldes oder durch die Wirkung von Hilfsfeldern an den Enden des Zylinderkondensators axial aus dem System heraus. Die Frequenz der erzeugten Schwingung ist der Masse der Resonanzionen bei konstantem Magnetfeld umgekehrt proportional. Zieherscheinungen treten beim Magnetron kaum auf.
Von „Ionentanzschwingungen“ im Magnetron berichtete schon *Barkhausen* [210].

7 Elektronische Erhöhung des Auflösungsvermögens

Das niedrige Auflösungsvermögen vieler dynamischer Massenspektrometer lässt sich mit relativ einfachen elektronischen Hilfsmitteln erhöhen, wenn die Linioprofile ähnlich sind und bei ganzen Massenzahlen liegen.

B. R. F. Kendall [211, 212, 213] schlägt für diesen Fall ein einfaches, in Abb. 124 schematisch dargestelltes, elektromechanisches Verfahren als Auflösungs-Multiplier vor.

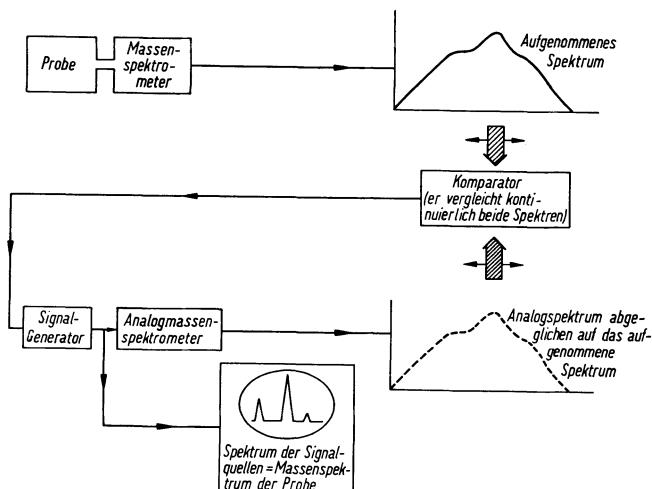


Abb. 124. Schema eines Auflösungs-Multipliers

Im Prinzip wird ein elektronisches Analog-Massenspektrometer eingesetzt, das auf die gleichen Auflösungsabweichungen, wie sie das wirkliche Massenspektrometer zeigt, eingestellt ist. Die Signalquellen im Analog-Spektrometer werden über Rückkopplungswege automatisch so lange nachgeregelt, bis das Ausgangssignal des wirklichen Massenspektrometers identisch ist mit dem Signal des Analog-Spektrometers. Dann ist aber auch das Spektrum der Signalquellen im Analog-Massenspektrometer gleich dem wahren Massenspektrum, das vom wirklichen Massenspektrometer zwar aufgenommen, aber nur schlecht aufgelöst wiedergegeben wird. Das Spektrum der Signalquellen des Analog-Instrumentes wird als wahres Massenspektrum aufgezeichnet.

Die Abb. 125 zeigt das Ergebnis eines Versuchs an den Kryptonisotopen. Der Auflösungsmultiplier erhöht natürlich nicht den Informationsgehalt, den das Massenspektrometer liefert. Er besorgt nur die bestmögliche Ausnutzung der Information zur Ermittlung der sich überlappenden Signallinien in einem Spektrum.

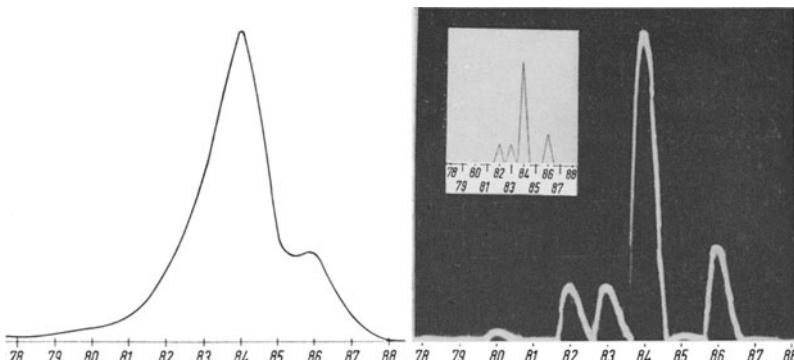


Abb. 125. Links: Massenspektrum der natürlichen Kr-Isotope, aufgenommen mit einem Massenspektrometer geringer Auflösung.
Rechts: das entsprechende Spektrum bei Einsatz eines Auflösungs-Multipliers.
Das eingesetzte Diagramm im rechten Teil zeigt die natürliche Isotopenhäufigkeit beim Krypton

Das Auflösungsvermögen eines Analysatorsystems kann auch durch eine Differenzierung der Massenlinien erhöht werden [214]. Das in Abb. 122 gezeigte Spektrum wurde auf diese Art registriert.

8 Systematisches Schema der Dynamischen Massenspektrometer

Grundform der Ionenbewegung	Energiebilanz-Spektrometer		Flugzeitspektrometer	
	Beschleunigungs-Spektrometer	Brems-Spektrometer	FZ-Spektrometer ohne Phasenbeziehungen	FZ-Spektrometer mit Phasenbeziehungen
geradeaus-linear	1. Beckman-Spektr. Kap. 3.111 2. Bennett-Spektr. Kap. 3.112 3. Boyd-Spektr. Kap. 3.113 4. Redhead-Spektr. Kap. 3.114 Topatron	1. Spektrometer nach Hare und Margetts Kap. 3.211	1. Stephens-Spektr. Kap. 4.111 2. Ionen-Velocitron Kap. 4.112 3. Keller-Spektr. Kap. 4.113 4. Wolf-Stephens-Spektr. Kap. 4.114 5. Wiley-McLaren-Spektr. Kap. 4.115 5. Katzenstein-Friedland- Spektr. Kap. 4.116	1. Glenn-Spektr. Kap. 4.211 2. Le Poole-Spektrograph Kap. 4.212 3. Carré-Margoloff-Spektr. Kap. 4.213
linearperiodisch	1. Palletron-Spektr. Kap. 3.123 2. Bierman-Spektr. Kap. 3.124 3. Massensieb Kap. 3.125 4. Zweimilden-Spektr. Kap. 3.126		1. Lin.per. FZ-Spektr. mit Schlitzelektroden Kap. 4.12 2. Alikhhanov-Spektr. Kap. 4.222	1. Tempitron Kap. 4.221 2. Hippel-Thomas- Spektr. (E-variabel) Kap. 4.232 3. Zykloider-FZ-Spektr. Kap. 4.133
zirkularperiodisch	1. Omegatron Kap. 3.131	1. Brems-Zyklotron Kap. 3.231 2. Brems-Omegatron Kap. 3.232	1. Chronotron Kap. 4.131 2. zirk.per. FZ-Spektr. ohne Magnetfeld Kap. 4.132	1. Massen-Synchronmeter Kap. 4.231 2. Hippel-Thomas- Spektr. (E-variabel) Kap. 4.232 1. Massen-Synchronmeter Kap. 4.133

Grundform der Ionenbewegung	Bahnstabilitätspektrometer			Eigenfrequenz- Generator-Spektrometer
	Geschwindigkeits- Stabilitäts-Spektrometer	Phasen- Stabilitäts-Spektrometer	M/e -Stabilitäts-Spektrometer	
geradeaus-linear	1. Smythe-Mattauch-Spektr. Kap. 5.111 2. Elings-Spektr. Kap. 5.112	1. Phasen-Stabil. Spektr. Kap. 5.211 2. Drehfeld-Spektr. Kap. 5.212	1. Monopol-Spektr. Kap. 5.311 2. Bauer-Spektr. Kap. 5.312	1. Klystron-Spektr. Kap. 6.1
linearperiodisch			1. Farvitron Kap. 5.221 2. Schlitzspektr. Kap. 5.222	1. Barkhausen-Kurz-Gen- erator Kap. 6.21 2. Oszillotron Kap. 6.22
zirkularperiodisch			1. Falk-Schwingung-Spektr. Kap. 5.131	1. Magnetron-Spektr. Kap. 6.31

Literaturverzeichnis

(DAS = Deutsche Auslegeschrift des Patentamtes)

- [1] *J. J. Thomson*, Nature **90**, 645 und 663 (1913). On the Appearance of Helium and Neon in Vacuum Tubes.
- [2] *J. J. Thomson*, Nature **91**, 333 (1913). Some Further Applications of the Method of Positive Rays.
- [3] *W. Kaufmann*, Phys. Z. **4**, 55 (1903). Die elektromagnetische Masse des Elektrons.
- [4] *E. Brüche* und *A. Recknagel*, Elektronengeräte, Berlin 1941.
- [5] *H. Ewald*, Handb. d. Phys. Herausg.: Flügge; **XXXIII**, 548, 549. Massenspektroskopische Apparate.
- [6] *F. W. Aston*, Phil. Mag. **38**, 707 (1919). A Positive Ray Spectrograph.
- [7] *A. J. Dempster*, Phys. Rev. **11**, 316 (1918). New Method of Positive Ray Analysis.
- [8] *J. Classen*, Ber. deutsch. Phys. Ges. 6, Verh. **10**, 700 (1908); Phys. Z. **9**, 762 (1908). Eine Neubestimmung von e/μ für Kathodenstrahlen.
- [9] *A. O. Nier*, Rev. Sci. Instr. **11**, 212 (1940). A Mass Spectrometer for Routine Isotope Abundance Measurements.
- [10] *A. Hughes* und *V. Rojansky*, Phys. Rev. **34**, 284 (1929). On the Analysis of Electronic Velocities by Electrostatic Means.
- [11] *W. Bartky* und *A. J. Dempster*, Phys. Rev. **33**, 1019 (1929). Paths of Charged Particles in Electric and Magnetic Fields.
- [12] *A. J. Dempster*, Proc. Amer. Philos. Soc. **75**, 755 (1935). New Methods in Mass Spectroscopy.
- [13] *K. T. Bainbridge* und *E. B. Jordan*, Phys. Rev. **50**, 282 (1936). Mass Spectrum Analysis.
- [14] *J. Mattauch* und *R. Herzog*, Z. Phys. **89**, 786 (1934). Über einen neuen Massenspektrographen.
- [15] *J. Mattauch*, Phys. Rev. **50**, 617 (1936). A Double-Focussing Mass Spectrograph and the Masses of ^{15}N and ^{18}O .
- [16] *S. Neumann* und *H. Ewald*, Z. Phys. **169**, 224 (1962). Fokussierende Parabolspektrographen.
- [17] *J. Mattauch*, Massenspektrographie und ihre Anwendungen auf Probleme der Atom- und Kernchemie. Ergebnisse d. exakt. Naturwissenschaften **XIX**, Springer-Verlag Berlin 1940.
- [18] *H. Ewald* und *H. H. Hinterberger*, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim 1953.
- [19] *G. P. Barnard*, Modern Mass Spectrometry. London 1953.
- [20] *M. G. Inghram* und *R. J. Hayden*, Mass Spectroscopy. Nuc. Sci. Series Report Nr. 14, Nat. Acad. Sci.-Nat. Res. Council, Washington 1954.

- [21] *G. R. Rieck*, Einführung in die Massenspektroskopie. VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1956.
- [22] *H. E. Duckworth*, Mass Spectroscopy. University Press, Cambridge 1960.
- [23] *W. R. Smythe*, Phys. Rev. **28**, 1275 (1926). A Velocity Filter for Electrons and Ions.
- [24] *W. R. Smythe* und *J. Mattauch*, Phys. Rev. **40**, 429 (1932). A New Mass Spectrometer.
- [25] *P. B. Weisz*, Phys. Rev. **70**, 91 (L) (1946). Particle Accelerators as Mass Analyzers.
- [26] *D. H. Sloan* und *E. O. Lawrence*, Phys. Rev. **38**, 2021 (1931). The Production of Heavy High Speed Ions without the Use of High voltages.
- [27] *W. Donner*, Appl. Spec. **8**, 157 (1954). An RF Linear Decelerator Mass Spectrometer.
- [28] *W. H. Bennett*, Phys Rev. **74**, 1222 (A) (1948). Radio Frequency Mass Spectrometer.
- [29] *W. H. Bennett*, Electronic Engrg. **20**, 368 (1948). A Radio Frequency Mass Spectrometer.
- [30] *W. H. Bennett Instruments* **22**, 38 (1949). Radio-Frequency Mass Spectrometer — A Promising New Analytical Method.
- [31] *W. H. Bennett*, The Chem. Age **25**, 420 (1948). A New Mass Spectrometer.
- [32] *W. H. Bennett*, Mass Spectroscopy in Phys. Res. Nat. Bur. Standards Circ. p. 111 (1953). The Nonmagnetic Radio Frequency Mass Spectrometer.
- [33] *W. H. Bennett*, J. Appl. Phys. **21**, 143 (1950). Radiofrequency Mass Spectrometer.
- [34] *W. H. Bennett*, D. B. Pat. Nr. 916 677 (1950). Hochfrequenzmassenspektrometer.
- [35] *W. H. Bennett*, Rev. Sci. Instr. **21**, 578 (1950). A Three Stage Non-Magnetic Mass Spectrometer.
- [36] *J. Dekleva*, Rep. J. Stefan. Inst. Phys. Ljubljana **1**, 35 (1953). An All-Metal Bennett-Type High Frequency Mass Spectrometer.
- [37] *J. Dekleva*, Bull. Sci. Cons. Acad. Yougoslavia **1**, 71 (1953). An All-Metal AC Operated Radio-Frequency Mass Spectrometer.
- [38] *M. Ya. Shcherbakova*, Soviet Physics Tech. Physics **2**, 534 (1957); Zh. Tekh. Fiz. **27**, 599 (1957). Resolving Power Calculation and Cycle Choice for a Three-Cell Radio Frequency Mass Spectrometer.
- [39] *E. F. Doil'nitsyn A. I. Trubetskoi* und *M. Ya. Shcherbakova*, Soviet Physics Tech. Physics **2**, 364 (1957); Zh. Tekh. Fiz. **27**, 404 (1957). Radio Frequency Mass Spectrometer.
- [40] *E. F. Doil'nitsyn A. I. Trubetskoi* und *M. Ya. Shcherbakova*, Pribory i Tekh. Eksper. **2**, 81 (1959); Exp. Techn. d. Phys. **8**, 139 (1960); Instrum. exp. Techn. **262** (1960). Miniatur-Hochfrequenz-Massenspektrometer.
- [41] *W. H. Bennett*, Phys. Rev. **79**, 222 (A) (1950). Rapid Scanning Mass Spectroscope.

- [42] *A. F. Henson*, *J. Appl. Phys.* **21**, 1063 (1950). A Modification of the Radio-frequency Mass Spectrometer.
- [43] *J. W. Townsend jr.*, *Rev. Sci. Instr.* **23**, 538 (1952). Radiofrequency Mass Spectrometer for Upper Air Research.
- [44] *B. A. Mirtow und V. G. Istomin*, Soviet Physics Uspekhi USA (Russ. **63**, 227, 1957). Study of the Ion Composition of Ionized Layers of the Atmosphere.
- [45] *V. G. Istomin*, *ARS Journal* **30**, 676 (1960) (Suppl). Radio-Frequency Mass Spectrometer for the Investigation of the Ionic Composition of the Upper Atmosphere.
- [46] *T. C. Wherry und F. W. Karasek*, *J. Appl. Phys.* **26**, 682 (1955). Performance of the Non-Magnetic Radio-Frequency Mass Spectrometer Tube.
- [47] *W. W. Cannon und M. K. Testerman*, *J. Appl. Phys.* **27**, 1283 (1956). Accurate Mathematical Treatment of the Analyzer of the R. F. Mass Spectrometer Tube.
- [48] *A. Peterlin*, *Rev. Sci. Instr.* **26**, 398 (L) (1955). Resolving Power of the Three-Grid System of the Bennett-Type Mass Spectrometer.
- [49] *J. Dekleva und A. Peterlin*, *Rev. Sci. Instr.* **26**, 399 (L) (1955). Improved Resolving Power of the R. F. Mass Spectrometer by Changing the Signal Shape.
- [50] *M. Ribarić*, *Rep. J. Stephan Inst.* **3**, 105 (1956). The Three-Stage Radio Frequency Mass Spectrometer.
- [51] *J. Dekleva und M. Ribarić*, *Rev. Sci. Instr.* **28**, 365 (1957). Some Design Data for a Non-Magnetic Radio Frequency Mass Spectrometer.
- [52] *R. L. F. Boyd*, *Nature* **165**, 142 (1950). A Mass-Spectrometer Probe Method for the Study of Gas Discharges.
- [53] *R. L. F. Boyd und D. Morris*, *Proc. Phys. Soc. A* **68**, 1 (1955). A Radio Frequency Probe for the Mass Spectrometric Analysis of Ion Concentration.
- [54] *P. A. Redhead*, *Can. J. Phys.* **30**, 1 (1952). A Linear Radio-Frequency Mass Spectrometer.
- [55] *P. A. Redhead und C. R. Crowell*, *J. Appl. Phys.* **24**, 331 (1953). Analysis of the Linear R. F. Mass Spectrometer.
- [56] *E. M. Kuchkov*, Soviet Physics Tech. Physics **5**, 533 (1960). Zh. Tekh. Fiz. **30**, 568 (1960). Shape of the Mass Spectrum Line and Role of the Pulsed Ion Source in a Radio Frequency Mass Spectrometer.
- [57] *E. M. Kuchkov*, Soviet Physics Tech. Physics **5**, II 890 (1961); Zh. Tekh. Fiz. **30**, 948 (1960). Relation between the Energy Distribution Function of Ions and the Shape of the Mass Spectrum Line of a Radio-Frequency Mass Spectrometer.
- [58] *H. Klumb und H. Ihm*, *Vak. techn.* **10**, 231 (1961). Untersuchungen am Hochfrequenz-Massenspektrometer im Hochvakuum.
- [59] *R. F. Potter*, Thesis University of Maryland 1951. An Analysis of the Background Currents in the Bennett Radiofrequency Mass Spectrometer.
- [60] *A. J. Gilmour*, *Res. Rep. EE 424*, Cornell University 1959. A Study of the Limitations of the Radio Frequency Mass Spectrometer.

- [61] M. Ya. Shcherbakova, E. F. Doil'nitsyn und A. I. Trubetskoi, Izv. Wostoch. Fil. Akad. Nauk **9**, 94 (1957). Radiofrequenzmassenspektrometer mit erhöhtem Auflösungsvermögen.
- [62] P. F. Váradí, L. G. Sebestyén und E. Rieger Vak. techn. **7**, 13 (Teil I), 46 (Teil II) (1958). HF-Massenspektrometer und seine Anwendung in der Vakuumtechnik.
- [63] K. H. Löcherer, Vak. techn. **10**, 163 (1961). Nichtlineare Theorie für das Hochfrequenz-Massenspektrometer nach Redhead.
- [64] H. W. Ehlbeck, K. H. Löcherer, J. Ruf und H. J. Schütze Vac. Symp. Trans. 407 (1960). The Operation of the R. F. Mass Spectrometer at High R. F. Voltage Levels.
- [65] J. Ruf und H. J. Schütze, Phys. Verh. **12**, 222 (1961). Ursachen für die Entstehung von Störströmen beim HF-Massenspektrometer.
- [66] J. Ruf, Vak. techn. **11**, 101 (1962). Entstehung von Störströmen beim Hochfrequenz-Massenspektrometer und Methoden zu ihrer Unterdrückung.
- [67] K. H. Löcherer, Vak. techn. **11**, 108 (1962). Theorie eines frequenzabhängigen Störstromes im Hochfrequenz-Massenspektrometer nach Redhead.
- [68] H. J. Schütze, Telefunken Zeitung **34**, 257 (1961). Das Hochfrequenz-Massenspektrometer.
- [69] L. W. Kerr, J. of Electronics **2**, 179 (1956). Non-Magnetic Mass Spectrometer.
- [70] I. Cornides, Acta Phys. Acad. Sci. Hungar. **5**, 471 (1956). The Radiofrequency Mass Spectrometer as an Analogon to the Optical Grating.
- [71] A. M. Skellett, US Pat. 1942 Nr. 2 407 298; J. Appl. Phys. **19**, 187 (1948). The Palletron, A New Electron Resonator and Its Proposed Application to the Generation of Potentials in the Million-Volt Range.
- [72] E. W. Blauth, F. Melzner und E. H. Meyer, Teilchenbeschleuniger, 1961, Patentanmeldung.
- [73] P. O. Schissel, J. Appl. Phys. **22**, 680 (L) (1951). Radiofrequency Mass Spectrometer.
- [74] P. O. Schissel, D. B. Pat. Nr. 882 769. Verfahren und Einrichtung zur Trennung geladener Teilchen von verschiedenem e/M -Verhältnis.
- [75] H. B. Valentini, Exp. Techn. d. Phys. **8**, 65 (1960). Das Palletron als Hochfrequenzmassenspektrometer.
- [76] W. K. Stein, Zh. Tekh. Fiz. **24**, 1062 (1954). Untersuchung der Kollektorscharakteristik eines Palletrons.
- [77] A. Bierman, Rev. Sci. Instr. **28**, 910 (1957). Resonance Mass Selector.
- [78] L. B. Loeb, Phys. Rev. **48**, 684 (1935). The Energy of Formation of Negative Ions in O_2 .
- [79] L. B. Loeb, Basic Processes of Gaseous Electronics, p. 22, Univers. California Press (1960).
- [80] H. Eiber, Z. angew. Phys. **15**, 461 (1953). Bestimmung der Ionenmassen bei Gasdrücken bis zu einigen Torr mittels eines hochfrequenzgespeisten Siebgitters.
- [81] E. W. Blauth, F. Melzner und E. H. Meyer, Unveröffentlicht 1961. Massenspektrometer.

- [82] *E. D. Lawrence und M. S. Livingston*, Phys. Rev. **40**, 19 (1932). The Production of High Speed Light Ions without the Use of High Voltages.
- [83] *L. W. Alvarez und R. Cornog*, Phys. Rev. **56**, 379 (1939). He^3 in Helium.
- [84] *L. W. Alvarez und R. Cornog*, Phys. Rev. **56**, 613 (1939). Helium und Hydrogen of Mass 3.
- [85] *J. A. Hippel, H. Sommer und H. A. Thomas*, Phys. Rev. **76**, 1877 (1949). A Precise Method of Determining the Faraday by Magnetic Resonance.
- [86] *E. Brüche und A. Recknagel*, Z. techn. Phys. **17**, 184 (1936). Bemerkungen über die Erzeugung schneller Ladungsträger in Wechselfeldern.
- [87] *C. E. Berry*, J. Appl. Phys. **25**, 28 (1954). Ion Trajectories in the Omegatron.
- [88] *H. Sommer, H. A. Thomas und J. A. Hippel*, Phys. Rev. **82**, 697 (1951). The Measurements of e/M by Cyclotron Resonance.
- [89] *D. Alpert und R. S. Buritz*, J. Appl. Phys. **25**, 202 (1954). Ultra High Vacuum II. Limiting Factors on the Attainment of Very Low Pressures.
- [90] *R. J. Warnecke*, Ann. de Radioélectricité **14** (1959); Ann. de Radioélectricité **15** (1960). Étude et réalisation d'un spectromètre de masse du type omégatron. Application à la détection des fuites et à l'analyse des gaz sous faible pression.
- [91] *R. J. Warnecke jr.* Ann. Radioélectricité **12**, 258 (1957). L'Omegatron et ses Applications.
- [92] *J. Amoignon und C. Mongodin*, Le Vide **12**, 371 (1957). L'analyse des gaz résiduels subsistant aux très basses pressions.
- [93] *J. Amoignon und G. Rommel*, Le Vide **12**, 377 (1957). Etude théorique d'un spectromètre à résonance ionique.
- [94] *A. G. Edwards*, Brit. J. Appl. Phys. **6**, 44 (1955) Some Properties of a Simple Omegatron-type Mass Spectrometer.
- [95] *L. R. McNarry*, Can. J. Phys. **36**, 1710 (1958). Oscillations in the Omegatron.
- [96] *G. Reich und H. G. Nöller*, Z. angew. Phys. **9**, 617 (1957). Partialdruckanalysen des Enddruckes von Öldiffusionspumpen mit dem Omegatron.
- [97] *D. Lichtman*, J. Appl. Phys. **31**, 1213 (1960). Use of the Omegatron in the Determination of Parameters Affecting Limiting Pressures in Vacuum Devices.
- [98] *S. P. Wolsky und E. J. Zdanuk*, Vac. Symp. Trans., S. 6 (1959). The Vacuum Microbalance and Omegatron Spectrometer: Study of the Interaction of Oxygen and Clean Ge-Surfaces.
- [99] *F. A. Baker und T. A. Giorgi*, Brit. J. Appl. Phys. **11**, 433 (1960). Sorption and Desorption of Gas in a Hot-Cathode Ionization Gauge.
- [100] *R. W. Lawson*, J. Sci. Instr. **39**, 281 (1962). An Omegatron for quantitative partial pressure measurement below 1 microtorr.
- [101] *G. Jernakoff*, DAS Nr. 1 043 667, US Pat. Ionenresonanz-Massenspektrometer.
- [102] *K. P. Lanneau*, DAS Nr. 1 061 542, US Pat. Verfahren und Vorrichtung zur Massenspektroskopie.
- [103] *K. P. Lanneau*, DAS Nr 1 055 260, US Pat. Verfahren und Vorrichtung zur Massenspektroskopie.

- [104] *K. P. Lanneau* und *L. H. Lane*, DAS Nr. 1 045 687, US Pat. Ionenresonanz-Massenspektrometer.
- [105] *P. A. Redhead, E. V. Kornelsen* und *J. P. Hobson*, Can. J. Phys. **40**, 1814 (1962). Ultrahigh Vacuum in Small Glass Systems.
- [106] *W. A. Morgan, G. Jernakoff* und *K. P. Lanneau*, Ind. and Eng. Chem. **46**, 1404 (1954). Ion Resonance Mass Spectrometer.
- [107] *H. J. Leontev* und *Yu. K. Udovichenko*, Pribory i Tekh. Eksp. **1**, 101 (1959); Instrum. exper. Tech. **105** (1960). Omegatron.
- [108] *N. I. Leontev* und *Yu. K. Udovichenko*, Pribory i Tekh. Eksp. **2**, 129 (1961); Instrum. exper. Tech. **2**, 337 (1961). Additional Focusing of Resonance Ions in Omegatrons.
- [109] *D. S. Stark*, Vacuum **9**, 288 (1959). Measurements of the Properties of a Simple Omegatron.
- [110] *I. Brodie*, Rev. Sci. Instr. **34**, 1271 (1963). Ion Resonance Spectroscopy Using Magnetic Scanning.
- [111] *V. N. Lazukin*, J. Exp. Theor. Phys. (USSR) **31**, 339 (1956); Soviet Phys. JETP **4** (1), 266 (1956). A Possible Application of Cyclotron Resonance to Mass Spectrometry.
- [112] *D. Wobischall, J. R. Graham jr. und D. P. Malone*, Phys. Rev. **131**, 1565 (1963). Ion Cyclotron Resonance and the Determination of Collision Cross Sections.
- [113] *G. H. Hare* und *D. R. Margetts*, DAS Nr. 1 034 884, US Pat. Vorrichtung zum Trennen von Ionen verschiedenen Ladungs-Masse-Verhältnisses.
- [114] *W. Donner*, ISA Journ. **3**, 89 (1956). Comparisons of RF and Magnetic Mass Spectrometer.
- [115] *F. Bloch* und *C. D. Jeffries*, Phys. Rev. **80**, 305 (L), (1950). A Direct Determination of the Magnetic Moment of the Proton in Nuclear Magnetons.
- [116] *C. D. Jeffries*, Phys. Rev. **81**, 1040 (1951). A Direct Determination of the Magnetic Moment of the Protons in Units of the Nuclear Magneton.
- [117] *W. Donner* und *D. G. Tipotsch*, US-Pat. Nr. 2 829 260. Mass Spectrometer (1954).
- [118] *W. E. Stephens*, Phys. Rev. **69**, 691 (1946). A Pulsed Mass Spectrometer with Time Dispersion, siehe auch Bull. Am. Phys. Soc. **21**. No. 2, 22 (1946). US Pat. Nr. 2 612 607.
- [119] *A. E. Cameron* und *D. F. Eggers*, Rev. Sci. Instr. **19**, 605 (1948). An Ion „Velocitron“.
- [120] *R. Keller*, Helv. Phys. Acta **22**, 386 (1949). Spectre de masses obtenu par mesure du temps de vol.
- [121] *M. M. Wolf* und *W. E. Stephens*, Rev. Sci. Instr. **24**, 616 (1953). A Pulsed Mass Spectrometer with Time Dispersion.
- [122] *S. A. Goudsmit*, Phys. Rev. **74**, 622 (L) (1948). A Time-of-Flight Mass Spectrometer, US Pat. Nr. 2 698 904.
- [123] *J. S. Allen*, Rev. Sci. Instr. **18**, 738 (1947). An Improved Electron Multiplier Particle Counter.

- [124] *W. C. Wiley*, US Pat. Nr. 2 685 035; Science **124**, 817 (1956). Bendix Time-of-Flight Mass Spectrometer.
- [125] *W. C. Wiley und J. H. McLaren*, Rev. Sci. Instr. **26**, 1150 (1955). Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. US Pat. Nr. 2 762 927, 2 762 928, 2 759 104.
- [126] *D. B. Harrington*, Encyclopedia of Spectroscopy, S. 628 by C. F. Clark Reinhold Publ. Corp. 1960, Time-of-Flight Mass Spectrometry.
- [127] *L. G. Smith*, Rev. Sci. Instr. **22**, 166 (1951). Magnetic Electron Multiplier for Detection of Positive Ions.
- [128] *H. S. Katzenstein und S. S. Friedland*, Rev. Sci. Instr. **26**, 324 (1955). New Time-of-Flight Mass Spectrometer.
- [129] *E. I. Agishev und N. I. Ionov*, Zh. Tekh. Fiz. **28**, 1775 (1958); Soviet Physics Techn. Physics **3**, 1638 (1958). Mass Spectrometer with Pulsed Ion Source.
- [130] *E. I. Agishev und N. I. Ionov*, Zh. Tekh. Fiz. **26**, 203 (1956); Soviet Physics Techn. Physics **1**, 201 (1956). The pulsed Mass Spectroscopic.
- [131] *N. I. Ionov und B. A. Mamyrin* Zh. Tekh. Fiz. **23**, 2101 (1953). Massenspektrometer mit einer Impulsionenquelle.
- [132] *J. F. Betts, E. H. Paufve und W. C. Wiley*, Appl. Spectroscopy **14**, 119 (1960). Output Systems for Time-of-Flight Mass Spectrometers.
- [133] *W. Fishwick*, L’Onde Electrique **34**, 110 (1954). La modulation par impulsions d’un faisceau ionique.
- [134] *E. E. Hays, P. I. Richards und S. A. Goudsmit*, Phys. Rev. **84**, 824 (1951). Mass Measurements with a Magnetic Time-of-Flight Mass Spectrometer.
- [135] *P. I. Richards, E. E. Hays und S. A. Goudsmit*, Phys. Rev. **76**, 180 (A) (1949). Magnetic Time-of-Flight Mass Spectrometer.
- [136] *E. E. Hays, P. I. Richards und S. A. Goudsmit*, Nat. Bur. Standards Circ. 1953, „Mass Spectrometer in Physics Research“. Time-of-Flight Mass Spectrometer.
- [137] *E. E. Hays*, Phys. Rev. **96**, 1454 (A) (1954). Time-of-Flight Mass Spectrometer.
- [138] *W. Bleakney und J. A. Hipple jr.*, Phys. Rev. **53**, 521 (1938). A New Mass Spectrometer with Improved Focussing Properties.
- [139] *J. A. Hipple und H. Sommer*, Phys. Rev. **85**, 712 (A) (1952). A Combination Crossed Field and Time-of-Flight Mass Spectrometer.
- [140] *R. R. Wilson*, AECD 3373 (1952), UCRL-833. The Isotron.
- [141] *L. P. Smith, W. E. Parkins und A. T. Forrester*, Phys. Rev. **72**, 989 (1947). On the Separation of Isotops in Quantity by Electromagnetic Means.
- [142] *H. Heil*, Z. Phys. **128**, 36 (1950). Ein Laufzeitprisma für Isotopentrennung.
- [143] *R. Hofmann und W. Walcher*, Z. Phys. **141**, 237 (1955). Über Laufzeit trenner.
- [144] *W. E. Glenn*, Phys. Rev. **85**, 763 (A) (1952). Design and Operation of a High Geometry Electrostatic Time-of-Flight Mass Spectrograph; US Pat. 2 758 214.
- [145] *W. E. Glenn*, AECD-3337, Thesis (1952) UCRL-1628. A Time-of-Flight Mass Spectrograph.

- [146] *K. A. Lincoln*, Dissertation, Stanford Univers. 1957; Univers. Microfilms Ann. Arbor, Mich. Publ. Nr. 23 204, 88 pp. A Velocity-Modulation Mass Spectrometer.
- [147] *H. Ezoe und T. Hayashi*, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **53**, 1 (1959). Velocity Modulation Type Mass Spectroscopic.
- [148] *P. K. Dutt*, Nucl. Instr. Meth. **10**, 37 (1961). Theory of „Ion-Bunching“ in Relation to the Development of an Electrostatic Time-of-Flight Mass Spectrometer.
- [149] *G. B. Le Poole*, Dissertation, Delft (1954) 8526. Some Designs in Electron and Ion Optics. DB Pat. Nr. 956 450.
- [150] *J. Kramer und J. B. Le Poole*, Ind. Chim. Belge **19**, 705 (1954). A New High Frequency Mass Spectrograph.
- [151] *R. Carre und R. Margoloff*, DB Pat. Nr. 873 765. Massenspektrometer mit Laufzeitselektion und Frequenzmodulation.
- [152] *E. W. Blauth, F. Melzner und E. H. Meyer*, Pat. Anm. 1961. Flugzeitmassenspektrometer.
- [153] *E. W. Blauth, F. Melzner und E. H. Meyer*, Phys. Verh. **14**, 221 (1963). Ein linearperiodisches Flugzeitspektrometer.
- [154] *E. W. Blauth, F. Melzner und E. H. Meyer*, Vortrag Physikertagung 1962; Phys. Verh. **13**, 330 (1962). Ionenschwingungen in einem dynamischen Massenspektrometer.
- [155] *S. G. Alikhanov*, Zh. Eksper. Teor. Fiz. **31**, 517 (1956); Soviet Physics JETP **4**, 452 (1957). A New Impulse Technique for Ion Mass Measurements.
- [156] *L. G. Smith*, Rev. Sci. Instr. **22**, 115 (L) (1951). A New Magnetic Period Mass-Spectrometer; US Pat. Nr. 2 709 750.
- [157] *L. G. Smith*, Phys. Rev. **81**, 295 (A) (1951). The Mass „Synchrometer“ and Measurement of the Mass of ^{32}S .
- [158] *L. G. Smith*, Phys. Rev. **85**, 767 (1952). Recent Developments with the Mass Synchrometer.
- [159] *L. G. Smith*, Nat. Bur. of Standards Circular **522**, 117 (1953). Mass Spectroscop in Physics Research.
- [160] *L. G. Smith und C. C. Damm*, Phys. Rev. **90**, 324 (L) (1953). Mass Synchrometer Doublett Measurements of Masses 28 and 30.
- [161] *L. G. Smith und C. C. Damm*, Phys. Rev. **91**, 481 (A) (1953). Present Status of Mass Synchrometer.
- [162] *L. G. Smith und C. C. Damm*, Rev. Sci. Instr. **27**, 638 (1956). Mass Synchrometer.
- [163] *H. Ewald*, Handbuch d. Physik Herausg.: Flügge; **XXXIII**, 592 (1956). Massenspektrometer m. überlagerten elektrischen und magnetischen Ablenkfeldern.
- [164] *B. A. Mamyrin und B. N. Shustrov*, Soviet Physics Techn. Physics **2**, 1246 (1957). Mass Spectrometers with a Resolving Power of Several Thousand.
- [165] *B. A. Mamyrin und B. N. Shustrov*, Pribory i Tekh. Eksper. **5**, 135 (1962); Instrum. exper. Tech. 998 (1962). A Mass Spectrometer of High Resolution with a Two-Stage Time Separation of Ions.

- [166] *B. N. Shustrov*, Zh. Tekh. Fiz. **30**, 860 (1960); Soviet Physics Techn. Physics. A New Design of Pulse Magnetic Mass Spectrometer with High Resolving Power.
- [167] *N. I. Ionov, B. A. Mamyrin und V. B. Fiks*, Zh. Tekh. Fiz. **23**, 2104 (1953). Resonanzmassenspektrometer mit hohem Auflösungsvermögen.
- [168] *J. A. Hipple und H. A. Thomas*, Phys. Rev. **75**, 1616 (L) (1949). Time-of-Flight Mass Spectrometer with Varying Field.
- [169] *H. Hintenberger und J. Mattauch*, Z. Phys. **106**, 279 (1937). Über die im Massenspektrometer ohne Magnetfeld beobachteten „Geister“.
- [170] *J. Mattauch*, Phys. Z. **33**, 899 (1932) Über neue Methoden der Massenspektrometrie.
- [171] *R. Herzog und J. Mattauch*, Ann. d. Phys. **19**, 345 (1934). Theoretische Untersuchungen zum Massenspektrometer ohne Magnetfeld.
- [172] *G. A. Elings*, D. B. Pat. Nr. 963 821 (1952). Massenspektrometer.
- [173] *F. Melzner*, Unveröffentlicht 1962. Reflexionsmassenspektrometer.
- [174] *G. Falk und F. Schwering*, DAS Nr. 1 060 164. Verfahren zur Massenspektrometrie mit Hilfe eines elektrischen Zylinder-Hochfrequenz-Massenspektrometers.
- [175] *G. Falk und F. Schwering*, Vak. techn. **6**, 34 (1957). Ein neues HF-Massenspektrometer.
- [176] *G. Falk und F. Schwering*, Z. angew. Phys. **9**, 272 (1957). Theorie eines elektrischen HF-Massenspektrometers.
- [177] *F. des Coudres*, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **14**, 85 (1895). Kathodenstrahlen unter dem Einfluß magnetischer Schwingungen.
- [178] *E. Wiechert*, Wied. Ann. **69**, 739 (1899). Experimentelle Untersuchung über die Geschwindigkeit und die magnetische Ablenkbareit der Kathodenstrahlen.
- [179] *F. Kirchner*, Phys. Z. **25**, 302 (1924). Ein einfacher Demonstrationsversuch der direkten Messung der Geschwindigkeit von Kathodenstrahlen.
- [180] *F. Kirchner*, Ann. d. Phys. **8**, 975 (1931). Über die Bestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons aus Geschwindigkeitsmessungen.
- [181] *F. Kirchner*, Ann. d. Phys. **12**, 503 (1932). Zur Bestimmung der spezifischen Ladung des Elektrons aus Geschwindigkeitsmessungen.
- [182] *W. Tretner*, Z. angew. Phys. **11**, 395 (1959). Ein Massenspektroskop für die Hochvakuumtechnik.
- [183] *W. Tretner*, Z. angew. Phys. **14**, 23 (1962). Zur Theorie des Farvitrons.
- [184] *R. Behrisch, E. W. Blauth, F. Melzner und E. Meyer*, Phys. Verh. **12**, 332 (1961). Erweiterung des Meßbereichs bei einem elektrostatischen Massenspektrometer, und Institut für Plasmaphysik, Garching bei München Labor-Bericht Nr. IPP 2/7.
- [185] *E. W. Blauth, F. Melzner und E. H. Meyer*, Unveröffentlicht 1962. Mit elektrischen Feldern arbeitendes Massenspektrometer.
- [186] *S. H. Bauer*, J. Phys. Chem. **39**, 959 (1935). A Simple Mass Spectrometer.
- [187] *W. Paul und H. Steinwedel*, Z. Naturforsch. **8a**, 448 (1953). Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld.

- [188] *R. Kollath*, Teilchenbeschleuniger, Braunschweig 1962.
- [189] *R. Taubert*, Z. Naturforsch. **12a**, 169 (1957).
- [190] *E. D. Courant, M. S. Livingston und H. S. Snyder*, Phys. Rev. **88**, 1190 (1952). The Strong-Focussing Synchrotron A New High Energy Accelerator.
- [191] *W. M. Brubaker*, Instruments and Measurements 1960, S. 305. The Quadrupol Mass Filter.
- [192] *W. Paul und M. Raether*, Z. Phys. **140**, 262 (1955). Das elektrische Massenfilter.
- [193] *W. Paul, H. P. Reinhard und U. von Zahn*, Z. Phys. **152**, 143 (1958). Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner.
- [194] *K. G. Günther*, Vacuum **10**, 293 (1960). Ein Partialdruckvakuummeter nach dem Prinzip des elektrischen Massenfilters.
- [195] *F. von Busch und W. Paul*, Z. Phys. **164**, 588 (1961). Über nichtlineare Resonanzen im elektrischen Massenfilter als Folge von Feldfehlern.
- [196] *W. Paul und U. von Zahn*, Phys. Verh. **12**, 222 (1961). Präzisionsmessungen mit dem elektrischen Massenfilter.
- [197] *U. von Zahn*, Z. Phys. **168**, 129 (1962). Präzisionsmassenbestimmungen mit dem elektrischen Massenfilter.
- [198] *H. A. Steinherz und P. A. Redhead*, Sci. Am. (1962), S. 78. Ultra-high Vacuum.
- [199] *O. Osberghaus*, Electromagn. Enriched Isotopes and Mass Spectrometry, Smith (London) p. 248, (1956). A New Highfrequency Mass Spectrometer.
- [200] *M. Gaudaire*, J. Phys. Radium **11**. 70 A (L) (1960). Spectromètre de masse à lentilles quadrupolaires excitées en haute fréquence.
- [201] *U. von Zahn*, Rev. Sci. Instr. **34**. 1 (1963). Monopole Spectrometer, a New Electric Field Mass Spectrometer.
- [202] *W. Paul und H. Steinwedel*, D. B. Pat. Nr. 944 900 (1953). Verfahren zur Trennung bzw. zum getrennten Nachweis von Ionen verschiedener spezifischer Ladung.
- [203] *W. Paul, O. Osberghaus und E. Fischer*, Forschungsbericht des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums von Nordrhein-Westfalen, Nr. 415. Ein Ionenkäfig.
- [204] *H. Straubel*, Acta Phys. Austriaca **13**, 265 (1960). Die Stabilisierung elektrisch geladener Teilchen in Wechselfeldern.
- [205] *E. W. Purcell, H. C. Torrey und R. V. Pound*, Phys. Rev. **69**, 37 (1946). Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid.
- [206] *E. Fischer*, Z. Physik **156**, 1 (1959). Die dreidimensionale Stabilisierung von Ladungsträgern in einem Vierpolfeld.
- [207] *N. Eberhardt*, Z. angew. Phys. **13**, 560 (1961). Mögliche Energiequellen der Ionenschwingen im Hoch- und Ultrahochvakuum.
- [208] *E. W. Blauth, F. Melzner und E. H. Meyer*, Unveröffentlicht 1961. Verfahren und Einrichtung zur Erzeugung von elektrischen Schwingungen, deren Frequenz von einer Spannung und von dem Verhältnis von Ladung zu Masse von Gasionen abhängt.
- [209] *E. W. Blauth*, Unveröffentlicht 1963.

- [210] *H. Barkhausen*, Elektronen-Röhren, Leipzig 1949, Bd. 3, S. 114.
- [211] *B. R. F. Kendall*, Rev. Sci. Instr. **32**, 758 (1961). Method of Increasing the Resolving Power of Mass Spectrometers and other Analytical Instruments.
- [212] *B. R. F. Kendall* Rev. Sci. Instr. **33**, 30 (1962). Resolving Power Multiplier for Mass Spectrometers.
- [213] *B. R. F. Kendall*, J. Sci. Instr. **39**, 267 (1962). Automatic Data Processing for a Sensitive Time-of-Flight Mass Spectrometer.
- [214] *J. H. Beynon, S. Clough und A. E. Williams*, J. Sci. Instr. **35**, 164 (1958). Derivative Mass Spectrometry.
- [215] *C. Brunné und H. Vosshage*, Massenspektrometrie, München 1964.
- [216] *M. S. Livingston*, High-Energy Accelerators, New York 1954.

Namen- und Sachregister

Zahlen in eckigen Klammern sind Hinweise auf das Literaturverzeichnis

- Agishev, E. I.* 70, [129, 130]
Ähnlichkeitsgesetze 14
Akkumulation 20, 51, 111, 112, 116
Akkumulationsspektrometer 20
Alikhanov, S. G. 88, 102, 103, [155]
Allen 64, [123]
Alpert, D. 56, [89]
Alvarez, L. 52, [83, 84]
Amoignon, I. 57, [92, 93]
Aston, F. W. 4, [6]
Astonscher Massenspektrograph 4
Auflösungs-Multiplier 147, 148
Auflösungsvermögen, Elektronische Erhöhung des 147

Bahnstabilitätsspektrometer 19, 97, 149
Bainbridge 6, [13]
Baker, F. A. 57, [99]
Barkhausen 139, 146, [210]
Bartky, W. 6, [11]
Bauer, S. H. 121, [186]
Beckman-Spektrometer 22, [27]
Behrisch, R. 114, [184]
Bendix-Flugzeitspektrometer 65
Bennett, W. H. 22, 28, 31, [28 bis 35]
Berry, C. E. 55, [87]
Beschleunigungs-Spektrometer 21, 41, 51, 150
Beschleunigungsspektrometer n. *Schissel* 44, [73, 74]
Beschleunigungsspektrometer n. *Bierman* 47, [77]
Betts, J. F. 70, [132]
Bierman, A. 47, 48, 116, [77]
Blauth, E. W. 43, 50, 74, 85, 87, 114, 116, 141, 143, 144, [72, 81, 152, 153, 154, 184, 185, 208, 209]
Bleakney, W. 75, [138]
Bloch, F. 60, [115, 116]
Boyd, R. 30, [52]
Bremsanalysator 59
Bremsfeldgenerator n. *Barkhausen-Kurz*; 139
Bremsfeldschwingungen 139
Brems-Omegatron 60
Bremsspektrometer 57, 150
HF-Bremsspektrometer n. *Hare* und *Margetts* 58
Bremszyklotron 60
Brodie, I. 57, [110]
Brubaker, W. M. 127, 130, [191]
Brüche und *Recknagel* 18, 52, 53, [4, 86, 87]
Buritz, R. S. 56, [89]
Busch, F. v. 130, [195]
Buschsche Gleichung 112

Cameron, A. E. 61, [119]
Cannon, W. W. 29, [47]
Carre 83, [151]
Christophilos 119, [190]
Chronotron 94
Classen, J. 4, [8]
Cornides, I. 40, [70]
Cornog, R. 52, [83, 84]
Courant, E. D. 119, 121, [190]
Crowell, C. R. 31, [55]

Damm, C. C. 91, 92, [160, 161, 162]
Dekleva, I. 28, 29, 30, [36, 37]
Dempster, A. I. 4, 6, [7, 11]
Des Coudres 107, [177]
Differentialgleichung, Mathieusche 46
Differenzierung der Massenlinien 150, [214]
Doilnitsyn 34, [61]

- Donner, W.* 60, [117]
 Doppelfokussierende Spektrometer 6
 Drehfeld, elektrisches 80
 Dynamische Massenspektrometer, Prinzipschema 18]
 Dynamische Massenspektrometer, systematisches Schema 148
 Dynamische Stabilisierung 120
- Earnshaw* 104
Eberhardt, N. 142, [207]
Edwards, A. G. 57, [94]
Eggers, D. F. 61, [119]
Ehlbeck, H. W. 35, [64]
Eiber, H. 49, [80]
 Eigenfrequenz-Generator-Spektrometer 19, 138, 151
 Elektronenfilter 48
 Elektronische Erhöhung des Auflösungsvermögens 147
Elings, G. A. 99, 100, [172]
 Energieanalysator n. *Dekleva* und *Ribarič* 30
 Energiebilanzspektrometer 18, 21, 138, 150
 Energiegewinn der Ionen 24, 25, 27
 Energiespektrometer 121
 Energie- und Massenanalyse 7
Ewald, H. 7, [16]
Ezoe, H. 80, [147]
- Fahrstuhleffekt 50
Falk, G. 104, 105, [174, 175, 176]
 Farvitron 110
Fiks, V. B. 93, [167]
Fischer, E. 136, [206]
Fishwick, W. 70, [133]
 Fizeaus Zahnradmethode 107
 Flugzeitmassenspektrometer 9, 19, 61, 78, 85, 90, 150
 Fokussierender Parabelspektrograph 7
 Fokussierung, räumliche 66
 Fokussierungsprinzipien 19
- Fokussierung, starke 119
Forrester 78, [141]
Friedland, S. S. 69, [128]
- Gaudaire, M.* 130, [200]
 Generatorspektrometer 138, 139, 145
 Generatorspektroskope, Eigenfrequenz-138
 Geradeaus-lineare Systeme 58, 78, 97, 107, 121
 Geschwindigkeitsfokussierung 4, 6
 Geschwindigkeitsmodulation 139
 Geschwindigkeits-Stabilitätsspektrometer 97, 151
Gilmour, A. S., jr. 34, [60]
Giorgi, T. A. 57, [99]
 Gleichrichtung, phasenselektive 113
Glenn, W. E., jr. 78, 139, [144, 145]
Goudsmit, S. A. 64, 71, 72, 73, 91, [122, 134, 135, 136]
Graham, I. R., jr. 57, [112]
 Grundform der Ionenbewegung 150, 151
Günther, K. G. 130, [194]
- Hare, G. H.* 58, [27, 113, 114]
Harrington, D. B. 67, 68, [126]
Hayashi, T. 80, [147]
Hays E. E. 72, 73, [134, 135, 136, 137]
Heil, H. 78, [142]
 Heilscher Generator 138
Henson, A. F. 28, [42]
Herzog, R. 6, 99, [14, 171]
 HF-Bremsspektrometer 58, 59, 60, 150
Hintenberger, H. 99, [169]
Hipple, I. A. 21, 52, 53, 75, 76, 77, 94, [85, 88, 138, 139, 168]
Hobson, I. P. 57, [105]
 Hochfrequenzfelder, δ-funktionsartig 39, 46
 Hochfrequenz-Geschwindigkeitsfilter 20
 Hochfrequenz-Massenspektrometer 10
 Hochfrequenz-Massenspektrometer n.
 Redhead 31
Hofmann, R. 78, [143]
Hughes, A. 6, 99, 105, [10]

- Ihm, H.* 34, [58]
 Impulsdispersion des Magnetfeldes 10
 Impuls-Massenspektrometer 61
 Ionen-Akkumulation 112
 Ionenbewegung, Grundform der 150, 151
 Ionenkäfig 133
 Ionen-Sekundärelektronen-Vervielfacher 9
 Ionentanzschwingung 146
 Ionen-Velocitron 61
Ionov, N. J. 70, 93, [129, 130, 131, 167]
Isnig 21
 Isotron 78
Istomin, V. G. 29, [44, 45]
- Jeffries, D. C.* 60, [115, 116]
Jernakoff, G. 57, [101, 106]
Jordan, E. B. 6, [13]
- Karasek, F. W.* 29, [46]
Katzenstein, H. S. 69, [128]
Kaufmann, W. 2, [3]
 Kaufmann-Thomsonscher Parabelspektrograph 2
Keller, R. 64, [120]
Kendall, B. R. F. 147, [211, 212, 213]
 Kern-Resonanz 54
Kerr, L. 35, 39, [69]
Kirchner, F. 107, [179, 180, 181]
Klumb, H. 34, [58]
 Klystron 139
 Kompensationsblende 85, 143
 Kondensator, 127° 99
Kornelsen, E. V. 57, [105]
Kramer, J. 83, [150]
Kuchkov, E. M. 34, [56, 57]
- Lane, L. H.* 57, [104]
Lanneau, K. P. 57, [102, 103, 104, 106]
Lawrence, E. 21, 51, [26, 82]
Lawson, R. W. 57, [100]
Lazukin, V. N. 57, [111]
Leontev, N. I. 57, [107, 108]
Le Poole 80, 83, 109, [149, 150]
- Lichtman, D.* 57, [97]
Lincoln, K. A. 80, [146]
 Linearbeschleuniger n. *Sloan* und *Lawrence* 21
 Linearperiodische Systeme 59, 85, 102, 110, 123, 139
Livingston, M. S. 51, 119, 121, [82, 190]
Löcherer, K. H. 35, [63, 64, 67]
Loeb, L. B. 48, [78, 79]
- Magnetisches Sektorfeld 2, 4, 5, 7
 Magnetron-Spektroskop 145
Malone, D. P. 57, [112]
Mamyrin, B. A. 70, 93, [131, 164, 165, 167]
Margetts, D. R. 58, [113]
Margoloff, R. 83, [151]
 Massendispersion 3
 Massenlinien, Differenzierung der 148
 Massenparabel 3, 18
 Massensieb, n. *Loeb-Eber* 48, 49
 Massenspektrograph n. *Le Poole* 80, [149, 150]
 Massenspektrometer, Prinzipschema dynamischer 18
 Massenspektrometer, 60° -, n. *Nier* 1, 2
 Massenspektrometer-Sonde 30
 Massenspektrometer, statische 1
 Massenspektroskop n. *Elings* 100
 Massen-Synchrometer n. *Smith* 90
 Massen- und Energieanalysator 7
 Mathieusche Differentialgleichung 46, 120, 125
Mattauch, J. 6, 8, 20, 97, 99, [14, 15, 24, 169, 170, 171]
McLarens, J. H. 65, [125]
McNarry, L. R. 57, [95]
Melzner, F. 43, 50, 85, 87, 102, 114, 116, 141, 143, [72, 81, 152, 153, 154, 173, 184, 185, 208]
M/e-Stabilitätsspektrometer 97, 119, 123, 149
M/e-Stabilitätsspektrometer n. *Bauer* 121

- Meyer, E. H.* 43, 50, 85, 114, 116, 141, 143,
 [72, 81, 152, 153, 154, 184, 185, 208].
Mirtow, B. A. 29, [44]
Mongodin, G. 57, [92]
 Monopol-Spektrometer n. v. *Zahn* 121,
 130
Morgan, W. A. 57, [106]
 Multiplier, Auflösungs- 147, 148

Neumann 7, [16]
Nier, A. O. 2, [9]
Nöller, H. G. 57, [96]
- O**
 Omegatron 52, 56
Osberghaus, O. 130, [199]
 Oszillator, selbsterregter, linearer 141
 Oszillotron 141

 P
 Palletron 43, 44, 112
 Parabelspektograph 2, 7, 17
Parkins, W. E. 78, [141]
Paufve, E. H. 70, [132]
Paul, W. 121, 123, 126, 130, [187, 192, 193,
 195, 196]
Peterlin, A. 29, [49]
 Phasenfokussierung 51, 113, 119, 139, 142
 Phaseninformation 113
 Phasenselektive Gleichrichtung 113
 Phasenstabilisierung 119
 Phasen-Stabilitätsspektrometer 97, 107,
 108, 109, 110, 151
 Phasen-Stabilitätsspektrometer mit Dreh-
 feldern 109
 Phasenwinkel-Flugzeitspektrometer n. *Car-
 re* und *Margoloff* 83
 Phasenwinkel-Flugzeitspektrometer (Tem-
 pitron) 85
Potter, R. F. 34, [59]
 Prinzipienschema der dynamischen Massen-
 spektrometer 11, 150, 151
Purcell, E. W. 134, [205]
 Quadrupol-Massenfilter 123
- Raether, M.* 130, [192]
Recknagel 18, 52, 53, [4, 86, 87]
Redhead, P. A. 31, 39, 57, 130, [54, 55,
 105, 198]
Reich, G. 57, [96]
Reinhard, H. P. 130, [193]
Ribarič, M. 29, 30, [50, 51]
Richards, P. I. 72, 73, [134, 135, 136]
 Richtungsfokussierung 4, 5, 6
Rieger, E. 34, [62]
Rojansky, V. 6, 99, 105, [10]
Rommel, G. 57, [93]
Ruf, I. 35, [64, 65, 66]
- Schissel, P.* 44, 48, 50, [73, 74]
Schütze, H. I. 35, [64, 65, 66, 68]
Schwering, F. 104, 105, [174, 175, 176]
Sebestyén, L. 34, [62]
 Sekundärelektronen 144
 Selbsterregter linearer Oszillator 141
Shcherbakova, M. Ya. 28, 34, [38, 61]
Shustrov, B. N. 93, [164, 165, 166]
Skellett, A. M. 41, 42, 44, [71]
Sloan 21, [26]
Smith, L. G. 67, 90, 91, 92, [127, 148, 156,
 157, 159, 160, 161, 162]
Smith, L. P. 78, [141]
Smythe, W. R. 20, 97, 98, 99, [23, 24]
Snyder, H. S. 119, 121, [190]
Sommer, H. 21, 52, 53, 76, 77, [85, 88,
 139]
 Sonden-Massenspektrometer 30
 Stabilisierung, dynamische 120
 Stabilitätsbedingungen 97
 Stabilitätsdiagramm 129
 Stabilitätsspektrometer, Geschwindigkeits-
 97, 151
 Stabilitätsspektrometer, *M/e*- 97, 119, 123,
 151
 Stabilitätsspektrometer, Phasen- 97, 151
Stark, D. S. 57, [109]
 Starke Fokussierung 119
Stein, W. 47, [76]

- Steinherz, H. A.* 130, [198]
Steinwedel, H. 121, 123, 126, [187]
Stephens, W. E. 61, 64, [118, 121]
Straubel, H. 134, [204]
 Synchrometer 90
 Systematisches Schema der dynamischen Massenspektrometer 150, 151
Taubert, R. 121, [189]
 Teilchenbeschleuniger 43, 119
Testermann, M. R. 29, [47]
Thomas, H. A. 21, 52, 53, 94, [85, 88, 168]
Thomson 2, 7, [1, 2]
Tipotsch, D. G. 60, [117]
 Topatron 34
Townsend, I. W. jr. 28, [43]
Tretner, W. 110, 112, [182, 183]
Trubetskoi 34, [61]
Udovichenko 57, [107, 108]
Valentini, H. 46, 47, 110, [75]
Váradi, P. 34, [62]
- Walcher, W.* 78, [143]
Warnecke, R. 57, [90, 91]
Weisz, P. B. 21, 52, [25]
Wherry, T. C. 29, [46]
Wideröe 21
Wiechert, E. 107, [178]
Wiley, W. C. 65, 70, [124, 125, 132]
Wilson, R. R. 78, [140]
Wobschall, D. 57, [112]
Wolf, M. M. 64, [121]
Wolsky, S. 57, [98]
- Zahn, U. v.* 121, 130, [193, 196, 197, 201]
Zdanuk, E. 57, [98]
 Zeitdispersion 10, 13
 Zweimulden-Spektrometer 50, 51
 Zykloiden-Flugzeitspektrometer 75
 Zykloiden-Spektrometer 94
 Zyklotron 51
 Zylinderfeld-Massenspektrometer 104

Unentbehrlich für die Arbeit

v. ANGERER/EBERT

Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen

Von E. v. ANGERER. Herausgegeben von Prof. Dr. HERMANN EBERT, Braunschweig, unter Mitarbeit zahlreicher Fachwissenschaftler. 13., verb. u. erw. Auflage. 12,5×19 cm. VII, 472 Seiten mit 174 Abbildungen. 1964. Leinen. DM 24,80.

Die 13. Auflage wurde durchgesehen und -soweit notwendig verbessert und ergänzt; das Literatur-, Geräte-, Sach-, Werkstoff- und Bezugsquellenverzeichnis ist erweitert und auf den neuesten Stand gebracht worden. Der „Angerer/Ebert“ ist unentbehrlich für jedes Labor und alle experimentell Arbeitenden — so wird u. a. ein ausführlicher Abschnitt über „Vakuummessung“ gebracht und auf die Verwendung von Massenspektrometern eingegangen.

EBERT

Physikalisches Taschenbuch

Herausgegeben von Prof. Dr. HERMANN EBERT, Braunschweig, unter Mitarbeit von 41 Fachwissenschaftlern. 3., verbesserte und erweiterte Auflage. 12,5×19 cm. VIII, 611 Seiten mit 164 Abbildungen und 167 Tabellen. 1962. Leinen. DM 28,80.

Der Referent hat sich viele Stichworte notiert, um etwas herauszufinden, was vergessen sein könnte, es gelang ihm nicht, eine einzige Lücke herauszufinden. So ist ein Werk geschaffen, das in die Rocktasche eines jeden Physikers gehört, weil es ihm in jeder Situation die erste Orientierung vermittelt.

Zeitschrift für angewandte Physik, Berlin

Die vielseitige Zeitschrift für
Physiker und Techniker des Mess- und
Gerätewesens

ZfI — Zeitschrift für Instrumentenkunde

Schriftleiter: Dr.-Ing. HANS-JÜRGEN SCHRADER, Braunschweig, und Prof. Dr. HANS-DIETER BECKEY, Bonn. 73. Jahrgang. 1965. Einzelheft DM 4,--. Jährlich (12 Hefte, etwa 400 Seiten) DM 40,-- Zuzüglich Porto.

Messen, Regeln, Steuern, Registrieren sind die Hauptgebiete dieser Zeitschrift, in der in Originalaufsätzen u. a. auch die weit verzweigten Gebiete der Massenspektrometer behandelt werden.



Bitte fordern Sie ausführliche Prospekte an.
FRIEDR. VIEWEG & SOHN · BRAUNSCHWEIG