

ten von d einsetzen als bei nicht durchlöchernten Schichten; mit abnehmendem d wäre ein allmählicher Fluoreszenzabfall zu erwarten, im Gegensatz zu der beobachteten Löschung in dem recht engen Intervall von 250 Å bis 100 Å.

Nach Untersuchungen von SOBODKA¹³ können Ionen relativ leicht durch Stearatschichten diffundieren. Nach GREGOR¹⁴ jedoch sind Bariumstearatschichten nur für Bariumionen leicht durchlässig.

¹³ H. SOBODKA, J. Coll. Sci. **11**, 435 [1956]; J. Phys. Chem. **62**, 527 [1958].

Die Möglichkeit, daß auch die Farbstoffmoleküle durch die Stearatzwischenschichten diffundieren und daß hierdurch die betrachteten Effekte beeinflußt werden, ist auszuschließen, da wir keine Veränderung der Schichten durch längeres Lagern feststellen konnten. Wäre eine solche Diffusion maßgebend, so müßte die im Fall $d \geq 7a$ beobachtete Fluoreszenz von A in dem Maße verschwinden, wie die Moleküle der Komponenten S und A ineinanderdiffundieren.

¹⁴ H. P. GREGOR u. H. SCHONHORN, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3911 [1959]. — H. SCHONHORN u. H. P. GREGOR, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3576 [1961].

Absolute Schwärzungskurven massenspektrographischer Photomaterialien für positive Ionen

Von W. RUDLOFF

Aus dem I. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforsch. **17 a**, 414—421 [1962]; eingegangen am 10. März 1962)

Herrn Prof. Dr. HANS LASSEN zum 65. Geburtstag gewidmet

Für Ionen der Energie 9 keV wurden für 5 verschiedene handelsübliche gelatinearme Emulsionen vollständige absolute Schwärzungskurven für verschiedene Ionenmassen im Massenbereich 2...40 gemessen. Die Schwärzungskurven sowie die Ionenladungsdichten zur Erzeugung der Schwärzung $S-S_0=0,1$ und $S-S_0=0,5$ in Abhängigkeit von der Masse werden angegeben. Die beobachtete Abnahme der Sättigungsschwärzung mit der Ionenmasse wird auf eine teilweise Abschirmung der AgBr-Körner an der Schichtoberfläche durch eine Gelatinehaut zurückgeführt. Die Massenabhängigkeit der Empfindlichkeit wurde für eine Emulsion näher untersucht. Die Streuung der Meßergebnisse wurde dabei durch Anwendung eines Relativverfahrens verringert. Eine Nachprüfung des Schwärzungsgesetzes bei kleinen Ladungsdichten zeigte, daß sich alle untersuchten Emulsionen bei Exposition mit Ionen der Energie 9 keV wie Einkornschichten verhalten. Innerhalb der Streuung der Meßpunkte konnte eine Abweichung vom Reziprozitätsgesetz nicht festgestellt werden.

Durch Sensibilisierung von RÖNTGEN-Film mit ZnS(Ag) konnte für die Masse 2 und Schwärzung $S-S_0 > 0,1$ eine gegenüber den gelatinearmen Emulsionen stark vergrößerte Absolutempfindlichkeit erreicht werden. Bei dieser Sensibilisierung ist jedoch die Massenabhängigkeit der Empfindlichkeit sehr groß. Die Sensibilisierungsmethode lieferte ein neues Verfahren zur photographischen Bestimmung der relativen Lichtausbeuten von Zinksulfid in Abhängigkeit von der Ionenmasse.

Die in einer photographischen Schicht nach Exposition mit Ionen entwickelbare Schwärzung ist außer von der verwendeten Emulsion und den Entwicklungsbedingungen abhängig von der Ionenmasse und der Ionenenergie.

Im folgenden wird über die Messung absoluter Schwärzungskurven verschiedener handelsüblicher gelatinearmer Photoschichten für einige Ionenarten im Massenbereich 2...40 berichtet*. Ferner wurde versucht, die photographische Nachweisempfindlich-

keit für Ionen durch geeignete Sensibilisierung zu erhöhen. Die Ionenenergie war bei allen Versuchen konstant 9 keV.

Meßanordnung

1. Massenspektroskop

Für die Messungen stand ein stigmatisch fokussierendes Massenspektroskop mit einer gegenüber der ersten Ausführung² verbesserten Ionenoptik³ zur Verfügung. Die Ionen wurden durch Elektronenstoß er-

* Über die im Rahmen einer Diplomarbeit¹ durchgeführten Versuche wurde bereits kurz auf der gemeinsamen Tagung der ÖPG und des VDPG vom 15. bis 21. 10. 1961 in Wien referiert. Ein Teil der Ergebnisse ist schon in der Z. Na-

turforsch. **16 a**, 1263—1264 [1961] (im folgenden mit I bezeichnet) wiedergegeben.

¹ W. RUDLOFF, Diplom-Arbeit, Freie Universität Berlin 1962.

² E. SCHÖNHEIT, Z. angew. Phys. **9**, 171 [1957].

³ F. OESER, Diplom-Arbeit, Freie Universität Berlin 1961.



zeugt. Aus räumlichen und konstruktiven Gründen (das Massenspektroskop wurde entwickelt zum Studium der Photoionisation in Gasen⁴, die Ionisierungskammer sollte ohne größere Umbauten auch für Photoionisation verwendbar bleiben) lag es nahe, zur Elektronenstrahlerzeugung ein Fernfokussystem mit Haarnadelkathode zu benutzen^{5, 6}. Die Elektronenstrahlachse war identisch mit der Achse des Lichtstrahles bei Photoionisation, die Richtung der Elektronen entgegengesetzt der des Lichtes.

2. Elektrischer Ionennachweis

Die Ionenströme (Größenordnung 10^{-13} bis 10^{-14} A) wurden über einen Ableitwiderstand mit einem Schwingkondensator-Elektrometerversärker („Vibron-Electrometer“ der Firma Electronic Instruments Ltd., England, Modell 33 C) und angeschlossenem Kompensationsschreiber (Philips, 10 mV Meßbereich) gemessen. Es standen Meßwiderstände mit $1 \cdot 10^{10}$, $3 \cdot 10^{10}$, $1 \cdot 10^{11}$ und $3 \cdot 10^{11} \Omega$ der Firma The Victoreen, USA (Typ RX 1, Toleranz 1%) zur Verfügung. Die Genauigkeit der Strommessung war 2%, die Zeitkonstante bei einem Ableitwiderstand von $10^{11} \Omega$ 7 s.

Der Analysatorteil des Massenspektroskopes einschließlich Austrittsspalt lag auf dem vollen Ionenbeschleunigungspotential von 9 keV gegenüber Erdpotential. Da die Anordnung zum elektrischen Ionennachweis aus technischen Gründen auf Erdpotential liegen mußte, ergaben sich einige besondere konstruktive Anforderungen bei der Ausführung des Ionenauffängers. Der eigentliche Auffänger wurde als langer „Topf“ ausgebildet mit einer Öffnung von $6 \cdot 15 \text{ mm}^2$ im Topfdeckel, um der Strahlverbreiterung bei der Abbremsung der Ionen Rechnung zu tragen.

Durch die kapazitive Kopplung zwischen Analysatorspalt und Auffängersystem machte sich eine Schwankung ΔU_3 der Ionenbeschleunigungsspannung U_3 als Nullpunktsschwankung am Ausgang des Elektrometerversärkers bemerkbar (die relative Schwankung von U_3 war etwa 0,1%). Dieser schädliche Durchgriff konnte durch folgende Anordnung beseitigt werden (Abb. 1). Der an R_g abfallende Teil von ΔU_3 kompensiert durch die kapazitive Kopplung zwischen der Rohrelektrode E_5 und der Auffängerelektrode E_6 die infolge des Durchgriffs zwischen E_3 und E_6 hervorgerufene Nullpunktsschwankung. Die bei optimaler Einstellung von R_g verbleibende kurzzeitige Schwankung von etwa 0,05 mV war gleich der vom Elektrometerversärker erzeugten Nullpunktsschwankung und entsprach bei einem Meßwiderstand von $3 \cdot 10^{11} \Omega$ im 10 mV-Bereich einem Ionenstrom von etwa $2 \cdot 10^{-16}$ A (siehe Abb. 2).

Die Spannung U_3' von -85 V gegenüber E_3 verhinderte das Eindringen negativer Ladungsträger (vom

Austrittsspalt her) in das Auffängersystem. Die Elektrode E_4 diente als Bremsselektrode für Sekundärelektronen aus dem Auffängertopf E_6 .

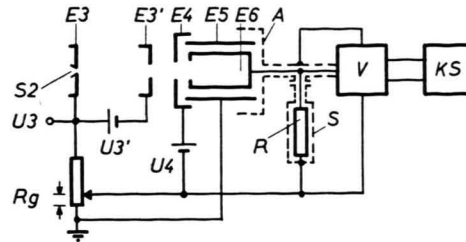


Abb. 1. Die Anordnung zum elektrischen Ionennachweis. A Abschirmung (Potential der Meßspannung), E_3 Ionenbeschleunigungselektrode, E_3' Bremsselektrode für negative Ladungsträger, E_4 Bremsselektrode für Sekundärelektronen aus E_6 , E_5 Gegenkopplungselektrode (Rohrelektrode), E_6 Auffängerelektrode, KS Kompensationsschreiber (Philips, 10 mV Vollausschlag), R Meßwiderstand (The Victoreen, Type RX 1), R_g Gegenkopplungswiderstand, S Abschirmung (Nullpotential des Verstärkers), S_2 Analysatorspalt, U_3 Ionenbeschleunigungsspannung (9 kV), U_3' Bremsspannung für negative Ladungsträger (-85 V gegenüber U_3), U_4 Bremsspannung für Sekundärelektronen aus E_6 , V Schwingkondensator-Elektrometerversärker (Electronic Instrum. Ltd., Modell 33 C).

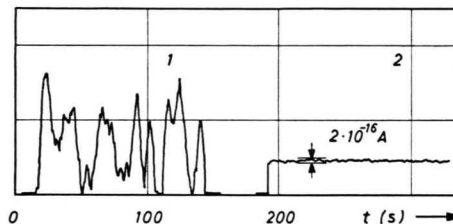


Abb. 2. Nullpunktsschwankung der Elektrometerausgangsspannung, 1) ohne Gegenkopplung, 2) mit optimaler Gegenkopplung $R = 3 \cdot 10^{11} \Omega$, 10 mV-Meßbereich, Papiervorschub 1600 mm/h.

Der Ionenstrom wurde jeweils vor und nach Exposition einer Platte gemessen. Die untersuchten Linien wurden dazu durch Veränderung des Magnetstromes fest auf den Auffänger eingestellt und einige Zeit registriert. Vor und nach jeder Strommessung wurde der Nullpunkt des Elektrometerversärkers geschrieben. Bei optimalen Bedingungen war die Konstanz des Ionenstromes 1% während 10 min.

3. Photographisches Material und Exposition

Die benutzten Photoschichten sind in Tab. 1 angegeben. Nr. 1 bis 5 sind gelatinearme Emulsionen, wie sie in der UV- und Massenspektroskopie seit langem verwendet werden^{7, 8}. Der RÖNTGEN-Film wurde wegen

⁴ E. SCHÖNHEIT, Z. Phys. **149**, 153 [1957].

⁵ K. H. STEIGERWALD, Optik **5**, 469 [1949].

⁶ F. W. BRAUCKS, Dissertation, TU Braunschweig 1956.

⁷ H. EWALD u. H. HINTENBERGER, Methoden und Anwendungen

der Massenspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1953.

⁸ H. E. DUCKWORTH, Mass Spectroscopy, University Press, Cambridge 1958.

| Nr. | Bezeichnung | Firma | Format | Em. Nr. |
|-----|-----------------------|---------------------|-------------------------|-------------|
| 1 | Q1-Platte | ILFORD LTD | 6,5 · 9 cm ² | S 3548 |
| 2 | Q2-Platte | ILFORD LTD | 6,5 · 9 cm ² | S 3549 |
| 3 | Q3-Platte | ILFORD LTD | 6,5 · 9 cm ² | S 3533 |
| 4 | SWR-Film | EASTMAN-KODAK Comp. | 35 mm | J6 37/380 |
| 5 | Schumann-Platte | AGFA-Wolfen | 9 · 12 cm ² | 2204 |
| 6 | FLUORAPID-Röntgenfilm | AGFA-Leverkusen | 35 mm | 7420/1093/1 |

Tab. 1. Die untersuchten Photoschichten.

seiner hohen Blauempfindlichkeit für die Sensibilisierungsversuche verwendet (siehe unten).

Die Plattenschleuse² gestattete die Verwendung von Platten bis zum Format 6,5 × 9 cm² und von Filmstücken im Format 3,5 × 9 cm² (Die Agfa-Schumann-Platten wurden halbiert auf 6 × 9 cm²). Die durchschnittliche Entgasungszeit des Photomaterials betrug 1 Stunde, der Druck im Plattenraum während der Exposition betrug etwa 2 · 10⁻⁵ Torr. Durch Kombination von mechanischer Verschiebung der Platten senkrecht zur Dispersionsrichtung, Umpolung des dispergierenden Magnetfeldes und elektrischer Strahlablenkung konnten auf jeder Platte im Format 6 × 9 cm² maximal 36 Aufnahmen gemacht werden (bei Verwendung von Film maximal 18 Aufnahmen).

Die Einstellung der Expositionszeiten und das Schalten des Ionenstromes erfolgte durch einen elektrischen Zeitschalter mit 24 festen Schaltstufen. Die einstellbaren Zeiten lagen zwischen 0,1 und 100 s, längere Zeiten (maximal 1000 s) wurden mit der Stoppuhr gemessen. Der Ionenstrahl wurde unterbrochen durch Abschalten der Kondensorenspannung² und Anlegen einer Gegenspannung von +100 V. Die Verteilung der Expositionszeiten erfolgte jeweils willkürlich über die ganze Platte, um Emulsionsinhomogenitäten auszugleichen.

4. Entwicklungsbedingungen

Die Ilford Q-Platten, der Kodak SWR-Film und der Agfa-Röntgen-Film wurden im konfektionierten RÖNTGEN-Entwickler ID 19 der Firma Ilford Ltd. (Methol-Hydrochinon-Entwickler) entwickelt. Er wurde unverdünnt benutzt. Die Aufnahmen wurden sofort nach der Exposition bei ständiger Bewegung entwickelt. Für jede Platte wurde 200 cm³ frischer Entwickler verwendet. Nach der Entwicklung wurden die Platten abgespült und 5 bis 6 min in Perutz-Schnellfixierbad fixiert. Die Entwicklungstemperatur war bei allen Emulsionen (mit Ausnahme der Agfa-Schumann-Platten) (18,0 ± 0,2) °C. Die Temperierung des Entwicklers erfolgte in einem offenen Thermostatenbad. Die Agfa-Schumann-Platten wurden wegen starker Schleierbildung (vermutlich infolge zu langer Lagerung) in Agfa-Rodinal, Verdünnung 1 : 20, bei 12 bis 13 °C entwickelt. Die Entwicklungszeit betrug bei den Q-Platten und beim SWR-Film 4 min; die Schumann-Platten und der RÖNTGEN-Film wurden wegen der niedrigeren Entwicklungstemperatur bzw. wegen der größeren

Schichtdicke 6 min entwickelt. Auf Grund von Vorversuchen konnte angenommen werden, daß bei den gewählten Entwicklungsbedingungen alle während der Exposition mit Ionen entwickelbar gemachten AgBr-Körner auch durchentwickelt wurden.

5. Photometrierung

Alle Aufnahmen wurden photometriert mit einem registrierenden Mikrophotometer der Firma Joyce, Loeb & Co., England (Modell EI MK III). Es standen 5 geeichte Meßkeile mit einem Schwärzungsumfang von $S=0 \dots 0,15$ bis $S=0 \dots 2,5$ zur Verfügung sowie ein Satz ebenfalls geeichter Schwärzungsmarken zum Anschluß der einzelnen Meßbereiche der Keile⁹. Die Eichfehler der Keile lagen je nach Meßumfang zwischen 0,005 und 0,03 Schwärzungseinheiten. Die Reproduzierbarkeit einer Schwärzungsmessung war bei sorgfältiger Einstellung des Photometers 1%. Die schwächsten noch auswertbaren Linien hatten eine Schwärzung (gemessen über dem Schleier) von nur einigen 10⁻³ Schwärzungseinheiten. Die Schleierschwärzung S_0 wurde für jede Platte an unbelichteten Stellen gesondert bestimmt. Als Nullpunkt diente dabei eine unbelichtete, nur fixierte Platte der gleichen Emulsion.

Ein indirektes Maß für die Verteilung der Ladungsdichte innerhalb der Fläche einer photographierten Spektrallinie ist der Verlauf der Schwärzung in dieser Fläche. Er wurde für viele Linien mit dem Photometer gemessen, ein Beispiel gibt Abb. 3. Wie man sieht, ist die Schwärzung und damit die Ionenladungsdichte in-

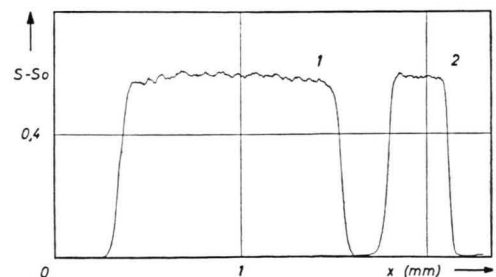


Abb. 3. Photometrierung einer Spektrallinie, 1) in Längsausdehnung, 2) quer zur Längsausdehnung. Effektive Spaltweite des Photometers 30 μ (1) und 10 μ (2), Material: Ilford Q1 (ID 19, 4 min, 18 °C).

⁹ H. PETERS, Diplom-Arbeit, Freie Universität Berlin 1961.

nerhalb der Linienfläche hinreichend konstant. Die Ionenladungsdichte q wurde daher errechnet durch den Quotienten $\text{Ionenstrom} \cdot \text{Expositionszeit} / \text{Linienfläche}$. Die Fläche der Spektrallinien war $0,351 \text{ mm}^2 \pm 2\%$ und ergab sich aus der Messung ihrer Länge und Breite mit einem Komparator.

Ergebnisse und Diskussion

1. Absolute Schwärzungskurven

In den Abb. 4 bis 6 sind für jeweils zwei verschiedene Massen die absoluten Schwärzungskurven für die untersuchten gelatinearmen Emulsionen wiedergegeben (die Kurven für die Q1-Platten und den SWR-Film sind in I mitgeteilt). Zum besseren Vergleich der Kurven ist an Stelle der Schwärzung S der um die Schleierschwärzung S_0 verringerte Wert $S - S_0$ aufgetragen. Die über mehrere Platten der gleichen Emulsion gemittelten Schleierschwärzungen \bar{S}_0 sowie deren relative Schwankung δS_0 sind in Tab. 2 für die untersuchten Photomaterialien angegeben. Die beiden für jede Emulsion wiedergegebenen Schwärzungskurven stammen von verschiedenen Aufnahmen.

Der Verlauf der Schwärzungskurven ist für die verschiedenen Massen und Emulsionen recht unterschiedlich. Zum besseren Vergleich sind daher in Abb. 7 noch einmal die absoluten Schwärzungskurven der Ionenmasse 2 für alle untersuchten gelatinearmen Emulsionen und für den mit ZnS(Ag) sensibilisierten RÖNTGEN-Film (siehe unten) dargestellt.

Die absolute Empfindlichkeit der Emulsionen, d. h. der Quotient aus hervorgerufener Schwärzung und Ionenladungsdichte ist von der Schwärzung abhängig. Ein Empfindlichkeitsvergleich der Emulsionen ist möglich durch Angabe der Ionenladungsdichte, die notwendig ist, um eine bestimmte Schwärzung hervorzurufen. In Tab. 3 sind für die 6 Materialien die zur Entwicklung der Schwärzung $S - S_0 = 0,1$ und $S - S_0 = 0,5$ notwendigen Ionenladungsdichten $q_{0,1}$ und $q_{0,5}$ für einige Ionenmassen angegeben.

Die Schwankungen der absoluten Empfindlichkeit, gemessen für verschiedene Platten der gleichen Emulsionsnummer, lagen zwischen $\pm 2\%$ und $\pm 25\%$, die mittlere Schwankung war etwa $\pm 10\%$. Die in Tab. 3 angegebenen Werte sind z. Tl. Mittelwerte. Bezogen auf die Schwärzung $S - S_0 = 0,1$ und

| | Q1 | Q2 | Q3 | SWR | Schumann | Fluorapid |
|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| \bar{S}_0 | 0,012 | 0,070 | 0,070 | 0,05 | 0,20 | 0,10 |
| δS_0 | $\pm 30\%$ | $\pm 25\%$ | $\pm 10\%$ | $\pm 50\%$ | $\pm 10\%$ | $\pm 10\%$ |

Tab. 2. Die mittleren Schleierschwärzungen \bar{S}_0 und deren relative Schwankung δS_0 für die untersuchten Emulsionen.

| M | Q1 | Q2 | Q3 | SWR | Schumann | ZnS(Ag) |
|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 2 | $7,4 \cdot 10^{-12}$ | $2,0 \cdot 10^{-12}$ | $1,6 \cdot 10^{-12}$ | $2,6 \cdot 10^{-12}$ | $1,6 \cdot 10^{-11}$ | $2,6 \cdot 10^{-12}$ |
| 4 | $1,0 \cdot 10^{-11}$ | — | — | — | — | $4,2 \cdot 10^{-12}$ |
| 14 | $2,1 \cdot 10^{-11}$ | $6,8 \cdot 10^{-12}$ | $4,8 \cdot 10^{-12}$ | $7,0 \cdot 10^{-12}$ | $4,5 \cdot 10^{-11}$ | — |
| 16 | $2,4 \cdot 10^{-11}$ | — | — | $7,5 \cdot 10^{-12}$ | — | — |
| 28 | $4,4 \cdot 10^{-11}$ | — | — | $1,1 \cdot 10^{-11}$ | $4,2 \cdot 10^{-11}$ | — |
| 32 | $4,9 \cdot 10^{-11}$ | — | — | $1,1 \cdot 10^{-11}$ | $5,1 \cdot 10^{-11}$ | — |
| 40 | $5,6 \cdot 10^{-11}$ | $9,5 \cdot 10^{-12}$ | $5,9 \cdot 10^{-12}$ | — | $1,1 \cdot 10^{-10}$ | $1,2 \cdot 10^{-10}$ |

Tab. 3 a. Die zur Erzielung der Schwärzung $S - S_0 = 0,1$ notwendigen Ionenladungsdichten $q_{0,1}$ in As/cm^2 .

| M | Q1 | Q2 | Q3 | SWR | Schumann | ZnS(Ag) |
|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 2 | $5,4 \cdot 10^{-11}$ | $2,2 \cdot 10^{-11}$ | $2,4 \cdot 10^{-11}$ | $1,5 \cdot 10^{-11}$ | $1,3 \cdot 10^{-10}$ | $5,9 \cdot 10^{-12}$ |
| 4 | $7,6 \cdot 10^{-11}$ | — | — | — | — | $9,3 \cdot 10^{-12}$ |
| 14 | $1,9 \cdot 10^{-10}$ | $1,5 \cdot 10^{-10}$ | $9,4 \cdot 10^{-11}$ | $4,6 \cdot 10^{-11}$ | $3,6 \cdot 10^{-10}$ | — |
| 16 | $1,9 \cdot 10^{-10}$ | — | — | $5,0 \cdot 10^{-11}$ | — | — |
| 28 | $3,7 \cdot 10^{-10}$ | — | — | $6,7 \cdot 10^{-11}$ | $3,5 \cdot 10^{-10}$ | — |
| 32 | $4,2 \cdot 10^{-10}$ | — | — | $7,0 \cdot 10^{-11}$ | $3,6 \cdot 10^{-10}$ | — |
| 40 | $5,2 \cdot 10^{-10}$ | $1,9 \cdot 10^{-10}$ | $1,4 \cdot 10^{-10}$ | — | — | $2,4 \cdot 10^{-10}$ |

Tab. 3 b. Die zur Erzielung der Schwärzung $S - S_0 = 0,5$ notwendigen Ionenladungsdichten $q_{0,5}$ in As/cm^2 .

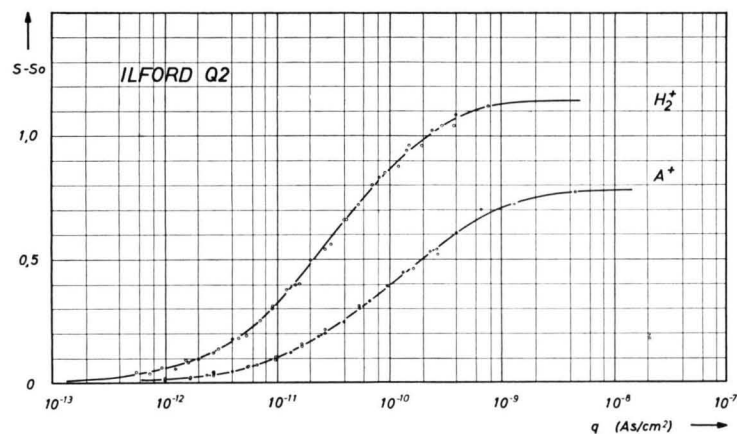


Abb. 4. Absolute Schwärzungskurven für Ilford Q2-Platten, Ionenenergie 9 keV.

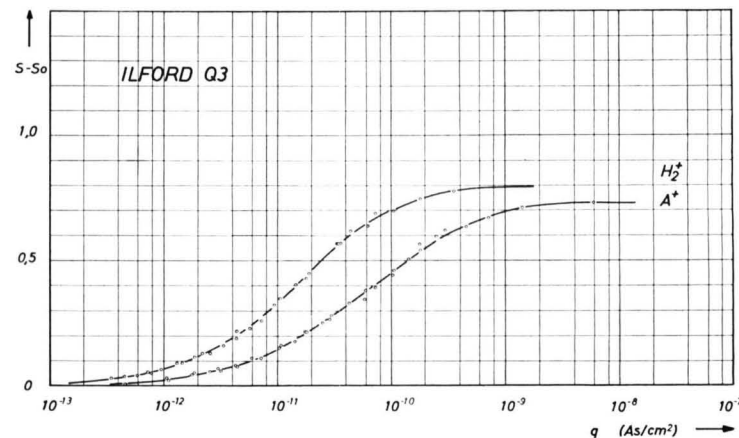


Abb. 5. Absolute Schwärzungskurven für Ilford Q3-Platten, Ionenenergie 9 keV.

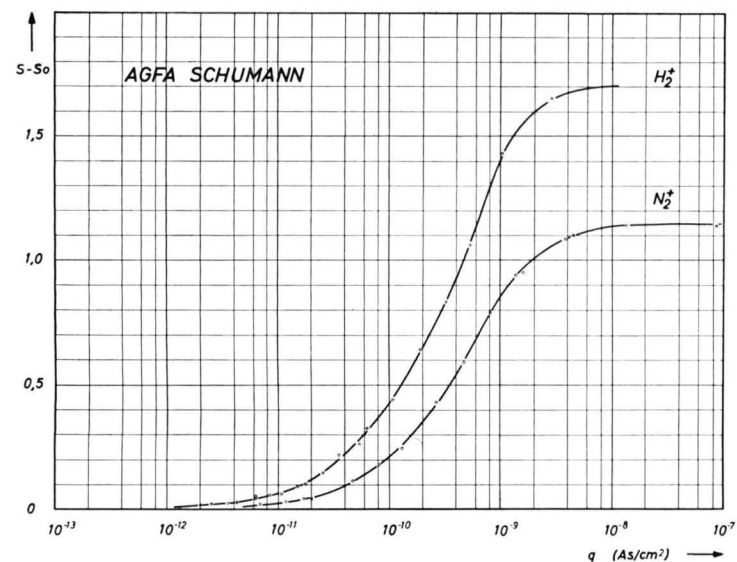


Abb. 6. Absolute Schwärzungskurven für Agfa-Schumann-Platten, Ionenenergie 9 keV.

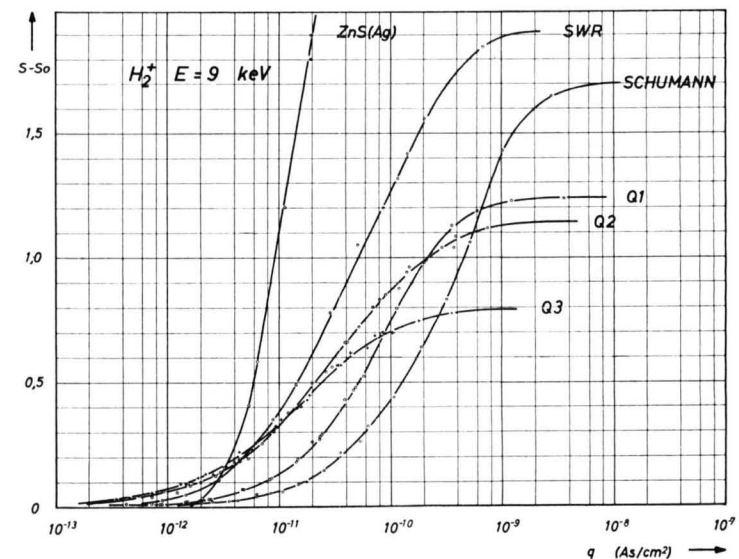


Abb. 7. Absolute Schwärzungskurven für die Ionenmasse 2 für 5 gelatinearme Emulsionen und für den mit ZnS(Ag) sensibilisierten RÖNTGEN-Film, Ionenenergie 9 keV.

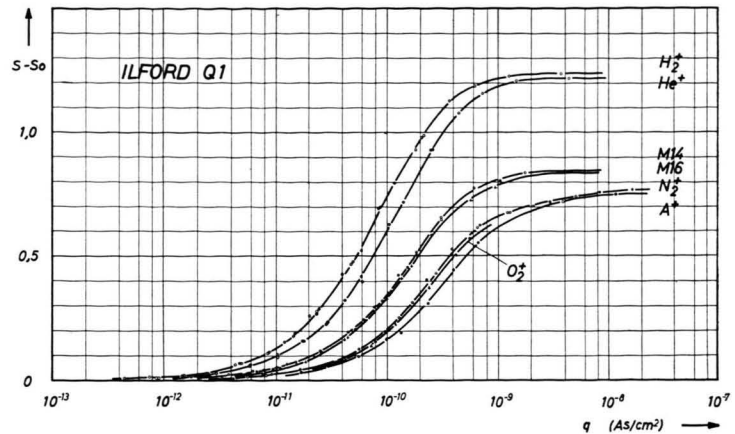


Abb. 8. Absolute Schwärzungskurven für verschiedene Ionenmassen und Ilford Q1-Platten, Ionenenergie 9 keV.

die Ionenmasse 2 sind die Q3-Emulsion etwa 5-mal, die Q2-Platten etwa 4-mal und der SWR-Film 3-mal so empfindlich wie die Q1-Platten, während die Agfa-Schumann-Platten nur etwa die halbe Empfindlichkeit der Q1-Platten besitzen. Für Schwärzungen $S - S_0 > 0,5$ nimmt der SWR-Film wegen seiner großen Steilheit die Stelle der empfindlichsten Emulsion ein, die Reihenfolge der anderen Materialien verändert sich dabei nicht.

2. Massenabhängigkeit der Empfindlichkeit

Für eine Emulsion (Ilford Q1) wurde die Abhängigkeit der Schwärzung von der Ionenmasse genauer untersucht. Wegen der großen Schwankung der absoluten Plattenempfindlichkeit mußte hierfür ein Relativverfahren angewendet werden, wie es unabhängig von den vorliegenden Untersuchungen auch von BURLEFINGER und EWALD¹⁰ bei der Bestimmung der absoluten Plattenempfindlichkeit aus Kornzählungen für verschiedene Ionenmassen verwendet wurde. Auf einer Platte wurden nacheinander 2 verschiedene Ionenarten aufgenommen. Die Exposition mit mindestens einer dieser beiden Ionenarten wurde auf einer weiteren Platte wiederholt, diesmal aber in Verbindung mit einer dritten Ionenart. Der Wechsel der Ionenart erfolgte durch Austausch des Gases in der Ionenquelle. Durch dieses Eichverfahren konnten die aus den einzelnen Aufnahmeserien ermittelten Schwärzungskurven aneinander angeschlossen werden. Die nach diesem Verfahren gemessenen vollständigen Schwärzungskurven sind in Abb. 8

dargestellt. Die Werte der Ionenladungsdichte $q_{0,1}$ und $q_{0,5}$ sind in Tab. 3 angegeben.

3. Massenabhängigkeit der Sättigungsschwärzung

Die Sättigungsschwärzung S_m nimmt bei den gelatinearmen Emulsionen mit zunehmender Ionenmasse ab. In Abb. 9 ist S_m als Funktion der Massen-zahl M dargestellt. Der Wert von S_m für die Masse 1 für Q1-Platten wurde der Arbeit von BRIX und DEHMELT¹¹ entnommen.

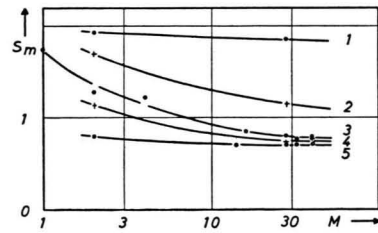


Abb. 9. Sättigungsschwärzung S_m als Funktion der Massenzahl M . 1) SWR-Film, 2) Schumann-Platte, 3) Q1-Platte, 4) Q2-Platte, 5) Q3-Platte. Der Wert von S_m für $M=1$ für Q1-Platten wurde der Arbeit von BRIX und DEHMELT¹¹ entnommen.

Die Eindringtiefe für Ionen mittlerer Energie (etwa 5...20 keV) liegt je nach Ionenmasse und Energie in der Größenordnung von $1/10 \mu^{12,13}$. Da die Korndurchmesser im allgemeinen größer als $1/10 \mu$ sind, können nur solche AgBr-Kristalle von den Ionen getroffen und entwickelbar gemacht werden (sieht man von Sekundäreffekten ab^{12,14,15}), die zu einer obersten Kornlage gehören. Darauf deu-

¹⁰ E. BURLEFINGER u. H. EWALD, Z. Naturforschg. **16 a**, 430 [1961].

¹¹ P. BRIX u. H. G. DEHMELT, Z. Phys. **126**, 728 [1949].

¹² P. BRIX, Z. Phys. **126**, 35 [1949].

¹³ J. R. YOUNG, J. Appl. Phys. **26**, 1302 [1955].

¹⁴ R. KOLLATH, Ann. Phys., Lpz. (5) **26**, 705 [1936].

¹⁵ N. B. HANNAY, Rev. Sci. Instrum. **25**, 644 [1954].

ten auch die Messungen von BRIX und DEHMELT¹¹ hin, die bei Exposition von Q1-Platten mit Protonen der Energie 5...17 keV feststellten, daß die Sättigungsschwärzung unabhängig von der Energie und damit auch innerhalb dieses Energiebereiches, unabhängig von der Reichweite war. Nimmt man an, daß die oberste Kornlage der Emulsion völlig frei aus der Schicht herausragt oder die Dicke einer doch noch vorhandenen Gelatinehaut klein gegenüber der Reichweite der Ionen auch für höhere Massenzahlen ist, dann ist die Massenabhängigkeit der Sättigungsschwärzung nicht verständlich. Stellt man sich aber vor, daß die Gelatineschicht *stellenweise* so dick ist, daß Ionen mit höherer Massenzahl sie nicht mehr zu durchdringen vermögen, dann nimmt die Sättigungsschwärzung mit der Ionenmasse ab, weil nicht mehr alle in der obersten Schicht liegenden Körner, auch bei hohen Ladungsdichten, geschwärzt werden.

Die hohe Sättigungsschwärzung des SWR-Films (siehe auch I, Abb. 2) und ihre geringe Massenabhängigkeit gegenüber den anderen Schichten scheint darauf hinzudeuten, daß dort die Gelatinehaut auf den AgBr-Körnern zumindest dünner als bei den übrigen Emulsionen ist.

Eine quantitative Erklärung dieser Massenabhängigkeit ist bisher noch nicht möglich.

4. Prüfung des Schwärzungsgesetzes

Für eine Einkornschicht wird der Zusammenhang zwischen entwickelter Schwärzung S und Ionenladungsdichte q durch ein einfaches Exponentialgesetz (KINOSHITA¹⁶) wiedergegeben:

$$S = S_m (1 - e^{-kq}). \quad (1)$$

S_m ist die von den Ionen entsprechend ihrer Reichweite maximal entwickelbare Schwärzung; k ist eine von der jeweiligen Emulsion, der Ionenart und der Energie der einfallenden Teilchen abhängige Konstante. Für kleine Schwärzungen gilt dann:

$$S = S_m k q. \quad (2)$$

Für alle untersuchten gelatinearmen Emulsionen und Ionenarten ergab die doppelt-logarithmische Darstellung der Schwärzungskurven (S und q im logarithmischen Maßstab) im Bereich kleiner Schwärzungen innerhalb der Streuung der Meßpunkte Geraden mit der Steigung 1, d. h. Gültigkeit der Beziehung (2). Daraus ergibt sich auch die Gültigkeit

des Reziprozitätsgesetzes für die fünf gelatinearmen Emulsionen für Exposition mit Ionen innerhalb des untersuchten Massenbereiches (die Schwärzung S ist nur vom Produkt aus Ionenstromdichte und Expositionszeit abhängig), wie es für die Ilford-Q-Platten schon mehrfach bestätigt wurde (s. Anm.^{10, 11}). Als Beispiel sind in Abb. 10 absolute Schwärzungskurven bei kleinen Ladungsdichten für die Q1-Platte dargestellt.

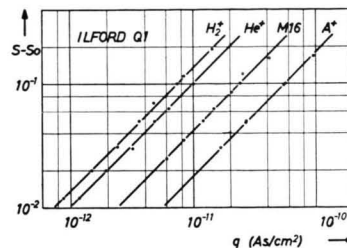


Abb. 10. Absolute Schwärzungskurven bei kleinen Ionenladungsdichten, Ilford Q1-Platte, Ionenenergie 9 keV.

Man darf daraus schließen, daß sich die hier untersuchten photographischen Schichten bei Exposition mit Ionen wie Einkornschichten verhalten. Da die Schichtdicke der Emulsionen größer als ein mittlerer Korndurchmesser ist, kann man daher annehmen, daß die Ionen nicht tiefer als eine Kornlage in die Schicht eindringen, in Übereinstimmung mit anderen Messungen^{11, 13}.

5. Sensibilisierungsversuche

Die Verwendung sensibilisierter Schichten, wie sie in der UV-Spektroskopie zur Erhöhung der Empfindlichkeit seit langem üblich ist, erfolgte in der Massenspektroskopie bisher nur vereinzelt^{8, 17}. Es sollte daher festgestellt werden, ob sich durch geeignete Sensibilisierung die Nachweisempfindlichkeit für Ionen gegenüber derjenigen bei Verwendung gelatinearmer Emulsionen steigern ließe. Wegen der geringen Reichweite der Ionen kam nur eine Oberflächensensibilisierung in Frage. Wegen seiner hohen Lichtausbeute beim Beschuß mit Ionen wurde zum Sensibilisieren silberaktiviertes Zinksulfid [ZnS(Ag), Typ SF 312 der Firma Auer] benutzt. Die Korngröße lag zwischen 5 und 15 μ . Um eine direkte Ionenwirkung mit Sicherheit auszuschließen, wurde der Leuchtstoff nicht direkt auf den RÖNTGEN-Film (siehe Tab. 1) aufgebracht, son-

¹⁶ S. KINOSHITA, Proc. Roy. Soc., Lond. A **83**, 432 [1910].

¹⁷ E. SCHÖNHEIT, Naturwiss. **44**, 278 [1957].

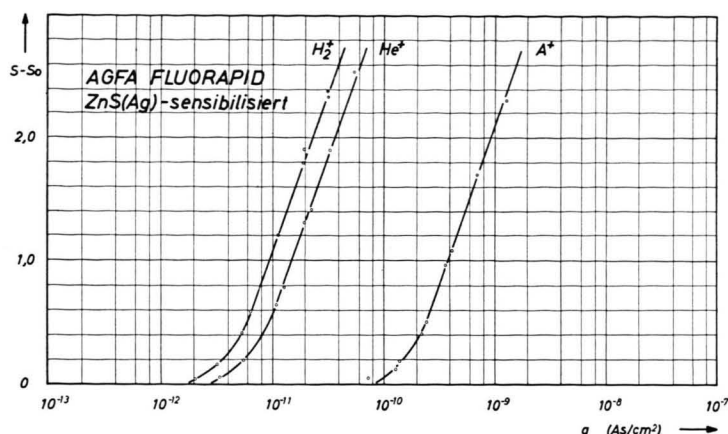


Abb. 11. Absolute Schwärzungskurven für Agfa-Röntgen-Film bei Sensibilisierung mit ZnS(Ag) (Auer SF 312), Ionenenergie 9 keV.

dern zunächst bindemittelfrei aus einer Aufschwemmung in Methanol auf dünne Glaträger (Dicke 130...140 μ) mit einer Flächenbelegung von etwa 5 mg/cm² aufsedimentiert. Leuchtschirm und Film wurden übereinander auf dem Filmhalter des Plattenschiebers² montiert und anschließend exponiert. Auch bei diesen Messungen wurde das oben beschriebene Relativverfahren angewendet. Jeder Leuchtschirm wurde mit zwei verschiedenen Ionenarten exponiert. Der Einfluß der Zerstörung des Leuchtstoffes konnte bei den hier benutzten Ionenladungsdichten vernachlässigt werden¹⁸.

Die absoluten Schwärzungskurven wurden für die Massenzahlen 2, 4 und 40 bestimmt; wie zu erwarten, ist die Gestalt der Schwärzungskurven unabhängig von der Masse (Abb. 11). Bezogen auf die Schwärzung $S - S_0 = 0,1$ und die Masse 2 entspricht die Empfindlichkeit des sensibilisierten Films etwa der des SWR-Films; für alle höheren Schwärzungswerte ist sie wegen der großen Steilheit des Röntgen-Films größer als die aller untersuchten gelatinearmen Emulsionen (vgl. auch Abb. 7). Die Lumineszenzlichtausbeute nimmt jedoch mit zunehmender Ionenmasse stark ab, so daß für die Masse 40 im Bereich kleiner bis mittlerer Schwärzungen (etwa bis $S - S_0 = 0,5$) die gelatinearmen Emulsionen hinsichtlich der Empfindlichkeit dem sensibilisierten Material überlegen sind.

Die hier angewendete Sensibilisierungsmethode liefert ein neues Verfahren, die relative Massen-

abhängigkeit der Lichtausbeute des verwendeten Leuchtstoffes zu bestimmen. Es ist für verschiedene Massen das Verhältnis der Ionenladungsdichten, die zu gleicher Schwärzung führten, ein Maß für das Verhältnis der Lichtausbeuten der einzelnen Ionenarten (bei gleicher Ionenenergie). Bezogen auf die Massenzahl 2 ergab die Auswertung die in Tab. 4 angegebenen relativen Lichtausbeuten A_{rel} . Die Streuung dieser Werte für verschiedene Aufnahmen betrug 10%. Die mit dieser photographischen Methode ermittelten relativen Lichtausbeuten sind mit anderweitig¹⁸ für den gleichen Leuchtstoff gemessenen Werten verträglich.

| M | 2 | 4 | 40 |
|------------------|-----|----|------|
| A_{rel} | 100 | 63 | 2,36 |

Tab. 4. Relative Lichtausbeuten von ZnS(Ag) (Auer SF 312) für Ionen der Energie 9 keV.

Eine größere Steigerung der Empfindlichkeit durch Verwendung anderer Leuchtstoffe ist nicht zu erwarten. Soweit bekannt, hat Zinksulfid für Ionen die höchste Lumineszenzausbeute.

Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. H. LASSEN, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für sein förderndes Interesse während der Durchführung der vorliegenden Untersuchungen zum Ausdruck bringen. Herrn Dr. E. SCHÖNHEIT danke ich für die Überlassung des Massenspektroskopes sowie für viele anregende Diskussionen. Ferner habe ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit durch Gewährung von Sachbeihilfen zu danken.

¹⁸ D. EITNER, unveröffentlicht.