

$$ce_{2n}\left(\eta, -\frac{\beta^2 l^2}{4}\right) = (-1)^n ce_{2n}\left(\frac{\pi}{2} - \eta, -\frac{\beta^2 l^2}{4}\right) \\ \sim (-1)^n \sqrt[4]{\frac{\pi \beta l}{4}} \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} D_{2n}(\sqrt{2} \beta l \sin \eta). \quad (44)$$

Dabei ist  $D_{2n}$  eine Funktion des parabolischen Zylinders (vgl. Anm.<sup>5</sup>). Durch analytische Fortsetzung ins rein Imaginäre ergibt sich

$$Ce_{2n}\left(\xi, -\frac{\beta^2 l^2}{4}\right) = ce_{2n}\left(i\xi, -\frac{\beta^2 l^2}{4}\right) \\ \sim (-1)^n \sqrt[4]{\frac{\pi \beta l}{4}} \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} D_{2n}(i\sqrt{2} \beta l \sin \xi). \quad (45)$$

Eintragen von (43), (44) und (45) in (42) liefert unter Beachtung von (40) und (41)

$$H_z = \sqrt{2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} \frac{D_{2n}(iv)}{D_{2n}(iv_0)} D_{2n}(u). \quad (46)$$

Dies ist gerade die früher angegebene Lösung für den parabolischen Zylinder im longitudinalen Feld. Dort<sup>2</sup> wurde ferner gezeigt, daß die Lösung für den parabolischen Zylinder diejenige der durch zwei parallele Ebenen begrenzten Platte ergibt, wenn man beim parabolischen Zylinder einen Aufpunkt betrachtet, dessen Abstand vom Brennpunkt groß ist gegen den Parabelparameter  $p$ . Damit ist unter Ausnutzung unserer obigen Überlegungen gezeigt, daß man bei einer sehr flachen Querschnittsellipse die Strom- und Feldverteilung der Platte erhält, wenn man Aufpunkte ins Auge faßt, deren Abstände von den Brennpunkten groß gegen  $b^2/a$  sind.

<sup>5</sup> W. MAGNUS u. F. OBERHETTINGER, Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik; 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1948.

## Über den Verlauf der Bildfehlerkoeffizienten und der Linienverbreiterung entlang der Photoplate in Massenspektrographen, die Doppelfokussierung erster Ordnung für alle Massen zeigen\*

Von L. A. KÖNIG und H. HINTENBERGER

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz  
(Z. Naturforsch. 13 a, 1025—1034 [1958]; eingegangen am 17. Juli 1958)

Mit Hilfe früher abgeleiteter Formeln<sup>1</sup> werden die Bildfehlerkoeffizienten und die Linienverbreiterung durch die Bildfehler entlang der geradlinigen Photoplate in Massenspektrographen, die Doppelfokussierung erster Ordnung für alle Massen zeigen, berechnet. Die Bildfehlerkoeffizienten werden für Apparate vom MATTAUCH-HERZOGschen Typ, für den Apparat von REUTERSWÄRD und für einen weiteren Massenspektrographen in Diagrammen wiedergegeben. Für die Berechnung der Linienverbreiterung aus den Bildfehlerkoeffizienten und den Dimensionen der Strahlbegrenzungsblenden werden Formeln abgeleitet und damit für den MATTAUCH-HERZOGschen Apparat Zahlenbeispiele durchgerechnet.

In früheren Arbeiten haben wir die Koeffizienten der vom Öffnungswinkel  $\alpha$  und der relativen Geschwindigkeitsabweichung  $\beta = \Delta v/v_0$  quadratisch abhängigen Bildfehler in doppelfokussierenden Massenspektrometern und Massenspektrographen, die aus einem elektrischen Radialfeld und aus einem dahintergeschalteten Magnetfeld bestehen, berechnet<sup>1</sup> und daraufhin sowohl Massenspektrometer<sup>2-4</sup> als auch Massenspektrographen<sup>5, 6</sup> mit korrigierten Bildfehlern angegeben. In dieser Arbeit werden die

früher abgeleiteten Formeln<sup>1</sup> dazu benutzt, um in den bisher gebauten doppelfokussierenden Massenspektrographen den Verlauf der Bildfehlerkoeffizienten und der Linienverbreiterung durch die Bildfehler entlang der Photoplate zu berechnen.

### 1. Die allgemeinen Gleichungen über den Verlauf der Bildfehlerkoeffizienten längs der Photoplate

Zunächst ist eine kleine Abänderung der bisher veröffentlichten Formeln zweckmäßig. In unseren

<sup>1</sup> H. HINTENBERGER u. L. A. KÖNIG, Z. Naturforsch. 12 a, 140 [1957].

\* Vorgetragen auf der Physikertagung 1958 in Essen.

<sup>2</sup> H. HINTENBERGER u. L. A. KÖNIG, Z. Naturforsch. 12 a, 443 [1957].

<sup>3</sup> H. HINTENBERGER u. L. A. KÖNIG, Z. Naturforsch. 12 a, 773 [1957].

<sup>4</sup> H. HINTENBERGER u. L. A. KÖNIG, Z. Naturforsch. 13 a, 236 [1958].

<sup>5</sup> L. A. KÖNIG u. H. HINTENBERGER, Nucl. Instrum. 3, 133 [1958].

<sup>6</sup> H. HINTENBERGER u. L. A. KÖNIG, Nucl. Instrum., im Druck.



früheren Arbeiten haben wir den Krümmungsradius  $r_m$  der Ionen im homogenen Magnetfeld für  $\beta = 0$  als Längeneinheit benutzt. Um die Abbildungseigenschaften entlang der geraden Bildkurve zu beschreiben, muß mit veränderlichem  $r_m$  gerechnet werden. Wir führen daher die dimensionslose Variable  $\tau$  durch die Definition

$$r_m = r_{m0} \cdot \tau \quad (1)$$

ein \*\*.  $r_{m0}$  ist die benutzte Längeneinheit, die zwar willkürlich festgesetzt werden kann, doch wird man in der Regel  $r_{m0}$  so wählen, daß die Teilchenbahnen mit dem Radius  $r_{m0}$  auf die Mitte oder einen anderen ausgezeichneten Bezugspunkt auf der Photoplate treffen. Jeder Punkt auf der Photoplate ist dann durch einen bestimmten  $\tau$ -Wert gekennzeichnet. Für den Bezugspunkt ist  $\tau = 1$ .

Für Massenspektrographen mit Doppelfokussierung erster Ordnung längs einer geraden Bildkurve lautet damit der Ausdruck für die Ordinate  $y_B$ , mit der der Nebenstrahl mit  $\alpha \neq 0$ ,  $\beta \neq 0$  auf einem zum Hauptstrahl senkrechten durch den Gaußschen Bildpunkt gehenden Schirm auftritt (siehe Abb. 1 zur Erklärung der Bezeichnungen),

$$y_B = r_{m0} \{ \bar{B}_{11} \alpha^2 + \bar{B}_{12} \alpha \beta + \bar{B}_{22} \beta^2 \}. \quad (2)$$

$\bar{B}_{11} = \bar{B}_{11}(\tau)$ ,  $\bar{B}_{12} = \bar{B}_{12}(\tau)$  und  $\bar{B}_{22} = \bar{B}_{22}(\tau)$  sind die Koeffizienten für den Öffnungsfehler, die gemischt öffnungswinkel- und geschwindigkeitsabhängige Aberration und die rein geschwindigkeitsabhängige Aberration.  $\alpha$  ist der Neigungswinkel des Nebenstrahls gegen den Hauptstrahl am Gegenstandsort,  $\beta$  seine relative Geschwindigkeitsabweichung. Gl. (2)

berücksichtigt, daß  $r_m$  nunmehr als veränderlich betrachtet wird. Gegenüber der früheren Schreibweise gilt  $\bar{B} = \tau \cdot B$ , wobei  $\bar{B} = B$  für  $\tau = 1$  wird. Für die Koeffizienten  $\bar{B}$  gilt im einzelnen

$$\bar{B}_{ik} = b_{-1}^{ik} \frac{1}{\tau} + b_0^{ik} + b_1^{ik} \tau \quad (ik = 11, 12, 22). \quad (3)$$

Hierin ist

$$\begin{aligned} b_{-1}^{11} &= \sigma_1 T_{10}^2, & b_0^{11} &= \sigma_2 T_{10}^2, & b_1^{11} &= \pm S_{1a} L_{11}; \\ b_{-1}^{12} &= 2 \sigma_1 T_{10} T_{20}, & b_1^{12} &= \pm S_{1a} L_{12}; \\ b_0^{12} &= 2 \sigma_2 T_{10} T_{20} + S_{11b} L_2 T_{10} \pm S_{12b} T_{10}, & (4) \\ b_{-1}^{22} &= \sigma_1 T_{20}^2, \\ b_0^{22} &= \sigma_2 T_{20}^2 + S_{11b} L_2 T_{20} \pm S_{12b} T_{20}, \\ b_1^{22} &= \pm S_{1a} L_{22} + S_{11a} L_2^2 \pm S_{12a} L_2. \end{aligned}$$

Die Größen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  sowie  $T_{10}$  und  $T_{20}$  sind von  $\tau$  unabhängig und durch die folgenden Gleichungen definiert:

$$S_{11c} \equiv \sigma_1 + \sigma_2 \tau$$

$$\text{mit} \quad \sigma_1 \equiv S_{11c} \text{ für } r_m/R' = 0 \quad (5)$$

$$\text{und} \quad \sigma_2 \equiv S_{11c} - \sigma_1 \text{ für } r_m = r_{m0} \quad (\tau = 1).$$

( $S_{11c}$  ist das einzige  $S_j$ , das von  $\tau$  abhängt.)

$$T_K = T_K(r_m) = \frac{1}{\tau} T_{K0}(r_{m0}). \quad (6)$$

Ihre Bedeutung sowie die Bedeutung der übrigen in den Gln. (4) vorkommenden Größen  $S_j$  und  $L_m$  kann den früheren Arbeiten<sup>1,3</sup> entnommen werden. Zur Platzersparnis verzichten wir hier darauf, die sehr umfangreichen Formeln zu wiederholen.

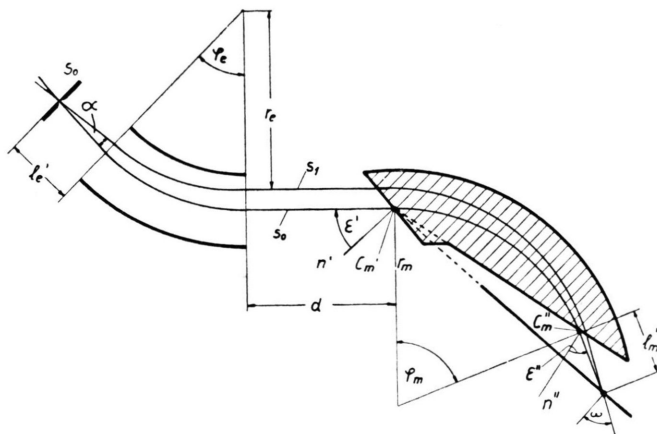


Abb. 1. Zur Erklärung der Bezeichnungen:  $s_0$  = Mittelbahn, die von Teilchen der Geschwindigkeit  $v = v_0$  mit  $\alpha = 0$  durchlaufen wird (optische Achse);  $s_1$  = Nachbarbahn von Teilchen mit  $v = v_0 (1 + \beta)$  und  $\alpha \neq 0$ .  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  sind positiv, wenn die Normalen  $n'$  und  $n''$  auf die Feldgrenze in den Punkten  $C_m'$  und  $C_m''$  auf der vom Ablenkezentrum abgewandten Seite von  $s_0$  liegen. Bei allen Apparaten mit Doppelfokussierung erster Ordnung entlang einer geraden Bildkurve liegt der Eintrittsschlitz  $S_0$  im Brennpunkt des elektrischen Radialfeldes, zwischen den beiden Feldern bilden die Ionen ein Parallelstrahlenbündel und die Verlängerung der Photoplate geht durch den Eintrittspunkt des Hauptstrahls  $C_m'$  ins magnetische Feld.

\*\* Führt man statt  $r_m$  und  $r_{m0}$  die Massen  $M$  und  $M_0$  ein, so gilt  $\tau = \sqrt{M/M_0}$ .

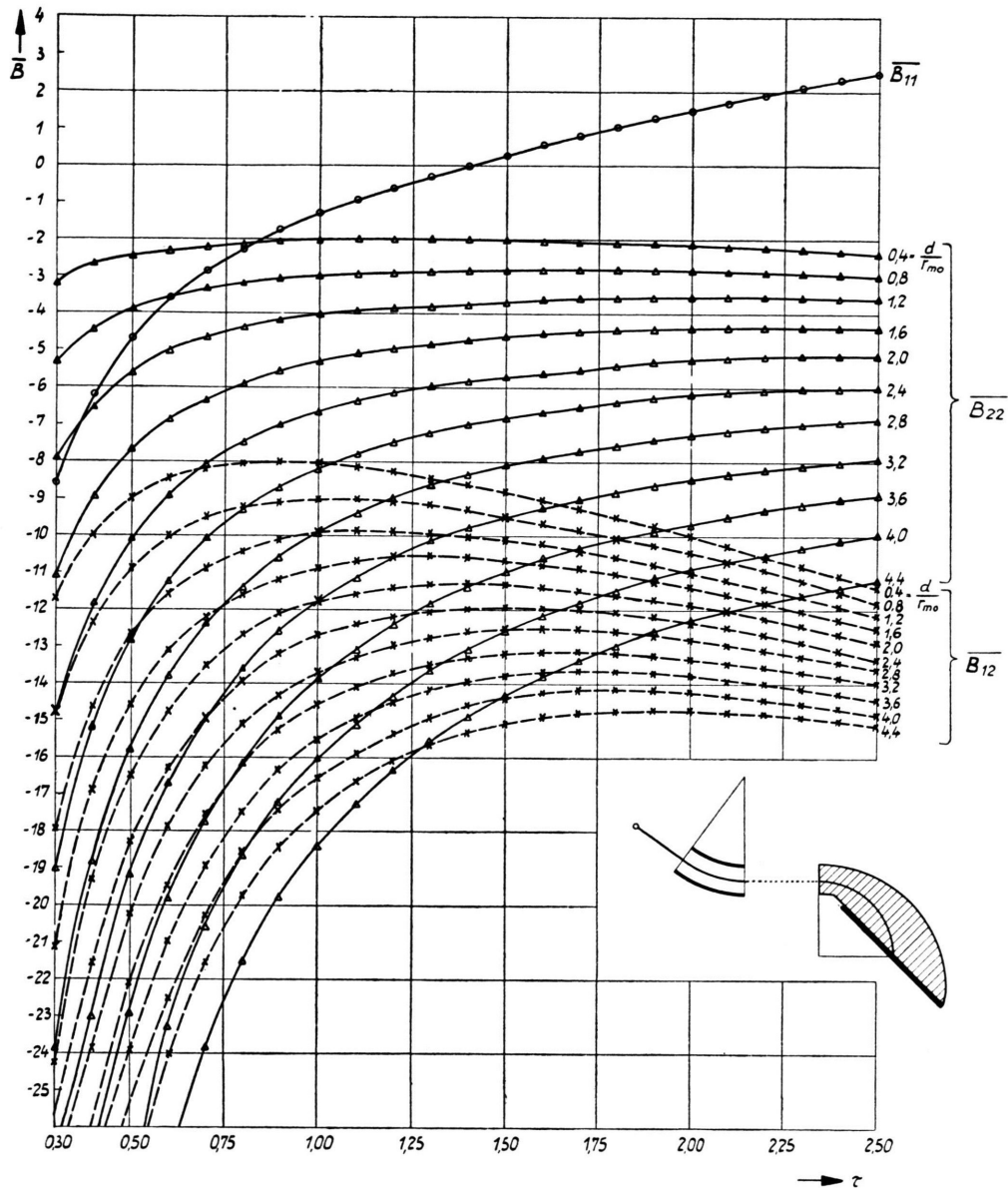


Abb. 2. Die Bildfehlerkoeffizienten  $\bar{B}_{ik}$  in Abhängigkeit von  $\tau = r_m/r_{m0}$  für den MATTAUCH–HERZOGschen Apparat<sup>7</sup> (Apparat Nr. 1 in Tab. 1). Es wurde  $r_{m0} = \frac{2}{3} r_e$  gewählt. Strahlen mit  $\tau = \frac{1}{2}$  und  $\tau = 2,5$  treffen auf die Ränder der Photoplatte (leichte und schwere Massen).  $B_{11}$  ist vom Abstand  $d$  der beiden Felder unabhängig. Für  $r_e/r_m = \sqrt{17/6}$  und damit in unserem Fall für  $\tau = r_m/r_{m0} = \frac{1}{3} \sqrt{6/17} = 1,386$  wird<sup>9</sup>  $B_{11} = 0$ . Bei den Kurven von  $B_{12}$  und  $B_{22}$  stehen die zugehörigen  $d/r_m$ -Werte als Parameter.

## 2. Die numerischen Werte der Bildfehlerkoeffizienten

In den Abb. 2, 3, 4 sind die nach Gl. (3) berechneten Bildfehlerkoeffizienten  $\bar{B}_{11}$ ,  $\bar{B}_{12}$ ,  $\bar{B}_{22}$  für den Öffnungsfehler, die gemischt öffnungswinkel- und geschwindigkeitsabhängige Aberration und die rein geschwindigkeitsabhängige Aberration als Funktion

des Parameters  $\tau$ , der die Lage der Massenlinie auf der Photoplatte kennzeichnet, dargestellt, und zwar in Abb. 2 für den MATTAUCH–HERZOGschen<sup>7</sup> Massenspektrographen, in Abb. 3 für den REUTERSWÄRDSchen Apparat<sup>8</sup> und in Abb. 4 für einen anderen doppel-

<sup>7</sup> J. MATTAUCH u. R. HERZOG, Z. Phys. **89**, 786 [1934].

<sup>8</sup> C. REUTERSWÄRD, Ark. Mat. Astr. Fys., K. Svenska Vet. Akad. **30 a**, Nr. 7 [1943].

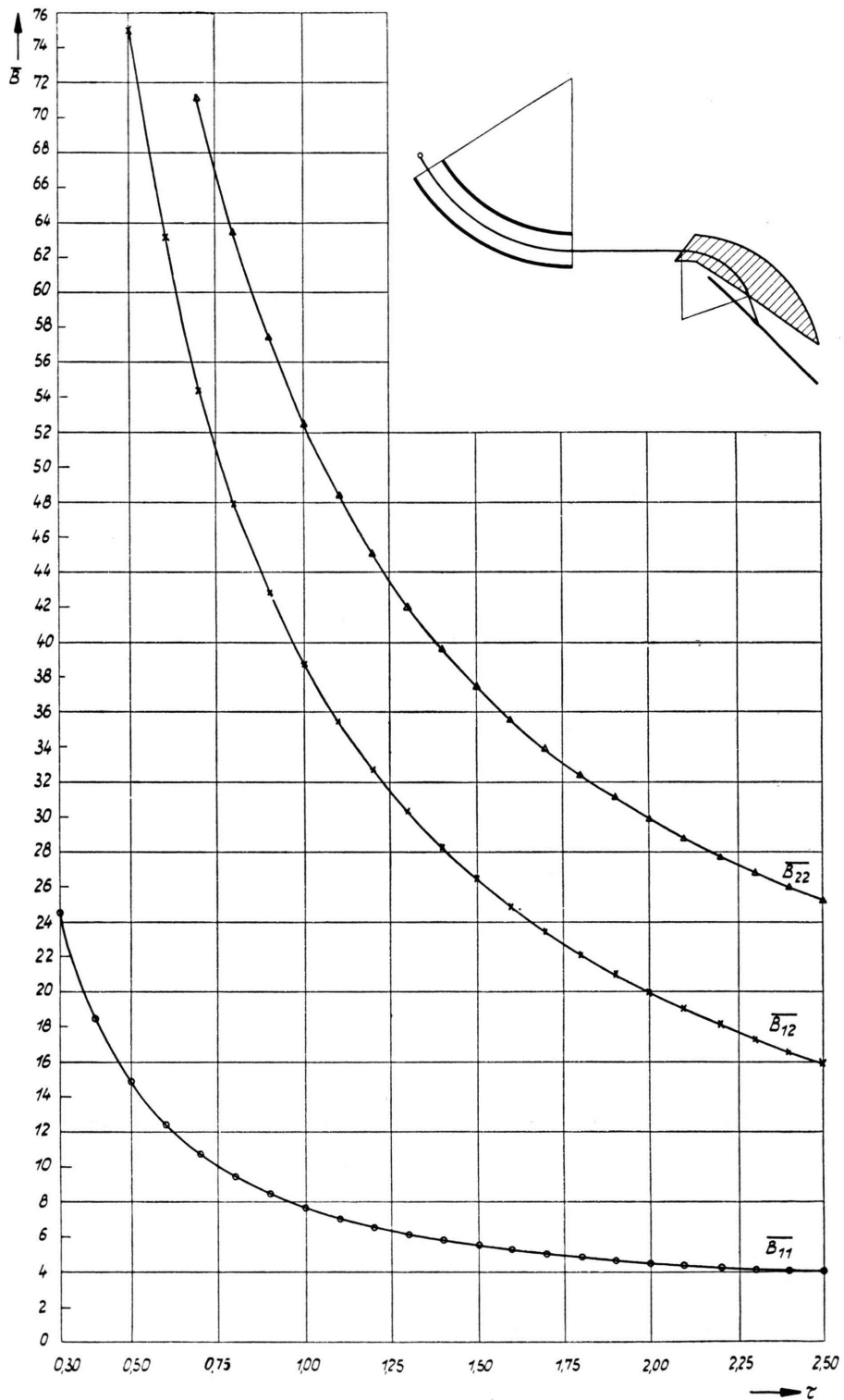


Abb. 3. Die Bildfehlerkoeffizienten  $\overline{B_{ik}}$  in Abhängigkeit von  $\tau = r_m/r_{m0}$  für den REUTERSWÄRDSCHEN Apparat<sup>8</sup> (Nr. 2 in Tab. 1). Es wurde  $r_{m0} = \frac{2}{3} r_e$  gewählt. Strahlen mit  $\tau = \frac{1}{2}$  und  $\tau = 2,5$  treffen auf die Ränder der Photoplatte.

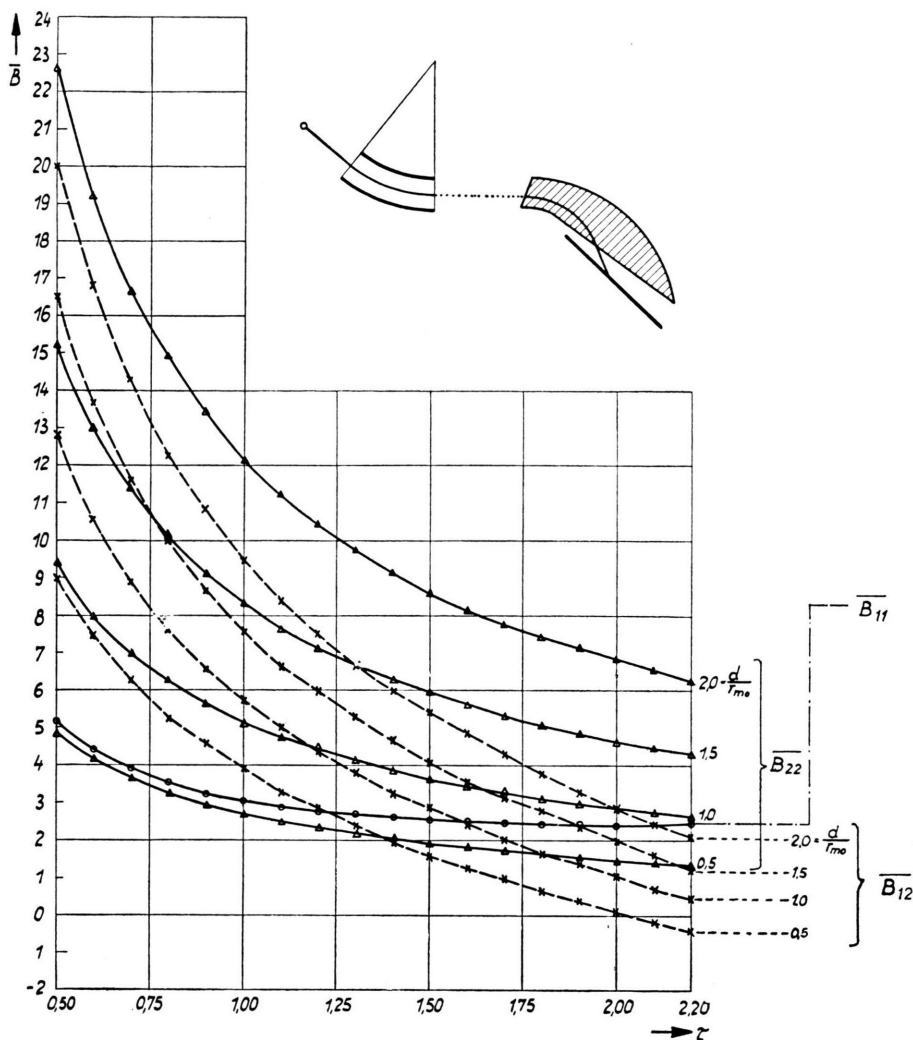


Abb. 4. Die Bildfehlerkoeffizienten  $\overline{B}_{ik}$  in Abhängigkeit von  $\tau = r_m/r_{m0}$  für den Apparat Nr. 3 der Tab. 1. Es wurde  $r_{m0} = 0,55 \cdot r_e$  gewählt. Strahlen mit  $\tau = \frac{1}{2}$  und  $\tau = 2,2$  treffen auf die Ränder der Photoplate.

Nr.	Typ	$\varphi_m$	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$	$\sqrt{2} \varphi_e$	$\varphi_e$	$d/r_{m0}$	$r_{m0}/r_e$	$l'_e/r_{m0}$	$l'_m/r_{m0}$	$\omega$
1	MATTAUCH-HERZOG	90°	0°	— 45°	45°	31,82°	Parameter	3/7	1,6499	0	45°
2	REUTERSWÄRD	70°	35,01°	— 55°	82,02°	58°	1,5833	2/5	0,2477	0,4699	65°
3	—	70°	20,08°	— 55°	56,57°	40°	Parameter	0,5500	0,8487	0,3822	63,5°

Tab. 1. Die Abmessungen der in erster Ordnung längs einer geraden Bildkurve doppelfokussierenden Apparate, die in dieser Arbeit behandelt wurden. Bezüglich der Bezeichnungen siehe Abb. 1.

fokussierenden Apparat, bei dem die Photoplate ebenfalls wie bei REUTERSWÄRD außerhalb des Magnetfeldes liegt. Die genaueren Daten für diese Apparate können aus Tab. 1 entnommen werden. Während für die beiden letzten Apparate keiner der Bildfehlerkoeffizienten auf der Photoplate Null wird,

verschwindet, wie wir bereits früher zusammen mit WENDE<sup>9</sup> zeigen konnten, im MATTAUCH-HERZOGschen Apparat der Koeffizient  $\overline{B}_{11}$  für den Öffnungsfehler an einer Stelle der Platte.

<sup>9</sup> H. HINTENBERGER, H. WENDE u. L. A. KÖNIG, Z. Naturforschg. **10a**, 344 [1955].

### 3. Der Zusammenhang zwischen den Bildfehlerkoeffizienten, der Strahlbreite und der Linienbreite\*\*\*

#### 3.1. Der Einfluß der Blenden auf die Strahlverbreiterung

Aus der Größe  $y_B$  folgt für die Strahlverbreiterung durch die Bildfehler zweiter Ordnung

$$\Delta W_s = y_{B, \max} - y_{B, \min}; \quad (7)$$

$y_{B, \max}$  und  $y_{B, \min}$  folgen aus Gl. (2), indem man  $\alpha$  und  $\beta$  alle durch Lage und Öffnung der Blenden erlaubten Werte durchlaufen läßt. Dies ist nicht ganz

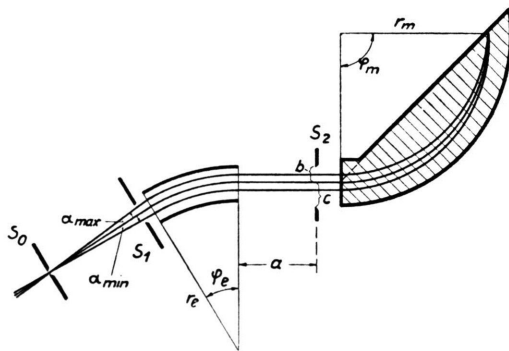


Abb. 5. Schematische Darstellung der Anordnung der Strahlbegrenzungsblenden  $S_1$  und  $S_2$  im Falle a: das Radialfeld liegt zwischen den beiden Blenden. Die Blende  $S_1$  bestimmt die Winkel  $\alpha_{\max}$  und  $\alpha_{\min}$ , die Blende  $S_2$  die Extremwerte der  $y$ -Koordinate des Strahls für  $x=a$ .

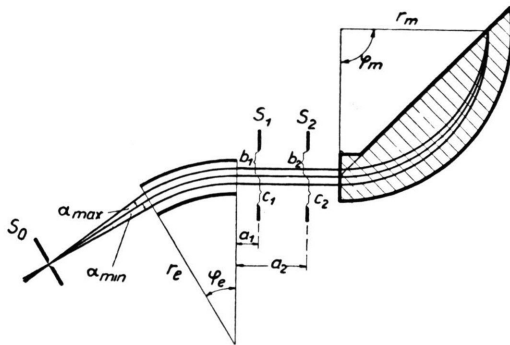


Abb. 6. Schematische Darstellung der Anordnung der Strahlbegrenzungsblenden  $S_1$  und  $S_2$  im Falle b: beide Blenden liegen zwischen dem elektrischen und dem magnetischen Feld und bestimmen an den Stellen  $x=a_1$  und  $x=a_2$  die Extremwerte der  $y$ -Koordinate des Strahls.

\*\*\* Die Abschnitte 3.1 und 3.2 gelten für beliebige Massenspektrometer und Massenspektrographen, die aus hintereinandergeschaltetem elektrischem und magnetischem Ablenkfeld zusammengesetzt sind.

einfach, weil  $\alpha$  und  $\beta$  voneinander nicht unabhängig sind. Wir behandeln den Fall, daß  $\alpha$  und  $\beta$  (abgesehen vom Eintrittsschlitz) durch zwei Blenden  $S_1$  und  $S_2$  begrenzt werden und unterscheiden, ob 1. das Radialfeld zwischen den beiden Blenden liegt (Fall a, Abb. 5) oder 2. beide Blenden sich zwischen den beiden Ablenkefeldern befinden (Fall b, Abb. 6).

##### 3.1.1. Das Radialfeld liege zwischen den beiden Blenden (Fall a, siehe Abb. 5)

Im Koordinatensystem der Abb. 1 lauten die Bedingungen, daß ein Strahl durch beide Blenden hindurchgeht

$$\begin{aligned} \text{a) } & \alpha_{\max} \geq \alpha \geq \alpha_{\min}, \\ \text{b) } & b \geq y_e(a) \geq -c. \end{aligned} \quad (8)$$

$\alpha_{\max}$  und  $\alpha_{\min}$  sind durch Blende  $S_1$  vorgegeben,  $(a, b)$  und  $(a, -c)$  sind die Koordinaten der Blenden Grenzen von  $S_2$ . Es wird nicht vorausgesetzt, daß  $(-\alpha_{\max}) = \alpha_{\min}$  und  $b = c$  ist, daß also die Blenden symmetrisch zum Hauptstrahl justiert sind. Aus der Gleichung für den aus dem Radialfeld austretenden Nebenstrahl  $S_1$  folgt

$$y_e(a) = \{r_e K_1 + a L_1\} \alpha + \{r_e K_2 + a L_2\} \beta. \quad (9)$$

Zur Verminderung der Schreibarbeit führen wir die Abkürzungen

$$t_i(x) = \frac{r_e}{r_{m0}} K_i + \frac{x}{r_{m0}} L_i \quad (10)$$

ein. Damit folgt für  $\beta$  aus Gl. (9)

$$\beta = \frac{\eta(a) - \alpha t_1(a)}{t_2(a)} \quad \text{mit} \quad \eta(a) = \frac{y_e(a)}{r_{m0}}. \quad (11)$$

Mittels (11) eliminieren wir  $\beta$  aus Gl. (2) und erhalten dadurch

$$\frac{y_B}{r_{m0}} = C_{11} \alpha^2 + C_{12} \alpha \eta(a) + C_{22} \eta^2(a) \quad (12)$$

$$\text{mit} \quad C_{11} = \bar{B}_{11} + \frac{t_1(a)}{t_2(a)} \bar{B}_{12} + \left( \frac{t_1(a)}{t_2(a)} \right)^2 \bar{B}_{22},$$

$$C_{12} = \frac{1}{t_2(a)} \left\{ \bar{B}_{12} - 2 \frac{t_1(a)}{t_2(a)} \bar{B}_{22} \right\}, \quad (13)$$

$$C_{22} = \frac{1}{t_2^2(a)} \bar{B}_{22}.$$

$y_{B, \max}$  und  $y_{B, \min}$  findet man folgendermaßen rechnerisch: Man denkt sich über der  $\alpha, \eta(a)$ -Ebene die Fläche  $y_B$  aufgetragen. In dem durch die Gln. (8 a) und (8 b) gegebenen Rechteck nimmt  $y_B$  ein Maximum und ein Minimum ein. Die gefundenen Werte

sind in Gl. (7) einzusetzen. ROBINSON<sup>10</sup> hat dieses Verfahren für die  $y_B$ -Fläche über der  $\alpha, \beta$ -Ebene vorgeschlagen, doch scheint es uns einfacher, die Betrachtung über der  $\alpha, \eta(a)$ -Ebene durchzuführen, weil man dann das Maximum über einem Rechteck rechnerisch aufsuchen kann, während man in der  $\alpha, \beta$ -Ebene ein komplizierteres Gebiet hat, in dem die Extremwertbestimmung wesentlich komplizierter ist. Unser Verfahren wird in Abschnitt 3.2 näher behandelt.

### 3.1.2. Beide Blenden liegen zwischen den beiden Ablenkfeldern (Fall b, siehe Abb. 6)

Hier lauten die Bedingungen, daß ein Strahl durch beide Blenden hindurchgeht:

$$\begin{aligned} \text{a) } b_1 &\geq y_e(a_1) \geq -c_1, \\ \text{b) } b_2 &\geq y_e(a_2) \geq -c_2. \end{aligned} \quad (14)$$

Aus

$$\eta(a_i) = \frac{y_e(a_i)}{r_{m0}} = \alpha t_1(a_i) + \beta t_2(a_i) \quad (i=1, 2) \quad (15)$$

lassen sich  $\alpha$  und  $\beta$  eliminieren.

Es folgt

$$\alpha = \frac{t_2(a_2) \eta(a_1) - t_2(a_1) \eta(a_2)}{t_1(a_1) t_2(a_2) - t_1(a_2) t_2(a_1)}, \quad (16)$$

$$\beta = \frac{t_1(a_1) \eta(a_2) - t_1(a_2) \eta(a_1)}{t_1(a_1) t_2(a_2) - t_1(a_2) t_2(a_1)}. \quad (17)$$

Setzt man dies in Gl. (2) ein, so erhält man:

$$\frac{y_B}{r_{m0}} = D_{11} \eta^2(a_1) + D_{12} \eta(a_1) \eta(a_2) + D_{22} \eta^2(a_2) \quad (18)$$

mit

$$D_{11} = \frac{1}{[t_1(a_1) t_2(a_2) - t_1(a_2) t_2(a_1)]^2} \{t_2^2(a_2) \bar{B}_{11} - t_1(a_2) t_2(a_2) \bar{B}_{12} + t_1^2(a_2) \bar{B}_{22}\}, \quad (19)$$

$$D_{12} = \frac{-2}{[t_1(a_1) t_2(a_2) - t_1(a_2) t_2(a_1)]^2} \{t_2(a_1) t_2(a_2) \bar{B}_{11} - \frac{1}{2} [t_1(a_1) t_2(a_2) + t_2(a_1) t_1(a_2)] \bar{B}_{12} + t_1(a_1) t_1(a_2) \bar{B}_{22}\},$$

$$D_{22} = \frac{1}{[t_1(a_1) t_2(a_2) - t_1(a_2) t_2(a_1)]^2} \{t_2^2(a_1) \bar{B}_{11} - t_1(a_1) t_2(a_1) \bar{B}_{12} + t_1^2(a_1) \bar{B}_{22}\}.$$

In diesem Falle hat man also über der  $\eta(a_1), \eta(a_2)$ -Ebene  $y_B$  aufzutragen und dann über dem durch die Gln. (14 a) und (14 b) gegebenen Rechteck das Maximum zu suchen.

### 3.2. Berechnung der Extremwerte

Zum Aufsuchen der benötigten Extremwerte kann man in folgender Weise vorgehen:  $y_B$  ist nach unserem Ansatz allgemein eine homogene Funktion zweiten Grades von zwei Parametern  $\alpha, \eta(a)$  bzw.  $\eta(a_1), \eta(a_2)$ , die wir im folgenden mit  $\xi$  und  $\zeta$  bezeichnen wollen. Es gilt also

$$\frac{y_B}{r_{m0}} = f(\xi, \zeta) = a \xi^2 + b \xi \zeta + c \zeta^2, \quad (20)$$

wobei jetzt  $a, b$  und  $c$  statt der Größen  $C_{ik}$  der Gln. (13) bzw. der Größen  $D_{ik}$  der Gln. (19) geschrieben wurde. Gesucht sind das Maximum  $y_{B, \max}$  und das Minimum  $y_{B, \min}$ , das  $y_B$  in einem Rechteck  $\Re$  annimmt, das gegeben ist durch (siehe Abb. 7)

$$\Re \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi_1 \leq \xi \leq \xi_2, \\ \zeta_1 \leq \zeta \leq \zeta_2. \end{array} \right. \quad (21)$$

Wir betrachten den Funktionswert  $f(\xi, \zeta)$  entlang einer zur  $\zeta$ -Achse parallelen Geraden an der Stelle  $\xi = \xi_3$ . Die Stelle  $\xi_3$ , an der der Extremwert von  $y_B$  längs dieser Geraden liegt, findet man dann aus

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \xi} &= b \xi + 2 c \zeta = 0, \\ \zeta_3 &= - \frac{b}{2 c} \xi_3. \end{aligned} \quad (22)$$

Für den Funktionswert selbst an dieser Stelle erhält man

$$f(\xi_3, \zeta_3) = \xi_3^2 \left( a - \frac{b^2}{4 c} \right). \quad (23)$$

Variiert man die Koordinate  $\xi_3$  und damit die Lage der zur  $\zeta$ -Achse parallelen Geraden, so verschiebt sich der betrachtete Extremwert, wie aus Gl. (22) folgt, entlang einer Geraden, die wir mit  $G_\zeta$  bezeichnen. Analog findet man, daß sich die Stelle  $\xi_4, \zeta_4$ , an der  $y_B$  längs einer Parallelen zur  $\xi$ -Achse ein Extremum besitzt, ebenfalls längs einer Geraden  $G_\xi$  verschiebt, die gegeben ist durch die Gl. (24):

$$\zeta_4 = - \frac{2 a}{b} \xi_4. \quad (24)$$

<sup>10</sup> CH. F. ROBINSON, Rev. Sci. Instrum. **29**, 622 [1958].

Der Funktionswert selbst an dieser Stelle ist

$$f(\xi_4, \zeta_4) = \zeta_4^2 \left( c - \frac{b^2}{4a} \right). \quad (25)$$

Für die Bestimmung der Extremwerte in dem rechteckigen Gebiet  $\Re$  (siehe Abb. 7) müssen wir die

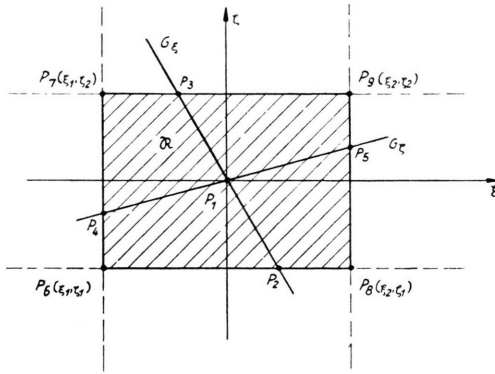


Abb. 7. Figur zur Erläuterung der Berechnung der Strahlverbreiterung durch die Bildfehler zweiter Ordnung aus den Bildfehlerkoeffizienten und den Daten der Strahlbegrenzungsblenden.  $y_B$  kann als Funktion zweiten Grades von zwei Parametern  $\xi$  und  $\zeta$  dargestellt werden. Durch die Wirkung der Blenden wird in der  $\xi, \zeta$ -Ebene ein rechteckiges Gebiet ausgeschnitten, in dem der Maximal- und der Minimalwert des dazugehörigen  $y_B$ -Wertes zu suchen ist. Die Strahlverbreiterung ergibt sich dann als Differenz  $y_{B, \max} - y_{B, \min}$ , wobei sowohl  $y_{B, \max}$  als auch  $y_{B, \min}$  als größter bzw. kleinster Wert der Funktion  $y_B = r_{m0} f(\xi, \zeta)$  in den 9 Punkten  $P_1, P_2, \dots, P_9$  zu finden ist.

Funktionswerte an den folgenden Stellen untersuchen. 1. Im Schnittpunkt  $P_1$  der beiden Geraden  $G_\xi$  und  $G_\zeta$  (siehe Abb. 7). 2. An den Schnittpunkten  $P_2$  und  $P_3$  der Geraden  $G_\xi$  und den Schnittpunkten  $P_4$  und  $P_5$  der Geraden  $G_\zeta$  mit den Grenzen des rechteckigen Gebietes  $\Re$  und 3. an den Eckpunkten  $P_6, P_7, P_8$  und  $P_9$  des Rechtecks. Die gesuchten Extremwerte sind daher unter den folgenden 9 Zahlen zu finden:

$f_1 = 0$  (Funktionswert im Schnittpunkt  $P_1$  der beiden Geraden  $G_\xi$  und  $G_\zeta$ ).

$$\left. \begin{aligned} f_2 &= \zeta_1^2 \left( c - \frac{b^2}{4a} \right), \\ f_3 &= \zeta_2^2 \left( c - \frac{b^2}{4a} \right), \\ f_4 &= \xi_1^2 \left( a - \frac{b^2}{4c} \right), \\ f_5 &= \xi_2^2 \left( a - \frac{b^2}{4c} \right), \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Funktionswerte an den} \\ \text{Schnittpunkten } P_2 \text{ und } P_3 \\ \text{der Geraden } G_\xi \text{ mit dem} \\ \text{unteren und oberen Rand} \\ \text{des Rechtecks (Abb. 7);} \\ \\ \text{Funktionswerte an den} \\ \text{Schnittpunkten } P_4 \text{ und } P_5 \\ \text{der Geraden } G_\zeta \text{ am lin-} \\ \text{ken und rechten Rand} \\ \text{des Rechtecks (Abb. 7);} \end{array} \quad (26)$$

$$\left. \begin{aligned} f_6 &= a \xi_1^2 + b \xi_1 \zeta_1 + c \zeta_1^2, \\ f_7 &= a \xi_1^2 + b \xi_1 \zeta_2 + c \zeta_2^2, \\ f_8 &= a \xi_2^2 + b \xi_2 \zeta_1 + c \zeta_1^2, \\ f_9 &= a \xi_2^2 + b \xi_2 \zeta_2 + c \zeta_2^2, \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Funktionswerte an} \\ \text{den Eckpunkten} \\ \text{des Rechtecks.} \\ (P_6, P_7, P_8, P_9 \\ \text{in Abb. 7.)} \end{array}$$

Bezüglich der Punkte  $P_2$  bis  $P_5$  ist noch zu bemerken, daß sie möglicherweise nicht mehr auf den Rand des Rechtecks fallen, sondern auf die gestrichelt gezeichneten Verlängerungen der Rechteckseiten (siehe Abb. 7). Ebenso kann bei ungünstiger Justierung der Blenden der Fall eintreten, daß  $P_1$  außerhalb des Rechtecks  $\Re$  liegt. Funktionswerte, die in Punkten außerhalb des Rechtecks  $\Re$  (einschließlich Rand) angenommen werden, sind natürlich bei der Extremwertbestimmung wegzulassen. Es ist daher stets zu prüfen, ob  $P_i$  ( $i = 1, \dots, 5$ ) in  $\Re$  bzw. auf dem Rand von  $\Re$  liegt.

### 3.3. Zusammenhang zwischen Strahlbreite und Linienbreite

Wenn die Ionen senkrecht auf die Photoplatte auffallen, ist der Winkel  $\omega$ , den das Lot auf die Photoplatte mit dem Hauptstrahl einschließt, Null, und die Linienbreite  $W_B$  ist gleich der Strahlbreite  $W_S$ . Ist  $\omega$  von Null verschieden, so ist die Linienbreite aus der Gleichung

$$W_B = W_S \frac{1}{\cos \omega} \quad (27)$$

auszurechnen.

Die Strahl- bzw. Bildbreite  $W_S$  bzw.  $W_B$  setzt sich aus der Gaußschen Strahl- bzw. Bildbreite  $W_{S0}$  bzw.  $W_{B0}$  und der Strahl- bzw. Bildverbreiterung  $\Delta W_S$  bzw.  $\Delta W_B$  zusammen, wenn die Weite  $w_0$  des Eintrittsschlitzes  $S_0$  so klein ist, daß neben den Gliedern zweiter Ordnung in  $\alpha$  und  $\beta$  jene in zweiter Ordnung in  $w_0$  vernachlässigt werden können. Unter dieser meist erfüllten Voraussetzung gilt

$$\begin{aligned} \text{a) } W_S &= W_{S0} + \Delta W_S, \\ \text{b) } W_B &= W_{B0} + \Delta W_B. \end{aligned} \quad (28)$$

Der Ausdruck für die Gaußsche Bildbreite  $W_{B0}$  lautet hierbei

$$W_B = \delta \cdot \tau \cdot w_0 \quad (29)$$

$$\text{mit } \delta \equiv \frac{r_{m0}}{r_e} (1 - \cos \varphi_m) \frac{1}{\cos \omega}$$

Mit Hilfe der Gln. (27) bis (29) kann man sich aus den in den Abb. 8 und 9 angegebenen Strahlverbreiterungen die Linienbreiten ausrechnen.

### 3.4. Zahlenbeispiele für den Verlauf der Strahl- bzw. der Linienverbreiterung im MATTAUCH-HERZOG'schen Massenspektrographen

In Abb. 8 und 9 sind die Koordinaten der Strahlenränder  $y_{B, \max}$  und  $y_{B, \min}$  als Funktion von  $\tau$  dargestellt. Es ist  $d/r_{m0} = 2,400$  vorausgesetzt, was einem im Max-Planck-Institut benutzten MATTAUCH-HERZOG'schen Apparat<sup>11</sup> entspricht. Die weiteren Daten sind aus den Unterschriften der Abb. 8 und 9 zu entnehmen. Die Blenden liegen jetzt symmetrisch zum Hauptstrahl. Da in dem vorliegenden Fall  $r_{m0} = 12,43$  cm betrug, sind die halben Blendenweiten

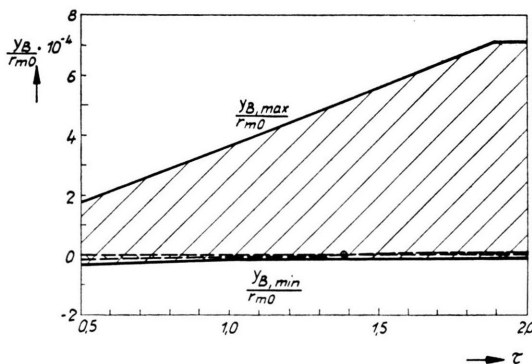


Abb. 8. Die Koordinaten  $y_{B, \max}$  und  $y_{B, \min}$  der Ränder eines nach Massen getrennten Strahles am GAUSS'schen Bildpunkt als Funktion des Parameters  $\tau = r_m/r_{m0}$  für einen MATTAUCH-HERZOG'schen Apparat bei Blendenlage a (siehe Abb. 5). Dabei ist angenommen:  $\alpha_{\max} = -\alpha_{\min} = 10^{-2}$ , halbe Blendenweite  $b_1/r_{m0} = c_1/r_{m0} = 5 \cdot 10^{-3}$  (Blenden symmetrisch zum Hauptstrahl),  $a = d$  und  $d = 2,4 r_{m0}$ . Werden beide Blenden gleichzeitig um den Faktor  $q$  weiter oder enger gemacht, so ändern sich die  $y_B/r_{m0}$ -Werte des Diagramms um den Faktor  $q^2$ . Die gestrichelten Linien geben die Strahlengrenzen  $y_{B, \max}$  und  $y_{B, \min}$  für den Fall  $\beta = 0$  an. Dabei ist die Schlitzweite  $w_0$  des Eintrittsschlitzes  $S_0$  in Abb. 1 als Null vorausgesetzt. Für endliche Schlitzweite  $w_0$  ist die Bildbreite um die GAUSS'sche Bildweite  $\delta \tau w_0$  zu vergrößern.

$\eta(a_i)_{\max}$  ebenso wie der halbe Öffnungswinkel  $\alpha_{\max}$  sehr groß angenommen. Verändert man aber alle Blendenweiten um einen Faktor  $q$ , so ändert sich wegen Gl. (2) die Bildbreite um einen Faktor  $q^2$ . Einer solchen Blendenänderung können also die Resultate der Abb. 8 und 9 leicht angepaßt werden.

Der Vergleich der Abb. 8 und 9 läßt den großen Einfluß der Lage der Blenden auf die Breite der Strahlen verschiedener Masse am Ort der Bildkurve erkennen. Es fällt ferner auf, daß der Gauß'sche Bildpunkt  $y_B = 0$  keineswegs in der Mitte des Strahles, sondern unsymmetrisch liegt. Diese Unsymme-

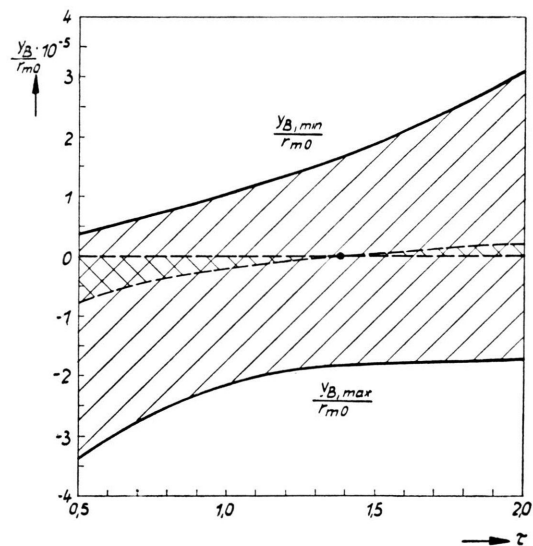


Abb. 9. Die Koordinaten  $y_{B, \max}$  und  $y_{B, \min}$  der Ränder eines nach Massen getrennten Strahles am GAUSS'schen Bildpunkt als Funktion von  $\tau$  für den MATTAUCH-HERZOG'schen Apparat für die Blendenlage b (siehe Abb. 6). Dabei wurde angenommen:  $b_1/r_{m0} = c_1/r_{m0} = 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $b_2/r_{m0} = c_2/r_{m0} = 5 \cdot 10^{-3}$  (symmetrische Blendenlage),  $a_1 = 0$ ,  $a_2 = d$  und  $d = 2,4 r_{m0}$ . Die gestrichelten Linien geben die Strahlengrenzen  $y_{B, \max}$  und  $y_{B, \min}$  für den Fall  $\beta = 0$  an. Dabei ist die Schlitzweite  $w_0$  des Eintrittsschlitzes  $S_0$  in Abb. 1 als Null vorausgesetzt. Für endliche Schlitzweite  $w_0$  ist die Bildbreite um die GAUSS'sche Bildweite  $\delta \tau w_0$  zu vergrößern.

trie der Strahlverbreiterung durch die Bildfehler kann, worauf schon von anderen Autoren in experimentellen<sup>12-15</sup> und theoretischen Arbeiten<sup>10</sup> hingewiesen worden ist, systematische Fehler bei Dublettmessungen zur Folge haben, wenn die beiden Dublettpartner so verschiedene Anfangsenergien haben, daß die Blenden für beide Dublettpartner nicht in gleicher Weise ausgeleuchtet werden. Diese Erscheinung wird jedoch in einer besonderen Arbeit genauer behandelt werden.

Die Abb. 8 und 9 lassen auch erkennen, daß die Korrektur des Öffnungsfehlers in unseren Beispielen

<sup>11</sup> R. BIERI, F. EVERLING u. J. MATTAUCH, Z. Naturforschg. **10 a**, 659 [1955].

<sup>12</sup> H. EWALD, Z. Naturforschg. **2 a**, 384 [1947].

<sup>13</sup> H. EWALD, Z. Naturforschg. **3 a**, 114 [1948].

<sup>14</sup> F. EVERLING u. J. MATTAUCH, Z. Naturforschg. **11 a**, 68 [1956].

<sup>15</sup> G. v. SCHIERSTEDT, H. EWALD, H. LIEBL u. G. SAUERMANN, Z. Naturforschg. **11 a**, 216 [1956].

len in der Strahlbreite kaum zum Ausdruck kommt. Das könnte erst der Fall sein, wenn Ionenstrahlen mit wesentlich kleinerer Geschwindigkeitsabweichung, als in diesen Beispielen angenommen ist, verwendet würden. Die gestrichelten Kurven in Abb. 8 und 9 zeigen die Koordinaten  $y_{B, \max}$  und  $y_{B, \min}$  der Strahlenränder am Ort der Photoplate für den Fall  $\beta = 0$ . In diesem Fall kommt die Korrektur des Öffnungsfehlers voll zur Wirkung. Wie man sieht, ist der Anteil des Öffnungsfehlers an der Gesamtstrahl-

breite in diesem Beispiel gering.

Die Linienverbreiterung kann aus der Strahlverbreiterung nach Gl. (27) durch Multiplikation mit  $1/\cos \omega$  erhalten werden. ( $1/\cos \omega = 1/\sqrt{2}$  in unserem Beispiel.)

Zum Schluß möchten wir Fräulein BRAUM und Fräulein WALTER für die Durchführung der Rechenbeispiele auf der Tischrechenmaschine danken. Herrn Dr. CH. F. ROBINSON danken wir für die Übersendung seiner Manuskripte vor der Publikation.

## Der Isotopieeffekt bei der elektrolytischen Wanderung von Lithium-Ionen in geschmolzenem Lithiumbromid und -jodid

VON ARNOLD LUNDÉN, STINA CHRISTOFFERSON UND ALEX LODDING

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg  
(Z. Naturforschg. **13 a**, 1034–1038 [1958]; eingegangen am 15. August 1958)

Durch elektrolytische Überführung wurde  ${}^7\text{Li}$  an der Grenze zwischen geschmolzenem  $\text{LiBr}$  und  $\text{PbBr}_2$  bzw.  $\text{LiJ}$  und  $\text{PbJ}_2$  gegenüber  ${}^6\text{Li}$  angereichert. Der Masseneffekt war  $-0,148 \pm 0,014$  für  $\text{LiBr}$  und  $0,15 \pm 0,02$  für  $\text{LiJ}$ . Ein früher veröffentlichter Wert für den Masseneffekt bei  $\text{LiBr}$  wird damit berichtigt.

Bei elektrolytischen Überführungsversuchen sollte der „Masseneffekt“ für isotope Kationen,

$$\mu = \frac{\Delta w}{w} \bigg/ \frac{\Delta m}{m}$$

( $\Delta w/w$  = relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten,  $\Delta m/m$  = relative Massendifferenz) von der Art der beteiligten Anionen abhängen. Nach Untersuchungen an verschiedenen Halogenidschmelzen<sup>1</sup> wäre für die Lithiumhalogenide beim Übergang vom Chlorid zum Jodid eine *leichte Zunahme* des Masseneffektes zu erwarten. KLEMM und Mitarbeiter<sup>2, 3</sup> haben für Lithium in Lithiumchlorid  $\mu = -0,14$  gefunden. Es war daher überraschend, daß eine erste Untersuchung von Lithiumbromid durch LUNDÉN<sup>4</sup> einen fast doppelt so großen Wert ergeben hatte.

Die Ausdehnung der Versuche auf Lithiumjodid und deren Resultate, über die hier berichtet werden soll, legten jedoch eine Überprüfung des früheren Lithiumbromidversuches nahe. Dabei ergab eine spektralphotometrische Kontrolle der aufbewahrten Lithiumproben, daß in einigen Fällen Verunreinigungen durch Natrium-, Kalium- und Calciumsalze vorlagen, die in der früheren Auswertung nicht mitberücksichtigt worden waren. Die Fremdsalze kön-

nen wegen der Reinheit der verwendeten Ausgangschemikalien nur einer Reaktion von metallischem Lithium mit Supremaxglas im Kathodenraum entstammen (vgl. Anm. <sup>4</sup>).

Nachdem jetzt drei Versuche mit  $\text{LiJ}$  und sechs mit  $\text{LiBr}$  vollständig durchgeführt sind, werden wir hier nur die Versuche erwähnen, die für die Berechnung des Masseneffektes ausschlaggebend sind<sup>5</sup>.

### Messungen an Lithiumjodid

Die Kette Kathodenkohle/ $\text{Pb}/\text{PbJ}_2/\text{LiJ}/\text{PbJ}_2/\text{Anodenkohle} + \text{J}_2$  wurde in dem in Abb. 1 dargestellten Gefäß elektrolysiert. Die vakuumgeschmolzenen Salze  $\text{LiJ}$  und  $\text{PbJ}_2$  wurden im Versuchsgefäß unter Vakuum sehr langsam bis zum Schmelzen erhitzt. Beim Schmelzen tritt infolge Kochens und Zersetzung des Salzes eine ungewöhnlich starke Gasentwicklung auf. Beim Wiederherstellen des Atmosphärendruckes färbt sich das helle geschmolzene  $\text{LiJ}$  schnell durch Jodabscheidung dunkel. Die Farben der verschiedenen Teile von Trennrohr und Kathodenraum wechselten während der Elektrolyse. Im Trennrohr waren zuerst etwa die obersten sechs cm hell, d. h. dieser Teil enthielt  $\text{LiJ}$ , während das Salz unter der unscharfen Grenze dunkel war, offenbar  $\text{PbJ}_2$ . Während der ersten Stunden wanderte die Farb-Grenze nach oben, so daß das ganze Trennrohr dunkel wurde. Es

<sup>1</sup> A. KLEMM, Z. Naturforschg. **6 a**, 487 [1951].

<sup>2</sup> A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. P. HOERNES, Z. Naturforschg. **2 a**, 245 [1947].

<sup>3</sup> A. KLEMM u. E. U. MONSE, Z. Naturforschg. **12 a**, 319 [1957].

<sup>4</sup> A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **11 a**, 590 [1956].

<sup>5</sup> Die Daten sämtlicher Versuche werden in anderem Zusammenhang ausführlich veröffentlicht.