

2. The Potential Energy Barrier

The validity of the potential barrier used in our calculations² has also been questioned¹ on the grounds that for the proton jump distance taken (0.35 Å, corresponding to an O—O distance of 2.45 Å), the considerations of HUGGINS⁸ would indicate, in fact, no potential barrier for proton transfer between adjacent oxygen atoms. This conclusion seems to be unjustified since it appears that HUGGINS' treatment applies only to proton transfer between two oxygen atoms in the hypothetical case of OH...O and not, as we have considered², to proton transfer from an H₃O⁺ ion to an adjacent water molecule. The potential barrier for the latter process is different from that for the case examined by HUGGINS since the interaction energies and the force constants relevant to the two cases are different, the bond energy between H⁺ and H₂O in H₃O⁺ being 180 kcal mole⁻¹ and that in OH being 100 kcal mole⁻¹. The relevance of the work of HUGGINS is also rendered doubtful for the following reasons: in KH₂PO₄ the

O—O distance is 2.55 Å, *i.e.* below the critical distance of 2.65 Å for which the calculations of HUGGINS indicate no potential barrier for H transfer; however, the residual entropy of KH₂PO₄ indicates⁹ that the H atom is asymmetric in the bond, as in ice, so that there must be two potential energy minima for H in the hydrogen bond and not one. The potential barrier used in our calculations is hence not invalidated by HUGGINS' calculations.

3. The Probability of Proton Tunneling

Following our initial calculations² using a classical energy distribution of states for the OH bond, we have examined the effect of making a quantum summation¹⁰ as discussed by EIGEN and DE MAEYER¹. The proton tunneling probability is found to be even greater than that calculated semi-classically so that our conclusions² regarding the rate-determining step in proton mobility in aqueous acids are unchanged.

⁸ M. L. HUGGINS, J. Phys. Chem. **40**, 723 [1936].

⁹ A. F. WELLS, Structural Inorganic Chem. 2nd Edition, p. 190 (Oxford).

¹⁰ B. E. CONWAY, Preprint No. 7. Symposium on Charge Transfer Processes, Chem. Inst. Canada, August 1958; see also Can. J. Chem. **37**, 178 [1959].

Stigmatisch abbildende bildfehlerfreie Massenspektrometer

Von H. LIEBL und H. EWALD

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. **14a**, 842—843 [1959]; eingegangen am 1. Juli 1959)

Vor kurzem¹ veröffentlichten wir gut realisierbare Fälle von stigmatisch abbildenden Massenspektrographen mit Doppelfokussierung 2. Ordnung an einer Stelle der geraden Bildkurve, bei welchen Toroidkondensatoren und homogene Magnetfelder verwendet werden. Bei diesen Apparaten verlaufen Ionen gleicher Energie zwischen beiden Feldern radial parallel. Inzwischen haben wir auch Fälle solcher stigmatisch abbildender Apparate berechnet, die ein radiales Zwischenbild der Richtungsfokussierung zwischen den Feldern haben und hauptsächlich als Massenspektrometer Verwendung finden können. Von HINTENBERGER und KÖNIG² wurden entsprechende Apparate mit ebener Abbildung mittels Zylindern-

kondensatoren und homogenen Magnetfeldern in großer Zahl berechnet.

Zu den im Falle ebener Abbildung zu erfüllenden fünf Bedingungsgleichungen² kommen im Fall stigmatischer Abbildung nach zwei hinzu, nämlich die axiale Abbildungsgleichung³ und die Bedingung für das Verschwinden des radialen Bildfehlers axialer Herkunft

$$S_{1a} L_{33} + S_{1b} T_{33} \mp \frac{1}{2} S_{2a} P^2 = 0. \quad (1)$$

Wegen der Bedeutung des Faktors P siehe Anm.⁴. Er lautet allgemein

$$P = Q_3 - \left(\frac{a_e}{a_m} P_3 + \frac{d}{a_m} Q_3 \right) \operatorname{tg} \varepsilon'. \quad (2)$$

(Wegen Q_3 und P_3 siehe Anm.⁵) Gl. (1) ist unabhängig von den anderen Bedingungsgleichungen erfüllbar durch zylindrische Krümmung einer der Stirnflächen des Toroidkondensators (Krümmungsradius q' bzw. q'')^{3,6}.

Als weitere Bedingung wurde noch gleiche Neigung der Richtungs- und Energiefokussierungskurven am

	Φ_e	z^2	R'_e	$\frac{l'_e}{a_e}$	$\frac{l''_e}{a_e}$	$\frac{q''}{a_e}$	$\frac{a_e}{a_m}$	$\frac{d}{a_m}$	$\frac{k'}{a_m}$	$\frac{k''}{a_m}$	$\frac{l''_m}{a_m}$	$\frac{r_{R,E}}{a_m}$
a	80,35°	1,255	1	0,75	1,06	5,70	1,20	4,45	1,235	-0,315	0,315	0,929
b	90°	1,514	8,455	2,155	0	5,80	1,491	1,664	1,478	-0,601	0,601	1,132

Tab. 1.

¹ H. LIEBL u. H. EWALD, Z. Naturforsch. **14a**, 199 [1959].

² H. HINTENBERGER u. L. A. KÖNIG, Z. Naturforsch. **12a**, 773 [1957].

³ H. LIEBL u. H. EWALD, Z. Naturforsch. **12a**, 541 [1957].

⁴ H. LIEBL u. H. EWALD, Z. Naturforsch. **12a**, 538 [1957].

⁵ H. EWALD u. H. LIEBL, Z. Naturforsch. **12a**, 28 [1957].

⁶ H. EWALD, Z. Naturforsch. **14a**, 680 [1959].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

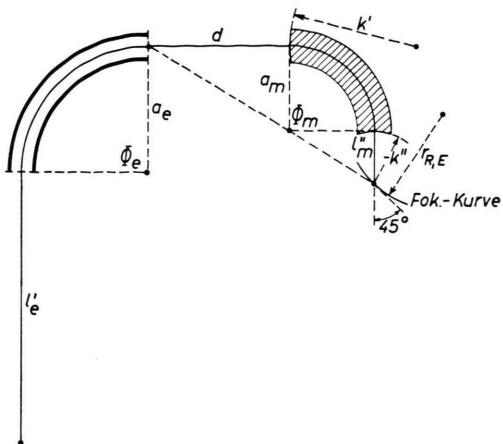


Abb. 1. Beispiel b) aus Tab. 1.

Doppelfokussierungspunkt vorgegeben^{7, 8}. Das ist einfach zu erreichen z. B. mit $\Phi_m = 90^\circ$, $\varepsilon' = \varepsilon'' = 0$. Nun kann man noch die Bedingung dafür ansetzen, daß auch noch die Krümmungen^{7, 9} der beiden Fokussierungskurven am Doppelfokussierungspunkt gleich werden.

⁷ H. LIEBL, Z. Naturforschg. **13 a**, 490 [1958].

⁸ H. LIEBL, Optik **16**, 19 [1959].

⁹ H. LIEBL, Optik **16**, 108 [1959].

Aus den Gln. (1) bis (3) der Anm.⁷ erhält man die allgemeine Bedingungsgleichung $\ddot{x}_R = \ddot{x}_E$. Für den Fall $\Phi_m = 90^\circ$, $\varepsilon' = \varepsilon'' = 0$ folgt daraus nach einiger Rechnung $k'' = -l_m''$. Das bedeutet, daß die Austrittsgrenze des Magnetfeldes um den Doppelfokussierungspunkt als Krümmungsmittelpunkt gekrümmt sein muß (s. a. Abb. 1). Als gemeinsamer Krümmungsradius der Fokussierungskurven ergibt sich $r_{R,E} = (a_m + l_m'')/\sqrt{2}$. Der gemeinsame Schnittwinkel beider Fokussierungskurven mit der Mittelbahn ist in jedem Fall 45° (Tab. 1, Fall a).

Nun hat man im Toroidkondensator noch die Variable R_e' frei^{10, 5}, die bei Beispiel a) gleich Eins gesetzt wurde. Im Beispiel b) (Abb. 1) wurde zur Vergrößerung des Auflösungsvermögens¹¹ und zur Verkleinerung des Feldabstands d noch vorgegeben $l_e'' = 0$ und dafür das Gleichungssystem bei Einbeziehung von R_e' unter die Variablen gelöst.

Die axialen Krümmungsradien der Elektroden des Toroidkondensators findet man nach der Formel^{12, 10}

$$R_{a,b} = \frac{1}{2} \left[r_{a,b} - a_e + \frac{R_e}{1-R_e'} + \frac{\left(\frac{R_e}{1-R_e'} \right)^2 (1-2R_e')}{r_{a,b} - a_e + \frac{R_e}{1-R_e'}} \right] \quad (3)$$

¹⁰ H. EWALD, Z. Naturforschg. **14 a**, 198 [1959].

¹¹ K. OGATA u. H. MATSUDA, Z. Naturforschg. **10 a**, 843 [1955].

¹² R. ALBRECHT, Z. Naturforschg. **11 a**, 156 [1956].

Aus diesen Formeln ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen radialer und axialer Linsenwirkung bei Variation von c bzw. n :

Elektrisches Feld		
$c = 0$	$z^2 = 2$	$f_{ze} = \infty$
$0 < c < 1$	$2 > z^2 > 1$	$f_{re} < f_{ze}$
$c = 1$	$z^2 = 1$	$f_{re} = f_{ze}$
$1 < c < 2$	$1 > z^2 > 0$	$f_{re} > f_{ze}$
$c = 2$	$z^2 = 0$	$f_{re} = \infty$

Magnetfeld		
$n = 0$	$\sigma^2 = 1$	$f_{zm} = \infty$
$0 < n < \frac{1}{2}$	$1 > \sigma^2 > \frac{1}{2}$	$f_{rm} < f_{zm}$
$n = \frac{1}{2}$	$\sigma^2 = \frac{1}{2}$	$f_{rm} = f_{zm}$
$\frac{1}{2} < n < 1$	$\frac{1}{2} > \sigma^2 > 0$	$f_{rm} > f_{zm}$
$n = 1$	$\sigma^2 = 0$	$f_{rm} = \infty$

Tab. 2.

Dispersion und Auflösungsvermögen sind proportional den Faktoren $2/z^2$ und $1/\sigma^2$ (beim elektrischen Feld bzw. beim Magnetfeld), welche im Fall des Zylinderkondensators ($c=0$) und des homogenen Magnetfeldes ($n=0$) gleich Eins sind. Große Dispersion und Auflösung erreicht man also im Bereich $1 > z^2 > 0$ bzw. $1/2 > \sigma^2 > 0$, wo die axiale Brennweite kleiner ist als die radiale. Man kann nun zusätzlich hohe Lichtstärke durch stigmatische Abbildung erreichen, wenn man es so einrichtet, daß der Strahlengang kein radiales, aber ein axiales Zwischenbild aufweist. Dann muß

Teilchenspektrographen hoher Lichtstärke, Dispersion und Auflösung

Von H. LIEBL

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. **14 a**, 843—844 [1959]; eingegangen am 1. Juli 1959)

Für die ionenoptische Abbildung durch elektrische Toroidfelder¹ bzw. radial inhomogene Magnetfelder² gelten bei senkrechtem Ein- und Austritt folgende Gesetzmäßigkeiten:

	Elektr. Feld	Magnetfeld
Radiale Brennweite	$f_{re} = \frac{a_e}{z \sin z \Phi_e}$	$f_{rm} = \frac{a_m}{\sigma \sin \sigma \Phi_m}$
Radialer Brennpunktsabstand	$g_{re} = \frac{a_e}{z \operatorname{tg} z \Phi_e}$	$g_{rm} = \frac{a_m}{\sigma \operatorname{tg} \sigma \Phi_m}$
Axiale Brennweite	$f_{ze} = \frac{a_e}{Vc \sin Vc \Phi_e}$	$f_{zm} = \frac{a_m}{Vn \sin Vn \Phi_m}$
Axialer Brennpunktsabstand	$g_{ze} = \frac{a_e}{Vc \operatorname{tg} Vc \Phi_e}$	$g_{zm} = \frac{a_m}{Vn \operatorname{tg} Vn \Phi_m}$

$$z^2 = 2 - c; \quad c = a_e/R_e; \quad \sigma^2 = 1 - n; \quad n = -a_m(dH_z/dr)_0/H_{z0}.$$

Tab. 1.

¹ H. EWALD u. H. LIEBL, Z. Naturforschg. **10 a**, 872 [1955].

² W. GLASER, Handbuch d. Physik, Bd. XXXIII, S. 306—316, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956.