

Abb. 1.

Abb. 1 und 2. Intensitätsverhältnis nach der Streuung von Ga-Strahlen im Quantenzustand  $J=3/2$ ,  $m_J=3/2$  („33“) und  $m_J=1/2$  („31“), aufgetragen gegen die Gesamtab schwächung des Strahls. Links ist eine weitere Skala angebracht, an der direkt  $\Delta\sigma/\sigma$  abgelesen werden kann.

2. Die darin vorhandenen Matrixelemente werden nach BATES und DAMGAARD<sup>2</sup> berechnet, Summen über Matrixelemente werden nach 3 Gliedern abgebrochen.

3. Der Streuquerschnitt wird aus der Näherung von SCHIFF<sup>3</sup> berechnet.

Aus 1. und 3. folgt für  $(\sigma_{31}-\sigma_{33})/\sigma$  ein möglicher Bereich von  $50 \cdot 10^{-4}$  bis  $500 \cdot 10^{-4}$ , innerhalb dieses Bereiches hängt der Wert von den Matrixelementen des Ga ab. Mit der Näherung 2. ergibt sich für Ga-Xe ein Wert von  $(\sigma_{31}-\sigma_{33})/\sigma = 126 \cdot 10^{-4}$ . Über die Güte der

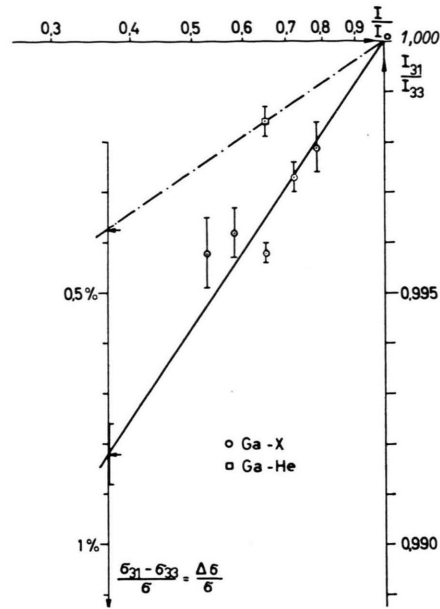


Abb. 2.

Approximationen kann vorläufig keine Aussage gemacht werden, doch erscheint die Übereinstimmung mit der Messung befriedigend.

Die niedrigen Werte für die Differenz der Streuquerschnitte lassen es zumindest für das Gallium aussichtslos erscheinen, eine nutzbare Ausrichtung eines Atomstrahls allein durch Streuung zu erzeugen.

Ein ausführlicher Bericht folgt später.

Herrn Professor W. PAUL möchten wir herzlich für seine Unterstützung dieser Arbeit danken.

<sup>2</sup> I. BATES u. A. DAMGAARD, Phil. Trans. Roy. Soc., Lond. A **242**, 101 [1950].

<sup>3</sup> L. I. SCHIFF, Phys. Rev. **103**, 443 [1956].

## Massenspektrometrischer Ionennachweis mit dem Ionenwandler-Detektor

Von E. SCHÖNHEIT

I. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin  
(Z. Naturforsch. **15 a**, 839—841 [1960]; eingegangen am 5. August 1960)

Zum Ionennachweis bei massenspektrometrischen Untersuchungen der Photoionisation von Wasserstoff<sup>1</sup> wurde mit gutem Erfolg ein Szintillations-Detektor verwendet, der im wesentlichen einer früher beschriebenen Anordnung<sup>2</sup> entsprach. Eine Eichung ergab für die drei Ionenarten  $H^+$ ,  $H_2^+$  und  $H_3^+$  als Verstärkungsfaktor  $V=J_A/J^+$  ( $J_A$  Anodenstrom des Sekundärelektronen-Vervielfachers,  $J^+$  Ionenstrom) innerhalb des Meßfehlers

<sup>1</sup> E. SCHÖNHEIT, Z. Naturforsch. **15 a**, 841 [1960], nachstehende Arbeit.

von  $\pm 3\%$  den gleichen Wert  $1,68 \cdot 10^6$ . Die mittleren Schwankungen des Nullpunktes der Anordnung entsprachen bei gekühltem Multiplier und einer Zeitkonstanten von 1 sec Ionenstromschwankungen von  $\pm 2 \cdot 10^{-19}$  A, so daß die Meßgenauigkeit der für die Messung noch in Frage kommenden extrem kleinen Ströme hauptsächlich durch ihre statistischen Schwankungen gegeben war. Bei einer Meßdauer von 10 sec konnten in dieser Weise Ionenströme von  $2 \cdot 10^{-18}$  A auf  $\pm 10\%$  genau gemessen werden, während die Nachweisgrenze bei  $1 \cdot 10^{-19}$  A lag.

Die Fluoreszenzlichtausbeute des verwendeten ZnS-Leuchtschirms nimmt mit zunehmender Masse der anregenden Ionen stark ab; sie ist bei der benutzten Beschleunigungsspannung von 9 kV z. B. für  $Ar^+$ -Ionen um den Faktor 100 geringer als für die Wasserstoff-Ionen<sup>3</sup>. Dieser Nachteil läßt sich vermeiden, wenn man

<sup>2</sup> E. SCHÖNHEIT, Z. Naturforsch. **11 a**, 819 [1956].

<sup>3</sup> C. F. EVE u. H. E. DUCKWORTH, Canad. J. Phys. **36**, 104 [1958].



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.

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.

This work has been digitalized 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.

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.

zur Anregung des Leuchtschirmes die Sekundärelektronen heranzieht, die die Ionen zuvor aus einer Elektrode auslösen. Für diese Anordnung, die zuerst von SCHÜTZE und BERNHARD<sup>4</sup> angegeben und in jüngster Zeit von DALY<sup>5</sup> angewandt wurde, wird die Bezeichnung „Ionenwandler-Detektor“ vorgeschlagen. Gegenüber dem Szintillations-Detektor weist diese Methode weiterhin den Vorteil auf, daß auch größere Ionenströme gemessen werden können, ohne daß eine Zerstörung des Leuchtschirmes eintritt. Außerdem ergibt sich bei Wahl geeigneter Elektrodenmaterialien eine Erhöhung der Verstärkung durch den Sekundärprozeß.

Als Vorversuch für die geplante Ausführung eines universellen, auch die elektrometrische Methode einschließenden Detektors wurde die bisherige Anordnung

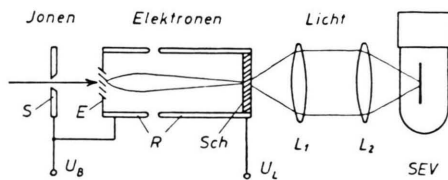


Abb. 1. Schematische Darstellung des Ionenwandler-Detektors. E Elektrode aus Kupfer-Beryllium,  $L_1$ ,  $L_2$  Sammellinsen, R elektrische Rohrimmersionslinse, S Analysatorspalt des Massenspektrometers, SEV Photomultiplier (RCA 931 A), Sch Leuchtschirm (ZnS : Ag),  $U_B$  Ionenbeschleunigungsspannung ( $-9$  kV),  $U_L$  Potential des Leuchtschirmes ( $+220$  V).

in der in Abb. 1 dargestellten Weise abgeändert. Die durch das Magnetfeld des Massenspektrometers getrennten Ionen treffen, nachdem sie durch den Analysatorspalt S hindurchgetreten sind, auf eine Elektrode E, die aus Kupfer-Beryllium besteht (Cu mit 2% Be, Fa. Vakuumschmelze, Hanau) und die Form einer Jalousie besitzt. Die einzelnen Stege liegen hinsichtlich ihrer Längsausdehnung gekreuzt zum Analysatorspalt; ihre Oberflächen weisen gegen den Ionenstrahl einen Winkel von etwa  $45^\circ$  auf, der für die Sammlung der Sekundärelektronen günstig ist<sup>6</sup>. Die ausgelösten Elektronen werden durch eine einfache Rohrimmersionslinse<sup>7</sup> R beschleunigt und auf den Leuchtschirm Sch fokussiert. Dieser ist belegt mit silber-aktiviertem Zinksulfid („SF 312 blau“ der Fa. Auer). Ein aus zwei Linsen  $L_1$ ,  $L_2$  bestehendes optisches System bildet den Leuchtfleck optimal auf die Kathode des Photomultipliers SEV (Type RCA 931 A) ab. Bei den vorliegenden Potentialverhältnissen (Ionenquelle praktisch auf Erdpotential, Beschleunigungsspannung  $U_B = -9$  kV) kann der Leuchtschirm direkt geerdet werden ( $U_L = 0$ ). Es ist dann kein gesondertes Hochspannungsgerät zur Beschleunigung der Elektronen erforderlich. Eine zusätzliche positive Spannung verhindert jedoch mit Sicherheit das Auftreffen der eventuell durch die Jalousieschlitze hindurchgelangenden Ionen auf dem Leuchtschirm. Zur Registrierung des Ionenstromes wurde der Spannungs-

abfall an einem Widerstand in der Anodenleitung des Multipliers über einen stark gegengekoppelten Spannungsverstärker (Type 8 s der Fa. Knick) auf einen Kompensationsschreiber gegeben. Durch Parallelschaltung von Kondensatoren zum Widerstand konnte die

M	2	4	28	32	40	101/103/105
Ionen	$H_2^+$	$He^+$	$N_2^+$	$O_2^+$	$Ar^+$	$CFCl_2^+$
$10^{-6}$ V	2,8	2,2	5,2	6,4	6,1	9,3

Tab. 1. Eichung des Ionenwandler-Detektors für verschiedene Ionenarten. Verstärkungsfaktor  $V = J_A/J^+$  als Funktion der Masse M ( $J_A$  Anodenstrom des Multipliers,  $J^+$  Ionenstrom).

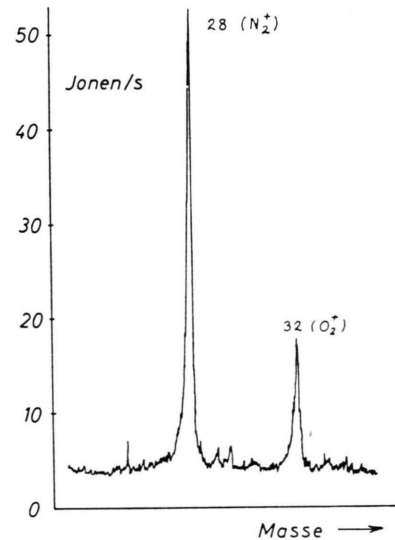


Abb. 2. Ausschnitt eines Massenspektrums von Luft, aufgenommen mit dem Ionenwandler-Detektor bei extrem kleinen Strömen. Zeitkonstante: 4 sec. Multiplier (mäßig) gekühlt.

Zeitkonstante geeignet gewählt werden. Diese einfache Schaltung, die sich auch bei den Messungen mit dem Szintillations-Detektor bewährt hat, gestattet ohne den Einsatz von Kathodenfolgerstufe, Breitbandverstärker, Diskriminator, Zählgerät und Ratemeter eine genaue und sichere Messung kleinster Ionenströme. Da die Abklingzeit des Leuchtschirms praktisch keine Rolle spielt, konnte Zinksulfid verwendet werden, das die höchste bekannte Energieausbeute besitzt. Verwendet man einen handelsüblichen Photomultiplier mit Frontalkathode, den man direkt auf den geerdeten Leuchtschirm aufsetzt, so ergibt sich insgesamt ein konstruktiv und elektrisch einfacher und betriebssicherer Aufbau.

Der Verstärkungsfaktor  $V$  (s. o.) wurde mit Hilfe eines Auffängers, der zwischen Analysatorspalt und Sekundärelektrode in den Strahlengang gebracht werden

<sup>4</sup> W. SCHÜTZE u. F. BERNHARD, Z. Phys. **145**, 44 [1956].

<sup>5</sup> N. R. DALY, Rev. Sci. Instrum. **31**, 264 [1960].

<sup>6</sup> W. REICHEL, Phys. Z. **44**, 279 [1943].

<sup>7</sup> M. v. ARDENNE, Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie, Bd. 1, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1956, S. 46, 47.

konnte, für verschiedene Ionenarten gemessen. Das Ergebnis ist in Tab. 1 zusammengestellt. Das Kupfer-Beryllium-Blech war hierbei nicht vorbehandelt oder aktiviert. Die Abhängigkeit der Sekundärelektronen-Ausbeute von der Ionenmasse ist relativ gering; es zeigt sich ein leichter Anstieg mit zunehmender Masse. Bei größeren Ionenströmen (oberhalb einiger  $10^{-13}$  A, entsprechend einem Anodenstrom von etwa  $1 \cdot 10^{-6}$  A) machte sich die Ermüdung des Multipliers bemerkbar. Mit dieser Einschränkung als obere Grenze ließen sich innerhalb eines Massenspektrums Ionenströme über einen Bereich von rund 6 Zehnerpotenzen unmittelbar hintereinander registrieren. Die Konstanz des Nullpunktes ist auch in den empfindlichsten Meßbereichen außerordentlich gut. Sofern überhaupt Wanderungen beobachtet wurden, lagen sie unter  $5 \cdot 10^{-20}$  A/h. Die Möglichkeit der Wahl einer kleinen Zeitkonstanten gestattete,

Teile des Massenspektrums auf dem Schirm eines Kathodenstrahloszillographen wiederzugeben, wobei das Magnetfeld mit 50 Hz moduliert wurde.

Die Meßgenauigkeit extrem kleiner Ionenströme war auch hier wie beim Szintillations-Detektor im wesentlichen durch die statistischen Schwankungen des zu messenden Stromes begrenzt. Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt des Massenspektrums von Luft, das bei einer Zeitkonstanten von 4 sec mit dem Schreiber registriert wurde. Infolge ungenügender Kühlung zeigt der Untergrund stärkere Schwankungen als sie sonst bei minimaler Kühltemperatur auftraten. Arbeitet man mit dem Ionenwandler- bzw. Szintillations-Detektor bei Zimmertemperatur, so liegen die Nullpunktsschwankungen und dementsprechend die Grenzen für die Nachweisempfindlichkeit um rund den Faktor 10 höher als die angegebenen Werte.

## Massenspektrometrische Untersuchung der Photoionisation von Wasserstoff

Von E. SCHÖNHEIT

I. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 15 a, 841–842 [1960]; eingegangen am 5. August 1960)

Zur Fortsetzung früherer Untersuchungen, die mit spektral unzerlegtem UV-Licht erfolgten<sup>1</sup>, wurde die Apparatur durch einen Vakuum-Monochromator vom Typ SEYA-NAMIOKA<sup>2-6</sup> erweitert, der mit einem Konkavgitter von 50 cm Krümmungsradius und 1151 Strichen/mm ausgerüstet ist. Der prinzipielle Versuchsaufbau entspricht den Anordnungen, die WEISSLER sowie HURZELER und ihre Mitarbeiter verwandten<sup>7-9</sup>. Die Ionenoptik des stigmatisch fokussierenden Massenspektrometers<sup>10</sup> wurde verbessert, um eine größere Transmission zu erhalten. Da nur ein relativ geringes Auflösungsvermögen gefordert war, konnte auf den Eintrittsspalt verzichtet werden. Die Linien des Massenspektrums bestanden somit aus einer (zweistufigen) Abbildung des Ionisierungsgebiets. Die Empfindlichkeit des Ionennachweises mit dem Szintillations-Detektor<sup>11</sup> wurde gesteigert<sup>12</sup>. Als UV-Lichtquelle diente eine kondensierte Kapillarentladung in Argon mit einer Frequenz von 50 Hz. Für die Untersuchungen standen etwa 35 Spektrallinien im Wellenlängenbereich 400...900 Å zur Verfügung. Durch die Verwendung einer getriggerten Luftfunkenstrecke im Entladekreis wurde eine gute zeitliche Konstanz der Lichtemission erreicht (für die meisten Wellenlängen besser als  $\pm 1\%$ ). Die Messung des Lichtquantenstromes erfolgte mit einem Photomultiplier (RCA 931 A) über einen Natrium-Salicylat-Leucht-

schirm. Vergleichende Messungen der relativen Fluoreszenzlichtausbeute und der photoelektrischen Ausbeute von Gold und Platin zeigten, daß eine Änderung der Quantenausbeute von Natrium-Salicylat mit der Wellenlänge — sofern sie überhaupt auftritt — gering sein muß, zumindest aber stetig erfolgt.

Im ersten Versuchsabschnitt wurde die Photoionisation von Wasserstoff untersucht. Die beobachteten Ionisationsprodukte waren  $H^+$ ,  $H_2^+$  und  $H_3^+$ . Das spektrale Auflösungsvermögen des Monochromators betrug (Beobachtung in der 1. Ordnung) 4 Å für die Messungen an  $H_2^+$  und 10 Å für die anderen Ionisationsprodukte, entsprechend einer Energieauflösung von 0,07 eV bzw. 0,2 eV (bezogen auf 800 Å). Zur Bestimmung des Ionisierungspotentials wurde die Weite des Eintritts- und Austrittsspals des Monochromators auf 0,10 mm reduziert. Da die Messungen hierbei außerdem in der 2. Ordnung erfolgten, ergab sich eine Steigerung des Auflösungsvermögens auf 1 Å (0,02 eV).

Die Messung der Ionisierungsausbeute erfolgte durch gleichzeitige Registrierung des Lichtquanten- und Ionenstroms mit je einem Kompensationsschreiber. Die geeignet gewählte Zeitkonstante war in jedem Fall groß gegen die Periode der Entladungsfolge, so daß beide Ströme kontinuierlich gemessen werden konnten. Der mittlere Fehler des Quotienten Ionenstrom/Quantenstrom war praktisch nur durch die statistischen Schwankungen des Ionenstromes gegeben. Eine relativ hohe Meßgenauigkeit ließ sich nach der Methode jeweils konstant eingestellter Wellenlänge erreichen, wobei die Zeitkonstante für die Ionenstromregistrierung meist 10 sec, bei extrem kleinen Ionenströmen (in der Größenordnung  $10^{-19}$  A) 30 sec betrug. Die Proportionali-

<sup>1</sup> E. SCHÖNHEIT, Z. Phys. **149**, 153 [1957].

<sup>2</sup> M. SEYA, Sci. of Light **2**, 8 [1952].

<sup>3</sup> T. NAMIOKA, Sci. of Light **3**, 15 [1954].

<sup>4</sup> H. GREINER u. E. SCHÄFFER, Optik **14**, 263 [1957].

<sup>5</sup> H. GREINER u. E. SCHÄFFER, Optik **15**, 51 [1958].

<sup>6</sup> H. GREINER u. E. SCHÄFFER, Z. Instrum. **66**, 188 [1958].

<sup>7</sup> J. A. R. SAMSON u. G. R. COOK, Bull. Amer. Phys. Soc. **3**, 413 [1958].

<sup>8</sup> H. HURZELER, M. G. INGRAM u. J. D. MORRISON, J. Chem. Phys. **28**, 76 [1958].

<sup>9</sup> G. L. WEISSLER, J. A. R. SAMSON, M. OGAWA u. G. R. COOK, J. Opt. Soc. Amer. **49**, 338 [1959].

<sup>10</sup> E. SCHÖNHEIT, Z. angew. Phys. **9**, 171 [1957].

<sup>11</sup> E. SCHÖNHEIT, Z. Naturforsch. **11 a**, 819 [1956].

<sup>12</sup> E. SCHÖNHEIT, Z. Naturforsch. **15 a**, 839 [1960], voranstehende Arbeit.