

# Über einen neuen Massenspektrographen mit anastigmatischer Abbildung

Von RICHARD F. K. HERZOG<sup>1</sup>

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Wien

(Z. Naturforschg. **8a**, 191—197 [1953]; eingegangen am 22. November 1952)

Es wird ein Massenspektrograph beschrieben, dessen Ablenkfelder die Abbildungseigenschaften von *sphärischen* Linsen besitzen. Das elektrische Feld eines Kugelkondensators sowie ein homogenes Magnetfeld, in welches die Strahlen schräg eintreten, haben diese Eigenschaften. Die neue Anordnung zeichnet sich dadurch aus, daß für alle Punkte der photographischen Platte außer der Geschwindigkeitsfokussierung auch *räumliche* Richtungsfokussierung erhalten wird. Diese verbesserte Richtungsfokussierung bewirkt, daß nun alle von einem Punkt der Objektblende kommenden Strahlen wieder in einem *Punkt* konzentriert werden, während sie bei den üblichen Massenspektrographen entlang einer *Spektrallinie* verteilt sind. Hierdurch wird die Nachweisempfindlichkeit erheblich gesteigert, wenn es gilt, seltene Isotope festzustellen oder Chemikalien auf ihre Reinheit zu untersuchen. Überdies ist zur Durchführung einer derartigen Mikroanalyse noch weniger Substanz erforderlich, als bei den bisher üblichen Massenspektrographen. Die mit dem neuen Massenspektrographen erhaltenen Aufnahmen zeigen, daß bei sorgfältiger Justierung tatsächlich jene Bildschärfe erreicht werden kann, die sich aus den elektronenoptischen Berechnungen ergibt. Bei den Versuchen mit Glühnoden wurden eine große Anzahl von Spurenionen nachgewiesen, was eine Folge der gesteigerten Empfindlichkeit ist.

Die gegenwärtig in Verwendung stehenden Massenspektrographen bestehen aus Ablenkfeldern, die die Abbildungseigenschaften von Zylinderlinsen besitzen: Die von einer engen Lochblende ausgehenden divergenten Strahlen werden *nur* in *einer* Richtung fokussiert; in der dazu senkrechten Richtung laufen die Strahlen ungehindert weiter auseinander. Als „Bild“ des Loches entsteht daher eine Spektrallinie, deren Länge nur von der Divergenz der Strahlen sowie von der Ausblendung des Bündels abhängt, dagegen vom Durchmesser des Loches unabhängig ist. Bei dem im folgenden beschriebenen Massenspektrographen wurde erreicht, daß der Strahl auch in dieser Richtung fokussiert wird. Es entsteht dadurch als Bild der Lochblende ein Spektralpunkt. (Streng genommen ist dieser eigentlich eine Ellipse, deren Achsen dem Durchmesser des Loches proportional sind.) Die hierdurch erreichte bessere Konzentration der Strahlen erhöht die Schwärzung der photographischen Platte und gestattet daher die Nachweisgrenze bei mikroanalytischen Untersuchungen zu erweitern. Das Ausmaß dieser Empfindlichkeitssteigerung hängt sehr von der Art der verwendeten Ionenquelle, den Abmes-

sungen der Felder und der Blenden und der Sorgfalt der Justierungen ab; es lassen sich daher nur schwer allgemeingültige Angaben machen. Bei den üblichen Anordnungen beträgt die Empfindlichkeitssteigerung etwa eine Größenordnung.

Zu dem gleichen Zweck wurden bisher *inhomogene* magnetische Ablenkfelder verwendet<sup>2</sup>. Da der Abfall der Feldstärke genau den berechneten Verlauf haben muß, ist die praktische Herstellung solcher Felder recht schwierig. Überdies findet die scharfe Abbildung, bei fixer Einstellung der Felder, nur in einem ganz engen Massenbereich statt. Daher sind derartige inhomogene Magnetfelder nur für Massenspektrometer sowie für Isotopenseparatoren brauchbar.

Es besitzt jedoch auch ein *homogenes* Magnetfeld die Eigenschaften einer *sphärischen* Linse, wenn das Strahlenbündel auf der Polschuhbegrenzung *nicht* senkrecht steht, sondern mit dieser einen bestimmten Winkel einschließt. Auf diese Eigenschaft homogener Magnetfelder hat zuerst Cotte<sup>3</sup> hingewiesen. Sie wurde später von Lavatelli<sup>4</sup>, von Camac<sup>5</sup> und von Cross<sup>6</sup> für andere Zwecke verwendet. Eine einfache und anschauliche Ableitung dieser Linsen-

<sup>1</sup> Vorgetragen am 2. Oktober 1952 auf der Herbsttagung der Österreichischen Physikalischen Gesellschaft.

<sup>2</sup> Z. B. D. L. Judd, Rev. sci. Instruments **21**, 213 [1950].

<sup>3</sup> M. Cotte, Ann. Physique **10**, 333 [1938].

<sup>4</sup> L. S. Lavatelli, MDDC-350; LADC-128; 1946.

<sup>5</sup> Morton Camac, Rev. sci. Instruments **22**, 197 [1951].

<sup>6</sup> William G. Cross, Rev. sci. Instruments **22**, 717 [1951].



eigenschaften homogener Magnetfelder sowie eine ausführliche Diskussion der im folgenden benötigten Spezialfälle wurden kürzlich veröffentlicht<sup>7</sup>. Daher ist es hier nicht mehr nötig, darauf näher einzugehen.

Die Anwendung eines derartigen Magnetfeldes für einen Massenspektrographen stößt jedoch auf folgende ernste Schwierigkeit: Die Geschwindigkeitsdispersion des Magnetfeldes ist größer als jene, die man mit einem Zylinderkondensator maximal erreichen kann. Es ist daher auf diese Weise eine Geschwindigkeitsfokussierung unmöglich. Glücklicherweise besitzt ein anderes Energiefilter eine Geschwindigkeitsdispersion der erforderlichen Größe: Es ist dies der Kugulkondensator.

Die interessanten elektronenoptischen Eigenschaften des Kugulkondensators wurden von Brüche und Henneberg<sup>8</sup> entdeckt: Ein räumlich divergentes Bündel wird in beiden Richtungen fokussiert, so wie dies auch bei einer sphärischen Linse der Fall ist. Sie konnten zeigen, daß Objekt, Kugelmittelpunkt und Bild auf einer geraden Linie liegen. Der praktischen Anwendung standen jedoch die sehr großen technischen Schwierigkeiten der Herstellung im Wege<sup>9</sup>, denn nur bei äußerster mechanischer Präzision wird eine befriedigende Abbildung erhalten.

#### Berechnung der Feldkombination

Die Ableitung der Bedingungsgleichung für Geschwindigkeitsfokussierung ist analog jener für den Mattauch-Herzogschen<sup>10</sup> Spektrographen und liefert hier:

$$2 \sin \Phi_e = \sin \Phi_m + (1 - \cos \Phi_m) \tan \varepsilon'. \quad (1)$$

Hierin bedeutet  $\Phi_e$  bzw.  $\Phi_m$  den Ablenkwinkel der Strahlen im elektrischen bzw. magnetischen Feld und  $\varepsilon'$  den Einfallswinkel der Strahlen in dieses.

Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau des neuen Massenspektrographen. Die von der Ionenquelle kommenden Strahlen passieren die Objektblende, die schließlich auf die Photoplatte abgebildet wird und dann eine zweite Blende, die die Apertur des Bündels begrenzt. Die Strahlen passieren sodann den Kugulkondensator und eine dritte Blende, die die Weite des Energieintervalls begrenzt und ge-

langen schließlich durch das Magnetfeld auf die Photoplatte. Wie bei dem Massenspektrographen von Mattauch-Herzog<sup>10</sup> befindet sich auch hier die Objektblende im vorderen Brennpunkt des elektrischen Feldes; dieses wird daher von einem Parallelstrahlenbündel verlassen. Der Vorteil der neuen Anordnung ist erst aus der linken Seitenansicht von Abb. 1 zu sehen: Bei dem Mattauch-Herzog-

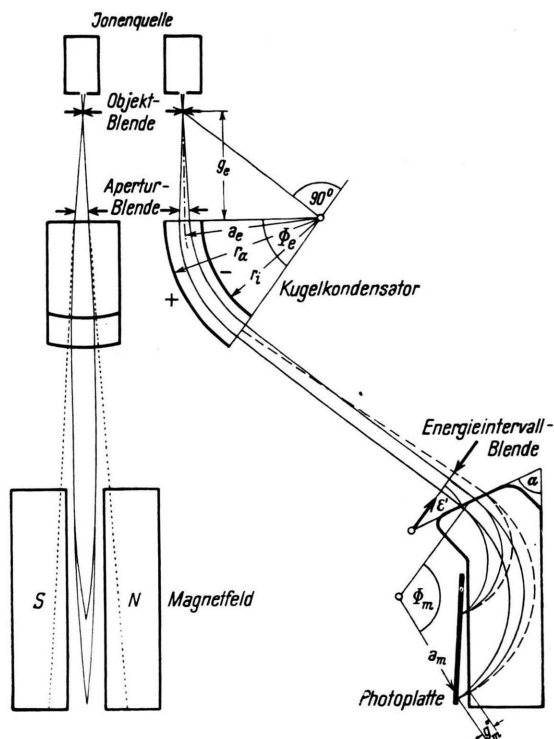


Abb. 1. Schematische Zeichnung des Strahlenganges und der Feldanordnung im doppeltfokussierenden Massenspektrographen mit anastigmatischer Abbildung. (Rechts Aufsicht, links Seitenansicht.)

schen sowie bei allen älteren Spektrographen divergieren die Strahlen in dieser Seitenansicht gleichmäßig und würden ein Bündel der punktiert ange deuteten Breite bilden, falls sie nicht an den Rand der Polschuhe stoßen würden; bei der neuen Anordnung werden dagegen die Strahlen zwischen dem elektrischen und magnetischen Feld parallelgerichtet und nach dem Magnetfeld fokussiert.

Der Brennpunkt des Kugulkondensators befindet sich im Abstand

<sup>7</sup> R. F. K. Herzog, Acta physica austriaca 4, 413 [1950].

<sup>8</sup> E. Brüche u. W. Henneberg, D.R.-Pat. 651008 [angemeldet 1935]. Siehe auch die Bahnberechnungen von A. A. Garren, UCRL-1451 [1951], sowie die Vor-

träge von T. Kitagaki, Osaka Univ. Nakanoshima.

<sup>9</sup> Edward M. Purcell, Physic. Rev. 54, 818 [1938].

<sup>10</sup> J. Mattauch u. R. Herzog, Z. Physik 89, 786 [1934], Gl. (5<sub>x</sub>).

$$g_e = a_e \cdot \cotang \Phi_e \quad (2)$$

vor dem elektrischen Feld; an dieser Stelle wird die Objektblende montiert. Der Abstand zwischen dem elektrischen und magnetischen Feld ist nur von untergeordneter Bedeutung. Dagegen ist jedoch der Einfallswinkel  $\varepsilon'$  von größter Bedeutung für die Fokussierung der Strahlen nach dem Magnetfeld. Wir bezeichnen den Abstand des hinteren Brennpunktes des Magnetfeldes (wo sich die Photoplatte befindet) vom Feldrand, in der Strahlrichtung gemessen, mit  $g_m''$  bzw.  $G_m''$  je nachdem die Fokussierung entsprechend der rechten oder linken Hälfte der Abb. 1 erfolgt. Bezeichnen wir ferner mit  $a_m$  den Bahnradius im homogenen Magnetfeld, so ist<sup>7</sup>:

$$\frac{a_m}{g_m''} = \tan(\Phi_m - \varepsilon') + \cotang \frac{\Phi_m}{2}, \quad (3)$$

$$\frac{a_m}{G_m''} = -\cotang \frac{\Phi_m}{2} - \frac{1}{\Phi_m - \cotang \varepsilon'}. \quad (4)$$

Wir wollen, daß der Astigmatismus verschwindet, daß also die beiden Brennpunkte zusammenfallen:

$$g_m'' = G_m''. \quad (5)$$

Dies liefert einen transzendenten Zusammenhang  $\varepsilon' = \varepsilon'(\Phi_m)$ , der in Abb. 14 der früher zitierten Arbeit<sup>7</sup> graphisch dargestellt wurde. Es sei besonders hervorgehoben, daß  $\varepsilon'$  nur von  $\Phi_m$  und nicht vom Bahnradius  $a_m$  abhängt. Das heißt, daß alle Spektralkpunkte auf der ganzen Photoplatte anastigmatisch scharfe Bilder der Objektblende sind. Da auch die Bedingung (1) für Geschwindigkeitsfokussierung von  $a_m$  unabhängig ist, erhält man auf der ganzen Photoplatte scharfe Spektralkpunkte; jede Aufnahme dokumentiert daher einen sehr weiten Massenbereich, was für die Anwendung als Analyseninstrument besonders wertvoll ist.

Wählt man einen magnetischen Ablenkswinkel  $\Phi_m$ , so kann man der oben zitierten Abb. 14 den erforderlichen Einfallswinkel  $\varepsilon'$  entnehmen und aus Gl. (1) den Ablenkswinkel  $\Phi_e$  im elektrischen Feld berechnen.

Für den experimentellen Aufbau ist es angenehm, wenn sowohl die Achse der Ionenquelle als auch die lange Seite der Polschuhbegrenzung lotrecht ist. Die Bedingung hierfür lautet:

$$\Phi_m = 2\Phi_e. \quad (6)$$

Setzt man dies in Gl. (1) ein, so erhält man:

$$\Phi_m = 4\varepsilon'. \quad (7)$$

Setzt man dies in die Gln. (3), (4) und (5) ein, so erhält man schließlich:

$$\varepsilon' = 26,5^\circ, \Phi_m = 106^\circ, \Phi_e = 53^\circ. \quad (8)$$

Eine experimentelle Überprüfung der elektronenoptischen Eigenschaften der beschriebenen Feldkombination schien mir schon deshalb notwendig, da bei den Berechnungen zahlreiche Vereinfachungen im Feldverlauf und Vernachlässigungen von Gliedern höherer Ordnung vorgenommen werden mußten. Ich habe daher einen kleinen Versuchsspektrographen gebaut, der vor allem zur Klärung der elektronenoptischen Fragen diente, der aber auch zu mikroanalytischen Untersuchungen an leichteren Elementen verwendet werden kann.

### Erfahrungen beim Aufbau des Spektrographen

Um die Fokussierungseigenschaften bequem untersuchen zu können, wurde schon bei der Konstruktion darauf geachtet, daß sowohl  $\varepsilon'$  sowie die Lage der Platte und die Weite der Blenden von außen eingestellt werden können, während die Apertur unter Vakuum ist. Ehe der ganze Spektrograph zusammengesetzt wurde, mußten die elektronenoptischen Eigenschaften der beiden Felder einzeln untersucht werden:

Der *Kugelkondensator* besteht aus zwei sorgfältig gedrehten und vergoldeten Teilen von Kugeln aus Bronze mit den Radien  $r_1 = 12,9$  cm für die konvexe und  $r_a = 13,4$  cm für die konkave Kugel und mit einer Bogenlänge von  $\Phi_e = 53^\circ$ .

Von größter Wichtigkeit ist es, daß die beiden Kugelmittelpunkte möglichst zusammenfallen, was damit gleichbedeutend ist, daß die beiden Kugelschalen überall möglichst genau den gleichen Abstand voneinander haben. Da hierfür auch die sorgfältigste mechanische Ausmessung nicht ausreichend war, wurde für die letzte Fein-Justierung die elektronenoptische Abbildung selbst verwendet und an dem Kugelabstand so lange korrigiert, bis die Abbildung einwandfrei war.

Das elektrische Streufeld am Beginn und Ende des Kugelkondensators wurde durch geerdete Blenden ( $5 \times 20$  mm) abgeschirmt, die sich in 1 mm Abstand vom Feld befinden. Die beiden Kugeln haben symmetrische Spannung gegen Erde.

Eine Änderung des Abstandes der Objektblende um wenige Millimeter hat nur geringen Einfluß auf die Bildschärfe, was eine Folge der verhältnismäßig kleinen numerischen Apertur ist. Die Aperturblende kann bei geringeren Ansprüchen an das Auflösungsvermögen (z. B. bei Isotopenseparatoren) fast die Breite des Plattenabstandes erreichen; macht man sie dagegen nur halb so groß, so sind die Bildfehler nicht mehr merkbar; Ähnliches gilt auch von der Energieintervallblende.



Bei allen nachstehend beschriebenen Aufnahmen wurde, bei einem Abstand der Kugelschalen von 5 mm, durchweg eine Aperturblende mit einem Loch von 3 mm Durchmesser verwendet. Die Aufnahmen A und B der Abb. 3 wurden mit einer Energieintervallblende erhalten, deren Loch einen Durchmesser von 8 mm hatte; bei den Aufnahmen C und D war das Loch nur 3 mm groß.

Das *Magnetfeld* hat Polschuhe ( $6,3 \times 19,5$  cm)<sup>11</sup>, von denen eine Ecke entsprechend der Abb. 1 abgeschrägt wurde; es ist der Winkel  $\alpha = 64^\circ$ . Der Polschuhabstand ist 1 cm und die maximale Feldstärke beträgt 11400 Gauß.

Von entscheidender Bedeutung für eine befriedigende Abbildung ist die sorgfältige Abschirmung der magnetischen Streufelder. Es wurde daher der Strahl von der Ionenquelle bis zum Magnetfeld in einem dickwandigen Rohr aus weichem Eisen geführt; auch das Gehäuse des Kugelkondensators ist aus Eisen. Besonders wichtig ist die Abschirmung des Streufeldes in der Nähe jener Stelle, wo der Strahl das Magnetfeld betritt. Hier befindet sich eine Eisenblende mit einem rechteckigen Loch ( $1,5 \times 6$  cm); der Abstand vom Feldrand beträgt 1 cm. Diese Blende muß aus magnetisch möglichst weichem und remanenzfreiem Eisen (z. B. aus hochwertigem Transformatorenblech) bestehen, da diese Remanenz bei schlechten Eisensorten Astigmatismus hervorruft und die Abbildung, besonders bei den leichten Massen, erheblich verschlechtert.

Die beiden Backen dieser Blende sind in etwa 3 cm Entfernung vom Strahl durch Weicheisen miteinander verbunden und genau symmetrisch zu den Polschuhen montiert. Die Dicke dieser Blende ist keilförmig, und zwar auf der einen Seite parallel zum Polschuhrand, auf der anderen Seite senkrecht zum Strahl.

Systematische Aufnahmen mit verschiedenen Einfallswinkeln  $\varepsilon'$  zeigten, daß die besten Resultate mit  $\varepsilon' = 31^\circ$  erhalten werden, doch bewirkt eine Änderung dieses Winkels um einige Grade noch keine erhebliche Bildverschlechterung. Diese Abweichung gegenüber Gl. (8) ist im Einklang mit einer strengeren Berechnung der elektronenoptischen Eigenschaften magnetischer Felder, die demnächst veröffentlicht werden wird.

Da die meisten Untersuchungen hauptsächlich dem Studium der neuartigen elektronenoptischen Abbildung dienen, wurde bisher durchwegs eine Objektblende mit einem *kreisförmigen* Loch von etwa 0,1 mm Durchmesser verwendet. Für analytische Zwecke ist eine *schlitzförmige* Objektblende vorzuziehen. Man erhält dann *Spektrallinien*, deren Breite und Länge den Abmessungen des Objektschlitzes proportional sind.

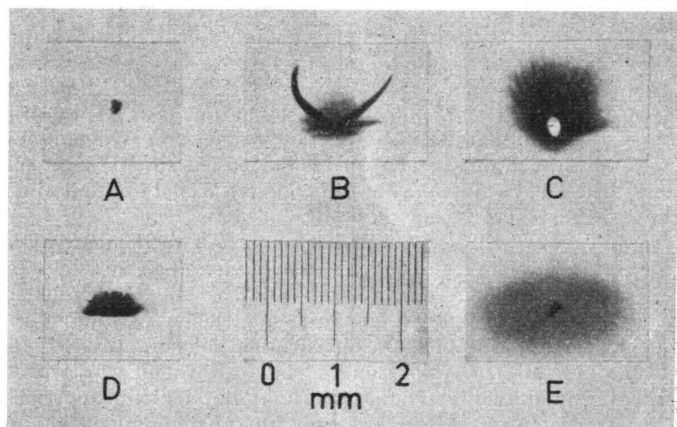


Abb. 2. Mikrovergrößerungen einiger stark überstrahlter Punkte.

A)  $^{23}\text{Na}$  bei schwacher Intensität.

B)  $^7\text{Li}$  bei starker Intensität.

C)  $^{23}\text{Na}$  bei sehr starker Intensität; Auftreffstelle des Strahles solarisiert. (A, B, und C wurden auf Bromsilberpapier aufgenommen, das auf eine geerdete Messingplatte geklebt war.)

D)  $^7\text{Li}$  auf Ilford-Q<sub>1</sub>-Platte (Aufnahmedaten der Aufnahmen A—D: Beschleunigungsspannung 15400V, Ablenkspannung 1130 V, Magnetfeld 11300 Gauß, 10 Sek. exponiert.)

E)  $^7\text{Li}$  Magnetfeld 5800 Gauß, 2 Sek. exponiert, sonst wie Aufnahme D.

<sup>11</sup> Um die Vorzüge des neuen Spektrographen auch bei schweren Massen voll ausnützen zu können, wäre ein dreimal so großer Magnet erforderlich.

#### Größe der Spektralpunkte

Die Bildschärfe kann nur dann richtig beurteilt werden, wenn die Stromstärke des Kanalstrahls so stark verringert wird, daß nach einigen Sekunden Exposition nur eine mittlere Schwärzung der photographischen Platte erreicht wird. Bei größeren Stromstärken nimmt der Fleckdurchmesser erheblich zu. Wie schon Laznovsky<sup>12</sup> zeigen konnte, findet diese Verbreiterung auch dann statt, wenn man unmittelbar vor der photographischen Schicht ein Metallblech mit einem engen Loch anbringt. Die Verbreiterung des Fleckes entsteht daher zum größten Teil erst in der Emulsion. Auch Abb. 2 zeigt dies an einigen Mikrovergrößerungen der Spektral-„Punkte“ in Massenspektren. Bild A ist richtig exponiert und zeigt die tatsächliche Bildgröße; alle anderen Bilder sind mehr oder weniger überexponiert.

Auf diesen überexponierten Bildern erkennt man ein gröberes oder feineres Sy-

<sup>12</sup> W. Laznovsky, Dissertation Wien 1951.

stem von Entladungskanälen, die sehr an die bekannten Lichtenbergschen Figuren erinnern. Man erkennt ferner an dem scharfen „solarisierten“ Fleck auf Bild C, daß auch bei sehr hoher Intensität das auftreffende Bündel nicht wesentlich verbreitert ist. An der Auftreffstelle findet, bei abnormal gesteigerter Ionenintensität (ca.  $10^{-8}$  A), eine starke lokale Aufladung statt, von der die Oberflächenentladung in der Emulsion ausgeht. Die Aufladung der Photoplatte kann viele hundert Volt erreichen. Man erkennt dies an charakteristischen und reproduzierbaren Schwärzungen großer Flächen der photographischen Platte, welche nur bei abnormal gesteigerter Intensität auftreten und offenbar durch folgenden Vorgang entstehen: Die primären Ionen lösen, an der Stelle wo sie auf die Photoplatte treffen, sekundäre positive Ionen aus, oder werden reflektiert. Diese fallen, durch das starke Potentialgefälle zwischen der aufgeladenen Platte und dem geerdeten Magneten beschleunigt gegen die Polschuhe und lösen dort tertiäre Elektronen aus. Diese fallen zurück auf die Platte und erreichen eine genügend große kinetische Energie um die photographische Platte kräftig zu schwärzen. Diese Erscheinung findet auch dann statt, wenn das Vakuum besser als  $10^{-5}$  Torr ist. Sogar am Leuchtschirm sind diese Entladungserscheinungen zu sehen, Zur Prüfung, ob die Aufladung der Photoplatte tatsächlich die Ursache dieser Erscheinung ist, wurde folgender Versuch gemacht: An Stelle der üblicherweise verwendeten  $Q_1$ -Platten der Firma Ilford wurde eine Messingplatte montiert, auf die ein gewöhnliches Bromsilberpapier „Vindobrom hart, glänzend“ der Firma Lainer & Hrdlitzka geklebt wurde. Überraschenderweise zeigte es sich, daß die Empfindlichkeit des Papiers für Kanalstrahlen nicht wesentlich kleiner als jene der  $Q_1$ -Platten ist, was man durch Vergleich der Schwärzung an korrespondierenden Spektralkpunkten erkennen konnte. Die großflächigen Schwärzungen der  $Q_1$ -Platten fehlen hier jedoch vollständig, was offenbar auf die bessere Ableitung der auftreffenden Ladungen zurückzuführen ist.

Diese Versuche lassen es ratsam erscheinen, bei allen massenspektrographischen Aufnahmen der Aufladung der Photoplatte größere Beachtung zu schenken. Es wäre möglich, daß hierdurch auch Dublettabstände etwas verändert werden, was bei der gegenwärtig erreichten hohen Meßgenauigkeit bereits eine Rolle spielen kann. Ein derartiger Effekt könnte auch dann auftreten, wenn sonst keinerlei auffallende Anzeichen auf diese Ursache hindeuten.

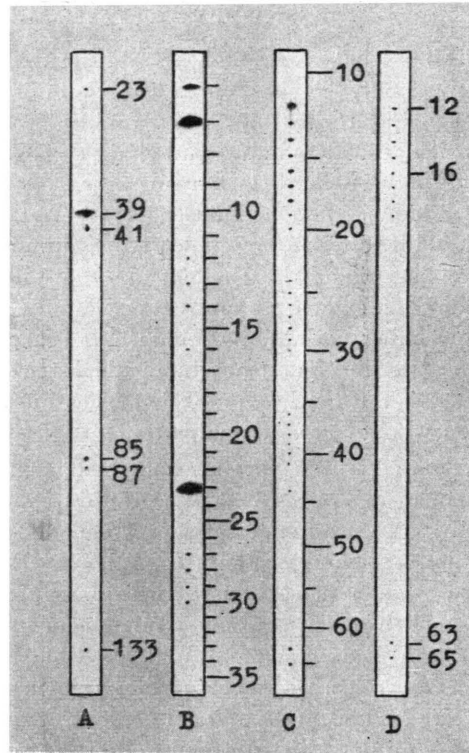


Abb. 3. Massenspektren (Verkleinerung 4:5).

- A) Auf dieser Aufnahme sieht man die Alkalimetalle:  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{41}\text{K}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ .

Aufnahmedaten: Glühanode aus Rubidiumalaun, Quarzpulver und Kaliumwasserglas. Objektblende 0,13 mm, Energieintervallblende 8 mm, Beschleunigungsspannung 3400 V, Ablenkspannung 285 V, Magnetfeldstärke 11300 Gauß, Magnetstrom 17 A, Ilford- $Q_1$ -Platte, 10 Sek. exponiert.

- B) Auf dieser Aufnahme sieht man außer den stark überexponierten Flecken für  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$  und  $^{23}\text{Na}$  schwache Punkte bei den Massenzahlen: 12, 13, 14, 16, 27, 28, 29, 30.

Aufnahmedaten: Glühanode aus Lithiumcarbonat, Rubidiumalaun, Quarzpulver und Natriumwasserglas. Beschleunigungsspannung 15400 V, Ablenkspannung 1130 V, sonst wie Aufnahme A.

- C) Auf dieser Aufnahme sieht man die üblichen Kohlenwasserstoffserien, sowie die beiden Kupferisotope  $^{63}\text{Cu}$ , und  $^{65}\text{Cu}$ , die von der zerstäubten Kathode kommen.

Aufnahmedaten: Kanalstrahlrohre aus Kupfer mit Leuchtgasfüllung. Objektblende 0,1 mm, Energieintervallblende 3 mm, Entladungsspannung 10000 V, Entladungsstrom 20 mA, Schutzwiderstand 60000 Ohm, Ablenkspannung 600 V, Magnetfeld 11200 Gauß, Magnetstrom 16 A, Ilford- $Q_1$ -Platte, 89 Sek. exponiert.

- D) Aus dieser Aufnahme sieht man, daß auf der ganzen Platte scharfe Abbildung stattfindet. Aufnahmedaten wie bei Aufnahme C, jedoch nur 3 Sek. exponiert.

### Massenspektren

In Abb. 3 wurden nun einige Massenspektren zusammengestellt, die entweder zeigen, daß der Massenspektrograph erwartungsgemäß funktioniert oder die an sich besonders interessant sind. Im allgemeinen wurden die Photoplatten nur sehr knapp exponiert, damit eine hohe Bildschärfe erreicht wird. Es sind daher die Spektralpunkte so klein und zart, daß sich die Originalplatten nicht zur unmittelbaren Reproduktion eignen. Es mußten deshalb die Platten im Kontaktverfahren zweimal hart umkopiert werden. Allerdings sind hierdurch die Intensitätsverhältnisse auf der Reproduktion nicht mehr die gleichen wie auf der Originalplatte.

Spektrum A wurde von einer Glüh-anode erhalten, die aus einer Wolframwendel (Drahtdurchmesser 0,2 mm, Außendurchmesser der Wendel 2 mm, Wendellänge 2 mm) bestand, die mit einer Masse gefüllt war, die Ionen emittiert. Diese Masse bestand hauptsächlich aus Quarzpulver mit einem kleinen Zusatz von Rubidiumalaun und als Bindemittel Kaliumwasserglas. Diese Masse wird zu einem zähen Brei verrührt und in die Wendel gepreßt. Man läßt einen Tag an der Luft trocknen und erhält so eine Anode, die tagelang einen gleichmäßigen Ionenstrom hoher Intensität emittiert. Die Aufnahme zeigt außer den stark überstrahlten Punkten für Kalium 39 und 41 sowie Rubidium 85 und 87 auch Natrium 23 sowie Cäsium 133. Trotzdem bei der Herstellung der Anode nur solche Chemikalien verwendet wurden, welche die für analytische Zwecke übliche Reinheit besitzen, sind die schwachen Verunreinigungen durch Natrium und Cäsium deutlich zu sehen. Es ist dies eine Folge der hohen Empfindlichkeit des Apparates. Gerade an diesen schwachen Punkten läßt sich die gute Fokussierung erkennen, besonders wenn man bedenkt, daß das Bündel bei der Energieintervallblende einen Durchmesser von 8 mm hatte.

Aufnahme B wurde ebenfalls mit einer Glüh-anode erhalten, die diesmal aus Quarzpulver, Lithiumcarbonat, Rubidiumalaun und Natriumwasserglas als Bindemittel bestand, und die besonders stark überheizt wurde. Außer den sehr stark überstrahlten Flecken für Lithium 6 und 7 sowie für Natrium 23 sieht man eine Reihe schwacher Punkte bei den Massenzahlen 12, 13, 14, 16, 27, 28, 29, 30; auf der Originalplatte sieht man ferner noch ganz schwache Punkte bei den Massen 17, 18, 24, 34, 35 und 40. Abgesehen von der Masse 27, die offenbar durch

eine schwache thermische Emission von Aluminium aus dem Rubidiumalaun verstärkt wurde, sind dies hauptsächlich jene Massenzahlen, die auch bei einer gewöhnlichen Luftaufnahme mit einer normalen Kanalstrahlröhre gefunden werden, wenn in den Entladungsraum Dämpfe vom Hahnfett gelangen. Das Auftreten dieser Gasionen in so geringer Intensität ist an sich nicht besonders auffallend, da vor der Glüh-anode immerhin ein Gasdruck der Größenordnung  $10^{-4}$  Torr vorhanden ist und diese Gasreste durch Zusammenstoß mit den Alkali-Ionen ionisiert werden können. Auffallend ist jedoch, daß diese Ionen das Energiefilter passieren können und daher praktisch die gleiche kinetische Energie wie die thermisch ausgelösten Alkali-Ionen besitzen, daß also die Ionisation auf der Oberfläche der Glüh-anode selbst oder zumindest in deren nächster Umgebung erfolgt. Ersetzt man die mit Alkali aktivierte Anode durch einen unaktivierten Wolframdraht, so verschwinden auch die Gasionen. Man sieht daraus, daß die Ionisation nicht nur durch die heiße Oberfläche erfolgte. Dies ist im Einklang mit Untersuchungen von Heß, Wetherill und Inghram<sup>13</sup>, die auch einen Teil dieser Ionen fanden und annahmen, daß diese durch folgenden Prozeß entstehen: Die thermischen Alkali-Ionen lösen beim Auftreffen auf die Kathode sekundäre Elektronen oder negative Ionen aus, die zurück auf die Anode fallen und erst diese ionisieren das Gas. Hemmt man nämlich die Sekundäremission durch ein negativ geladenes Gitter vor der Kathode, so nimmt auch die Intensität der Gasionen ab. Es bleibt jedoch noch die Frage offen, warum die Ionisation der Gasreste nicht im ganzen Raum zwischen Anode und Kathode, sondern nur auf der Anodenoberfläche erfolgt. Es ist unwahrscheinlich, daß die Gasreste dauernd aus dem Inneren des Anodenmaterials an die Oberfläche gelangen, da die Anoden bei hoher Temperatur gut entgast wurden und sodann die Emission über viele Stunden konstant blieb. Noch unwahrscheinlicher ist es, daß in die sorgfältig hergestellte Anodenmasse Fettreste gelangt sind, welche die beobachteten Kohlenwasserstoffionen verursachen könnten. Es ist eher anzunehmen, daß das Gas von außen auf die Oberfläche der Glüh-anode gelangt, hier katalytisch festgehalten und so stark angereichert wird, daß die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation gerade hier am größten ist. Auch bei früheren Ver-

<sup>13</sup> D. C. Heß, G. Wetherill u. M. G. Inghram, *Rev. sci. Instruments* **22**, 838 [1951].

suchen<sup>14</sup> über die Erzeugung von Kanalstrahlen aus festen Stoffen durch Ionenbeschuß wurden außer den Ionen der beschossenen Substanz auch Ionen der absorbierten Gase gefunden.

Bei den Aufnahmen C und D wurden die Ionen in einer normalen Metallentladungsröhre erzeugt, in die durch ein Nadelventil Leuchtgas gelassen wurde. Das Loch in der Energieintervallblende wurde auf einen Durchmesser von 3 mm verkleinert und hierdurch eine noch größere Schärfe der Punkte erreicht. Auf diesen Aufnahmen sind die bekannten Kohlenwasserstoffserien sowie CO<sub>2</sub> und CO, und vor allem die beiden Kupferisotope 63 und 65 zu sehen. Diese kommen aus der zerstäubenden Kathode der Entladungsröhre, die aus Kupfer

besteht. Auf allen Aufnahmen, besonders aber auf der sehr knapp exponierten Aufnahme D, kann man erkennen, daß die Spektralpunkte auf der ganzen Photoplatte gleichmäßig scharf sind. Die Lage der Photoplatte ist hierbei nicht besonders kritisch; sie kann um einige Millimeter bewegt werden, ohne daß eine wesentliche Bildverschlechterung eintritt. Baut man den ganzen Spektrographen genau nach den rechnerisch ermittelten Daten, so erhält man bereits eine gute Bildschärfe, die auch für analytische Zwecke vollkommen ausreicht. Um jedoch beste Bildschärfe zu erhalten, ist eine besonders sorgfältige Fein-Justierung notwendig, die bei diesem Instrument langwierig und schwierig ist<sup>15</sup>.

<sup>14</sup> R. Herzog u. F. Viehböck, *Physic. Rev.* **76**, 855 [1949].

<sup>15</sup> Über die hierbei gemachten Erfahrungen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

## Über den Einfluß des Tropfenvolumens auf die Unterkühlbarkeit von Wassertropfen und die Bedeutung des Gefrierkernspektrums

Von WALTER RAU

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft, Weissenau

(Z. Naturforschg. **8a**, 197—204 [1953]; eingegangen am 22. September 1952)

Durch Beobachtungen an kleinen Wassertropfen ( $\geq 0,01 \text{ mm}^3$ ) wird nachgewiesen, daß der von Heverly angegebene funktionelle Zusammenhang zwischen Gefriereinsatz und Tropfengröße bei kleinen Tropfen ebenso ungültig ist wie bei den einheitlich großen Tropfen von  $0,6 \text{ cm}^3$ , welche im Temperaturbereich des an ihnen ermittelten Gefrierkernspektrums erstarren und nicht diesem Zusammenhang entsprechend bei einer einheitlichen Temperatur. Die relativ leichtere Unterkühlbarkeit kleiner Tropfen ist nur der bei zufällig vorhandenen Gefrierkernen zu erwartende rein statistische Volumeneffekt. Unabhängig von der Tropfengröße treten die Häufungsstellen des Gefrierkernspektrums wieder bei  $-4$ ,  $-10$  bis  $-12$  und  $-20^\circ\text{C}$  auf. Die Kristallisationen in dem früher noch unsicheren 3. Maximum werden mit abnehmender Tropfengröße immer häufiger; somit ist auch die Anzahl der im 2. Maximum wirksamen Gefrierkerne gering und ermittelbar. Das bisher beobachtete Vorherrschen des 2. Maximums kommt dadurch zustande, daß die hier wirksamen Kerne in großen Tropfen nur selten fehlen und mit jeder Eisbildung alle Kerne mit tieferen charakteristischen Temperaturen überdeckt werden.

Die Ergebnisse erklären viele Unterschiede, welche zwischen den über die Eiskeimbildung vorliegenden Beobachtungen bestehen, und ihr Vergleich mit den Untersuchungen von Tammann u. a. an langsam kristallisierenden Stoffen ermöglicht Rückschlüsse auf die Wirkungsweise der Gefrierkerne und das Zustandekommen des Gefrierkernspektrums.

Die hohe Kristallisationsgeschwindigkeit des Wassers hat zur Folge, daß bei unterkühlten Proben gewöhnlich der erste Eiskeim sofort durch das ganze Volumen durchwächst. Weitere Keimbildungen sind nicht zu beobachten und finden wohl auch nicht statt, weil das Wasser durch die Er-

starrungswärme über die Entstehungstemperatur des ersten Eiskeimes erwärmt wird. Somit gelangt in jeder Probe nur der Gefrierkern mit der höchsten charakteristischen Temperatur zur Wirkung und nimmt allen im gleichen Volumen enthaltenen „weniger guten“ Gefrierkernen die Möglichkeit, in Er-