

der Streuintensität J_N aller Teilchen über, müssen wir uns die Gln. (38) und (39) mit N multipliziert denken.

Dann ist entsprechend (8) der in (38) und (39) vorkommende Ausdruck $N J_{0D} \sim G V = G F L$, wo F die Fläche des Stabquerschnitts bedeutet. Der in der eckigen Klammer von J_{\perp} in (39) stehende Ausdruck ist in erster Linie proportional $1/a$, d. h. bei einem festen Beobachtungswinkel ϑ proportional $1/L$. Dann ist

$$\begin{aligned} \text{entsprechend (38) für } \vartheta = 0: & \quad J_{0N} \sim G F L, \\ \text{entsprechend (39) für großes } \vartheta = \text{const: } & \quad J_{\vartheta N} \sim G F. \end{aligned} \quad (41)$$

Im Gegensatz zur Kugel besteht für Stäbchen bei einem großen Winkel ϑ keine „praktisch vollständige Auslöschung“. Weiterhin kann man aus (41) entnehmen:

Bei einer Seit-an-Seit-Aggregation von Stäbchen, wo so wenig Teilchen aggregieren sollen, daß das

Aggregat immer noch als dünnes Stäbchen angesprochen werden kann, sind L und G konstant, und sämtliche Intensitätswerte nehmen proportional dem Querschnitt F zu. Bei einer End-an-End-Aggregation sind F und G konstant, die Vorwärtsstreuung J_{0N} wächst proportional der Stäbchenlänge L , während die Seitwärtsstreuung in erster Näherung konstant bleibt.

Die hier gegebene Theorie der endlich langen, dünnen Stäbchen beruht, wie ausgeführt, auf einem Analogieschluß von dem Verhalten der extrem langen und der extrem kurzen Stäbchen auf das aller Stäbchenlängen. Ob dieser Analogieschluß berechtigt ist, oder ob es eine Größenklasse gibt, in der die Theorie zu keiner befriedigenden Näherung führt, und wie groß dann die Abweichungen von der Theorie sind, das bedarf der experimentellen Nachprüfung an bekanntem und gut definiertem Stäbchenmaterial verschiedener Größe. Entsprechende Messungen sind in Vorbereitung.

Herrn Prof. Dr. H. FRIEDRICH-FREKSA und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ihre hilfreiche Unterstützung bei dieser Arbeit.

Zum Ionennachweis mit dem Szintillations-Detektor in der Massenspektroskopie

VON E. SCHÖNHEIT

Aus dem I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin
(Direktor: Prof. Dr. H. LASSEN)

(Z. Naturforschg. 11 a, 819—823 [1956]; eingegangen am 9. August 1956)

Es wird ein Szintillations-Ionendetektor beschrieben, der bei speziellen massenspektroskopischen Untersuchungen zum Nachweis sehr kleiner Ionenintensitäten verwendet wurde. Die in der Arbeit einleitend diskutierten Nachteile des Szintillations-Detektors — Ermüdung des Leuchtstoffes und Massenabhängigkeit der Anzeige — spielen in einem besonderen Fall der Untersuchungen keine Rolle. Für den Leuchtschirm wurde silber-aktiviertes Zinksulfid verwendet. Der benutzte Photomultiplier vom Typ RCA 931 A konnte zur Herabsetzung des Rauschpegels gekühlt werden. Als Beispiel wird ein aus einzelnen Impulsen bestehendes Massenspektrum positiver Ionen, die bei der Photoionisation der Luft entstanden, wiedergegeben. Die Grenze der Nachweisempfindlichkeit betrug bei den bisherigen Untersuchungen für die Masse 18 (OH_2^+) etwa 10^3 Ionen pro Impuls, läßt sich auf Grund weiterer Versuche jedoch noch erheblich herabsetzen.

Obwohl der Leuchtschirm zur Beobachtung von Ionenstrahlen zu den ältesten Nachweismitteln gehört und der Szintillationszähler heute zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel der Kernphysik geworden ist, hat die Kombination Leuchtschirm — Photozelle (Photomultiplier) in der Massenspektroskopie bisher praktisch keine Bedeutung gewonnen. Bekannt ist eine Arbeit von RICHARDS und HAYS¹, in der die Verwendung eines Szintillations-Ionendetektors zum Nachweis sehr kleiner Ionenimpulse in einem Mas-

sesspektrometer beschrieben wird. Die beiden folgenden Gründe geben wohl die Erklärung dafür, daß diese Methode bei massenspektrometrischen Untersuchungen keinen Eingang gefunden hat:

1. Alle gebräuchlichen Leuchtsubstanzen zeigen unter Ionenbeschuß eine mehr oder weniger starke

¹ P. J. RICHARDS u. E. E. HAYS, Rev. Sci. Instrum. 21, 99 [1950].



Ermüdung oder irreversible, mit einer Abnahme der Lichtausbeute verbundene Veränderungen²⁻⁸.

2. Wegen der Abhängigkeit der Fluoreszenzlichtausbeute von der Ionenart ist die Methode zur genauen Messung relativer Ionenintensitäten nicht geeignet. Nur für einige Ionen ist bisher nach Messungen von HANLE und RAU³ sowie YOUNG⁶ die Abhängigkeit der Lichtausbeute von der Ionenart bekannt.

Diesen beiden Nachteilen steht der Vorzug einer einfachen und daher experimentell sicher zu beherrschenden Anordnung gegenüber, verglichen mit der Methode des Ionennachweises durch die unmittelbare Anwendung des Sekundärelektronen-Vervielfachers nach ALLEN⁹. Obgleich der Ionen-Sekundärelektronen-Vervielfacher vielfach mit Erfolg zum Nachweis sehr kleiner Ionenintensitäten angewandt wurde¹⁰⁻¹⁶ und seine Eigenschaften bis in die jüngste Zeit Gegenstand spezieller Untersuchungen waren^{17,18}, haben einige Nachteile eine weitere Verbreitung, insbesondere den Einsatz bei technischen Massenspektrometern, verhindert: Die im Hochvakuum angeordneten Vervielfacher-Elektroden zeigen zum Teil eine Anfälligkeit bei der Belüftung der Apparatur; bei ungenügendem Vakuum während des Betriebs tritt ein erhöhtes Rauschen durch entstehende Gasionen auf. Wie beim Szintillations-Ionendetektor ist auch hier eine Massenabhängigkeit der Anzeigeempfindlichkeit vorhanden^{17,19}, die allerdings keine Rolle spielt, wenn die Messung des Ionenstromes durch ein Zählverfahren erfolgt.

Eine Mittelstellung hinsichtlich des experimentellen Aufwands und in der Wirkungsweise nimmt die neuerdings von SCHÜTZE und BERNHARD²⁰ sowie ebenfalls von v. ARDENNE⁸ angegebene Methode ein, bei der die von den Ionen an einer besonderen Elektrode ausgelösten und nachbeschleunigten Sekundärelektronen einen Leuchtschirm anregen, dessen Fluoreszenzlicht von einem Photomultiplier registriert wird („Ionenbildwandler“). Dieses Verfahren vermeidet den oben an erster Stelle angeführten Nachteil, erfordert aber einen etwas größeren experimentellen Aufwand.

Auch die von F. und H. KIRCHNER²¹ vorgeschlagene Methode zum Nachweis von Ionen mit einem Zählrohr ist wegen der erforderlichen großen Druckdifferenz zwischen Massenspektrometer und Zählrohr mit größeren experimentellen Schwierigkeiten verbunden und zeigt, im Proportionalbereich angewandt, ebenfalls den Nachteil einer massenabhängigen Empfindlichkeit.

Bei sehr kleinen Ionenstromdichten bzw. kleinen Ladungsimpulsen können die Veränderungen des Leuchtschirmes vernachlässigt werden⁶. Der zweite in Betracht kommende Nachteil des Szintillations-Ionendetektors — die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Masse — fällt fort, wenn Zählaltungen verwendet werden können, oder aber in den Fällen, in denen für ein und dieselbe Ionenmasse die Abhängigkeit der Ionenintensität von irgendeiner anderen Größe untersucht werden soll. Der auftretende Fluoreszenzlichtstrom und dementsprechend die Anzeige sind dann streng proportional dem einfallenden Ionenstrom.

Im Rahmen der im Institut durchgeführten massenspektroskopischen Untersuchungen der Photoionisation in Gasen²² trat das Problem des Nachweises sehr kleiner Ionenintensitäten auf. Für die ersten orientierenden Messungen waren quantitative Bestimmungen nicht beabsichtigt. Während vorbereitender Versuche zur Justierung und optimalen Einstellung der Apparatur kam es lediglich auf eine maximale Intensität am Auffänger an. Die Bedingungen waren also von der Art, daß die oben angegebenen einschränkenden Eigenschaften des Szin-

² M. v. ARDENNE, Arch. Elektrotechn. **29**, 731 [1935].

³ W. HANLE u. K. H. RAU, Z. Phys. **133**, 297 [1952].

⁴ DE GIER, KLEISMA u. PEPPER, Philips Techn. Rundsch. **16**, 26 [1954].

⁵ W. BERTHOLD, Naturwiss. **42**, 436 [1955].

⁶ J. R. YOUNG, J. Appl. Phys. **26**, 1302 [1955].

⁷ H.-P. GILFRICH, Z. Phys. **145**, 241 [1956].

⁸ M. v. ARDENNE, Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie, Bd. 1, Berlin (1956), S. 573 ff.

⁹ J. S. ALLEN, Phys. Rev. **55**, 966 [1939].

¹⁰ J. S. ALLEN, Proc. Instn Radio Engrs, Aust. **38**, 346 [1950].

¹¹ K. J. MAYNE, Rep. Phys. Soc. Progr. Phys. **15**, 24 [1952].

¹² H. EWALD u. H. HINTENBERGER, Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Weinheim (1953), S. 106.

¹³ G. P. BARNARD, Modern Mass Spectrometry, London (1953), S. 126.

¹⁴ J. H. REYNOLDS, Phys. Rev. **98**, 283 [1955].

¹⁵ J. LIPSON u. J. H. REYNOLDS, Phys. Rev. **98**, 283 [1955].

¹⁶ H. EWALD, Massenspektroskopische Apparate, Handb. Phys. **33**, 546 [1956].

¹⁷ C. F. BARNETT, G. E. EVANS u. P. M. STIER, Rev. Sci. Instrum. **25**, 1112 [1954].

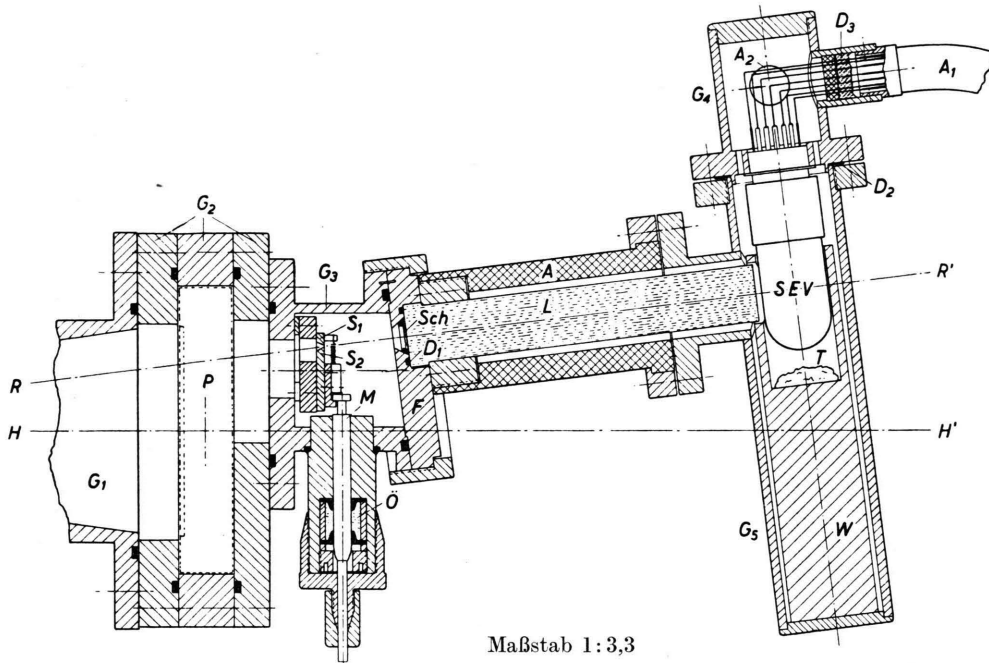
¹⁸ H. E. STANTON, W. A. CHUPKA u. M. G. INGRAM, Rev. Sci. Instrum. **27**, 109 [1956].

¹⁹ W. PLOCH, Z. Phys. **130**, 174 [1951].

²⁰ W. SCHÜTZE u. F. BERNHARD, Z. Phys. **145**, 44 [1956].

²¹ F. KIRCHNER u. H. KIRCHNER, Naturwiss. **42**, 12 [1955].

²² E. SCHÖNHEIT, Dissertation D 188, Freie Universität Berlin (1956). Veröffentlichung erfolgt in Kürze.



Maßstab 1:3,3

Abb. 1. Die Anordnung zum Ionennachweis. HH' Hauptachse des Massenspektroskops (Verlauf des unabgelenkten Ionenstrahls), RR' Registrierachse (gegenüber HH' um 7° geneigt). A Lichtabschirmung und Isolator, A₁ Anschlüsse der Dynoden des Multipliers, A₂ Anschluß der Anode bzw. (gegenüberliegend) eines Thermoelements zur Messung der Kühltemperatur, D₁ Dichtung des Vakuums im Massenspektroskop nach außen, D₂ Dichtung aus Preßspan oder Teflon, D₃ Dichtung der Dynoden-Durchführungen (Araldit), F abnehmbare Flansch, zum Austausch des Szintillations-Detek-

tors gegen einen elektrischen Ionenauffänger, G₁ Tubus des Massenspektroskops, G₂ Gehäuse der Platten-(Film-)Schleuse, G₃ Auffängergehäuse, G₄ Multipliergehäuse-Oberteil, G₅ Multipliergehäuse-Unterteil (mit flüssiger Luft kühlbar), L Lichtleiter aus Plexiglas, M Mikrometerspindel, zur Verstellung des Auffängerspalt, Ö Ölkommer, P Plattenschieber mit photographischem Film, S₁ feste Spaltbacke, S₂ bewegliche Spaltbacke, Sch Leuchtschirm, SEV Sekundärelektronen-Vervielfacher (RCA 931 A), T Trockenmittel (Phosphorpentoxid), W Wärmeleiter aus Aluminium.

tillations-Detektors keine Rolle spielten²³. Es wurde daher mit Erfolg in Ergänzung zur photographischen Ionennachweis-Methode ein Szintillations-Ionendetektor verwendet.

Abb. 1 zeigt die benutzte Anordnung im Schnitt. Der abgelenkte Ionenstrahl (Energie: 9 keV) verläuft entlang der Achse RR', tritt durch den verstellbaren Auffängerspalt S₁, S₂ hindurch und fällt auf den Leuchtschirm Sch. Das rückwärtig austretende Fluoreszenzlicht wird vom Lichtleiter L, der für den (wegen der auf Hochspannung liegenden Apparatur) erforderlichen Abstand sorgt, gebündelt und trifft auf die Kathode eines Photomultipliers SEV (RCA 931 A). Der in Abb. 1 gestrichelt eingezeichnete Plattenschieber P mit dem photographischen Aufnahmematerial befindet sich in diesem Fall in einer seitlichen Stellung. Als Leucht-

substanz wurde silber-aktiviertes Zinksulfid („SF 312 blau“ der Fa. Auer) in polykristalliner Form, aufgebracht nach dem Sedimentationsverfahren in einer Schichtdicke von $2,5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, verwendet. Zur Herabsetzung des Dunkelstromes und seiner Schwankung war eine Möglichkeit zur Kühlung mit flüssiger Luft vorgesehen. Hierzu befand sich der Multiplier in einem Gehäuse aus Messing, unmittelbar umgeben von einem Wärmeleiter W aus Aluminium. Die Temperatur in der Nähe der Kathode (an der Glaskolbenwand) konnte mit einem Thermoelement gemessen werden. Es erwies sich als wesentlich, zur Vermeidung von Störungen durch Kondenswasser, ein Trockenmittel (Phosphorpentoxid) in das vakuumdichte Gehäuse zu bringen und die elektrischen Zuleitungen an der Außenseite so anzulegen, daß sich lange Kriechwege ergaben. Die gesondert herausgeführte und abgeschirmte Anodenleitung zeigte auch im gekühlten Zustand einen Isolationswiderstand gegenüber den Dynoden von mehr als $10^{14} \Omega$.

Durch Auswechslung des vakuumdicht aufgesetzten Flansches F (Abb. 1) läßt sich der gesamte Szintillations-Ionendetektor gegen einen elektrischen Ionenauffänger austauschen.

²³ Auch bei den weiteren, in Vorbereitung sich befindenden Untersuchungen interessiert hauptsächlich nur die Änderung der Intensität einer bestimmten Ionenart mit der Wellenlänge des ionisierenden Lichtes.

Der elektrische Meßkreis bestand aus einem Schwingkondensator-Meßverstärker (Fa. Frieseke & Höpfner) mit vorgeschaltetem RC-Glied und einem Lichtpunkt-Linienschreiber (Fa. Hartmann & Braun) zur Registrierung der Ionenimpulse (s. u.).

Der bei den Untersuchungen verwendete Sekundärelektronen-Vervielfacher zeigte bei Zimmertemperatur einen thermischen Dunkelstrom von etwa $8 \cdot 10^{-9}$ A (auf den Ausgang des Multipliers bezogen). Bei einer Kühltemperatur von -80°C betrug der Dunkelstrom J_D nur noch etwa 10^{-11} A; die mittlere (quadratische) Schwankung ΔJ_D war dementsprechend um rund den Faktor 30 zurückgegangen. Das Ergebnis einer Messung der Abnahme von J_D und ΔJ_D mit der Kühltemperatur T zeigt Abb. 2.

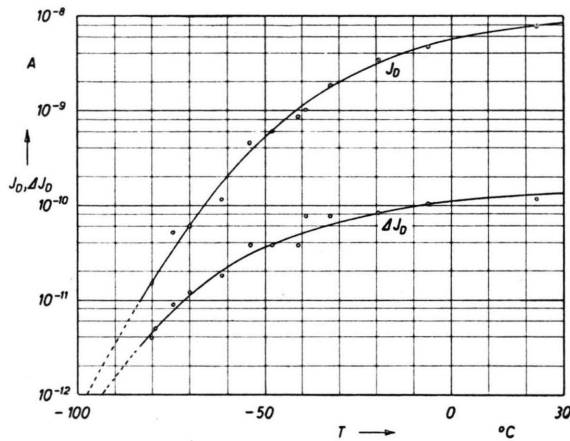


Abb. 2. Der Dunkelstrom J_D und seine mittlere Schwankung ΔJ_D eines Sekundärelektronen-Vervielfachers vom Typ RCA 931 A als Funktion der Kühltemperatur T . J_D und ΔJ_D beziehen sich auf den Ausgang des Multipliers. Der Isolationsstrom liegt unterhalb 10^{-11} A.

Die Temperatur T stellt hierbei nicht die Kathodentemperatur, wohl aber ein ungefähres Maß dafür dar. Tiefere Temperaturen als -80°C ließen sich bei dieser, die Wärmeleitung eines Metallmantels ausnutzenden Anordnung auch unter Verwendung von flüssiger Luft kaum erreichen; sie dürften je-

doch bei Anwendung einer geeigneten elektrischen Verstärkerschaltung nicht erforderlich sein. Die beschriebene Kühlanordnung vermeidet die Schwierigkeiten, wie sie durch Beschlagen der Glasflächen oder des Lichtleiters durch Kondenswasser bei anderen Anordnungen (vgl. Anm. ²⁴) entstehen können.

Als Beispiel für die Aufnahme eines Massenspektrums mit dem Szintillations-Ionendetektor möge Abb. 3 dienen. Es handelt sich hier um ein Massenspektrum der positiven Ionen der Luft (mit stärkerem Argon-Anteil aus der Lichtquelle), die bei der photoelektrischen Ionisierung mit extrem kurzwelligem UV entstehen. Das Spektrum enthält einzelne Ionenimpulse, die jeweils einer Entladung der als UV-Quelle dienenden Vakuumfunkenstrecke entsprechen. Eine Zählung der Ionen innerhalb eines Impulses ist wegen ihrer raschen Aufeinanderfolge nicht möglich. Daher kann nur die Impulshöhe als ein Maß für die den Szintillations-Detektor pro Impuls erreichende Ionenladung angesehen werden. Aus der Eichung der Meßanordnung ergab sich mit einer Gesamtverstärkung des Multipliers von $1 \cdot 10^6$ für das Maximum der gerade noch nachweisbaren Linie 18 (OH_2^+) (vgl. Abb. 3) ein Signalimpuls von rund 100 Photoelektronen oder $2 \cdot 10^{-17}$ Asec. Aus anderen Beobachtungen konnte entnommen werden, daß der Wirkungsgrad der Szintillationseinrichtung, definiert als Verhältnis von Photostrom (an der Kathode) zum Ionenstrom (am Leuchtschirm), für 9 kV-Ionen der Massen 17 (OH^+) und 18 (OH_2^+) rund 0,10 betrug. Die Impulse der Masse 18 in Abb. 3 werden daher von ca. 10^3 Ionen hervorgerufen.

Der Vergleich der mit dem Szintillations-Detektor aufgenommenen Massenspektren mit den photographischen Aufnahmen bestätigte die bekannte Tatsache einer kleineren Fluoreszenzausbeute für die schwereren Ionen ³.

²⁴ J. BRANDMÜLLER U. H. MOSER, Z. angew. Phys. 8, 142 [1956].

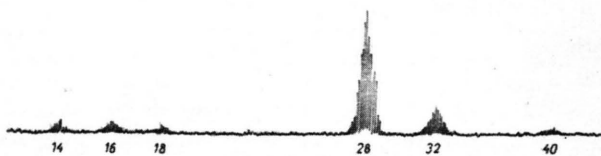


Abb. 3. Massenspektrum positiver Ionen der Luft bei UV-Ionisation, aufgenommen mit dem Szintillations-Ionendetektor. Jeder Ionenimpuls entspricht einer Entladung der UV-Quelle. Periode der UV-Lichtimpulse: 0,6 ... 0,7 sec; Multiplier-Kühltemperatur: -75° . Ein Ausschlag von der Größe des Maximums der Linie 16 wird hervorgerufen durch einen Signalimpuls von $3 \cdot 10^{-17}$ Asec an der Kathode des Multipliers. Die mit den Massenzahlen bezifferten Linien entsprechen folgenden Ionen: 14 (N^+), 16 (O^+), 18 (OH_2^+), 28 (N_2^+), 32 (O_2^+) und 40 (A^+).

Für die weiteren Untersuchungen mit dem Szintillations-Ionendetektor steht ein ausgewähltes Exemplar eines 931 A-Multipliers mit extrem niedrigem Dunkelstrom bei praktisch gleicher Lichtempfindlichkeit zur Verfügung, das einen Gewinn im Signal – Rausch-Verhältnis um den Faktor 40 verspricht. Wie einige neuere Versuche zeigten, läßt sich eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades erreichen, wenn der

Lichtleiter durch ein Linsensystem ersetzt wird, mit dem der fluoreszierende Fleck des Leuchtschirms auf den wirksamsten Bereich der Photokathode abgebildet wird. Die bisherige elektrische Anordnung wird durch eine Koinzidenzschaltung ersetzt werden, die von den ionisierenden Lichtimpulsen der UV-Quelle gesteuert wird.

Bemerkungen zum Self-consistent-field-Verfahren und zur Methode der Konfigurationenwechselwirkung in der Quantenchemie

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen
(Z. Naturforschg. **11 a**, 823–831 [1956]; eingegangen am 30. Juli 1956)

Für die Self-consistent-field-Methode wird eine Möglichkeit angegeben, die es erlaubt, ohne die Methode in ihrer mathematischen Form abzuändern, bessere Eielektronen-Molekülfunktionen zu erhalten, als dies nach dem bisherigen Verfahren mit Hilfe der Linearkombination von Atomfunktionen der Fall war. Auf die Verwendung von reinen GAUSS- und Exponentialfunktionen wird in diesem Zusammenhang hingewiesen.

Im Rahmen der Methode der „Configurational interaction“ wird einmal die Verwendung von Zweizentrenfunktionen diskutiert und die dabei auftretenden Integrale angegeben. Es ergibt sich, daß besonders die Wechselwirkungsintegrale, gegenüber den bisher verwendeten Funktionstypen, einfacher sind und nur Zwei- oder Dreizentrenintegrale auftreten, die schon bekannt sind und größtenteils tabelliert vorliegen. Zum anderen wird auch hier die Verwendung von GAUSS-Funktionen $\exp\{-\alpha(r-r_i)^2\}$ vorgeschlagen, deren Aufpunkte r_i günstig gewählt werden. Neben sehr einfachen Integralen, die dann weitgehendst geschlossen lösbar sind, zeigen sich darüber hinaus einige Vorteile gegenüber der reinen Einzentrentwicklung mit SLATER-Funktionen. Die beiden tiefsten Energiezustände der H-Atome werden mit diesen GAUSS-Funktionen berechnet, wobei die Abweichung im Grundzustand 3% beträgt.

Bekanntlich stellt die Quantenchemie eine spezielle Anwendung des wichtigen Mehrteilchenproblems dar, in welchem sich in diesem Falle n Elektronen im COULOMB-Feld von N Kernen befinden. Es geht also letztlich immer darum, eine Lösung ψ der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\mathcal{H}\psi = \mathcal{E}\psi \quad (1)$$

zu finden, bei der der HAMILTON-Operator in atomaren Einheiten die Form hat*

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{i \neq k} \frac{1}{r_{ik}},$$

$$H_i = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_\lambda}{r_{\lambda i}} \quad (2)$$

und aus ψ alle Moleküleigenschaften zu berechnen. Die Gesamtenergie eines solchen Systems ergibt sich zu

$$\mathcal{E} = \frac{\int \psi^* \mathcal{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau}, \quad (3)$$

und es wird im allgemeinen so vorgegangen, daß mit günstig gewählten ψ -Funktionen, welche noch freie Parameter enthalten, die Energie \mathcal{E} zum Minimum gemacht wird. Diese so erhaltenen ψ -Funktionen ψ_n (die aufeinander orthogonalisiert werden) stellen dann Näherungen für die wirklichen Lösungen (1) dar, und die dazugehörigen \mathcal{E}_n -Werte sind obere Grenzen für die Energieeigenwerte des Systems. Als weitere Variationsparameter können die Abstände $R_{\mu\nu}$ ($\mu, \nu = 1, \dots, N$) der Zentren auf-

* In dieser Arbeit sind alle Elektronen mit lateinischen Buchstaben i, j, k, l , die Zentren mit griechischen Buchstaben $\mu, \lambda, \sigma, \nu$ bezeichnet. Die Ladung der Zentren ist

Z_λ ($\lambda = 1, \dots, N$). Die Abstände der Elektronen i und k bzw. der Abstand zwischen i -tem Elektron und λ -tem Zentrum wird als r_{ik} bzw. $r_{\lambda i}$ geschrieben.