

Die kinetische Energie ionisierter Molekülfragmente

I. Methodik

Von ROLF TAUBERT

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig
(Z. Naturforschg. 19 a, 484—493 [1964]; eingegangen am 27. Dezember 1963)

Methods of measuring initial energies of ionized molecular fragments are discussed in terms of the velocity space. An ion source together with the collector arrangement define a certain part of the velocity space from where ions are collected. If this part is not equivalent to a fixed solid angle in velocity space, discrimination due to initial energy takes place. Well defined discrimination effects can be used to measure the initial energy probability function W_E of an ion ensemble. Emphasis is laid especially upon the deflection method. Using this method one obtains the probability function W_E simply by differentiating the primarily measured ion current distribution. The necessary working conditions which have to be fulfilled are discussed in some detail and an experimental arrangement is described, which has been used to measure the initial energy distribution functions of fragment ions from the lower paraffins.

Bei der Dissoziation eines freien Moleküls (Radikals, Ions) wird innere Energie umgewandelt in kinetische Energie der entstehenden Bruchstücke. Da Dissoziation räumliche Entfernung, also Bewegung der Bruchstücke bedeutet, muß auf jeden Fall ein wenn auch noch so kleiner Betrag an kinetischer Energie freiwerden. Die beim Dissoziationsprozeß auf die entstehenden Bruchstücke übertragene kinetische Energie hängt in komplexer Weise von spezifischen Eigenschaften des dissoziierenden Moleküls und von der Art des Zerfalls ab. Beim Vorliegen theoretischer Vorstellungen sollte es also möglich sein, aus der Kenntnis der kinetischen Energie auf Eigenschaften des Moleküls und Einzelheiten des Zerfallsvorganges zu schließen oder die theoretischen Modellvorstellungen zu prüfen. Hierin liegt der eigentliche Sinn der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen über die kinetische Energie.

In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst Anordnungen diskutiert werden, mit denen die kinetische Energie der bei Elektronenstoß-Experimenten entstehenden Mutter-Ionen und Fragment-Ionen bestimmt werden kann. Das Schwergewicht der Diskussion wird dabei auf der sogenannten *Ablenkmethode* liegen. Das Prinzip dieser Methode ist seit langer Zeit bekannt^{1–5}. Offensichtlich sind aber die Möglichkeiten dieses Prinzips nicht allgemein erkannt worden, so daß diese Methode noch heute in weiten Kreisen als lediglich qualitativer Aussagen fähig eingeschätzt wird.

In der folgenden Arbeit II werden wir über Experimente mit der Ablenkmethode an einfachen Paraffinen (Methan, Äthan, Propan, Butan, Pentan und Hexan) berichten und in zwei weiteren Arbeiten III und IV diese Ergebnisse eingehend diskutieren.

1. Anfangsenergie und Übergangsenergie

Es ist das Ziel der Experimente, Auskunft über die kinetische Energie zu erhalten, die insgesamt bei einem bestimmten Dissoziationsprozeß den entstehenden Bruchstücken mitgegeben wird. Diese Energie, die im Schwerpunktssystem des zerfallenden Ions zu messen ist, soll *Übergangsenergie* genannt werden. Dem Experiment direkt zugänglich ist aber nur die im Laborsystem zu messende kinetische Energie eines bestimmten Bruchstück-Ions im Augenblick seiner Entstehung: die sog. *Anfangsenergie*. Anfangsenergie besitzen aber auch Ionen, die gar keine Dissoziation erlebt haben, also z. B. Edelgas-Ionen oder die noch nicht dissozierten Mutter-Ionen (parent ions): nämlich die der jeweiligen Gastemperatur entsprechende thermische Energie mit der Verteilungsfunktion

$$W_E(E) = \text{const } \sqrt{E} \exp(-E/kT) \quad (1)$$

und der mittleren Energie

$$\bar{E} = 3kT/2. \quad (2)$$

¹ R. M. REESE u. J. A. HIPPLE, Phys. Rev. 75, 1332 [1949].

² C. E. BERRY, Phys. Rev. 78, 597 [1950].

³ O. OSBERGHAUS u. R. TAUBERT, Angew. Chem. 63, 287 [1951].

⁴ R. TAUBERT, Diplomarbeit, Göttingen 1951.

⁵ J. BRACHER, Diplomarbeit, Bonn 1961.



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.

Bei Bruchstück-Ionen setzt sich die Anfangsenergie zusammen aus einem Anteil der thermischen Energie des Mutter-Ions und aus einem Anteil der Übergangsenergie. Ist das betreffende Ion das Endprodukt einer Zerfallsreihe, so sind Anteile mehrerer Übergangsenergien in der Anfangsenergie enthalten. Bei Zerfallsreihen ist eine Berechnung der Übergangsenergien aus den gemessenen Anfangsenergien im allgemeinen nicht möglich. Auf dieses Problem soll später noch genauer eingegangen werden (III). Solange wir uns mit der Methodik beschäftigen, interessiert nur die Anfangsenergie. Vollständige Kenntnis der Anfangsenergie erfordert insbesondere die Kenntnis der Anfangsenergie-Verteilung, die den Ionen innerhalb eines Reaktionsraumes zuzuordnen ist.

2. Der Geschwindigkeitsraum

Jedes Ion, das in einem Reaktionsraum entsteht, definiert durch die drei Komponenten seiner Anfangsgeschwindigkeit einen Punkt im Geschwindigkeitsraum. Die relative Punktdichte n im Geschwindigkeitsraum ist identisch mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung W_v der Anfangsgeschwindigkeit.

$$W_v(v_x, v_y, v_z) \equiv n(v_x, v_y, v_z) / \iiint n dv_x dv_y dv_z. \quad (3)$$

W_v hängt sowohl von der untersuchten Substanz als auch von den Versuchsbedingungen ab. Zu den Versuchsbedingungen gehören vor allem Energie und Richtung der ionisierenden Elektronen. Für Ionen, die nicht die Folgeprodukte eines Dissoziationsprozesses sind – das sind Edelgas-Ionen oder Mutter-Ionen –, ist die Verteilungsfunktion der Anfangsgeschwindigkeit durch die Temperaturbewegung der Atome bzw. Moleküle im Augenblick der Ionisation gegeben. Befinden sich diese Moleküle im thermischen Gleichgewicht mit den Wänden des Ionisationsraumes und haben alle begrenzenden Wände gleiche Temperatur, so ist die Verteilung W_v dieser Ionen kugelsymmetrisch. Die geringfügige Impulsübertragung des Elektrons auf das Ion wird dabei vernachlässigt. Bei Fragment-Ionen kann die Kugelsymmetrie u. U. gestört sein, falls die Elektronen eine fest vorgegebene Flugrichtung haben, die im folgenden stets als y -Richtung bezeichnet wird. In jedem Fall aber besitzt W_v mindestens Rotationssymmetrie um die

Flugrichtung der Elektronen. Das läßt sich am einfachsten am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls klarmachen: Die Bruchstücke fliegen stets in Richtung der Kernverbindungsline auseinander. Ist nun die Anregungswahrscheinlichkeit des Moleküls abhängig vom Winkel zwischen stoßendem Elektron und Kernverbindungsline, so kann es zu nicht-kugelsymmetrischen Verteilungen W_v kommen.

Nehmen wir an, daß der Stoß in Richtung der Kernverbindungsline größere Anregungswahrscheinlichkeit besitzt als senkrecht dazu, so werden die y -Komponenten der Anfangsgeschwindigkeit bevorzugt – die Verteilung W_v nimmt die Form einer „Zigarette“ in y -Richtung an. Sind Stöße senkrecht zur Kernverbindungsline bevorzugt, so hat die Verteilung W_v „Diskus“form.

Derartige Abweichungen von der Kugelsymmetrie wurden bisher bei den Prozessen



beobachtet^{6, 7}.

Vergeht zwischen der Anregung und dem eigentlichen Dissoziationsvorgang eine gewisse Zeit, so wird sich eine eventuell vorhandene nicht-kugelsymmetrische Anregungswahrscheinlichkeit wegen der Rotation der angeregten Moleküle nur zum Teil oder gar nicht in einer Abweichung von der Kugelsymmetrie der Geschwindigkeitsverteilung W_v äußern. Im folgenden beschränken wir uns auf die Diskussion kugelsymmetrischer Verteilungen.

3. Verschiedene Verteilungsfunktionen

Für die meisten Anwendungen interessiert letzten Endes nicht die Geschwindigkeitsverteilung W_v , sondern die Energieverteilung W_E , die dadurch definiert ist, daß $W_E(E) dE$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß ein Ion eine Anfangsenergie im Bereich E bis $E + dE$ hat. Bei kugelsymmetrischer Verteilung W_v besteht die folgende einfache Relation zwischen W_v und W_E :

$$W_E = 4 \pi v W_v / m, \quad (4)$$

$$W_E = \text{const} \sqrt{E} W_v.$$

⁶ N. SASAKI u. T. NAKAO, Proc. Imp. Acad., Japan **11**, 138, 413 [1935]; **17**, 75 [1941].

⁷ G. H. DUNN, Phys. Rev., Lett. **8**, 62 [1962]. — G. H. DUNN u. L. J. KIEFFER, Phys. Rev. **132**, 2109 [1963].

4. Diskriminierung

Jede Versuchsanordnung zur Messung der Anfangsenergie läßt je nach Anordnung des Spaltsystems nur einen Teil der im Ionisationsraum entstehenden Ionen zum Nachweis gelangen. Diese Ionen, die aus einem Teilvernmen des Ionisationsraumes stammen und zu einem ganz bestimmten Ausschnitt des Geschwindigkeitsraumes gehören, werden einer Energieanalyse unterworfen. Als primäres Ergebnis erhält man dann Ionenstromwerte I als Funktion eines Parameters g . g kann z. B. eine Gegenfeldspannung⁸ sein oder die Ablenkspannung an einem Kondensator⁹, die Einschussenergie der Ionen in einen magnetischen Analysator¹⁰ oder eine andere geeignete Größe. Durch den Parameter g wird entweder die Anfangsenergie E der nachgewiesenen Ionen oder eine bestimmte Komponente ihrer Anfangsgeschwindigkeit oder ein bestimmter Bereich dieser Größen festgelegt. Um von $I(g)$ zur gesuchten Verteilung W_E zu gelangen, muß man nicht nur den funktionalen Zusammenhang $E(g)$ bzw. $v(g)$ kennen, sondern vor allem auch den zugehörigen Ausschnitt des Geschwindigkeitsraumes. Dies soll am folgenden Beispiel erläutert werden: Die Versuchsanordnung ist schematisch in Abb. 1 wiedergegeben. Zwischen den Elektroden R und S_3 wird ein in z -Richtung schmaler Elektronenteppich in den Gasraum geschossen. In x - und y -Richtung sei das Elektronenbündel ausgedehnt. Die Ionisierungsdichte sei über das ganze Bündel konstant. Ein zwischen den Elektroden R und S_3 angelegtes homogenes Ziehfeld beschleunigt die Ionen in Richtung der z -Achse. Die Potentialdifferenz zwischen dem Elektronenbündel und Elektrode S_3 sei U_B .

W_v sei kugelsymmetrisch und nehme nach höheren Geschwindigkeiten so schnell ab, daß sich eine Maximalgeschwindigkeit v_{\max} derart angeben läßt, daß fast alle Ionen eine Anfangsgeschwindigkeit $v < v_{\max}$ haben und $W_v \approx 0$ für $v \geq v_{\max}$. Außerdem soll gelten $E_{\max} = m v_{\max}^2 / 2 \ll e U_B$. Unter die-

sen Umständen wirkt eine kleine Lochblende in S_3 wie eine *Punktquelle von Ionen, die den gesamten Geschwindigkeitsraum mit gleichem Gewicht repräsentiert*. Hinreichende Voraussetzungen hierfür sind z. B. das Fehlen von Feldkomponenten in x - bzw. y -Richtung zwischen R und S_3 sowie die Homogenität der Ionisierungsdichte im gesamten Ioneneinzugsgebiet G . Damit sei der Bereich des Elektronenbündels bezeichnet, aus dem heraus Ionen die Lochblende in S_3 passieren können. Bei Vorgabe einer bestimmten maximalen Anfangsenergie läßt sich dieses Gebiet eindeutig angeben. Das Auftreten von Raumladungen stört nicht, solange dadurch kein Vorzeichenwechsel des Feldes zwischen R und S_3 verursacht wird und solange das Feld eben bleibt, d. h. solange keine Feldkomponenten in x - bzw. y -Richtung auftreten.

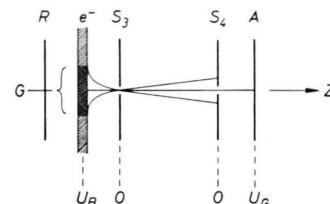


Abb. 1. Anordnung zur Messung der Anfangsenergie. e^- : Elektronenbündel. Weitere Erläuterungen im Text.

Im feldfreien Raum zwischen S_3 und S_4 laufen die Ionen auf Geraden. Der Winkel zwischen einer bestimmten Ionenbahn und der optischen Achse (z) ist gleich dem Verhältnis $v_{\perp}/v_{z, \text{ges.}}$. Dabei ist v_{\perp} die Komponente der Anfangsgeschwindigkeit senkrecht zur z -Achse und $v_{z, \text{ges.}}$ die z -Komponente der Ionengeschwindigkeit nach Passieren von S_3 . Wegen $E_{\max} \ll e U_B$ gilt *

$$v_{z, \text{ges.}} = v_B (1 + v_z^2 / 2 v_B^2 + \dots), \quad (5)$$

wobei $v_B = \sqrt{2 e U_B / m}$ (6)

und v_z die z -Komponente der Anfangsgeschwindigkeit ist.

* Beachte: Nicht die Geschwindigkeiten, sondern die Energien addieren sich. Damit hängt $v_{z, \text{ges.}}$ nicht mehr vom Vorzeichen von v_z ab: Ionen mit negativer, d. h. zur Elektrode R gerichteter v_z -Komponente verlassen die Ionisierungsebene zunächst in Richtung R . Im Ziehfeld werden diese Ionen abgebremst, kehren um und passieren die Ionisierungsebene mit einer positiven v_z -Komponente gleichen Betrages.

⁸ H. D. HAGSTRUM, Rev. Mod. Phys. **23**, 185 [1951]. — R. J. KANDEL, J. Chem. Phys. **22**, 1496 [1954]; **23**, 84 [1955].

⁹ Hierzu gehört auch die Ausnutzung der Energiedispersion (Ausnutzung der v_z -Komponente!) des Platten- bzw. Zylinderkondensators. Siehe z. B. H. E. STANTON, J. Chem. Phys. **30**, 1116 [1959].

¹⁰ H. D. HAGSTRUM u. J. T. TATE, Phys. Rev. **59**, 354 [1941]. — F. L. MOHLER, V. H. DIBELER u. R. M. REESE, J. Chem. Phys. **22**, 394 [1954]. — T. TSUCHIYA, J. Chem. Phys. **36**, 568 [1962]. — J. A. OLMSSTED, Thesis, University of California 1963, UCRL-10687.

Mit $v_{z,\text{ges.}} \approx v_B$ hängt der Winkel zwischen der z -Achse und einer Ionenbahn näherungsweise nur von v_\perp , nicht aber von v_z ab. Eine weitere Lochblende in S_4 blendet damit alle Ionen aus, deren v_\perp -Komponente den durch die Blendenöffnung in S_4 festgelegten Grenzwert $\Delta v_\perp \ll v_{\max}$ überschreitet. Für den die Lochblende in S_4 passierenden Ionstrom können wir also schreiben

$$I = \text{const } \Delta v_\perp^2 \int_0^{v_{\max}} W_b \, dv_z. \quad (7)$$

Es können also nur die Ionen den Auffänger A erreichen, die im Geschwindigkeitsraum innerhalb einer „Röhre“ $0 < v_\perp < \Delta v_\perp$ liegen.

Die Energieanalyse werde durch Anlegen einer Gegenspannung U_G an den Auffänger A ausgeführt. Für $U_G > U_B$ (positive Ionen!) folgt

$$I(U_G) = \text{const } \Delta v_\perp^2 \int_{v_G(U_G)}^{v_{\max}} W_b \, dv_z, \quad (8)$$

$$v_G = \sqrt{2 e (U_G - U_B) / m}. \quad (9)$$

U_G ist also der oben genannte Parameter „ g “. Durch Differentiation nach U_G erhält man in bekannter Weise die Energieverteilung $N(E)$ der Anfangsenergie E für die tatsächlich *nachgewiesenen Ionen*. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Verteilung $N(E)$ der nachgewiesenen Ionen wegen der nicht vollständigen Erfassung des gesamten Geschwindigkeitsraumes im allgemeinen nicht mit der Verteilung W_E aller im Ionisationsraum entstehenden Ionen identisch ist. Für den hier diskutierten Fall gilt

$$\begin{aligned} dI/dU_G &= \text{const } W_b(v_G) / \sqrt{U_G - U_B} \\ &= \text{const } W_b/\sqrt{E}. \end{aligned} \quad (10)$$

Einsetzen von W_E ergibt

$$dI/dU_G = N(E) = \text{const } W_E/E. \quad (11)$$

Mit anderen Worten: Die Nachweiswahrscheinlichkeit der Anordnung Abb. 1 ist proportional $1/E$. Für die Bereiche, in denen die Anfangsgeschwindigkeit in die Größenordnung von Δv_\perp kommt, ist die Beziehung (11) abzuändern, doch sollen diese Feinheiten hier nicht weiter verfolgt werden.

Die Energieabhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit (collection efficiency) wird als *Diskriminierung* (discrimination) bezeichnet, und zwar genauer als *Energie-Diskriminierung*. Eine u. U. vorhandene *Massen-Diskriminierung* interessiert hier nicht.

Der mathematische Zusammenhang zwischen der gemessenen Intensitätsverteilung $I(U_G)$ und der gesuchten Energieverteilung W_E ist in diesem Fall so einfach, daß diese Anordnung durchaus zur Messung der Verteilung W_E geeignet erscheint. Sie ist unseres Wissens bisher nicht in dieser Art benutzt worden. Statt dessen wurden Spaltanordnungen mit langen Spalten an Stelle der Lochblenden benutzt⁸⁻¹⁰. Wie man sich an Hand des Geschwindigkeitsraumes leicht klarmachen kann, sind die Diskriminierungseffekte unter diesen Umständen wesentlich komplizierter. Der Grund für die Wahl dieser ungünstigeren Anordnung ist historisch bedingt; es handelt sich dabei gar nicht um eine echte Wahl, sondern es wurde die konventionelle Spaltanordnung eines Massenspektrometers unverändert übernommen. Wegen der unübersichtlichen Diskriminierungs-Verhältnisse existieren bis heute keine zuverlässigen Aussagen über die relativen Bildungswahrscheinlichkeiten von Ionen, die sich in ihrer Anfangsenergie unterscheiden.

Die eben geschilderte Lochblendenanordnung hat einen wesentlichen Nachteil: Da das Elektronenbündel in z -Richtung nicht beliebig schmal gemacht werden kann, entstehen die Ionen nicht alle auf der gleichen Äquipotentialebene, was eine apparativ bedingte Energieunschärfe $e \Delta U_B$ zur Folge hat. Diese Anordnung wird also nur für Anfangsenergien $E \gg e \Delta U_B$ zu brauchbaren Ergebnissen führen. Sie ist prinzipiell ungeeignet für Ionen mit sehr kleinen Anfangsenergien.

5. Eine Anordnung ohne Diskriminierung

Eine Anordnung hat dann *keine* Diskriminierung, wenn der zugehörige Ausschnitt des Geschwindigkeitsraumes in einem fest vorgegebenen Raumwinkel liegt. Dies läßt sich mit der Blendenanordnung Abb. 1 realisieren, wenn man auf das Ziehfeld zwischen R und S_3 verzichtet und die Ionen auf Grund ihrer eigenen Anfangsgeschwindigkeit die Blende in S_3 passieren läßt. Das Prinzip des konstanten Raumwinkels wurde kürzlich von DUNN und KIEFFER⁷ bei der Untersuchung von Asymmetrien in den Verteilungen der Anregungswahrscheinlichkeit von H_2 und N_2 benutzt. Im Hinblick auf kleine Anfangsenergien ist auch diese Methode unbefriedigend, da die Bahnen langsamer Ionen schon durch sehr geringfügige Störungen, wie Raumladungsfelder, Streueffekte usw. beeinflußt werden können.

6. Ablenkmethode

Um Anfangsenergieverteilungen bis in die Größenordnung mV hinunter zu verfolgen, wird man sich einer anderen Methode bedienen müssen. Einerseits werden wir auf Grund des im letzten Abschnitt Gesagten auf ein Ziehfeld am Ort der Ionentestung nicht verzichten können. Andererseits verbietet sich damit wegen des Problems der Potentialunschärfe die Ausnutzung der v_z -Komponente. Wir müssen uns also einer Geschwindigkeitskomponente *senkrecht* zur z -Achse bedienen, z. B. der v_y -Komponente, die durch das Ziehfeld nicht beeinflußt wird.

Wir behalten die Anordnung Abb. 1 bis zur Elektrode S_3 bei. Die Aufstellung der Lochblende in S_3 verursacht noch keine Diskriminierung des Ionenbündels. An Stelle der 2. Lochblende in S_4 denken wir uns einen in y -Richtung schmalen, in x -Richtung aber ∞ ausgedehnten Spalt, der sich in y -Richtung verschieben läßt. Der Abstand des Spaltes von der Mittelebene werde mit r bezeichnet. In jeder Stellung läßt der Spalt alle Ionen mit einer v_y -Komponente im Bereich v_y bis $v_y + \Delta v_y$ passieren (Voraussetzung: $E_{\max} \ll e U_B$), wobei Δv_y proportional der Spaltweite und v_y proportional der Spaltstellung r ist. Der den Auffänger A erreichende Ionenstrom I schreibt sich dann als Funktion der Spaltverschiebung r

$$I(r) = \text{const } \Delta v_y \int_0^{v_{\max}} W_b(v_y(r), v_x, v_z) dv_x dv_z. \quad (12)$$

Substitution von $v_\varrho = \sqrt{v_x^2 + v_z^2}$ ergibt wegen der Kugelsymmetrie von W_b

$$I(r) = \text{const } \Delta v_y \int_0^{v_{\max}} W_b 2\pi v_\varrho dv_\varrho. \quad (13)$$

Substitution des Betrages v der Anfangsgeschwindigkeit ergibt mit $v = \sqrt{v_y^2 + v_\varrho^2}$

$$I(r) = \text{const } \Delta v_y \int_{|v_y(r)|}^{v_{\max}} W_b v dv. \quad (14)$$

Durch Einsetzen von W_E folgt

$$I(r) = \text{const } \int_{|v_y(r)|}^{v_{\max}} W_E(v) dv, \quad (15)$$

und Differentiation von I nach r ergibt schließlich

$$-\frac{dI}{dr} = \text{const } W_E(v = v_y) \frac{dv_y}{dr}, \quad (16)$$

wobei $v_y = \text{const } r$.

Obwohl diese Anordnung am Auffängerspalt S_4 eine zunächst kompliziert erscheinende Diskriminierung zeigt, gelangt man gerade unter Ausnutzung dieser definierten Diskriminierung überraschend schnell zur Energieverteilung.

In der Praxis ist es nun einfacher, den Auffängerspalt fest in der Mitte zu lassen und statt dessen das Ionenbündel am Spalt vorbeizuführen. Das kann sehr einfach mit einem Plattenkondensator unmittelbar hinter der Lochblende S_3 erreicht werden. Die Ablenkplatten sind dabei so angeordnet, daß das Ionenbündel durch eine entsprechende Spannung am Kondensator in y -Richtung abgelenkt werden kann¹⁻⁵. Die jeweils von S_4 durchgelassene v_y -Komponente ist proportional der Ablenkspannung U_d . In dem oben beschriebenen Formalismus ist daher r einfach durch U_d zu ersetzen:

$$-\frac{dI}{dU_d} = \text{const } W_E \frac{dv_y}{dU_d}, \quad U_d^2 = a E, \quad (17)$$

Die Proportionalitätskonstante a muß entweder aus den geometrischen Daten der Anordnung durch Rechnung oder mittels einer bekannten Energieverteilung durch Kalibrierung ermittelt werden.

Um den Zusammenhang zwischen der Intensitätsverteilung $I(U_d)$ und der Energieverteilung W_E zu illustrieren, mögen für zwei vorgegebene Energieverteilungen die zu erwartenden Intensitätsverteilungen angegeben werden

$$1. \quad W_E = \text{const } \delta(E - E_0). \quad (18)$$

Mit (17) folgt

$$I(U_d) = \begin{cases} \text{const}/U_{d,0} & \text{für } 0 < |U_d| < U_{d,0} \\ 0 & \text{für } |U_d| > U_{d,0}, \end{cases} \quad (19)$$

wobei $U_{d,0} = \sqrt{a E_0}$.

$$2. \quad W_E = \text{const } \sqrt{E} \exp(-E/kT) \quad (20) \\ = \text{thermische Verteilung.}$$

$$I(U_d) = \text{const } \exp(-\text{const } U_d^2). \quad (21)$$

7. Ablenkmethode mit x -Ausblendung

Bevor wir die praktische Realisierung der Ablenkmethode diskutieren, soll auf eine Abwandlung dieses Prinzips hingewiesen werden, die unter Umständen von Vorteil sein kann.

Die Blendenöffnung in der Elektrode S_4 möge auch in x -Richtung nur eine sehr geringe Ausdehnung haben. Für den dem Nachweis zugänglichen Bereich der v_x -Komponente möge gelten $\Delta v_x \ll v_{\max}$.

Unabhängig von der Ablenkung in y -Richtung gelangen jetzt nur Ionen mit verschwindender v_x -Komponente zum Nachweis

$$I(U_d) = \text{const} \Delta v_y \Delta v_x \int_0^{v_{\max}} W_b(v_x=0, v_y(U_d), v_z) dv_z. \quad (22)$$

Substitution von $E' = m(v_z^2 + v_y^2)/2$ ergibt mit (17) und $E = m v_y^2/2$

$$I(U_d) = \text{const} \int_E^{E_{\max}} \frac{W_b dE'}{\sqrt{E' - E}}. \quad (23)$$

Einsetzen von W_E führt zu

$$I(U_d) = \text{const} \int_E^{E_{\max}} \frac{W_E(E') dE'}{E' \sqrt{1 - E/E'}}. \quad (24)$$

Der Zusammenhang zwischen $I(U_d)$ und W_E ist recht kompliziert. Eine Differentiation würde nicht weiterführen. Immerhin läßt sich die Integralgleichung für W_E näherungsweise auf ein lineares Gleichungssystem zurückführen, das unter Anwendung elektronischer Rechenmethoden relativ einfach zu lösen wäre. Dazu schreiben wir das Integral als Summe und erhalten

$$I_i = \text{const} \sum_{n=i}^{n_{\max}} \left\{ W_E(E_n) \Delta E_n / E_n \sqrt{1 - E_i/E_n} \right\}. \quad (25)$$

Die Energieverteilungen (18) und (20) führen bei x -Ausblendung zu folgenden Intensitätsverteilungen:

$$1) \quad W_E = \text{const} \delta(E - E_0),$$

$$I(U_d) = \begin{cases} \text{const}/U_{d,0}^2 \sqrt{1 - U_d^2/U_{d,0}^2} & \text{für } 0 < |U_d| < U_{d,0}, \\ 0 & \text{für } |U_d| > U_{d,0}, \end{cases} \quad (26)$$

wobei $U_{d,0} = \sqrt{a E_0}$.

$$2) \quad W_E = \text{const} \sqrt{E} \exp(-E/kT), \quad (27)$$

$$I(U_d) = \text{const} \exp(-\text{const} U_d^2).$$

Während sich also für die diskrete Energieverteilung (18) mit und ohne x -Ausblendung zwei völlig verschiedene Intensitätsverteilungen ergeben, führt eine thermische Energieverteilung (20) mit und ohne x -Ausblendung — abgesehen von einem konstanten Faktor — zur gleichen Intensitätsverteilung.

Der Grund für diese Sonderstellung der thermischen Verteilung wird deutlich, wenn man auf W_b zurückgeht:

$$W_b = \text{const} \cdot \exp(-m v_x^2/2 k T) \exp(-m v_y^2/2 k T) \cdot \exp(-m v_z^2/2 k T).$$

Da diese Funktion in den Geschwindigkeitskomponenten separierbar ist, ergibt sich nach der Integration über zwei Komponenten innerhalb fester Grenzen stets die gleiche funktionale Abhängigkeit hinsichtlich der 3. Komponente — gleichgültig wie die Integrationsgrenzen für die ersten zwei Komponenten gewählt wurden. Nun unterscheiden sich aber die Integrale in (12) und (22) lediglich durch die Wahl der Integrationsgrenze für v_x . Daraus folgt, daß alle in den 3 Geschwindigkeitskomponenten separierbaren kugelsymmetrischen Verteilungen W_b in beiden Versionen der Ablenkmethode zur gleichen Intensitätsverteilung führen¹¹.

8. Fokussierung in x -Richtung

Um die verschiedenen möglichen Fragment-Ionen beim Zerfall eines vielatomigen Molekül-Ions getrennt untersuchen zu können, muß man sich massenspektrometrischer Methoden bedienen. Die Verwendung eines magnetischen Sektorfeld-Spektrometers hat dabei einen zusätzlichen Vorteil: Ordnet man das Magnetfeld parallel zur y -Richtung an, so wird das von der Lochblende ausgehende divergente Ionenbündel in der x, z -Ebene auf den Auffänger fokussiert, so daß man auf einen in x -Richtung „unendlich“ langen Spalt verzichten und statt dessen ebenfalls eine Blende mit den Abmessungen Δs_x und Δs_y als Auffängerspalt benutzen kann.

Dieser Spalt sollte in y -Richtung die gleiche Ausdehnung haben wie die Blende in S_3 . In x -Richtung sollte er so weit sein, daß die gesamte x -Ausdehnung der zu untersuchenden Massenlinie in den Auffängerspalt hineinpaßt. Um Unvollkommenheiten der Fokussierung sowie eine zwangsläufige Durchbiegung der Linie in der Auffängerebene aufzufangen, sollte Δs_x etwas größer sein als die entsprechende Abmesung der Lochblende in S_3 .

¹¹ Herrn Dr. J. DURUP danke ich für den Hinweis, daß diese „Ablenkmethode mit x -Ausblendung“ bereits seit einiger Zeit von ihm benutzt wird. Eine Veröffentlichung erscheint demnächst: J. DURUP u. F. HEITZ, J. Chim. Phys., im Druck.

9. Beschleunigungsraum

Im Feld des Beschleunigungsraumes Abb. 1 beschreiben die Ionen Parabeln. Ein Ion mit einer Anfangsgeschwindigkeitskomponente senkrecht zur z -Achse hat seinen Entstehungsort entsprechend weit seitwärts von der optischen Achse, wie dies in Abb. 1 bereits angedeutet ist. Das Ioneneinzugsgebiet G ist um so kleiner, je größer die Feldstärke im Beschleunigungsraum ist. Da es Schwierigkeiten macht, die ebenfalls zufordernde Homogenität der Ionisierungsdichte im Ioneneinzugsgebiet zu gewährleisten, wird man versuchen, dieses möglichst klein, das heißt aber: U_B möglichst groß und den Abstand Ionisierungsebene – S_3 möglichst klein zu machen. Diesen Maßnahmen sind jedoch Grenzen gesetzt, da die Energieunschärfe $e \Delta U_B$ – bedingt durch die endliche Breite des Ionisierungsbündels in z -Richtung – klein bleiben muß gegenüber $e U_B$. Es empfiehlt sich daher, den Beschleunigungsraum zu unterteilen: Im Ionisierungsraum, der den gesamten Elektronenteppich enthält, wird man die Potentiale der Bedingung $\Delta U_B \ll U_B$ unterwerfen, während im daran anschließenden eigentlichen Beschleunigungsraum das Feld wesentlich stärker sein kann.

Wegen der Forderung $E \ll e U_B$ muß U_B von der Größenordnung kV sein. Auf der anderen Seite sollte U_B nicht größer sein, als unbedingt notwendig, da sonst die Divergenz des Bündels zu klein wird.

Um die Unterteilung in Ionisationsraum (mit vergleichsweise schwachem Feld) und Beschleunigungsraum zu realisieren, wird zunächst eine weitere Elektrode Z (Abb. 2) eingeführt. Damit hat man aber die Wahl, die Lochblende entweder in die Elektrode Z zu verlegen (α), in S_3 zu belassen (β) oder die Begrenzung aufzuteilen (γ), d. h.: die x -Begrenzung z. B. in Z und die y -Begrenzung in S_3 vorzunehmen.

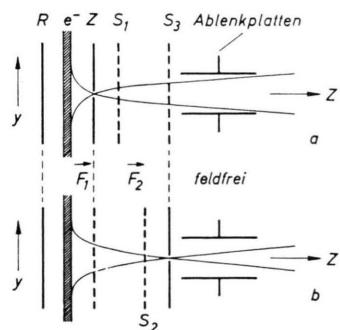


Abb. 2. Zwei verschiedene Elektrodenanordnungen zur Ablenkmethode (schematisch). ——: Spalte in der Bildebene. e^- : Elektronenbündel. Weitere Erläuterungen im Text.

Die Anordnung α hätte das kleinste Ioneneinzugsgebiet. Der Unterschied im Ioneneinzugsgebiet ist für die 3 Möglichkeiten jedoch unerheblich, da die Ionen nach Passieren von Z schon relativ schnell sind und damit bereits auf achsennahen Bahnen laufen. Die Strecke $Z - S_3$ trägt daher nur noch wenig zu einer Vergrößerung des Einzugsgebietes bei.

10. Linsenwirkung

Bei der Benutzung von Spalten und Blenden muß mit Feldinhomogenitäten und daher mit Linsenwirkungen gerechnet werden. Feldkomponenten in x -Richtung sind ungefährlich, da über x integriert wird *. Feldkomponenten in y -Richtung verfälschen dagegen die zu messenden v_y -Komponenten der Ionen. Feldkomponenten in y -Richtung lassen sich vermeiden, wenn alle auftretenden Spalte in y -Richtung sehr lang gemacht werden, so daß das Ionenbündel von Randzonen in y -Richtung nicht beeinflußt werden kann. Dieser Forderung kann offensichtlich in einem wesentlichen Fall nicht nachgekommen werden: Die Ablenkmethode beruht ja gerade darauf, daß an einer Stelle das Bündel in y -Richtung scharf ausgeblendet wird (Punktquelle). Um an dieser Stelle Linsenwirkungen zu vermeiden, muß man durch Einführung zusätzlicher Elektroden dafür sorgen, daß an der Stelle der y -Ausblendung keine Feldänderung eintritt.

Für den Fall, daß die Lochblende in der Z -Elektrode liegt (Abb. 2 a), kann dies durch eine zusätzliche Spaltblende S_1 erreicht werden. Das Potential von S_1 ist so einzurichten, daß das Feld F_1 zwischen Ionisierungsebene und Z an der Stelle der Z -Elektrode stetig fortgesetzt wird. Liegt die Lochblende in der Elektrode S_3 , so ist eine entsprechende Blende S_2 anzubringen, deren Potential so zu wählen ist, daß S_3 selbst bereits feldfrei ist.

Die richtige Einstellung der Potentiale S_1 bzw. S_2 erkennt man am besten, wenn man die Abhängigkeit der Linienform $I(U_d)$ von diesen Potentialen untersucht. Als Testverteilung kann eine thermische Verteilung $W_E = \text{const } V E \exp(-E/kT)$ benutzt werden. Wir verzichten darauf, den gesamten Kurvenverlauf wiederzugeben und begnügen uns mit einigen charakteristischen Punkten, z. B.

* Diese Bemerkung bezieht sich nicht auf den Ionisationsraum: Zwischen R und Z dürfen Feldkomponenten weder in x - noch in y -Richtung auftreten. Zwischen Z und S_3 darf die durch Feldkomponenten in x -Richtung verursachte Linsenwirkung nicht zur Ausblendung führen (s. Abschn. 11).

$U_{d,1/2}$ Betrag der Ablenkspannung, bei der die Intensität auf die Hälfte des Maximums bei $U_d=0$ gesunken ist.

$U_{d,w}$ Betrag der Ablenkspannung, bei der dI/dU_d ein Maximum hat (\triangleq wahrscheinlichste Energie).

$U_{d,w/2}$ Betrag der Ablenkspannung, bei der dI/dU_d auf der Seite zu höheren Anfangsenergien auf die Hälfte des Wertes bei $U_{d,w}$ gesunken ist.

Für eine thermische Energieverteilung ergeben sich dann die folgenden Verhältniszahlen:

$$\begin{aligned} U_{d,1/2}/U_{d,w} &= 1,177, \\ U_{d,w}/U_{d,w/2} &= 0,520. \end{aligned} \quad (28)$$

Für eine Anordnung nach Abb. 2 a wurden diese Verhältnisse in Abhängigkeit vom Potential S_1 gemessen. Gleichzeitig wurden noch die Maximalwerte und Halbwertsbreiten der Intensitätsverteilungen bestimmt. Abb. 3 zeigt die Ergebnisse.

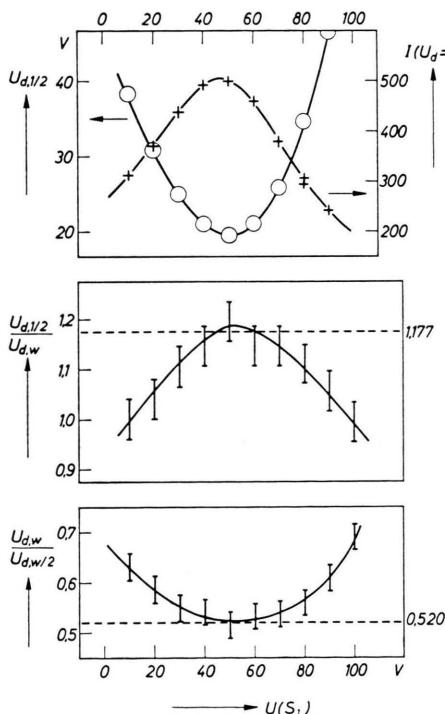


Abb. 3. Linsenwirkung einer Lochblende in der Z-Elektrode. $C_3H_8^+$ (Propan). $U(S_1)$ = Spannung S_1 gegenüber I_k (siehe Abb. 6). Weitere Erläuterungen im Text.

Die richtigen Zahlenwerte (28) erscheinen als Extremwerte. Sie werden gerade dann erreicht, wenn der Ionenstrom für $U_d=0$ ein Maximum und die Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung ein Minimum hat. Damit sind zwei einfache Kriterien für

die Einstellung von S_1 gefunden. Ein analoges Verhalten wurde für die Anordnung Abb. 2 b gefunden, wenn das Potential der Hilfsblende S_2 verändert wurde. Dieser empirische Befund ist einfach zu verstehen. Wir denken uns dazu die in y -Richtung begrenzende Blende als dünne Linse, deren Brennweite über die Potentialeinstellung S_1 bzw. S_2 verändert werden kann. Da wir uns nur für die y -Komponente interessieren, diskutieren wir im folgenden nur die Projektionen der Ionenbahnen auf die y,z -Ebene. Ionen gleicher v_y -Komponente sind dann Parallelstrahlen bevor sie die Linsen passieren. Im günstigsten Fall ist die S_4 -Ebene gerade Brennebene (Abb. 4 a). Die endliche Weite des Spaltes S_3 macht sich dann nicht bemerkbar, was für eine detaillierte Diskussion des Energieauflösungsvermögens von Bedeutung ist, hier aber nicht weiter verfolgt werden soll. Die verbleibende Apparatebreite ist dann ausschließlich durch die Breite des Auffängerspaltes S_4 bedingt. Im übrigen aber würde die Verteilung richtig wiedergegeben.

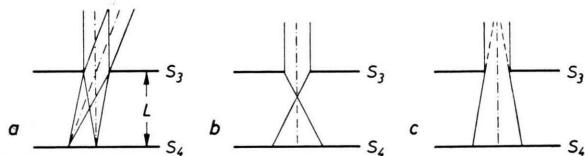


Abb. 4. Linsenwirkung einer Lochblende in S_3 (schematisch). a) Brennweite = Abstand $S_3 - S_4 = L$, b) Brennweite $< L$, c) Brennweite negativ.

Ist die Brennweite wesentlich kleiner als L (Abb. 4 b) oder sogar negativ (Zerstreuungslinse, Abb. 4 c), so wird dadurch eine zusätzliche Apparatebreite eingeführt. Der Effekt ist ungefähr der gleiche, als würde mit einem in y -Richtung vergrößerten Spalt S_3 beobachtet. Die Intensitätsverteilung $I(U_d)$ ergibt sich dann als Faltung der idealen Verteilung I_{id} mit einer Apparatefunktion f

$$I(U_d) = \int f(\xi) I_{id}(U_d - \xi) d\xi, \quad (29)$$

wobei die Breite der Apparateverteilung f ihrerseits eine Funktion der Brennweite ist. Jedes Abweichen von der richtigen Einstellung Abb. 4 a – gleichgültig nach welcher Richtung – führt zu einer Verbreiterung von $I(U_d)$. Die richtigen Verhältnisse (28) sind daher notwendigerweise Extremwerte.

Da ferner der gesamte die Lochblende in Z bzw. S_3 passierende Ionenstrom durch die Linsenwirkung

in erster Näherung nicht geändert wird, muß das Flächenintegral über $I(U_d)$ konstant sein. Damit muß bei einer Linienverbreiterung die Linie als Ganzes flacher werden – das Intensitätsmaximum bei $U_d = 0$ also abnehmen.

11. Teilweise Ausblendung

Um Linsenwirkungen in y -Richtung zu vermeiden, sollen alle Spalte mit Ausnahme des in y -Richtung begrenzenden Spaltes (Abschnitt 10) in y -Richtung lang sein; damit wird aber gleichzeitig gefordert, daß sie in x -Richtung schmal sein sollen. Dabei kann es zur Ausblendung bestimmter Teile des Geschwindigkeitsraumes kommen. Schmale Spalte können z. B. die Ausblendung aller Ionen mit $v_x > v_{\text{grenz}}$ verursachen, wobei die Grenzgeschwindigkeit v_{grenz} durch die Geometrie der Spaltanordnung gegeben ist.

Die Intensitätsverteilungen für nicht separierbare W_b werden dabei verfälscht, so daß die Beziehung (16) nicht mehr angewendet werden kann. Diese Art der Diskriminierung wurde bereits von BERRY² diskutiert. Es sei hier nur das Ergebnis für

$$W_E = \text{const} \cdot \delta(E - E_0), \\ v_{\text{grenz}} = \sqrt{2 E_{\text{grenz}}/m} < \sqrt{2 E_0/m}$$

ohne Beweis angegeben.

$$I(U_d) = \begin{cases} \frac{\text{const} \cdot A}{U_{d,0}} \arcsin[U_{d,\text{grenz}}/\sqrt{U_{d,0}^2 - U_d^2}] & \text{für } 0 < |U_d| < U_{d,0}, \\ \text{const}/U_{d,0} & \text{für } \bar{U}_d < |U_d| < U_{d,0}, \\ 0 & \text{für } |U_d| > U_{d,0}, \end{cases} \quad (30)$$

wobei

$$A = 1/\arcsin[U_{d,\text{grenz}}/\sqrt{U_{d,0}^2 - U_d^2}],$$

$$\bar{U}_d = \sqrt{U_{d,0}^2 - U_d^2},$$

$$U_{d,0} = \sqrt{a E_0}, \quad U_{d,\text{grenz}} = \sqrt{a E_{\text{grenz}}}.$$

Der Zusammenhang mit der „vollständigen“ x -Ausblendung [Abschnitt 7, (24)] wird sofort klar, wenn wir für $v_{\text{grenz}}/v_0 \ll 1$ den \arcsin durch sein Argument ersetzen. Würde man (30) in gewohnter Weise differenzieren und die negative Ableitung wie üblich als proportional zu W_E annehmen, so würde man im Bereich $0 < |U_d| < U_{d,0}$ „negative Wahrscheinlichkeiten“ messen, was natürlich physikalisch sinnlos ist. Das Auftreten dieser „negativen Wahrscheinlichkeiten“ ist immer ein Zeichen von Ausblendungeffekten, das Fehlen ein notwendiges, wenn auch nicht hinreichendes Kriterium für das richtige Arbeiten der Apparatur.

Eine Ausblendung in z -Richtung, die sich in gleicher Weise bemerkbar machen würde, kann auftreten, falls die Potentialdifferenz zwischen der Ionisierungsebene und R so klein ist, daß ein merklicher Teil der Ionen auf Grund ihrer negativen v_z -Komponente die R-Elektrode erreichen kann und dort verlorengingeht.

Ein weiterer Ausblendungseffekt, der sich zudem nicht durch „negative Wahrscheinlichkeiten“ bemerkbar macht, kann an der Z-Elektrode auftreten, falls diese als ganz oder teilweise begrenzende Elektrode ausgebildet ist. An der Z-Elektrode sind die Winkel ϑ zwischen Teilchenbahn und optischer Achse noch relativ groß. Wenn unter diesen Umständen die Plattendicke d gegenüber der kleinsten Spaltabmessung b nicht vernachlässigbar klein ist, ergibt sich eine effektive Spaltgröße, die mit zunehmendem Winkel ϑ immer kleiner wird und für $\tan \vartheta \geq b/d$ gleich Null ist. Es muß also dafür gesorgt werden, daß $d/b \ll 1$.

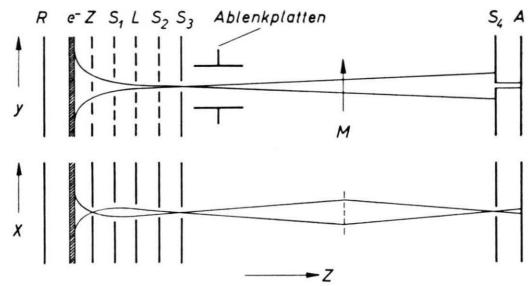


Abb. 5. Endgültige Elektrodenanordnung (schematisch). Erläuterungen siehe Legende Abb. 6 sowie Text. M: Magnetisches Sektorfeld (Massenspektrometer).

12. Endgültige Versuchsanordnung

Abb. 5 zeigt das Schema der von uns benutzten Blendenanordnung zur Ablenkmethode ohne x -Ausblendung. Die tatsächliche Konstruktion gibt Abb. 6 wieder. Die y -Begrenzung liegt in S_3 , die x -Begrenzung in Z. Die Z-Blende besteht aus einer 0,1 mm Edelstahlfolie mit einer Spaltbreite von 0,8 mm. Der S_3 -Spalt ist in y -Richtung 1 mm und in x -Richtung 2 mm breit und damit in x -Richtung kein begrenzender Spalt mehr. Das Ionenbündel kann mittels einer zusätzlichen Linse L in der x, z -Ebene fokussiert werden. Es ist in der S_3 -Ebene wesentlich schmäler (< 1 mm) als die Spaltöffnung. Das magnetische Trennfeld M fokussiert das Ionenbündel ein zweites Mal auf den Auffängerspalt S_4 ($\Delta s_y = 1$ mm, $\Delta s_x = 2$ mm). Die übrigen Konstruktionsmerkmale und Abmessungen sind der Abb. 6 zu entnehmen.

An den Elektroden lagen die folgenden Betriebsspannungen:

$$\begin{aligned} U(S_3) &= 0 \text{ V (Erde)}, \\ U(S_2) &= -275 \text{ V}, \\ U(L) & \\ U(S_1) &\left. \right\} = 1945 \text{ V}, \\ U(Z) & \\ U(I_k) &= 1975 \text{ V}, \\ U(R) &= 2045 \text{ V}. \end{aligned}$$

Die Beschleunigungsspannung für die Elektronen betrug 75 Volt.

Um die Elektronen in dem relativ starken Ziehfeld von ca. 140 V/cm zwischen R und Z auf einigermaßen geraden Bahnen zu halten, ist ein magnetisches Hilfsfeld in der Richtung der Elektronenbahnen (y -Richtung) unerlässlich. Die magnetische Induktion dieses Feldes betrug etwa 160 Wb/cm² \cong 160 Gauss.