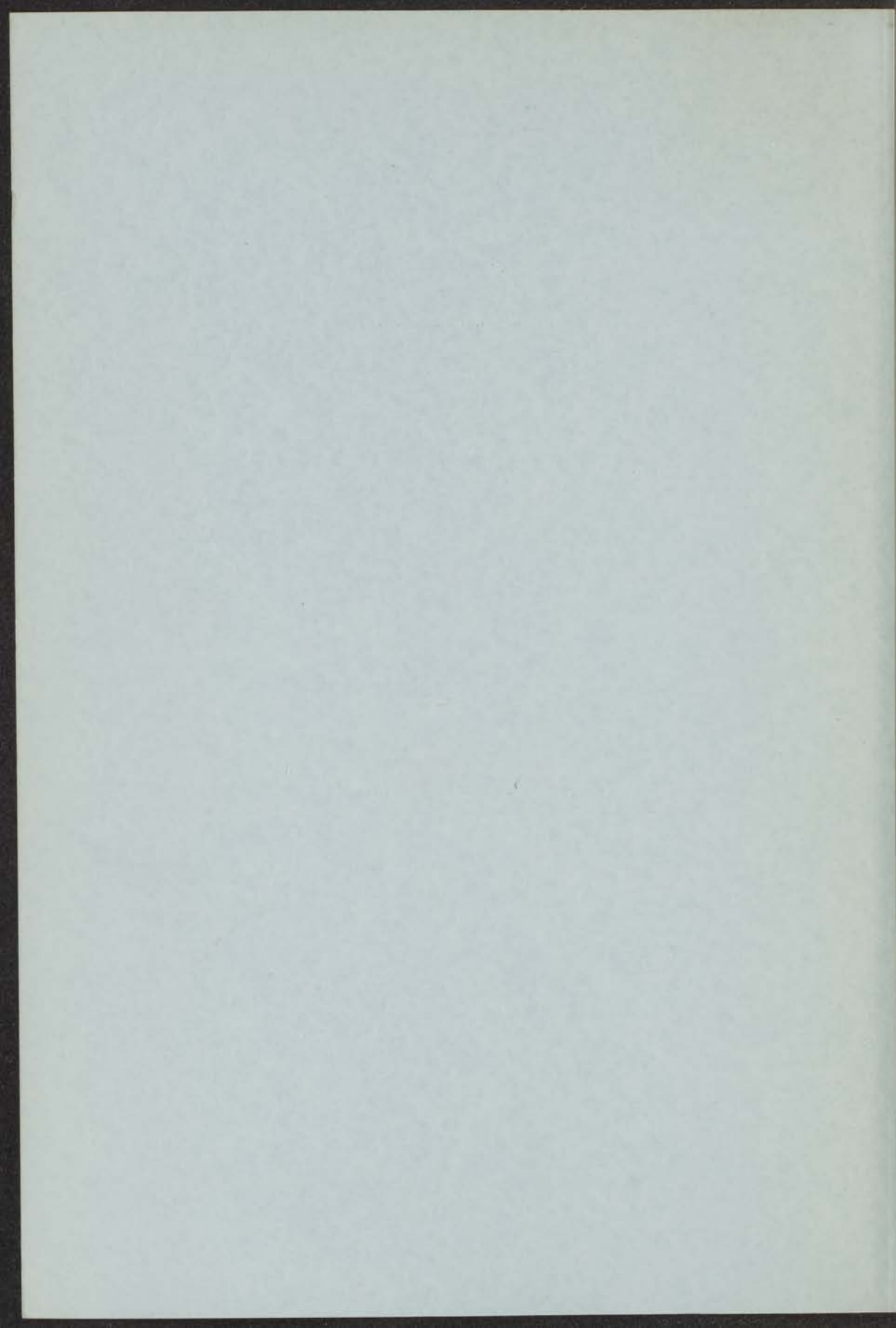


14B
257

DE IONENOPTIEK VAN DE MASSA-
SPECTROMETER
MET BEPALING VAN HET SYSTEEM
IJZER-KOOLSTOF-ZUURSTOF

A. J. H. BOERBOOM



DE RIJKE VAN DE

RECHTER

DE RECHTER VAN DE

RECHTER

Promotor: Prof.dr J.Kistemaker

DE IONENOPTIEK VAN DE MASSA-
SPECTROMETER

MET BEPALING VAN HET SYSTEEM
IJZER-KOOLSTOF-ZUURSTOF

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN
DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN OP GE-
ZAG VAN DE RECTOR MAGNIFICUS Dr P. A. H.
DE BOER, HOGLERAAR IN DE FACULTEIT
DER GODGELEERDHEID, TEGEN DE BEDEN-
KINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
DONDERDAG 11 JULI 1957 TE 16 UUR.

DOOR

ANNE JOHANNES HENDRIK
BOERBOOM

GEBOREN TE SCHEVENINGEN IN 1922

DE JONENOPTIEK VAN DE MASSA-
SPECTROMETER
MET BETREFFING VAN HET SYSTEEM
DERE-KOÖRSTELLINGEN

PROEFSCHRIFT

TER VERRECHTING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE VAN
DE RIJKSWILHELMUS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN OP DE
DAG VAN DE RECTOR WAKKEREN OP 14 JUNI
1912. HOOGLEZENAAR EN FACULTEIT
DER WIS- EN NATUURKUNDE, TEGEN DE RECTOR
KINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE, DE VERDIENENDE OF
HONORERBAAR H. J. J. J. J.

DOOR

ANNE JOHANNES HENDRIK
BOERBOOM

GEBOREN TE SCHIEDAM OP 12 SEPTEMBER 1885

Proefschrift, Prof. Dr. J. J. J. J.

In overeenstemming met de wens van de Faculteit der Wis- en Natuurkunde van de Rijksuniversiteit te Leiden volgt hierbij een overzicht van mijn academische studie.

In 1938 begon ik de studie voor scheikundig ingenieur aan de Technische Hogeschool te Delft. Door maatregelen van de bezetter kon ik enige jaren niet studeren, zodat ik het kandidaatsexamen eerst in 1946 aflegde. In 1947 volgde het examen voor scheikundig ingenieur. Dit laatste jaar werkte ik onder leiding van Prof. Dr W.G. Burgers op het gebied van de kristallografie.

Van 1947 tot 1952 studeerde ik aan de Gemeente-Universiteit te Amsterdam, waarbij ik tevens de functie van wetenschappelijk ambtenaar bekleedde aan het Van der Waalslaboratorium. Onder leiding van Prof. Dr A. Michels deed ik metingen van de tweede viriaalcoëfficiënten van gasmengsels. Hier ontstond ook de theoretische grondslag voor hoofdstuk VI. In 1952 legde ik aan bovengenoemde universiteit het doctoraalexamen af in de Wis- en Natuurkunde.

Sinds 1952 tot op heden ben ik verbonden als wetenschappelijk medewerker aan het Laboratorium voor Massaspectrografie te Amsterdam. Het was Prof. Dr J. Kistemaker die mij met enthousiasme inwijdde in het voor mij nieuwe gebied der massaspectrometrie. Mede door zijn voortdurende belangstelling kwam dit proefschrift tot stand. In deze tijd is de massaspectrometergroep uitgegroeid tot een van de belangrijkste afdelingen van het laboratorium.

Bij het bouwen van de twee in dit proefschrift beschreven massaspectrometers heb ik onder meer hulp gehad van de heren Ir G. Th. de Kruyff, Drs J. Los, J. Schutten, W. v. d. Stadt, T. v. d. Hauw, meester J.P.J. Janssen, J. Spitteler en het personeel van de instrumentmakerij. Ook de heren J.E.J. Thuring van de N.V. Werkspoor en W. Hoogvorst van de Centrale Werkplaats van het G.E.B. hebben een belangrijk aandeel gehad in de constructie.

De in dit proefschrift beschreven metingen zijn hoofdzakelijk verricht door de heer F. Monterie, die deze taak met grote toewijding en nauwgezetheid uitgevoerd heeft.

De heer P. de Jongh verzorgde het tekenwerk voor dit proefschrift.

De in hoofdstuk III gegeven afbeeldingstheorie heb ik kunnen aanvullen na gesprekken met de heren Prof. Ir J.B. le Poole en Dr N.F. Verster.

De heren Drs. F. v. d. Valk en A. Haring en mej. W. Slots maakten enige preparaten voor mij.

Prof. Dr Hl. de Vries gaf toestemming tot de publicatie van enige van de voor hem verrichte metingen.

De heer Drs T. Babeliowsky heeft een belangrijk deel van dit proefschrift kritisch doorgelezen.

Aan hen en aan de vele anderen, die aan dit proefschrift hebben bijgedragen betuig ik mijn hartelijke dank.

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

Voor Hessel en Simon

... van de ...

... van de ...

... van de ...

... van de ...

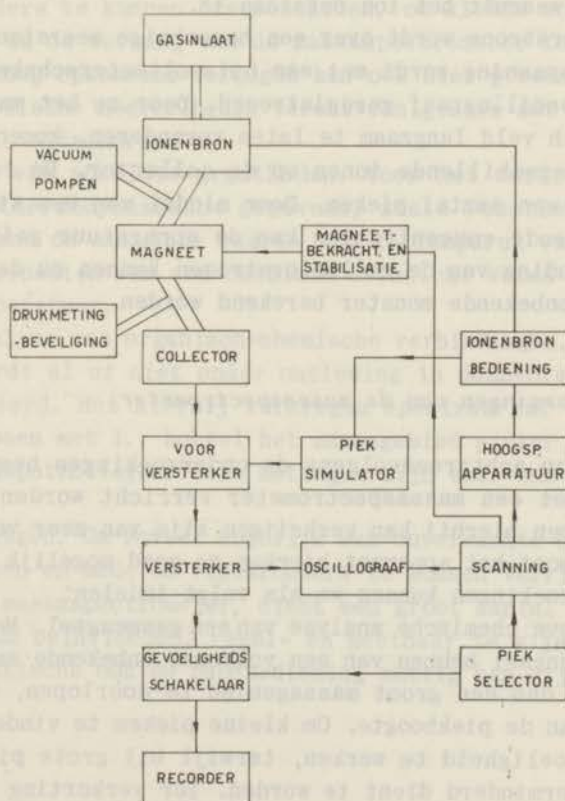
HOOFDSTUK I

DE OPBOUW VAN DE MASSASPECTROMETER

§ 1 . Inleiding.

Het meest gebruikelijke type massaspectrometer bestaat uit een ionenbron, een sector- of 180° -magneetveld, waarin zich de massaspectrometerbuis bevindt, en een collector; met de bijbehorende elektronische apparatuur.

De ionenbron, de buis en de collector worden hoogvacuum gepompt. De opstelling is in het volgende blokschema aangegeven.



De te analyseren stof wordt in de ionenbron door een elektronenbombardement of door verhitting op hoge temperatuur geïoniseerd. Door een elektrisch veld worden de positieve ionen uit de ionisatiekamer getrokken. Ze komen dan in een magneetveld, waarin ze banen beschrijven met een kromtestraal,

$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mV}{e}}$$

Omdat B en V voor alle ionen vrijwel hetzelfde zijn, worden de ionen dus gescheiden naar m/e. Slechts voor een bepaalde waarde van m/e zal de kromtestraal van de baan gelijk zijn aan die van de massaspectrometerbuis en alleen deze ionen kunnen door de uittreespleet de collectorruimte bereiken.

Er zijn twee soorten van collectors. Bij de eerste soort komen de ionen op een elektrode terecht, waaraan ze hun lading afgeven, bij de tweede tegen de eerste dynode van een elektronenmultiplicatorbuis. In beide gevallen ontstaat een elektrische stroom, die in principe evenredig is met de concentratie van die molekuulsoort in het monster, waaruit het ion ontstaan is.

De collectorstroom wordt over een hoogohmige weerstand geleid en de ontstane spanning wordt met een buisvoltmeterschakeling op een recorder of oscillograaf geregistreerd. Door nu het magnetisch of het elektrisch veld langzaam te laten veranderen, komen achtereenvolgens de verschillende ionen op de collector. De recorder beschrijft dan een aantal pieken. Door middel van een standaardmonster van bekende concentraties kan de apparatuur geijkt worden. Uit de verhouding van de collectorstromen kunnen nu de concentraties in het onbekende monster berekend worden.

§ 2. De toepassingen van de massaspectrometer.

We zullen nu achtereenvolgens de onderzoeken bespreken, die gewoonlijk met een massaspectrometer verricht worden. De massaspectra die men hierbij kan verkrijgen zijn van zeer verschillende aard en men moet het apparaat hieraan zo goed mogelijk aanpassen.

Deze onderzoeken kunnen we als volgt indelen:

1. Kwalitatieve chemische analyse van een gasmengsel. Men kan hierbij een gasmengsel hebben van een volkomen onbekende samenstelling en men dient dan een groot massagebied te doorlopen, waarbij men niets weet van de piekhoogte. Om kleine pieken te vinden dient men op grote gevoeligheid te werken, terwijl bij grote pieken de gevoeligheid verminderd dient te worden. Ter verkorting van de analyseduur is het nuttig, de scansnelheid regelbaar te maken. Soms

is het bovendien gewenst door een zeer hoog oplossend vermogen een bepaalde massa te kunnen interpreteren.

2. Kwantitatieve analyse van een gasmengsel. Hierbij zal men een aantal bepaalde massa's, die mogelijk ver uiteen liggen in het massagebied, na elkaar willen scannen, meestal ter verhoging van de meetnauwkeurigheid enige malen herhaald, terwijl tussenliggende massa's worden overgeslagen. Vaak is voor elke piek de vereiste gevoeligheid van de versterker bekend.

3. Isotopenanalyse van een element of een verbinding. Hierbij zal men enige opeenvolgende pieken in een beperkt massagebied willen doorlopen.

4. Een combinatie van 2. en 3.

5. Isotopenanalyse met zeer grote nauwkeurigheid. Hoewel in de gevallen 1. tot 4. een grote nauwkeurigheid steeds op prijs gesteld zal worden, kan bij sommige metingen de uiterste nauwkeurigheid vereist worden, zoals bij metingen van variaties in de natuurlijke concentraties van de isotopen van een element. Vaak worden hierbij enige monsters met elkaar vergeleken met weinig verschillende isotopenverhoudingen. Essentieel is hierbij om snel van het ene monster op het andere te kunnen overschakelen, om kleine schommelingen of verloop in de werking van de massaspectrometer te elimineren. Een zeer hoog oplossend vermogen kan ook hier gewenst zijn om de invloed van kleine hoeveelheden verontreinigingen met een zelfde massagetal te elimineren.

6. Het bepalen van absolute grootheden. Voor het verkrijgen van thermische en thermodynamische gegevens, zoals reactiewarmte of dampdruk, wil men de absolute waarde van de dampdruk van de verschillende componenten van een chemisch evenwicht weten als functie van de temperatuur.

7. Structuuranalyse van organisch-chemische verbindingen. De organische stof wordt al of niet onder ontleding in dampvorm gebracht en dan geïoniseerd. Het hierbij verkregen spectrum zal veel verwantschap vertonen met 1., hoewel het massagebied groter zal zijn.

8. Verschijningspotentialen. Deze metingen zijn voor ons onbelangrijk.

9. Diverse metingen. Om zoveel mogelijk aan onverwachte opdrachten te kunnen voldoen en mede om researchwerk te kunnen verrichten ten behoeve van de massaspectrometer, dient een groot aantal factoren, die het spectrum beïnvloeden, regel- en meetbaar te zijn, waarbij naast de automatische ook de handbediening nuttig kan zijn.

§ 3. De magneet.

Door omstandigheden waren we aangewezen op een 180°-magneet met

een kromtestraal $R = 202$ mm en een poolschoenafstand van ongeveer 34 mm. Eén magneet was aanwezig met een veldsterkte van maximaal 1200 Gauss, terwijl later een tweede magneet ontworpen kon worden voor een hogere veldsterkte.

De eerste magneet was een model 1:5 van de in het laboratorium aanwezige isotopenseparator. Bij het ontwerpen van de tweede magneet waren we vrijer in de keuze van de afmetingen. Hoofdzakelijk om de verwisselbaarheid van onderdelen te kunnen waarborgen werd besloten om bij de tweede magneet dezelfde waarden voor de kromtestraal en de poolschoenafstand te nemen.

De keuze van de maximale veldsterkte wordt nu bepaald door de hoogste massa die men met de volle versnellende spanning wil meten. Nemen we voor deze versnellende spanning de veel gebruikte waarde van 2000 Volt, voor de hoogste massa bij normale belasting van de veldspoelen de massa van uranium, dus 238, dan volgt hieruit de veldsterkte $B = 4900$ Gauss. Hieruit kunnen we het benodigde aantal ampere-windingen vinden. De spoelen hebben we nu zo gedimensioneerd, dat zij in acht uur tijds tot de maximaal toelaatbare temperatuur (130° C) opgewarmd worden, indien gedurende deze tijd op de hiervoor nodige veldsterkte gedraaid wordt. We komen zo tot ongeveer 30.000 windingen van $0,45$ mm². De magneetbekrachtiging is echter zo gedimensioneerd, dat het mogelijk is om de spoelen met de dubbele stroomsterkte te overbelasten. De warmteontwikkeling is dan vier maal zo groot, zodat de nuttige werktijd tot twee uur per dag gereduceerd wordt, maar men kan nu bij de volle versnellende spanning tot massa 1000 gaan. In elke spoel werd een thermo-element aangebracht om temperatuur te kunnen controleren.

Om nu deze mogelijkheid, namelijk tot massa 1000 te kunnen analyseren nuttig te kunnen gebruiken, dient ook een hoog oplossend vermogen mogelijk te zijn. Wat de magneet betreft, dient hiervoor dus het magneetveld geschikt te zijn. Wij hebben daarom het veld van Beiduk en Konopinski¹ toegepast, waarvoor de poolschoenvorm reeds bekend was door het werk van Zilver Schoon². Achter één der poolschoenen hebben we 3 mm ruimte gelaten om het veld te kunnen shimmen. Met de methode der protonenresonantie werd het veld doorgemeten en nadat de poolschoenen op 0,01 mm parallel geplaatst waren, bleek het veld over een breedte van 25 mm in radiale richting binnen 0,05% aan de voorgeschreven waarde gelijk te zijn. Doordat we de poolschoenen aan het begin en aan het einde van de ionenbaan 30 mm verlengd hebben, zijn de randeffecten zodanig verminderd, dat de veldsterkte langs de gehele ionenbaan minder dan 0,1% verloopt. Zoals uit de berekeningen in hoofdstuk III blijkt, geeft een variatie van de veldsterkte langs de baan slechts een hogere-orde-effect op de beeldvorming. Door deze verlenging van de poolschoenen ontstaat tevens een magneetveld in de ionenbron, dat

zorgt voor de alignering der elektronen. De hoofdkromtestraal van het veld bleek 202,5 mm te zijn en hieraan werd de massaspectrometerbuis aangepast.

§ 4. De massaspectrometerbuis.

De eerste massaspectrometer heeft een roestvrij-stalen buis, die met een elektrisch verwarmingselement naar keuze op 150°C of 400°C uitgestookt kan worden. Het bleek, dat de binnenwand van de buis op den duur met een laagje oxyd bedekt werd, waardoor de buis zich daar kan opladen. Hierdoor wordt de afbeelding nadellig beïnvloed, wat zich uit in een vermindering van het oplossend vermogen. Door zandstralen en inwendig verzilveren kan dit verholpen worden. Mede echter door de mogelijkheid van een austeniet-martensiet overgang in het roestvrij staal, waardoor dit ferromagnetisch wordt, hebben we bij de tweede massaspectrometer besloten een koperen buis te nemen. In verband met de poolschoenafstand van 34 mm, het verwarmingselement en de wanddikte is de vrije hoogte in de buis 26 mm. In deze tweede massaspectrometer, die bedoeld is voor de analyse van vaste stoffen, hebben we een vacuumsluiting aangebracht, die het mogelijk maakt monsters te verwisselen zonder het vacuum te verbreken (zie figuur 13 e). Het systeem is analoog aan een door Stevens³ gepubliceerde sluiting, met dit verschil, dat er slechts één stang gebruikt wordt, die er niet uitgehaald behoeft te worden. De buiswand is van roestvrij staal, de stang is hardverchroomd roestvrij staal. De speling is 0,002 mm over de gehele lengte.

§ 5. De ionenbronnen.

De door Nier⁴ gepubliceerde bron is het prototype geweest voor onze ionenbronnen. We hebben echter enige wijzigingen aangebracht en wel allereerst een zodanige verkleining dat de bron in de massaspectrometerbuis tussen de poolschoenen past, dus een vermindering van de betreffende afmeting van 38 op 24 mm. Verder is de ionisatiekamer uit één stuk gemaakt, de gloeidraad is gemakkelijker demonteerbaar gemaakt en elke elektrische verbinding heeft een aparte doorvoer gekregen. Tenslotte is de ionisatiekamer voorzien van een repeller. Hierdoor kan het spanningsverval in de ionisatiekamer geregeld worden, dus de ionenstroom. We zijn daardoor onafhankelijk geworden van de doorgreep van de focuseringsplaatjes, zodat de lenswerking beter tot zijn recht komt (zie fig. 13 a).

Naast de gasbron werden nog enige bronnen ontworpen. Een bron voor verdampbare vaste stoffen werd verkregen door de achterwand

van de ionisatiekamer weg te laten en vlak achter het elektronenlint een miniatuur-oventje aan te brengen. Dit oventje kan achterwaarts uit de ionenbron gehaald worden, waardoor het vullen zeer eenvoudig is. Verschillende typen van oventjes worden toegepast. Door het oventje een iets hogere potentiaal te geven dan de ionisatiekamer, wordt een repellerwerking verkregen (zie fig. 7b).

Naar aanleiding van een publicatie van Inghram⁵ werd ook een drie-gloeidradenbron geconstrueerd. Op de plaats van het elektronenlint zitten drie gloeidraden, die op dezelfde wijze als het oventje van de vaste-stoffenbron gedemonteerd kunnen worden. Op één van de twee zijbandjes wordt de te onderzoeken stof aangebracht en bij de analyse door verwarming verdampt. De achterste gloeidraad bevindt zich op zeer hoge temperatuur, waardoor thermische ionisatie optreedt (zie fig. 13d).

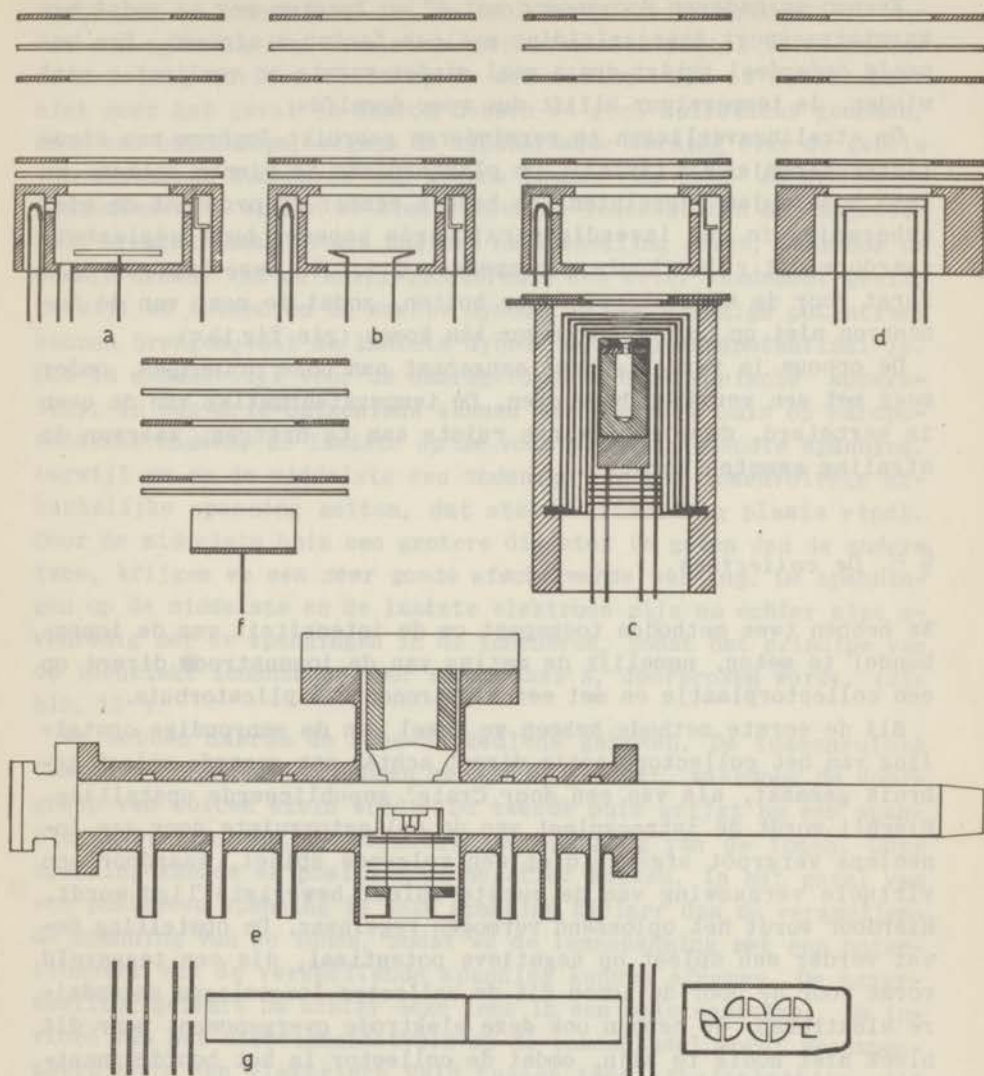
Zowel de vaste-stoffenbron als deze drie-gloeidradenbron hebben het nadeel, dat voor verwisseling van een monster het vacuum in de gehele massaspectrometerbuis opgeheven moet worden. Bij de drie-gloeidradenbron heeft men minder last van restgas, zodat men ongeveer een uur na de monsterverwisseling de analyse kan beginnen.

Door met een vacuumsluit te werken kan men deze tijd aanzienlijk bekorten. Zoals in § 4 reeds werd aangegeven is de tweede massaspectrometerbuis voorzien van een sluis. Men kan hiermede de op een buisbodempje gemonteerde drie gloeidraden, voorzien van het te analyseren monster, onder behoud van het vacuum naar binnen brengen. De stang met deze drie-gloeidraden-eenheid kan door een open ruimte in de speciaal ontworpen sluisbron bewogen worden, tot het monster op de juiste plaats zit. De sluisbron bevat verder alleen de plaatjes voor de ionenoptiek (zie fig. 13e).

Ook weer naar aanleiding van publicaties van Inghram c.s.⁶ werd een bron ontworpen met een oventje geschikt voor zeer hoge temperatuur namelijk tot 2500°K , waarbij de hoge temperatuur bereikt wordt door elektronenbombardement. Dit oventje is uitgevoerd als een Knudsencel, dus met een opening, die klein is ten opzichte van het binnenoppervlak van de cel.

Nu is de bron van Inghram zeer volumineus. Omdat onze bron tussen de poolschoenen van de magneet moet passen, zijn we genoodzaakt de afmetingen sterk te reduceren. De volgende dimensiebeschouwing toont aan, dat dit, wat de temperaturen van de verschillende onderdelen van de bron betreft, goed mogelijk is.

Er zijn twee vormen van warmteoverdracht, die in aanmerking komen: straling en geleiding. Bij een exacte verkleining van de bron met schaal a met behoud van materialen en met dezelfde oventemperatuur verandert het stralend oppervlak met a^2 , de afstanden met a . De per oppervlakte-eenheid uitgestraalde energie verandert niet en evenmin de bestraling per oppervlakte-eenheid. Wat de straling



Figuur 13. Ionenbronnen en collectors

- a. Gasbron
- b. Vaste-stoffenbron
- c. Hoge-temperaturenbron
- d. Drie-gloeidradenbron
- e. Sluisbron met vacuumsluit
- f. Collector
- g. Collector optiek met multiplicatorbuis

betreft, blijven de temperaturen dus dezelfde.

Evenzo veranderen doorsneden met a^2 en lengten met a , zodat het warmtetransport door geleiding met een factor a afneemt. Een bepaald onderdeel krijgt dus a maal minder warmte en verliest a maal minder, de temperatuur blijft dus weer dezelfde.

Om stralingsverliezen te verminderen gebruikt Inghram zes stralingsschermpjes uit tantaal. Om plaatsruimte te winnen hebben we twee schermpjes weggelaten. We hebben echter de oven met de vier schermpjes in een inwendig verzilverde koperen buis geplaatst, waardoor dit ruimschoots gecompenseerd wordt. Deze koperen buis zorgt voor de warmteafvoer naar buiten, zodat de rest van de ionenbron niet op hoge temperatuur kan komen (zie fig.13 c).

De opbouw is verder geheel aangepast aan onze principes, onder meer met een verwisselbare oven. De temperatuurmeting van de oven is verbeterd, door een zwarte ruimte aan te brengen, waarvan de straling gemeten wordt.

§ 6. De collectors.

We hebben twee methoden toegepast om de intensiteit van de ionenbundel te meten, namelijk de meting van de ionenstroom direct op een collectorplaatje en met een elektronenmultiplicatorbuis.

Bij de eerste methode hebben we zowel van de eenvoudige opstelling van het collectorplaatje direct achter een gearde spleet gebruik gemaakt, als van een door Craig⁷ gepubliceerde opstelling. Hierbij wordt de intreespleet van de collectorruimte door een ionenlens vergroot afgebeeld op een volgende spleet, waardoor een virtuele vernauwing van de eerste spleet bewerkstelligd wordt. Hierdoor wordt het oplossend vermogen regelbaar. De opstelling bevat verder een spleet op negatieve potentiaal, die een tegenveld vormt voor de door de ionen uit de collector losgeslagen secundaire elektronen. We hebben ook deze elektrode overgenomen, maar dit bleek niet nodig te zijn, omdat de collector in het hoofdmagneetveld zit, waardoor alle elektronen weer teruggebogen worden met een zo kleine kromtestraal, dat zij weer op de collector terecht komen. Het collectorplaatje zelf is V-vormig uitgevoerd met een openingshoek kleiner dan 90° , waardoor gereflecteerde ionen weer grotendeels toch op de collector terecht komen (zie fig.13f).

Het gebruik van een elektronenmultiplicatorbuis direct achter dit elektrodensysteem heeft bezwaren wegens het strooimagneetveld. We hebben daarom een ionenlens achter het spletenstelsel gemonteerd, die de achterste spleet waarop dus de intreespleet afgebeeld wordt, 200 mm verder afbeeldt. Bij de hiervoor beschreven spletenstelsels, zowel van de bron als van de collector, waren de

onderlinge afstanden van de spleten klein ten opzichte van de afstand van de ionenbundel tot de isolerende afstandsringetjes, zodat een oplading van deze ringetjes onwaarschijnlijk is en bovendien weinig invloed heeft op de afbeelding. Dit is echter hier niet meer het geval en daarom hebben we geen spleetlens genomen, maar een buizenlens, wegens de afscherpende werking over de gehele ionenbaan. We kunnen nu nog kiezen tussen een twee- en een drie-buizenlens. Nu willen we niet alleen de ionen buiten het magneetveld brengen, maar ze ook nog een naversnelling geven, waardoor de eerste dynode van de multiplicatorbuis een beter rendement geeft, terwijl we bovendien de eerste dynode op een zodanige potentiaal kunnen brengen, dat de laatste dynode weer op aardpotentiaal is. Dit is gemakkelijk voor de daaropvolgende elektronische apparatuur. In een drie-buizenlens kunnen we de eerste buis op aardpotentiaal houden, de laatste op de voor de buis gewenste spanning, terwijl we op de middelste een zodanige van het ionenvoltage afhankelijke spanning zetten, dat steeds afbeelding plaats vindt. Door de middelste buis een grotere diameter te geven dan de andere twee, krijgen we een zeer goede afscherpende werking. De spanningen op de middelste en de laatste elektrode zijn nu echter niet evenredig met de spanningen in de ionenbron, zodat het principe van de identieke ionenbanen voor alle massa's, doorbroken wordt. (zie blz. 18)

We hebben daarom de twee-buizenlens gekozen. De tussenruimte tussen de twee buizen hebben we 0,1 mm gemaakt, waardoor de door-greep van buiten klein wordt. De tweede buis krijgt nu een spanning evenredig met de versnellende spanning van de ionen. Deze spanning kunnen we positief of negatief kiezen. In het geval van een positieve spanning is deze spanning kleiner dan de versnellende spanning van de ionen, zodat we de lensspanning met een potentiometer van de versnellende spanning kunnen afnemen. De naversnelling gebeurt nu achter deze lens in een spletenstelsel. De invloed van het strooimagneetveld op de ionenbundel wordt gecompenseerd door een elektrisch veld tussen twee afbuigplaatjes, die achter de collectorspleten zijn aangebracht (zie fig.13g).

§ 7. Gasinlaat- en vacuumsysteem.

Het gasinlaatsysteem van Nier met een viskeus inlaatlek werd overgenomen. We hebben het echter in duplo uitgevoerd. De bedoeling hiervan is enerzijds differentiele metingen te kunnen doen, anderzijds analyses sneller te doen verlopen, omdat tijdens de analyse van een monster de andere helft gereed gemaakt kan worden voor en gevuld met het volgende monster.

Het vacuumsysteem bestaat uit een kwikdiffusiepomp met grote pompsnelheid volgens een Brits patent⁸, met hiermee in serie een klein kwikdiffusiepompje van het conventionele type. Deze pompen werken dag en nacht op een grote voorvacuumbol, waaraan één of twee maal per dag gepompt wordt. Er zijn twee vloeibare-luchtvalven, terwijl de massaspectrometerbuis door een magnetisch bedienbare klep afgesloten kan worden. De pompsnelheid van deze opstelling is circa 5 liter/sec. De buis wordt voortdurend op 150°C gehouden en er worden alleen metaalpakkingen gebruikt. Hierdoor kan een vacuum van 10^{-8} à 10^{-9} mm bereikt worden. Aan het vacuumsysteem is nog een MacLeod verbonden, waardoor inlekproeven genomen kunnen worden voor het aantonen van eventuele lekken. Het gasinlaatsysteem en de diffusiepompen hebben elk een roterende voorpomp. Door een kranenschakeling kan elke roterende pomp afzonderlijk echter aan het gasinlaatsysteem of de diffusiepompen pompen, desgewenst met tussen schakeling van een kleine koelval om condenserbare gassen tegen te houden.

§ 8. De elektronische apparatuur.

Hoewel het moeilijk is een scherpe scheiding door te voeren tussen de delen van de apparatuur om de massaspectrometer normaal te bedienen, te beveiligen en te automatiseren, zullen we deze onderwerpen toch afzonderlijk behandelen.

Er zijn twee methoden om een massaspectrum op te nemen, namelijk door bij constant magneetveld de elektrische versnellende spanning te veranderen, het zogenaamde elektrische scannen, en bij constante elektrische spanning het magneetveld te variëren. Bij onze massaspectrometers kunnen beide methoden toegepast worden.

Het bedieningsapparaat voor de ionenbron levert de gloeistroom i_f voor de gloeidraad, de versnellende spanning V_h voor de elektronen, de hulpspanning V_t voor de trap, dit is de elektrode waarop de elektronenstroom door de ionisatiekamer opgevangen en gemeten wordt, en de repellerspanning. Verder is er een potentiometer-schakeling ingebouwd voor de spanningen op de focuserings- en afbuigplaatjes in de bron. Hierdoor worden alle afbeeldingsspanningen in de bron evenredig met de versnellende spanning, wat gewenst is voor de afbeelding. Zowel V_f als V_t zijn instelbaar en gestabiliseerd. De gloeistroom wordt verkregen door het gelijkrichten en afvlakken van een wisselstroom van 2000 Hz. De stroom wordt zodanig geregeld, dat naar keuze de totale emissie van de gloeidraad, of de trapstroom gestabiliseerd wordt op een gewenste waarde. Bovendien heeft het apparaat een aansluiting voor een roostertje tussen de gloeidraad en de ionisatiekamer van de bron, waardoor

bij constante gloeistroom weer naar keuze de totale emissie of de trapstroom gestabiliseerd kan worden. In het algemeen zal men bij de analyses de trapstroom constant houden. Het apparaat bevat verder een buisvoltmeter met schakelaar, waardoor alle spanningen op de elektroden in de bron gemeten kunnen worden.

Het hoogspanningsapparaat levert de versnellende spanning voor de ionen en door middel van potentiometers de spanningen aan de collectorkant. De hoogspanning is continu regelbaar tot maximaal 2000 Volt en 1:5000 gestabiliseerd. De spanningsregeling gebeurt door het scanapparaat. Hierdoor worden de doorlaatbuizen gestuurd, waardoor de stabiliserende werking van de doorlaatbuizen behouden blijft. Voor de elektronenmultiplicatorbuis hebben we ook een dergelijk hoogspanningsapparaat gebouwd, echter voor een constante spanning van -1500 Volt.

De twee massaspectrometers hebben twee scanapparaten, die volgens verschillende principes werken, namelijk mechanisch of elektrisch. Het mechanische scanapparaat heeft een omkeerbaar synchroonmotortje, dat door tandwieloverbrenging een helipot aandrijft en ook twee wieltjes met nokken, die microschakelaars bedienen. Door het gebruik van frictiekoppelingen kan de helipot ook met de hand bediend worden en kunnen de nokkenschijven worden ingesteld. De microschakelaars bedienen een relais dat de draairichting van de motor omkeert. Door middel van drukknopjes kan dit relais ook bediend worden. Het motortje kan dus automatisch heen en weer gaan, maar ook door uitschakeling van de microschakelaars in een richting blijven door lopen. Men kan een voorschakelweerstand in serie met de helipot schakelen, waardoor twee verschillende scansnelheden mogelijk zijn.

Het elektrische scanapparaat heeft een RC-schakeling met een Miller-integrator met ook weer een instelbaar scangebied, dat ook in beide richtingen doorlopen kan worden. Door een schakelaar kunnen verschillende C-waarden ingesteld worden, terwijl de R continu regelbaar is. Hierdoor is een grote vrijheid in de scansnelheid mogelijk geworden. Beide apparaten sturen nu naar keuze de doorlaatbuizen van de betreffende hoogspanningsapparaten, of van de magneetstroomstabilisators.

Bij het opvoeren van de meetnauwkeurigheid van de apparatuur wordt al spoedig de breedte van de inktstreep van de recorder de beperkende factor. Deze foutenbron kunnen we echter bij voldoende grote pieken aanzienlijk reduceren. Gewoonlijk wordt, indien een piek te groot is voor de recorder het uitgangssignaal van de versterker door een bekende factor gedeeld. We kunnen echter ook een nauwkeurig bekend voltage aftrekken. Als we dan het verschil op de recorder zetten, kunnen we de maximale gevoeligheid van de versterker handhaven. De piekomschakelaar schakelt nu achtereenvol-

gens de top van een bepaalde piek verminderd met een bekend instelbaar voltage, het nulniveau en een volgende piek, verminderd met een ander bekend voltage op de recorder. Bij het bepalen van de C^{12}/C^{13} -verhouding hebben we hiermede een nauwkeurigheid van 1:5000 gehaald ¹⁰.

De magneetstroomstabilisatie van de eerste massaspectrometer is een apparaat analoog aan de door Verster¹¹ en Schutten¹² gepubliceerde apparaten. Het kan een stroom van maximaal 5 Amp leveren bij 35 Volt, gestabiliseerd 1:10 000. De andere massaspectrometer heeft een geheel elektronische magneetstroomstabilisatie, bestaande uit een gestabiliseerde stroombron voor stromen tot 200 mA bij 250 Volt. Voor grotere stromen wordt een spanningsbron in serie geschakeld, waarbij het eerste apparaat de totale stroom stabiliseert. We komen zo tot 500 mA bij 600 Volt.

De voorversterker is van het conventionele type met een VX 41A-buis en een weerstand van $10^1 \Omega$. Het geheel is direct achter de collector in voorvacuum geplaatst en afgeschermd met 10 mm staal, μ -metaal en koper. Als versterkers hebben we zowel een gelijkstroom- als een wisselstroomversterker gebruikt. Het eindsignaal kan in stappen verzwakt worden in de verhoudingen 1; 3; 10; 100; 300; 1000; 3000. De onrust van de voorversterker en versterker samen is bij de weerstand van $10^{11} \Omega$ ongeveer 0,1 mV, wat correspondeert met 10^{-15} A. Bij de elektronenmultiplicatorbuis wordt in de voorversterker $10^{10} \Omega$ gebruikt.

Het signaal kunnen we nu op twee manieren waarnemen, namelijk met een recorder en met een oscillograaf. We hebben zowel een Brown als een Philipsrecorder gebruikt met 10 mV volle schaaluitslag.

De oscillograaf heeft een buis met nalichtend scherm. Hierop kan dus het massaspectrum snel worden waargenomen, wat bij voorbeeld bij het instellen van nut is. Bij de eerste massaspectrometer met de mechanische scanning dient, als de oscillograaf gebruikt wordt, de tijdbasis als stuursignaal voor de hoogspanning, bij de tweede massaspectrometer wordt de tijdbasis van de oscillograaf aan het scanapparaat ontleend. Beide oscillografen hebben nog aparte horizontale en verticale invoeren, waardoor het mogelijk is de stabilisatie van hoogspanning en magneetstroom te controleren.

De vacuummeting geschiedt op twee manieren, namelijk met een gevoelige Penningmanometer, volle schaaluitslag bij 2000 Volt circa 10^{-5} mm, waardoor 10^{-7} mm nog afleesbaar is en met een ionisatiemanometer¹³, die tot 10^{-9} mm gaat.

Alle elektronische apparaten zijn voorzien van een testschakelaar met bijbehorend voltmeterkje, waardoor de spanning op enige belangrijke punten van het apparaat gecontroleerd kan worden. Hierdoor is het mogelijk voortdurend na te gaan of het apparaat nog goed functioneert.

Hoewel de meeste apparaten elektronisch gestabiliseerd zijn, zijn ze toch alle aangesloten op een netspanningsstabilisator.

§ 9. De beveiliging.

Van belang is zowel de veiligheid van de personen die met het apparaat omgaan als de beveiliging van het apparaat tegen storingen of tegen verkeerde ingrepen.

Wat het eerste betreft, de onderdelen die op hoge spanning staan of een hoge temperatuur hebben, zijn alle behoorlijk afgeschermd, zodat bij normaal bedrijf zowel direct lichamelijk contact als een indirect contact onmogelijk is, terwijl ook ongebruikelijke handelingen vrijwel nooit gevaar kunnen opleveren. Het gevaar van glasbreuk in de pompen, waardoor kwikdampen in de laboratoriumruimte zouden kunnen komen, hebben we voorkomen door bij te hoge druk in de apparatuur de diffusiepompen automatisch te doen afslaan. We kunnen dus constateren, dat het apparaat voor het bedienend personeel volkomen ongevaarlijk is.

De oorzaken, die zonder speciale voorzorgen ernstige storingen in het bedrijf zouden kunnen geven zijn het uitvallen van de roterende pomp, van de waterkoeling der diffusiepompen en het doorbranden van de gloeidraad van de ionenbron.

Indien door het uitvallen van de netspanning de roterende pomp tot stilstand komt, slaat een magnetische kraan dicht, waardoor het vacuum intact blijft. Tegen het terugslaan van de pompolie dient een bolletje van een halve liter, dat in de pompleiding is opgenomen. Doordat ook nog een voorvacuumbol van 5 liter opgenomen is in de voorvacuumleiding, kan de roterende pomp 's nachts en gedurende de weekends afgezet blijven. De roterende pompen voor het gasinlaatsysteem en voor de diffusiepompen zijn onderling verbonden, zodat indien nodig elke pomp de taak van de andere pomp kan overnemen.

In het circuit van de Penning-manometer is een potentiometer opgenomen, die via een versterkerbuis een relais bedient. Bij een instelbare maximale waarde van de stroom, dus bij een te hoge druk in de apparatuur slaan de diffusiepompen af. Als we echter beginnen te pompen zal de druk hoger zijn dan met de instelling van de potentiometer correspondeert. Dit wordt verholpen, doordat we deze beveiliging tijdelijk buiten werking kunnen stellen. Daarnaast bestaat er gevaar voor de diffusiepompen, indien de waterkoeling niet werkt. Door een waterslot in de afvoerleiding van het koelwater wordt dit gevaar voorkomen.

Ook de gloeidraden van de ionenbron, van de ionisatiemanometer en eventueel van het oventje in de bron zijn op de drukbeveiliging

aangesloten, zodat bij een te hoge gasdruk alles afslaat. Deze beveiliging kan niet buiten werking gesteld worden.

Als de vloeibare lucht uit de koelval verdampt is, kunnen de gecondenseerde stoffen weer verdampen en als ze in de massaspectrometerbuis komen, aan de wand adsorberen. Het wegpompen van deze geadsorbeerde gassen zou veel tijd kosten. Een automatische klep zorgt er daarom voor, dat de massaspectrometerbuis afgesloten wordt als de vloeibare lucht verdampt is.

§ 10. *De automatisering.*

Geautomatiseerd zijn het opnemen van een massaspectrum, het opnemen van een aantal pieken met vooraf bekende gevoeligheid en het bijvullen van de vloeibare lucht. De automatisering moet nog gecompleteerd worden met een automatische scansnelheidsregeling en met het automatisch opmeten van de piekhoogte.

De automatische gevoeligheidsschakelaar schakelt tijdens het opnemen van een spectrum de versterker telkens op een lagere gevoeligheid, indien een piek te hoog wordt voor de schaallengte van de recorder. Na het doorlopen van de piek wordt weer teruggeschakeld op de hoogste gevoeligheid. De gevoeligheid waarmee de piek geschreven is, wordt in het tweetallig stelsel aangegeven en in het spectrum neergeschreven.

Bij de piekselector bedient een relais het scanapparaat zodanig, dat volgens een van te voren ingesteld programma, bepaalde pieken achtereenvolgens doorlopen worden. Tevens wordt de gevoeligheidsschakelaar bediend, zodat de recorder elke piek schrijft met de gewenste verzwakking. Dit apparaat is zeer geschikt voor routineanalyses.

De vloeibare-luchtautomaat werkt als volgt: een reservoir, gevuld met methaan bevindt zich in de koelval. Indien het niveau van de vloeibare lucht beneden dit reservoir gedaald is, begint de druk van de vloeibare methaan te stijgen, waardoor het kwik in een met het reservoir verbonden U-buisje omhoog gedrukt wordt en een elektrisch contact sluit. Hierdoor wordt een magnetische kraan geopend, die de toevoer van de vloeibare lucht regelt.

Het scansnelheidsapparaat moet de scansnelheid regelen tijdens het opnemen van een spectrum. Vooral in het gebied van de lage massa's is de afstand van de pieken groot, dit gebied wil men snel doorlopen. Wegens de traagheid van de recorder moet de snelheid echter laag zijn tijdens het schrijven van een piek. Het is de bedoeling het signaal voor dit apparaat af te nemen van twee elektroden ter weerszijden van de collectorspleet. Zodra een ionenstroom op de ene elektrode valt moet de snelheid verminderen, tot-

dat de stroom alleen op de andere elektrode valt. Dit apparaat zou gekoppeld kunnen worden aan de automatische gevoeligheidsschakelaar, zodanig, dat de stroom op de eerste elektrode na een zekere vertraging, de verzwakking regelt van het signaal, dat naar de recorder gaat.

Het automatisch opmeten van de piekhoogte kan gebeuren door het tellen van de pulsjes, die ontstaan als de wagen van de recorder langs de draadgewonden potentiometer beweegt. De meetnauwkeurigheid is hierbij dan ongeveer 0,3 mm, omdat met de volle schaal van circa 250 mm, 800 windingen van de potentiometer overeen komen.

Indien de piekhoogte in het twee-talig stelsel aangegeven wordt, verdient het aanbeveling de verzwakking van het uitgangssignaal van de versterker telkens in factoren van precies 2 te doen plaatsvinden, zodat de absolute piekintensiteit meteen aangegeven kan worden. Bij gebruik van het tientalig stelsel, zouden verzwakkingsfactoren van precies 3 en $3 \frac{1}{3}$ gewenst zijn.

HOOFDSTUK II

DE IONENBANEN IN DE BRON.

§ 1. *De opbouw van de ionenbron.*

Zoals we hiervoor al schreven, hebben we twee methoden van ionisatie toegepast. Bij de eerste methode zendt een gloeidraad elektronen uit. Deze elektronen worden versneld en tevens door een magneetveld gebundeld in een richting evenwijdig aan de spleten van de ionisatiekamer en van de lens. In de ionisatiekamer wordt de te analyseren stof in gas- of dampvorm door de elektronen gebombardeerd. De elektronen komen dan op een elektrode, zodat de stroomsterkte, de zogenaamde trapstroom, gemeten kan worden.

De gevormde positieve ionen worden door een repeller uit de ionisatiekamer gedreven, of eruit getrokken door de doorgreep van de achter de ionisatiekamer opgestelde spleetlens. Deze lens ontwerpt een verkleind beeld van de elektronenbundel in het vlak van een volgende elektrode. Omdat de ionenbron zich echter in een magneetveld bevindt, beschrijven de ionen een gekromde baan. In de lens zijn daarom afbuigplaatjes aangebracht (zie figuur 13 a-e). Op deze plaatjes wordt een spanningsverschil gezet, waardoor een elektrisch dwarsveld ontstaat, dat dit beeld naar het midden van deze elektrode verplaatst. Hier bevindt zich een nauwe spleet, de zogenaamde bepalende spleet, die als voorwerp dienst doet voor het nu volgende magnetische veld.

De ionenbundel zou nu echter de begrenzing van het magneetveld niet loodrecht binnenvallen. Daarom zijn er na de bepalende spleet weer een stel afbuigplaatjes aangebracht. Een laatste spleet schermt het elektrische veld af voor de rest van de baan.

Bij de tweede ionisatiemethode ontbreekt de ionisatiekamer met de gloeidraad voor elektronenemissie en de elektronentrap. In plaats daarvan zijn drie gloeidraden aangebracht (zie figuur 13 e). Van een zijgloeidraad verdampst de te analyseren stof. De moleculen worden door de achterste gloeidraad, die zich op zeer hoge temperatuur bevindt, thermisch geïoniseerd. De derde gloeidraad reflecteert een deel van het verdampte materiaal, dat niet direct op de achterste gloeidraad terecht gekomen is.

De ionenoptiek is bij deze bron dezelfde als bij de eerste. De

gloeidraad, waarop het monster geïoniseerd wordt, bevindt zich daarom op de plaats van het elektronenlint bij de eerste bron

§ 2. Algemene beschouwing van de ionenbanen.

De baan van een geladen deeltje in een statisch elektrisch en magnetisch veld wordt beschreven door de vergelijking:

$$\vec{K} = m\ddot{\vec{r}} = e(\vec{E} + \dot{\vec{r}} \times \vec{B}) \quad (23,1)$$

Integratie van deze vergelijking levert:

$$\dot{\vec{r}} = \frac{e}{m} \int_0^t \left\{ \vec{E} + \dot{\vec{r}} \times \vec{B} \right\} d\tau + \dot{\vec{r}}_0$$

$$\vec{r} = \frac{e}{m} \int_0^T \left[\int_0^t \left\{ \vec{E} + \dot{\vec{r}} \times \vec{B} \right\} d\tau \right] dt + \dot{\vec{r}}_0 T + \vec{r}_0$$

We nemen nu een deeltje met een andere massa en we veranderen de sterkten van het elektrisch en het magnetisch veld:

$$\left\{ \begin{array}{l} m^* = am \\ \vec{B}^* = b\vec{B} \\ \vec{E}^* = c\vec{E} \end{array} \right. \quad (23,2)$$

$$(23,3)$$

$$(23,4)$$

De baan van dit deeltje is nu:

$$\vec{r}^* = \frac{e}{am} \int_0^{T^*} \left[\int_0^{t^*} \left\{ c\vec{E} + \dot{\vec{r}}^* \times b\vec{B} \right\} d\tau^* \right] dt^* + \dot{\vec{r}}_0^* T^* + \vec{r}_0^*$$

Passen we dit toe op de ionenbanen in de massaspectrometer, dan geeft de derde term in de rechterleden de begincoördinaten van de deeltjes, die voor beide deeltjes hetzelfde zijn. De tweede term geeft de invloed van de beginsnelheid van de deeltjes. Op blz. 36 worden de snelheden gegeven waarmee de ionen de ionisatieruimte verlaten. Deze snelheden zijn klein, zodat we hun invloed zullen verwaarlozen.

Nemen we nu a, b, en c zodanig, dat $ac = b^2$, dan zien we, dat

$$\vec{r}^*(T) = \vec{r}(b/aT)$$

Dit betekent, dat de banen van de twee deeltjes dezelfde zijn, dat alleen het tweede deeltje de baan b/a sneller doorloopt.

Zolang er geen verzadigingsverschijnselen in het ijzer van de magneet optreden, kunnen we aan (23,3) voldoen door de magnetestroom te veranderen, en wegens

$$\vec{E} = -\text{grad } V$$

en de lineariteit van de vergelijking van Laplace, kunnen we aan (23,4) voldoen, als we de elektrische potentialen van alle elektroden evenredig veranderen. Deze evenredige potentialen hebben we bij de bouw van de ionenoptiek consequent volgehouden. 23

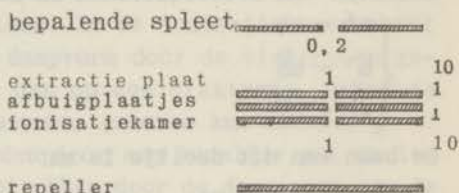
We zullen nu de potentiaalverdeling in de bron berekenen uit de vergelijking van Laplace met als randvoorwaarde de verschillende elektrodepotentialen. Hieruit volgen dan met het principe van Maupertuis de ionenbanen. Verder berekenen we de energiespreiding van de ionen.

§ 3. Transformatie van het elektrodensysteem.

Om de vergelijking van Laplace

$$\Delta V = 0 \quad (24,1)$$

op te lossen voor de ionenbron, zullen we de elektrodenconfiguratie iets vereenvoudigen. Allereerst beschouwen we het probleem tweedimensionaal. Vervolgens onderstellen we de breedte van de ionisatiekamer groot ten opzichte van de diepte. In feite is de breedte van de ionisatiekamer gelijk aan de hoogte, zodat hierdoor toch een grens gesteld wordt aan de mogelijkheid het probleem tweedimensionaal op te lossen. Tenslotte zullen we de dikte van de elektroden verwaarlozen. We komen zo tot de hiernaast aangegeven situatie. De maten zijn in mm.



We beschouwen nu het elektrodenstelsel als een ontaarde veelhoek in het complexe z -vlak. Dit z -vlak gaan we nu zodanig conform afbeelden op het w -vlak dat hierbij de elektroden langs de reële w -as vallen (Schwarz-Christoffel-transformatie). Zoals bekend is de vergelijking van Laplace invariant bij deze transformatie.

De afbeelding wordt nu gegeven door de functie:

$$z = \int_{w_0}^w \frac{(s^2 - a^2)(s^2 - c^2)(s^2 - e^2)(s^2 - g^2)}{(s^2 - b^2)(s^2 - d^2)(s^2 - f^2)(s^2 - h^2)} ds = \int_{w_0}^w I ds$$

waarin a tot en met h reële constanten zijn met $a > b > \dots > h > 0$, die nog nader bepaald dienen te worden.

Om de integraal uit te werken, splitsen we de integrant in breuken:

$$I = 1 + \frac{A}{s+b} + \frac{B}{s-b} + \frac{C}{s+d} + \frac{D}{s-d} + \frac{E}{s+f} + \frac{F}{s-f} + \frac{G}{s+h} + \frac{H}{s-h}$$

Op de gebruikelijke manier vinden we nu:

$$A = \frac{(b^2 - a^2)(b^2 - c^2)(b^2 - e^2)(b^2 - g^2)}{(-2b)(b^2 - d^2)(b^2 - f^2)(b^2 - h^2)} \quad \text{enz.}$$

zodat $A = -B$ enz., en de integraal wordt:

$$z = w + B \ln \frac{w-b}{w+b} + D \ln \frac{w-d}{w+d} + F \ln \frac{w-f}{w+f} + H \ln \frac{w-h}{w+h} + \text{Const.} \quad (25,1)$$

Dat deze functie inderdaad de reële w -as op de elektrodenconfiguratie in het z -vlak afbeeldt, zien we als volgt in:

Voor s op de reële w -as met $s > a$ is de integrant positief. Laten we w afnemen, dan is ds negatief, dus z neemt af, in het z -vlak lopen we dus evenwijdig aan de reële as. Voor $s = a$ keert de integrant van teken om en z zal weer toenemen langs dezelfde rechte evenwijdig aan de reële as. Voor $w \rightarrow b + 0$ gaat z naar $+\infty$. We gaan nu in een kleine halve cirkel om $s = b$ heen:

$$s = b + re^{i\phi} \quad 0 \leq \phi \leq \pi$$

Voor de verandering van z vinden we dan:

$$z(w=b-0) - z(w=b+0) = \lim_{r \rightarrow 0} \int_0^\pi \left\{ 1 + \frac{B}{re^{i\phi}} + \dots \right\} re^{i\phi} d\phi = Bi\pi$$

z verandert dus met het zuiver imaginaire bedrag $Bi\pi$. Gaat s nu van b naar c , dan beschrijft z weer een halve lijn evenwijdig met de eerste, op afstand $Bi\pi$. We zien dus, dat het beeldpunt van een punt, dat langs de reële w -as loopt, de elektrodenconfiguratie in het z -vlak beschrijft. De getallen B, D, F en H geven de afstanden van de elektroden.

De spleetbreedte wordt gegeven door

$$\begin{aligned} \text{Re } z(w=a) - \text{Re } z(w=-a) &= \text{Re} \left\{ z(w=a) - z(w=-a) \right\} \\ &= 2 \left\{ a + B \ln \frac{a-b}{a+b} + D \ln \frac{a-d}{a+d} + F \ln \frac{a-f}{a+f} + H \ln \frac{a-h}{a+h} \right\} \end{aligned}$$

De vier afstanden tussen de elektroden en de vier spleetbreedten leveren ons nu de gegevens om a tot en met h te bepalen. We nemen nu de op blz. 24 aangegeven configuratie, die in de gebruikte ionenbronnen toegepast wordt. De vergelijkingen worden nu:

$$\frac{(b^2 - a^2)(b^2 - c^2)(b^2 - e^2)(b^2 - g^2)}{2b(b^2 - d^2)(b^2 - f^2)(b^2 - h^2)} = -\frac{10}{\pi} = -3,18 \quad (25,2)$$

$$\frac{(d^2 - a^2)(d^2 - c^2)(d^2 - e^2)(d^2 - g^2)}{2d(d^2 - b^2)(d^2 - f^2)(d^2 - h^2)} = -0,318 \quad (25,3)$$

$$\frac{(f^2 - a^2)(f^2 - c^2)(f^2 - e^2)(f^2 - g^2)}{2f(f^2 - b^2)(f^2 - d^2)(f^2 - h^2)} = -0,318 \quad (25,4)$$

$$\frac{(h^2 - a^2)(h^2 - c^2)(h^2 - e^2)(h^2 - g^2)}{2h(h^2 - b^2)(h^2 - d^2)(h^2 - f^2)} = -3,18 \quad (26,1)$$

$$a+3,18 \ln \frac{a+b}{a-b} + 0,318 \ln \frac{a+d}{a-d} + 0,318 \ln \frac{a+f}{a-f} + 3,18 \ln \frac{a+h}{a-h} = 0,1 \quad (26,2)$$

$$c+3,18 \ln \frac{b+c}{b-c} + 0,318 \ln \frac{c+d}{c-d} + 0,318 \ln \frac{c+f}{c-f} + 3,18 \ln \frac{c+h}{c-h} = 0,5 \quad (26,3)$$

$$e+3,18 \ln \frac{b+e}{b-e} + 0,318 \ln \frac{d+e}{d-e} + 0,318 \ln \frac{e+f}{e-f} + 3,18 \ln \frac{e+h}{e-h} = 0,5 \quad (26,4)$$

$$g+3,18 \ln \frac{b+g}{b-g} + 0,318 \ln \frac{d+g}{d-g} + 0,318 \ln \frac{f+g}{f-g} + 3,18 \ln \frac{g+h}{g-h} = 0,5 \quad (26,5)$$

Uit deze acht vergelijkingen moeten we de acht onbekenden a tot en met h oplossen, waarbij uit de aard van het probleem bekend is, dat de onbekenden reëel zijn en dat

$$a > b > c > d > e > f > g > h > 0$$

Door deze acht restricties wordt het aantal oplossingen tot een beperkt.

§ 4. Oplossing van het stelsel (25,2-4; 26,1-5)

We zullen nu eerst veronderstellen, dat

$$a \gg b \gg c \gg d \gg e \gg f \gg g \gg h$$

De vergelijkingen (25,2) en (26,2) worden dan in nulde benadering:

$$\frac{b^2 - a^2}{2b} = -3,18$$

$$a + 3,18 \frac{2b}{a} = 0,1$$

waarbij dus gebruik is gemaakt van de reeksontwikkeling

$$\ln \frac{a+b}{a-b} = 2 \left(\frac{b}{a} + \frac{1}{3} \frac{b^3}{a^3} + \dots \right)$$

Stellen we $a/b = p$ dan kunnen we hieruit afleiden

$$p^3 - 127,2 p^2 - p + 63,6 = 0$$

Met de regula falsi vinden we nu in twee stappen $p = 127,2039$. De twee andere wortels van deze derde-graadsvergelijking zijn 0,7051

en $-0,7091$. Deze wortels zijn kleiner dan 1 en komen niet in aanmerking. We vinden nu als nulde benaderingen

$$a_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \quad b_0 = 3,93 \cdot 10^{-4}$$

Met deze waarden in (25,3) en (26,3) gesubstitueerd vinden we op precies dezelfde wijze

$$c_0 = 1,62 \cdot 10^{-5} \quad d_0 = 5,79 \cdot 10^{-6}$$

en zo doorgaande

$$e_0 = 2,23 \cdot 10^{-6} \quad f_0 = 8,49 \cdot 10^{-7}$$

$$g_0 = 2,81 \cdot 10^{-7} \quad h_0 = 1,10 \cdot 10^{-8}$$

We zien dus, dat $1 \gg a \gg b \gg c > d > e > f > g \gg h$, waarbij \gg betekent ten minste een factor 20 groter en $>$ een factor 2 à 3. Onze rekenmethode was dus niet juist voor de berekening van c, d, e, f , en g en hierdoor is ook h aanzienlijk fout. We zullen nu met behulp van onze nulde benaderingen een andere oplosmethode toepassen.

Allereerst kunnen we de gevonden waarden c_0 tot en met h_0 in (25,2) en (26,2) substitueren. We vinden dan de eerste benaderingen:

$$a_1 = 5,000 \cdot 10^{-2} \quad b_1 = 3,924 \cdot 10^{-4}$$

Deze laatste waarden substitueren we in (25,2,3; 26,1, 3,4,5)

We beschouwen nu de met deze vergelijkingen in verband staande functies:

$$F_1 = \ln(a^2 - d^2) + \ln(c^2 - d^2) + \ln(d^2 - e^2) + \ln(d^2 - g^2)$$

$$- \ln d - \ln(b^2 - d^2) - \ln(d^2 - f^2) - \ln(d^2 - h^2) - \ln 0,636$$

$$F_2 = \ln(a^2 - f^2) + \ln(c^2 - f^2) + \ln(e^2 - f^2) + \ln(f^2 - g^2)$$

$$- \ln f - \ln(b^2 - f^2) - \ln(d^2 - f^2) - \ln(f^2 - h^2) - \ln 0,636$$

$$F_3 = c + 3,18 \ln \frac{b+c}{b-c} + 0,318 \ln \frac{c+d}{c-d} + 0,318 \ln \frac{c+f}{c-f} + 3,18 \ln \frac{c+h}{c-h} - 0,5$$

$$F_4 = e + 3,18 \ln \frac{b+e}{b-e} + 0,318 \ln \frac{d+e}{d-e} + 0,318 \ln \frac{e+f}{e-f} + 3,18 \ln \frac{e+h}{e-h} - 0,5$$

$$F_5 = g + 3,18 \ln \frac{b+g}{b-g} + 0,318 \ln \frac{d+g}{d-g} + 0,318 \ln \frac{f+g}{f-g} + 3,18 \ln \frac{g+h}{g-h} - 0,5$$

Nu is volgens (26,1)

$$h = \frac{(a^2 - h^2)(c^2 - h^2)(e^2 - h^2)(g^2 - h^2)}{6,36 (b^2 - h^2)(d^2 - h^2)(f^2 - h^2)} \quad (28,1)$$

We substitueren in het rechterlid van deze vergelijking de nulde benadering van h ; waarna we (28,1) substitueren in F_1 tot en met F_5 , die nu dus functies geworden zijn van de vijf variabelen c tot en met g , met deze eigenschap, dat ze in zeer goede benadering gelijk aan 0 worden, als we voor de variabelen de juiste waarden van de onbekenden uit(25,2-26,5)substitueren.

We kunnen nu deze functies in Taylor-reeksen ontwikkelen:

$$F(n+\Delta n) = F(n) + \sum \Delta_m F'_m(n) + 0(\Delta n^2)$$

waarin n en m de variabelen c tot en met g voorstellen en F de functies F_1 tot en met F_5 . $0(\Delta n^2)$ is een functie van de orde $(\Delta n)^2$.

Nemen we nu voor c tot en met g de gevonden nulde benaderingen en stellen we $F(n+\Delta n) = 0$, en ook $0(\Delta n^2) = 0$, dan vinden we de eerste-orde correcties Δn voor de onbekenden uit de vijf lineaire vergelijkingen

$$F(n) + \sum \Delta_m F'_m(n) = 0$$

We zullen nu de functies F partieel naar c tot en met g differentieren, waarbij we h gegeven denken door (28,1). De zo verkregen vijf lineaire vergelijkingen met vijf onbekenden lossen we met een iteratieproces op. We vinden dan de volgende waarden.

	0 ^e ben.	1e ben
a	5,00	$5,000 \cdot 10^{-2}$
b	3,93	$3,924 \cdot 10^{-4}$
c	1,62	$1,593 \cdot 10^{-5}$
d	5,79	$5,194 \cdot 10^{-6}$
e	2,23	$1,742 \cdot 10^{-6}$
f	8,49	$5,832 \cdot 10^{-7}$
g	2,81	$1,908 \cdot 10^{-7}$
h	1,10	$0,779 \cdot 10^{-8}$

Een indruk van de nauwkeurigheid van deze waarden krijgen we als we ze substitueren in de oorspronkelijke vergelijkingen.

	nom. waarde	nulde ben.	eerste ben.
eerste spleet	0,2	0,200	0,2000
tweede spleet	1,0	1,076	1,0008
derde spleet	1,0	1,161	1,0000
vierde spleet	1,0	1,007	1,0033
eerste afstand	10,0	9,98	9,992
tweede afstand	1,0	0,873	0,9997
derde afstand	1,0	0,905	1,0012
vierde afstand	10,0	9,84	9,987

Hiermede is dus de afbeelding van het w -vlak op het z -vlak bepaald, op de willekeurige constante na . Deze constante kiezen we nu zo, dat de repeller samenvalt met de reële z -as en de hartlijn van de bron met de imaginaire as. Dit komt neer op $C = 0$ als we de hoofdwaaarden van de logaritmen nemen.

§ 5. De oplossing van de potentiaalvergelijking in het w -vlak.

Alvorens nu deze afbeelding nader te beschouwen, zullen we de potentiaalvergelijking oplossen in het w -vlak met randvoorwaarden langs de reële as. Als randvoorwaarden nemen we:

$$V(u,0) = 1 \text{ voor } p < u < q \quad (29,1)$$

$$= 0 \quad u < p \text{ of } q < u$$

Om nu de vergelijking (24,1) op te lossen, stellen we

$$V(u,v) = U(u) V(v), \text{ zodat } \Delta V = \frac{\partial^2 V}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial v^2} = VU'' + UV'' = 0$$

$$\frac{1}{U} \frac{d^2 U}{du^2} = -\lambda^2, \quad \frac{1}{V} \frac{d^2 V}{dv^2} = \lambda^2$$

$$U = A \cos \lambda u + B \sin \lambda u$$

$$V = C \exp \lambda v + D \exp -\lambda v$$

We wensen een oplossing in de bovenste helft van het w -vlak, dus voor $w > 0$ en we willen $V(u,v) \rightarrow 0$ voor $v \rightarrow +$ oneindig, zodat $D = 0$ moet voor $\lambda > 0$ en $C = 0$ voor $\lambda < 0$.

De algemene oplossing wordt dus

$$V(u,v) = \int_0^{\infty} \left\{ A(\lambda) \cos \lambda u + B(\lambda) \sin \lambda u \right\} \exp -\lambda v \, d\lambda$$

met $A(\lambda)$ en $B(\lambda)$ willekeurig, echter zodanig, dat de integraal bestaat.

Voor $v = 0$ moet nu aan de randvoorwaarde (29,1) voldaan worden, dus

$$V(u, 0) = \int_0^{\infty} \left\{ A(\lambda) \cos \lambda u + B(\lambda) \sin \lambda u \right\} d\lambda$$

en hieruit moeten we $A(\lambda)$ en $B(\lambda)$ bepalen. Uit de Fourier-analyse is bekend, dat

$$\begin{aligned} V(u, 0) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} V(\mu, 0) \cos \lambda(u-\mu) d\mu \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\lambda \int_p^q \cos \lambda(u-\mu) d\mu \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin \lambda(u-p) - \sin \lambda(u-q)}{\lambda} d\lambda \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left\{ \frac{(-\sin \lambda p + \sin \lambda q)}{\lambda} \cos \lambda u + \right. \\ &\quad \left. \frac{(\cos \lambda p - \cos \lambda q) \sin \lambda u}{\lambda} \right\} d\lambda \end{aligned}$$

$$\text{zodat } \begin{cases} A(\lambda) = -\frac{1}{\lambda} (\sin \lambda p - \sin \lambda q) \\ B(\lambda) = \frac{1}{\lambda} (\cos \lambda p - \cos \lambda q) \end{cases}$$

We vinden dus:

$$V(u, v) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \exp -\lambda v \frac{\sin \lambda(u-p) - \sin \lambda(u-q)}{\lambda} d\lambda$$

Nu is

$$\int_0^{\infty} \exp -xy \frac{\sin x}{x} dx = \frac{\pi}{2} - \text{bgtg } y \quad \text{voor } y \geq 0$$

$$\text{dus met de substituties } \begin{cases} \lambda \rightarrow \frac{x}{u-p} & \text{resp. } \frac{x}{u-q} \\ v \rightarrow y(u-p) & y(u-q) \end{cases} \quad (30,1)$$

$$\text{vinden we } V(u, v) = \frac{1}{\pi} \left\{ \text{bgtg } \frac{v}{u-q} - \text{bgtg } \frac{v}{u-p} \right\} \quad (30,2)$$

De bgtg zijn op een additieve term $\pi/2$ na gedefinieerd. Als we beide bgtg nu vastleggen door de volgende afspraak:

$$\text{bgtg } \frac{v}{u-q} \rightarrow 0 \quad \text{voor } v \rightarrow 0 \quad \text{en } u > q$$

$$\text{bgtg } \frac{v}{u-p} \rightarrow 0 \quad \text{voor } v \rightarrow 0 \quad \text{en } u > p$$

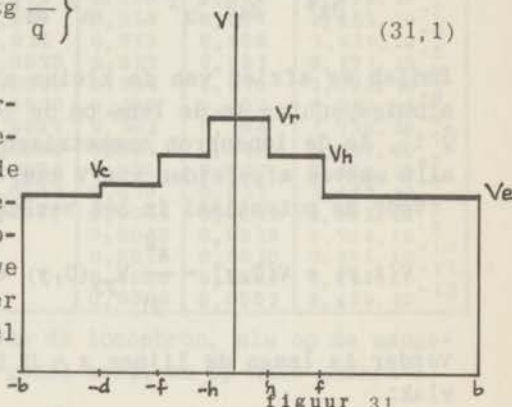
is voldaan aan de randvoorwaarde (29,1).

De bovenstaande afleiding geldt niet zonder meer als $u = p$ of $u = q$, wegens de substituties (30,1). Voor deze waarden kunnen we echter $V(u,v)$ definiëren als $\lim V(u,v)$ voor $u \rightarrow p$ resp. $u \rightarrow q$.

Ons interesseert het meest de potentiaalverdeling langs de hartlijn van de ionenbron, dus langs de imaginaire z -as. Zoals later zal blijken, en ook wel duidelijk is uit symmetrie-overwegingen, is deze as het beeld van de imaginaire w -as, zodat we de potentiaalverdeling langs deze as zullen berekenen. In (30,2) wordt dan $u = 0$, dus

$$V(v) = \frac{1}{\pi} \left\{ \text{bgtg} \frac{v}{p} - \text{bgtg} \frac{v}{q} \right\} \quad (31,1)$$

We nemen nu langs de u -as de hiernaast aangegeven potentiaalverdeling, die correspondeert met de spanningen op de verschillende elektroden in de ionenbron. De potentiaal langs de v -as kunnen we nu beschouwen als de som van vier potentialen, die we ook in tabel 35 gescheiden zullen houden.



figuur 31

§ 6. De potentiaalverdeling in de ionenbron.

We moeten nu nog bepalen, hoe de imaginaire w -as afgebeeld wordt.

In (25,1) substitueren we daartoe $w = iv$.

Nu is

$$\ln \frac{p+qi}{p-qi} = 2i \text{ bgtg} \frac{q}{p}$$

zodat we vinden

$$\frac{z}{i} = y = v + 6,36 \text{ bgtg} \frac{v}{b} + 0,636 \text{ bgtg} \frac{v}{d} + 0,636 \text{ bgtg} \frac{v}{f} + 6,36 \text{ bgtg} \frac{v}{h}$$

(31,2)

en inderdaad wordt de imaginaire w -as op de imaginaire z -as afgebeeld en wel volgens deze functieschaal.

Voor een aantal waarden van v zijn nu in tabel 35 de corresponderende y -waarden berekend en de door elke elektrode gegeven bijdrage in de potentiaal langs de hartlijn van de ionenbron, dus als op een elektrode een spanning 1 gezet wordt en op alle andere 0. De werkelijke potentiaal is een lineaire superpositie van deze po-

tentialen. De resultaten zijn in de grafieken 35 a-e uitgezet.

Om nu de potentiaal in de gehele bron te berekenen, kunnen we de afbeelding van het w-vlak verder uitrekenen, maar ons interesseert alleen de potentiaal in de omgeving van de hartlijn en dit kunnen we beter als volgt doen. In het z-vlak geldt

$$\Delta V = 0 \quad \text{zodat} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$$

$$\frac{\partial^4 V}{\partial x^4} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = - \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = - \frac{\partial^2}{\partial y^2} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^4 V}{\partial y^4}$$

Indien we afzien van de kleine asymmetrie, veroorzaakt door de afbuigspanning in de lens om de ionenbundel recht te buigen (zie § 1), is de ionenbron symmetrisch ten opzichte van de y-as, zodat alle oneven afgeleiden van V naar x, = 0 zijn.

Voor de potentiaal in het z-vlak geldt nu

$$V(x, y) = V(0, y) - \frac{x^2}{2!} V_{yy}(0, y) + \frac{x^4}{4!} V_{yyyy}(0, y) - + \dots$$

Verder is langs de lijnen $x = 0$ in het z-vlak en $v = 0$ in het w-vlak:

$$\frac{\partial V}{\partial y} = \frac{\partial V}{\partial v} \frac{dv}{dy} \quad \text{en} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial v^2} \left(\frac{dv}{dy}\right)^2 + \frac{\partial V}{\partial y} \frac{d^2 v}{dy^2} \quad (32, 1)$$

waarbij

$$\frac{dv}{dy} = \frac{1}{\frac{dy}{dv}} \quad \text{en} \quad \frac{d^2 v}{dy^2} = - \frac{1}{\left(\frac{dy}{dv}\right)^3} \frac{d^2 y}{dv^2}$$

zodat we hieruit de gezochte potentiaalverdeling kunnen vinden.

§ 7. De energiespreiding van de ionen.

We zullen eerst de potentiaal van de ruimtelading van de elektronenbundel berekenen. Dit doen we door de vergelijking van Poisson

$$\Delta V = - \frac{\rho}{\epsilon} \quad (32, 2)$$

op te lossen met de randvoorwaarde $V = 0$ aan het buitenoppervlak van de bundel.

We veronderstellen de stroomdichtheid constant over de doorsnede van de bundel. Omdat de elektronen door een wolframbandje uitge-

TABEL 33

y	V _r	V _h	V _r + V _h	V _f	V _e	2V _f +V _e	∂V _f /∂x
0,00	1,000	0,0000	1,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,000
3,64	0,637	0,358	0,995	0,0024	0,0006	0,0054	7,974. 10 ⁻⁶
5,79	0,421	0,568	0,989	0,0048	0,0012	0,011	2,984. 10 ⁻⁵
7,65	0,236	0,742	0,978	0,010	0,0024	0,022	1,695. 10 ⁻⁴
9,07	0,098	0,847	0,946	0,024	0,0061	0,054	2,231. 10 ⁻³
9,62	0,049	0,842	0,892	0,048	0,012	0,108	1,466. 10 ⁻²
9,98	0,025	0,765	0,790	0,093	0,024	0,210	7,024. 10 ⁻¹
10,41	0,010	0,539	0,549	0,195	0,060	0,450	2,737. 10 ¹
10,74	0,0050	0,331	0,336	0,271	0,119	0,662	4,911. 10 ¹
11,06	0,0025	0,178	0,181	0,293	0,230	0,815	5,714. 10 ¹
11,49	0,0010	0,073	0,074	0,219	0,478	0,916	3,339. 10 ¹
11,83	0,0005	0,037	0,037	0,134	0,676	0,944	1,434. 10 ¹
12,19	0,0003	0,018	0,019	0,072	0,800	0,943	3,975. 10 ²
12,87	0,0001	0,0073	0,0074	0,029	0,838	0,897	3,851. 10 ²
13,82	0,0001	0,0037	0,0037	0,014	0,779	0,809	5,436. 10 ²
15,44	0,0000	0,0018	0,0018	0,0073	0,637	0,651	8,171. 10 ²
18,27		0,0008	0,0008	0,0029	0,364	0,370	1,095. 10 ²
19,95		0,0004	0,0004	0,0015	0,199	0,202	3,911. 10 ²
20,84		0,0002	0,0002	0,0007	0,102	0,104	1,758. 10 ²
21,56		0,0001	0,0001	0,0003	0,041	0,042	6,757. 10 ²
21,78		0,0000	0,0000	0,0002	0,020	0,021	3,268. 10 ²
21,89				0,0001	0,010	0,011	1,463. 10 ²
21,99				0,0000	0,0042	0,0042	3,392. 10 ²
22,06					0,0019	0,0019	6,784. 10 ²
22,17					0,0010	0,0010	9,981. 10 ²
22,47					0,0005	0,0005	6,717. 10 ²
22,98					0,0002	0,0002	8,459. 10 ²

De potentiaal langs de hartlijn van de ionenbron, als op de aangegeven elektrode(n) de spanning 1 gezet wordt en op alle andere 0.

V_r: repeller op spanning 1

V_h: ionisatiekamer op spanning 1

V_f: een van de twee afbuigplaatjes op spanning 1

V_e: extractieplaat op spanning 1

∂V_f/∂x: ∂V(x,y)/∂x langs de hartlijn van de ionenbron, als op een der afbuigplaatjes de spanning 1 gezet wordt.

zonden worden en evenwijdig aan een homogeen magnetisch veld lopen, zal aan deze veronderstelling behoorlijk voldaan worden.

We behandelen de twee gevallen, die bij onze ionenbronnen optreden, namelijk elektronenbundels met cirkelvormige en met rechthoekige doorsneden.

Om het eerste geval op te lossen voeren we cylindercoördinaten in. De as van de bundel nemen we als z-as, en we veronderstellen, dat V onafhankelijk is van ψ en van z. Dan wordt (32,2):

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dV}{dr} \right) = -\frac{\rho}{\epsilon}$$

$$V = - \int \frac{dr}{r} \int \frac{\rho}{\epsilon} r dr$$

$$= -\frac{1}{4\epsilon} r^2 + C \ln r + C'$$

Uit de randvoorwaarde en de eis dat V eindig moet blijven voor

$r = 0$, volgen de waarden van C en C' . We vinden:

$$V(r) = -\frac{1}{4}(r^2 - r_0^2) \quad \begin{array}{l} r < r_0 \\ r > r_0 \end{array}$$

$$= 0$$

waarbij r_0 de straal van de elektronenbundel voorstelt. Dit betekent fysisch dat bij een bepaalde stroomsterkte de potentiaal $V(0)$ in het midden van de bundel onafhankelijk is van de diameter van de bundel.

Voor het tweede geval voeren we Carthesische coördinaten in, en we veronderstellen weer V onafhankelijk van z . We stellen

$$V = V_1 + V_2 \quad \text{met} \quad \begin{cases} \Delta V_1 = -\frac{\rho}{\epsilon} \\ \Delta V_2 = 0 \end{cases} \quad (34,1)$$

$$\Delta V_2 = 0 \quad (34,2)$$

met de randvoorwaarde

$$V = 0 \quad \text{of} \quad V_1 = -V_2 \quad \text{voor} \quad x = \pm b \quad \text{of} \quad y = \pm a \quad (34,3)$$

Een particuliere oplossing van (34,1) is

$$V_1 = -\frac{1}{2} \frac{\rho}{\epsilon} (y^2 - a^2) \quad (34,4)$$

Dit zou de oplossing zijn bij een oneindig breed elektronenlint. De storing door de zijdelingse begrenzing bij $x = \pm b$ wordt gegeven door de functie V_2 , die nu moet voldoen aan (34,2) en de randvoorwaarden

$$V_2 = 0 \quad \text{voor} \quad y = \pm a \quad (34,5)$$

$$= \frac{1}{2} \frac{\rho}{\epsilon} (y^2 - a^2) \quad x = \pm b \quad (34,6)$$

We stellen $V_2(x,y) = X(x) Y(y)$, dan is

$$\Delta V_2 = X''Y + XY'' = 0$$

$$\frac{X''}{X} = -\frac{Y''}{Y} = n^2$$

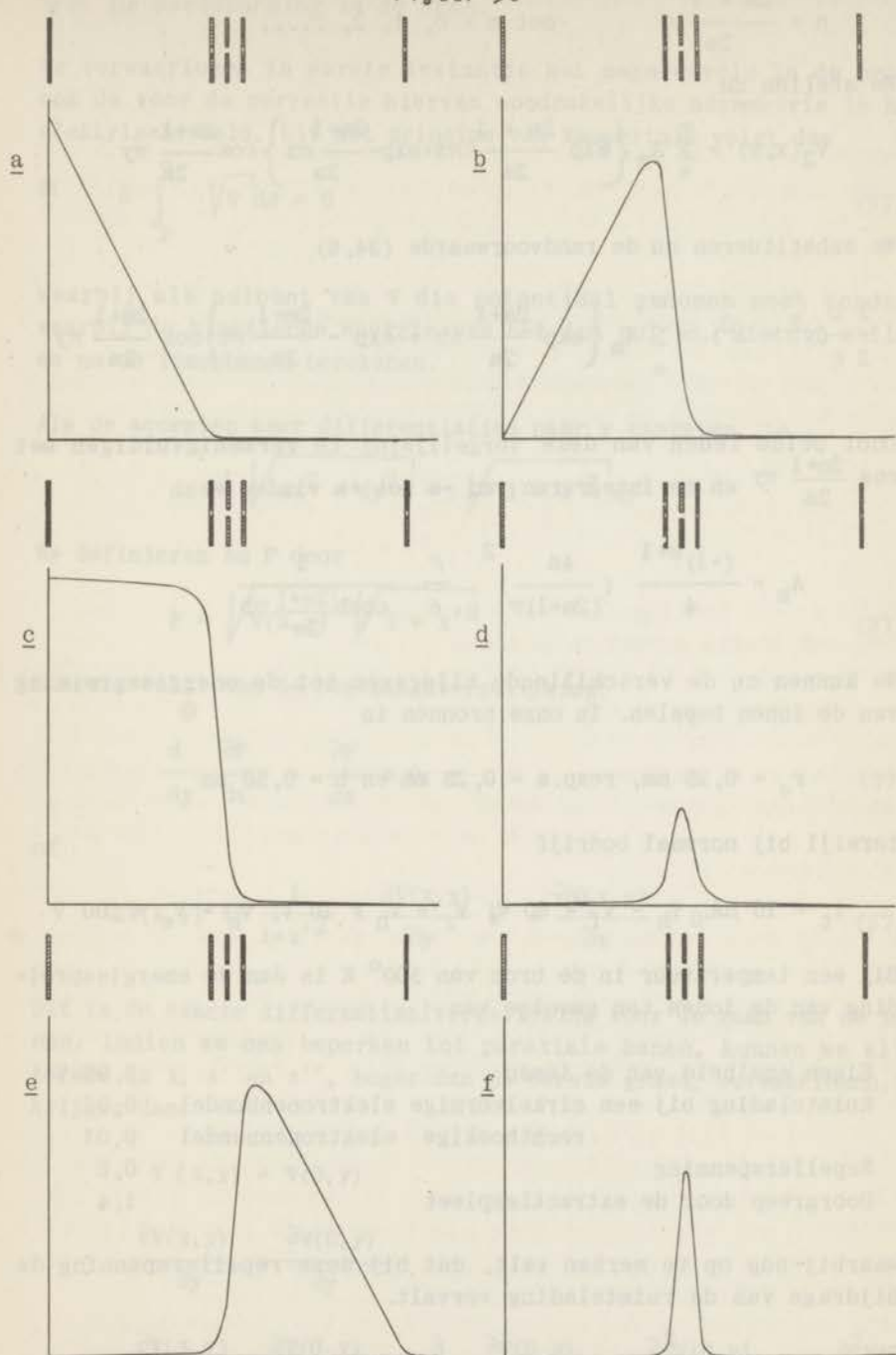
De oplossingen van deze vergelijkingen zijn:

$$X = A \exp nx + B \exp -nx$$

$$Y = C \sin ny + D \cos ny$$

Wegens de symmetrie om de x - en y -assen is $A = B$ en $C = 0$. Uit de randvoorwaarde (34,5) volgt nu verder, dat

Figuur 35



a-e: De potentiaal langs de hartlijn van de ionenbron, als op de aangegeven elektrode(n) de spanning 1 gezet wordt en op de andere 0.
 f: $\frac{\partial V}{\partial x}$ langs de hartlijn van de ionenbron.

§ 8. De beeldvorming in de bron.

We verwaarlozen in eerste instantie het magneetveld in de bron, ook de voor de correctie hiervan noodzakelijke asymmetrie in het elektrische veld. Uit het principe van Maupertuis volgt dan

$$\delta \int_p^q \sqrt{V} ds = 0 \quad (37,1)$$

waarbij als nulpunt van V die potentiaal genomen moet worden, waarbij de kinetische energie van het ion nul is. Hieruit zullen we nu de ionenbanen berekenen.

Als de accenten weer differentiaties naar y aangeven, is

$$ds = \sqrt{dx^2 + dy^2} = \sqrt{1 + x'^2} dy$$

We definiëren nu F door

$$F = \sqrt{V(x,y)} \sqrt{1 + x'^2} \quad (37,2)$$

Hieruit volgt dan de bewegingsvergelijking:

$$\frac{d}{dy} \frac{\partial F}{\partial x'} - \frac{\partial F}{\partial x} = 0 \quad (37,3)$$

of

$$2V(x,y) x'' \frac{1}{1+x'^2} + \frac{\partial V(x,y)}{\partial y} x' - \frac{\partial V(x,y)}{\partial x} = 0 \quad (37,4)$$

Dit is de exacte differentiaalvergelijking voor de baan van de ionen. Indien we ons beperken tot paraxiale banen, kunnen we alle termen in x , x' en x'' , hoger dan de eerste graad, verwaarlozen. We krijgen dan:

$$V(x,y) = V(0,y)$$

$$\frac{\partial V(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial V(0,y)}{\partial y}$$

$$\frac{\partial V(x,y)}{\partial x} = \frac{\partial V(0,y)}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial V(0,y)}{\partial x} = x \frac{\partial^2 V(0,y)}{\partial x^2} = -x \frac{\partial^2 V(0,y)}{\partial y^2}$$

Als we verder voor $V(0,y)$ alleen V schrijven, krijgen we voor de paraxiale stralen de homogene lineaire differentiaalvergelijking:

$$2 V x'' + V' x' + V'' x = 0 \quad (38,1)$$

of

$$\frac{d}{dy} \left\{ V^{1/2} \frac{dx}{dy} \right\} + \frac{1}{2} V^{-1/2} \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} x = 0$$

We zullen nu eerst de afbeeldende eigenschappen van deze vergelijking bewijzen. De tweede-orde differentiaalvergelijking (38,1) heeft twee lineair onafhankelijke oplossingen. We nemen hiervoor x_1 en x_2 , die voldoen aan:

$$\begin{cases} x_1(0) = 0 \\ x_1'(0) = 1 \end{cases} \quad \begin{cases} x_2(0) = 1 \\ x_2'(0) = 0 \end{cases}$$

zodat wegens het lineaire karakter van (38,1) alle oplossingen geschreven kunnen worden in de vorm

$$x = c_1 x_1 + c_2 x_2$$

We nemen nu c_1 variabel = c en c_2 constant = a , dan krijgen we een bundel oplossingen

$$x = c x_1 + a x_2$$

die alle door het punt $(y=0, x=a)$ gaan. Heeft x_1 nog een nulpunt, dan zal x in dit punt onafhankelijk zijn van c , en alle oplossingen gaan weer door een punt. Fysisch betekent dit, dat het eerste punt op het tweede wordt afgebeeld. Dit is onafhankelijk van a , zodat een lijntje loodrecht op de optische as weer afgebeeld wordt als een lijntje.

Om nu (38,1) op te lossen, kunnen we verschillende wegen inslaan. Met de vergelijkingen (31,1) en (31,2) en de identiteiten (32,1) wordt de vergelijking numeriek integreerbaar. Verder heeft Dingle¹⁴ een algemene methode gepubliceerd om homogene lineaire vergelijkingen benaderd op te lossen met behulp van bekende oplossingen van analoge vergelijkingen.

We zullen echter het potentiaalverloop $V(y)$ benaderen door een gebroken rechte. Zoals uit de grafieken 35 blijkt, is dit over een groot deel van de baan een goede benadering.

In de rechte stukken kunnen we (38,1) zeer eenvoudig oplossen:

$V_{yy} = 0$ en de oplossing wordt een parabool. We moeten nu de parabolen voor de verschillende gebieden aan elkaar aanpassen.

In de knikpunten van de potentiaallijn zal ook de baan van het ion een knik vertonen. We integreren nu (38,1) over een klein gebiedje om zo'n knikpunt P. Zowel de potentiaal als de baan van het ion zijn continu en dus over het kleine gebied om P weinig veranderlijk; we mogen ze dus buiten het integraalteken brengen, en we krijgen zo:

$$2V \int_{P-\epsilon}^{P+\epsilon} \frac{d^2x}{dy^2} dy + \int_{P-\epsilon}^{P+\epsilon} \frac{dV}{dy} \frac{dx}{dy} dy + x \int_{P-\epsilon}^{P+\epsilon} \frac{d^2V}{dy^2} dy = 0$$

We mogen nu in onze benadering de middelste term verwaarlozen, want zowel V' als x' blijven beperkt, zodat de integraal over het gebiedje 2ϵ klein is. We vinden dus:

$$2V \left\{ x'(P+\epsilon) - x'(P-\epsilon) \right\} + x \left\{ V'(P+\epsilon) - V'(P-\epsilon) \right\} = 0$$

of

$$2V \Delta x' + x \Delta V' = 0 \quad (39,1)$$

Deze uitdrukking geeft dus het verband tussen de knik in de potentiaalkromme en de knik in de baan. Samen met de continuïteit van x zijn dit de randvoorwaarden om de banen in de verschillende gebieden aan elkaar aan te passen.

Op deze wijze vinden we de twee banen uit tabel 39, als we op de elektroden de volgende potentialen zetten:

$$V_r = 2010 \text{ V}; V_h = 2000 \text{ V}; V_f = V_e = 1890 \text{ V}$$

TABEL 39

y	x_1	x_2	opt. as
8	0,00 000	1,00 000	0,00 000
9	1,49 060	1,00 000	0,98 774
10	-0,12 752	0,01 235	0,80 525
11	-0,59 524	-0,25 376	0,01 539
12	-1,07 781	-0,52 926	-0,27 86
22	+0,00 001	+0,07 519	+0,93 5

§ 9. De optische as van de ionenbron.

Indien we nu het magneetveld en de afbuigspanning wel in rekening brengen, dienen we in (37,1) V te vervangen door

$$\sqrt{V} - \sqrt{\frac{e}{2m}} \vec{A} \cdot \vec{s}$$

waarin \vec{s} een eenheidsvector langs de baan is:

$$\vec{s} = \frac{dx}{ds} \vec{i}_x + \frac{dy}{ds} \vec{i}_y$$

en \vec{A} de door $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$ gedefinieerde vectorpotentiala. We veronderstellen een homogeen veld

$$\vec{B} = B \vec{i}_z$$

We kunnen dan voor \vec{A} nemen

$$A_x = 1/2 By; \quad A_y = -1/2 Bx; \quad A_z = 0.$$

De functie F uit (37,2) wordt nu:

$$F = \sqrt{V(x,y)} \sqrt{1+x'^2} + (-Byx' + Bx) \sqrt{\frac{e}{2m}}$$

en hieruit kunnen we op dezelfde wijze de bewegingsvergelijking afleiden:

$$2V(x,y) \frac{x''}{1+x'^2} + \frac{\partial V(x,y)}{\partial y} x' - \frac{\partial V(x,y)}{\partial x} = 2B \sqrt{V(x,y)} \sqrt{1+x'^2} \sqrt{\frac{e}{2m}}$$

Stellen we weer in eerste benadering

$$V(x,y) = V(0,y) + \frac{\partial V(x,y)}{\partial x} x$$

dan mogen we nu niet meer $\frac{\partial V(0,y)}{\partial x} = 0$ stellen. Bij uitcijferen

blijken na verwaarlozing van termen in de tweede en hogere graad in x , x' en x'' , twee extra termen op te treden. Vergelijking (38,1) gaat namelijk over in

$$\begin{aligned} 2Vx'' + V'x' + V''x &= \sqrt{\frac{2e}{m}} B \sqrt{V(x,y)} + 1/2 \frac{\partial V}{\partial x} \quad (40,1) \\ &= \sqrt{\frac{2e}{m}} B \sqrt{V} \left\{ 1 + \frac{x}{2V} \frac{\partial V}{\partial x} \right\} + 1/2 \frac{\partial V}{\partial x} \end{aligned}$$

Is nu $\partial V/\partial x$ klein, dan mogen we $x \partial V/\partial x$ verwaarlozen en we hebben een niet-homogene lineaire vergelijking verkregen. Zoals bekend is de algemene oplossing van deze vergelijking de som van de algemene oplossing van de homogene vergelijking en een particuliere oplossing van de niet-homogene vergelijking.

Nemen we als particuliere oplossing de oplossing met de beginvoorwaarden $x = 0$ en $x' = 0$ in het beginpunt van de baan, dus voor $V = 0$, dan kunnen we deze oplossing de optische as van het lenzenstelsel noemen. De afbeelding vindt nu ten opzichte van deze as op dezelfde wijze plaats als ten opzichte van de y -as in het geval van § 8. We zien dus, dat een elektrisch dwarsveld in eerste orde geen afbeeldende eigenschappen heeft en alleen de plaats van het beeld beïnvloedt. Het magnetische veld heeft slechts weinig afbeeldende werking en verplaatst ook het beeld. Indien de afbuigspanning zodanig ingesteld wordt, dat de beide verplaatsingen elkaar juist compenseren, is vrijwel het enige effect, dat de bundel schuin door de bepalende spleet gaat.

In tabel 33 wordt in de laatste kolom $\partial V/\partial x$ gegeven. Zoals uit grafiek 35 f blijkt, kunnen we hiervoor weer in goede benadering een gebroken rechte nemen. We zullen nu de optische as berekenen met dezelfde veronderstellingen als we bij de berekening van de ionenbanen maakten. We stellen dus in een gebiedje

$$V = ay + b \quad \text{en} \quad V_x = cy + d$$

We kunnen dan (40,1) integreren. Dit levert

$$x = \frac{c}{6a^3} V^2 + \frac{B}{3a^2} \sqrt{\frac{2e}{m}} V^{3/2} + \frac{ad-bc}{a^3} V + \left\{ C - \frac{Bb}{a^2} \sqrt{\frac{2e}{m}} \right\} V^{1/2} + D$$

waarin C en D integratieconstanten zijn. In de achtereenvolgende gebieden moeten we nu weer de banen aan elkaar aanpassen.

In het eerste stuk binnen de ionisatiekamer, is $c = d = 0$. Willen we nu voor $V = 0$ zowel $x = 0$ als $x' = 0$, dan moeten we

$$C = \frac{Bb}{a^2} \sqrt{\frac{2e}{m}} \quad \text{en} \quad D = 0$$

nemen.

In de knikpunten blijkt dezelfde voorwaarde (39,1) te gelden. We kiezen B zo, dat 2000-Volts-ionen een baan met de kromtestraal van de massaspectrometer doorlopen, V_f kiezen we dan zodanig, dat de baan door de bepalende spleet gaat. We krijgen zo de optische as uit tabel 39.

HOOFDSTUK III

DE IONENBANEN IN HET MAGNEETVELD.

§ 1. *Inleiding.*

In een homogeen magneetveld beschrijven geladen deeltjes banen, waarvan de projecties op een vlak loodrecht op de magnetische krachtlijnen cirkels zijn. Ionen met dezelfde massa en energie, die onder een kleine openingshoek uit een bepaald punt vertrekken, geven in eerste benadering na 180° een beeldlijntje evenwijdig met de krachtlijnen. Uit een eenvoudige geometrische beschouwing volgt dat een betere afbeelding verkregen wordt, als in het middenvlak aan beide zijden van de hoofdbaan het magneetveld verzwakt wordt.

Het is bekend, dat in het veld van Beiduk en Konopinski¹⁵ dit zodanig toegepast is, dat in het middenvlak van de magneet exacte focussering optreedt. Paul¹⁶ past voor een sector-type magneetveld een elegante methode toe, die er op neerkomt, dat experimenteel het intree- en het uitreevlak van de magneet zodanig gevormd worden, dat hogere-orde focussering optreedt. Deze methode kan niet zonder meer toegepast worden bij een 180° -magneet.

We zullen nu een algemene beschouwing van de ionenbanen in een 180° -magneetveld geven, waarbij we voorlopig geen andere veronderstellingen maken, dan dat het middenvlak een symmetrievlak is. Het magneetveld wordt dus in radiale en in tangentiële richting veranderlijk aangenomen; we veronderstellen echter dat deze verandering slechts klein is, zodat we het veld kunnen ontwikkelen in snel convergerende machtreeksen. De zogenaamde 'strong focusing'¹⁷ valt hier dus niet onder.

§ 2. *Afbeeldingstheorie voor een magneetveld met een symmetrievlak*

We nemen twee vlakken aan loodrecht op het symmetrievlak van het magneetveld en loodrecht op de hoofdbaan van de ionen. Het eerste vlak, met de rechthoekige coördinaten x en y , dient als voorwerpsvlak; het tweede, met de coördinaten u en v , ligt na het afbeeldende stelsel. De y - en de v -as staan loodrecht op het symmetrievlak, de x - en de u -as liggen in dit vlak. We projecteren de baan

van een ion, dat het x,y -vlak passeert, op het symmetrievlak en op een vlak door de hoofdbaan loodrecht op het symmetrievlak. De hoeken, die deze projecties maken met de hoofdbaan, noemen we ξ en η . We beperken ons tot paraxiale banen. Het symmetrievlak veronderstellen we horizontaal.

De baan van een ion met een gegeven impuls zal nu volkomen bepaald zijn door de vier coördinaten x , y , ξ en η , dus ook het punt waar dit ion het u,v -vlak passeert. Voor de coördinaten van dit punt kunnen we dus in eerste benadering schrijven:

$$\begin{cases} u = a_0 + a_1x + a_2y + a_3\xi + a_4\eta \\ v = b_0 + b_1x + b_2y + b_3\xi + b_4\eta \end{cases}$$

Wegens de symmetrie zal nu, indien we y door $-y$ vervangen en tegelijkertijd η door $-\eta$, terwijl x en ξ onveranderd blijven, v overgaan in $-v$, terwijl u gelijk blijft, dus

$$\begin{cases} u = a_0 + a_1x - a_2y + a_3\xi - a_4\eta \\ -v = b_0 + b_1x - b_2y + b_3\xi - b_4\eta \end{cases}$$

Door aftrekken, resp. optellen volgt hieruit:

$$0 = 2a_2y + 2a_4\eta$$

$$0 = 2b_0 + 2b_1x + 2b_3\xi$$

Deze vergelijkingen moeten geldig zijn voor alle waarden van x , y , ξ en η , zodat

$$a_2 = a_4 = 0 \quad \text{en} \quad b_0 = b_1 = b_3 = 0$$

In eerste benadering geldt dus

$$\begin{cases} u = a_0 + a_1x + a_3\xi \\ v = b_2y + b_4\eta \end{cases} \quad (43,1)$$

De plaats van het u,v -vlak hebben we nog niet vastgelegd en alle coëfficiënten a en b kunnen we dus beschouwen als functies van deze plaats. Veronderstel nu, dat de functie a_3 een nulpunt heeft, dan verplaatsen we het u,v -vlak naar dit punt. In het algemeen zal b_4 niet nul zijn in dit punt.

We zien nu, dat u een functie geworden is van x alleen, terwijl v een functie blijft van y en η . Dit betekent, dat ionen, komende uit een punt (x_0, y_0) het u,v -vlak zullen passeren in punten (u_0, v) van een lijntje evenwijdig aan de v -as. Evenzo zullen de ionen, afkomstig uit een willekeurig punt (x_0, y) van een lijnstuk in het x,y -vlak evenwijdig aan de y -as, het u,v -vlak snijden in punten van deze zelfde lijn. We kunnen dus spreken van een eerste-orde lijn-lijnafbeelding. Zoals nog blijkt uit de formules, bestaat hierbij een evenredigheid van de afstanden tussen lijnen in het voorwerpsvlak met de afstanden tussen de bijbehorende beelden.

We zouden echter ook het u, v -vlak hebben kunnen verplaatsen naar het punt, waar b_4 gelijk aan nul is. In dit geval worden de lijnen in het voorwerpsvlak evenwijdig aan het symmetrievlak, weer in eerste benadering als lijnen afgebeeld.

Er zijn dus in het algemeen twee focusseringsvlakken, die we het **sagittale** en het **meridionale beeldvlak** kunnen noemen. Een bijzonder geval treedt op, als deze vlakken samenvallen; er vindt dan in eerste benadering een punt-puntafbeelding plaats.

§ 3 . De afbeeldingsfouten.

De hogere-graads-termen, die in (43,1) nog weggelaten zijn, geven nu de monochromatische afbeeldingsfouten in het paraxiale beeldvlak. We beschouwen alleen de tweede-orde termen. Uit de symmetrievoorwaarde volgt weer, dat in u alleen die termen optreden, die van even graad zijn in y en η samen, dus x^2 , $x\xi$, ξ^2 , y^2 , $y\eta$ en η^2 . In v komen alleen termen voor van oneven graad in y en η , dus xy , ξy , $x\eta$ en $\xi\eta$. De bijbehorende evenredigheidsconstanten noemen we D_1 tot en met D_{10} .

Bij de sagittale focussering, dus met $a_3 = 0$, interesseren de tweede-orde termen in v ons niet, omdat ze te verwaarlozen zijn ten opzichte van de eerste-orde term $b_4\eta$. De beeldfout in u zullen we, zoals gebruikelijk is in de optica, splitsen in de afzonderlijke termen.

In figuur 46 zijn nu de beelden getekend van een rechthoekige voorwerpsspleet, als telkens slechts één tweede-graads term optreedt. Hierbij is verondersteld, dat voor elk punt van de voorwerpsspleet eenzelfde gebiedje van ξ en η aan de afbeelding bijdraagt. In deze figuren hebben we telkens in de bronspleet een structuur van punten en lijnen getekend, met de bijbehorende beelden. Het beeld van de bronspleet is hiervan de omhullende.

Bij de eerste fout zien we dat equidistante lijnen niet op onderling gelijke afstanden worden afgebeeld. Dit is dus een **vertekening** van het beeld. De afbeelding is overigens scherp.

De tweede fout geeft een lijnverbreding, die evenredig is met de afstand tot de centrale lijn. Het blijkt, dat de banen afkomstig uit punten met positieve x aan de ene zijde van het u, v -vlak focusseren, met negatieve x aan de andere zijde; de afstanden van deze focusseringslijntjes tot het u, v -vlak zijn evenredig met x zodat we een scherpe afbeelding kunnen krijgen door het beeldvlak om de centrale lijn over een zekere hoek te draaien. We zouden deze fout de **beeldvlakdraaiing** kunnen noemen.

De derde fout geeft een onscherpte, evenredig met het kwadraat van de openingshoek in het symmetrievlak. We zullen deze fout de

meridionale openingsfout noemen. Deze fout kan door een collimatorspleet begrensd worden. Zoals bekend is de openingsfout bij rotatie-symmetrische optische stelsels aanzienlijk minder in een vlak, dat iets verschoven is ten opzichte van het paraxiale beeldvlak. Hier is echter het paraxiale beeldvlak tevens het vlak met de minste onscherpte. Dit verschil staat in verband met het feit, dat de meridionale openingsfout een tweede-orde effect is en de openingsfout in rotatie-symmetrische stelsels een derde-orde effect.

Bij de vierde fout wordt een verticale lijn afgebeeld op het oppervlak, dat een parabool beschrijft, als hij langs zijn topgraaflijn evenwijdig met zichzelf over een zekere afstand verschoven wordt. Behalve een onscherpte resulteert hieruit een paraboolvormige **beeldkromming**. Er zijn echter in het voorwerpsvlak parabolen, die scherp afgebeeld worden als rechte lijnen, namelijk de parabolen $x + D_4 y^2 = C$.

De vijfde fout geeft een onscherpte in het beeld, die toeneemt met de afstand uit het midden. Deze onscherpte is aanzienlijk kleiner bij de afbeelding van bepaalde parabolen uit het voorwerpsvlak. Naar analogie van de naam astigmatisme zouden we hier kunnen spreken van **agammatisme**, omdat een lijn niet meer als lijn afgebeeld wordt.

De zesde fout geeft een gelijkmatige onscherpte over het gehele beeldvlak. Het is weer een openingsfout, die we de **sagittale openingsfout** zullen noemen. Ook bij deze fout is het paraxiale beeldvlak tevens het vlak met de minste onscherpte.

De voorgaande beschouwingen gelden voor ionen van eenzelfde impuls en lading. Voor ionen met een iets afwijkende impuls zullen alle ontwikkelingscoëfficiënten a en b uit (43,1) enigszins veranderen. Dit geeft in drie opzichten een verandering in het paraxiale beeld, zodat er drie chromatische aberraties zijn.

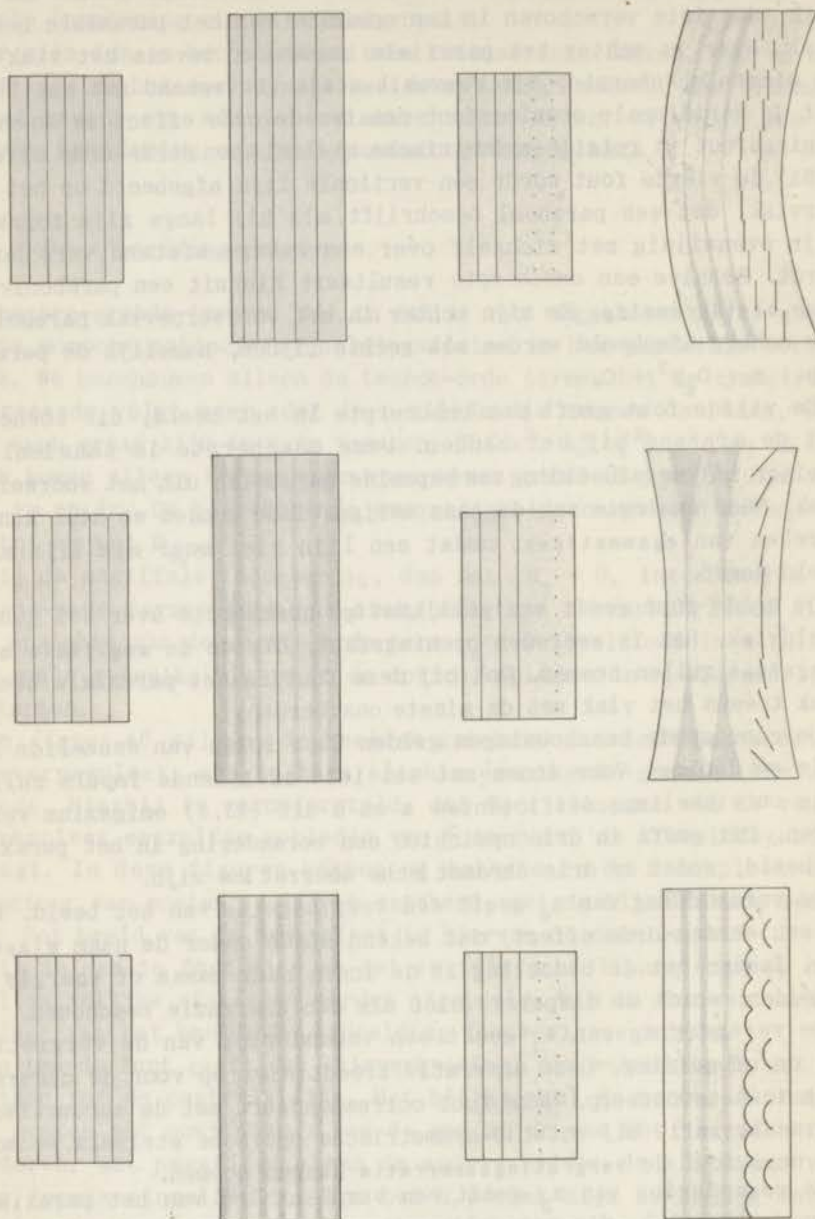
De verandering van a_0 geeft een verplaatsing van het beeld. Het is een eerste-orde effect, dat bekend staat onder de naam **dispersie**. Indien het de bedoeling is de ionen naar massa of energie te scheiden, wordt de dispersie niet als een aberratie beschouwd.

De verandering van a_1 geeft een verandering van de vergroting bij de afbeelding. Deze aberratie treedt niet op voor de centrale lijn in het voorwerp. Deze fout correspondeert met de chromatische dwars-aberratie bij rotatie-symmetrische optische stelsels. We zouden deze fout de **vergrotingsaberratie** kunnen noemen.

De verandering van a_3 geeft een verplaatsing van het paraxiale focuseringsvlak, die voor elk punt van het voorwerp dezelfde is. De corresponderende aberratie in rotatie-symmetrische stelsels is de chromatische as-aberratie. Deze fout kunnen we de **sagittale beeldvlakverschuiving** noemen.

Beschouwen we nu de meridionale focussing, dan weten we, dat

Figuur 46



De zes sagittale beeldfouten

vertekening

beeldvlakdraaiing

meridionale openingsfout

beeldkromming

agammatisme

sagittale openingsfout

hierbij vier tweede-orde beeldfouten optreden, namelijk de tweede-orde termen in v. We zullen deze termen weer afzonderlijk bespreken. In figuur 48 zijn deze fouten weer in tekening gebracht.

De eerste meridionale beeldfout veroorzaakt een schuine, onscheppe afbeelding van lijnen evenwijdig aan het symmetrievlak. De centrale lijn wordt foutloos afgebeeld; de fout neemt toe met de afstand van het symmetrievlak. Er bestaat echter een scherpe afbeelding, namelijk van de hyperbolen $b_2 y + D_7 xy = C$. Deze fout noemen we de **divergentie**, in verband met het uiteenlopen van de oorspronkelijk evenwijdige lijnen.

De tweede fout geeft een onscherppte, die weer toeneemt met de afstand tot de horizontale centrale lijn. Er zijn weer hyperbolen, die aanzienlijk scherper afgebeeld worden. Deze fout noemen we de **rotatie**, omdat de afzonderlijke beeldlijntjes steeds meer draaien.

De derde fout veroorzaakt een onscherppte, die toeneemt met de afstand tot de verticale centrale lijn. Door draaiing van het beeldvlak om deze lijn over een bepaalde hoek, krijgen we echter een scherpe afbeelding. We noemen deze fout weer de **beeldvlakdraaiing**, nu dus van het meridionale beeldvlak.

De vierde fout geeft een gelijkmatige onscherppte over het gehele beeld. Het is een **gecombineerde openingsfout**, die door de beide openingshoeken gezamenlijk veroorzaakt wordt.

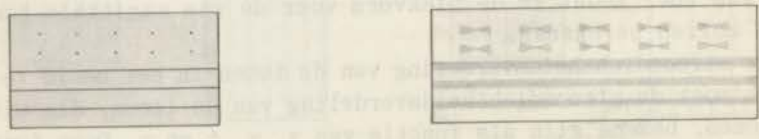
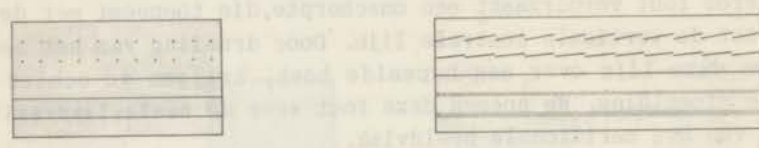
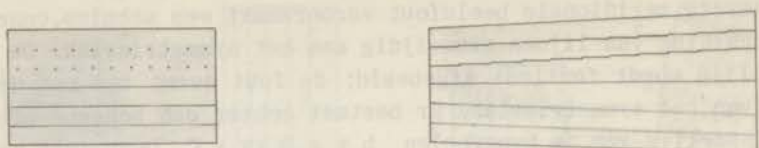
Ook bij de meridionale focussing treden chromatische aberraties op. Verandering van b_2 geeft weer een verandering van de vergroting, terwijl een verandering van b_4 weer het focusseringsvlak verplaatst. We noemen deze fouten de **meridionale vergrotingsaberratie** en de **meridionale beeldvlakverschuiving**. We zien ook, dat een analogon van de dispersie bij de meridionale afbeelding niet optreedt.

§ 3. De invloed van de afbeeldingsfouten op de piekvorm.

We zullen nu nagaan hoe de vorm van de pieken bij een massaspectrometer afhangt van de grootte van de in het voorgaande afgeleide beeldfouten. Bij de massaspectrometer passen we de sagittale focussing toe, zodat we de piekvorm voor de zes sagittale beeldfouten zullen berekenen.

Om de stroomdichtheidsverdeling van de ionen in het beeld te berekenen moet de stroomdichtheidsverdeling van de ionen, die uit de bron komen, bekend zijn als functie van x , y , ξ en η . Deze functie zal in het algemeen de vorm hebben van een kromme van Gauss, waarvan eventueel door diafragma's stukken afgesneden zijn. Bij een juiste instelling van de bron blijkt het voorwerp voor het afbeeldende stelsel soms aanzienlijk kleiner te zijn dan de voorwerps-

Figuur 48



De vier meridionale beeldfouten

divergentie rotatie beeldvlakdraaiing gecombineerde openingsfout

spleet. De preciese verdeling dient daarom experimenteel nagegaan te worden.

We zullen nu de berekening uitvoeren voor het eenvoudige geval, dat een oppervlakte-elementje $dx dy$ van de voorwerpsspleet in een ruimtehoek $d\xi d\eta$ een hoeveelheid ionen uitzendt per tijdseenheid, gelijk aan $I_0 dx dy d\xi d\eta$, indien x, y, ξ en η liggen binnen bepaalde intervallen:

$$-a < x < +a; \quad -b < y < +b; \quad -\alpha < \xi < +\alpha; \quad -\beta < \eta < +\beta$$

terwijl het aantal ionen nul is, als een van de variabelen buiten zijn interval ligt.

In het beeldvlak nemen we nu een lijn $u = c$ evenwijdig aan de v -as en we berekenen het aantal ionen, dat het beeldvlak passeert in punten met $u < c$. Deze ionen zijn afkomstig uit het hierboven gedefinieerde vier-dimensionale interval, voor zover dit aan de corresponderende zijde van de drie-dimensionale onderruimte $u = c$ ligt. De vier-dimensionale inhoud tussen twee dergelijke onder-ruimten c_1 en c_2 geeft de hoeveelheid ionen, die door een collectorspleet met randen $u = c_1$ en $u = c_2$ heengaat. De drie-dimensionale inhoud van de doorsnede van $u = c$ met het interval geeft de intensiteit van de ionenbundel op de plaats $u = c$.

Uit (43,1) blijkt, dat bij foutloze afbeelding $u = a_0 + a_1 x$.

$$I(c) = I_0 \int_{-b}^{+b} dy \int_{-\alpha}^{+\alpha} d\xi \int_{-\beta}^{+\beta} d\eta \int_{-a}^{x(c)} dx$$

waarbij $x(c) = -a$ voor $u < a_0 - a_1 a$
 $\frac{u - a_0}{a_1}$
 $= +a$ $a_0 - a_1 a < u < a_0 + a_1 a$
 $= +a$ $a_0 + a_1 a < u$

zodat resp. $I(c) = 0$

$$= 8 \, ba\beta I_0 \frac{c - a_0 + a_1 a}{a_1}$$

$$= 16 \, aba\beta I_0$$

voor de bovenstaande gevallen. Differentiatie naar c levert de bundelintensiteit voor $u = c$, dus resp.

$$0; \quad \frac{8 \, ba\beta I_0}{a_1} \quad \text{en } 0.$$

We zullen nu deze integratie voor de afzonderlijke beeldfouten uitvoeren. Hierbij ontstaan ingewikkelde formules, die we sterk kunnen vereenvoudigen door een coördinatentransformatie in het u, v -vlak. We verplaatsen de oorsprong zodanig, dat $a_0 = 0$ wordt en nemen de eenheid van lengte zo, dat $a_1 = 1$ wordt. Voor D_n schrijven we verder D , terwijl we $I_0 = 1$ stellen.

De resultaten zijn afhankelijk van de onderlinge verhoudingen van de verschillende optredende grootheden. We zullen echter niet alle mogelijkheden beschouwen.

Treedt alleen de vertekening op, dan is $u = x + Dx^2$. Veronderstellen we $-a < -a+Da^2 < +a < +a+Da^2$, dus $0 < D < 2/a$, dan is tot in tweede orde:

$$\begin{aligned} \frac{I(u)}{8ba\beta} &= 0 && \text{voor} && u < -a+Da^2 \\ &= u - Du^2 + a && && -a+Da^2 < u < +a+Da^2 \\ &= 2a && && +a+Da^2 < u \end{aligned}$$

Ligt D niet binnen het aangegeven interval, dan krijgen we analoge resultaten.

Bij de tweede fout veronderstellen we $-a-Da < -a+Da < +a-Da$ of $0 < D < 1/a$. Dan is:

$$\begin{aligned} \frac{I(u)}{4b\beta} &= 0 && \text{voor} && u < -a-Da \\ &= a\alpha + \frac{u+a}{D} + \frac{u}{D} \ln(1+Da) - \frac{u}{D} \ln \frac{-u}{a} && && -a-Da < u < -a+Da \\ &= 2a\alpha + \frac{u}{D} \ln \frac{1+Da}{1-Da} && && -a+Da < u < +a-Da \\ &= 4a\alpha - \frac{I(-u)}{4b\beta} && && 0 < u \end{aligned}$$

Deze laatste formule kan men het eenvoudigst bewijzen met een geometrische beschouwing.

We veronderstellen bij de derde fout $0 < D < 2a/\alpha^2$, en vinden:

$$\begin{aligned} \frac{I(u)}{4b\beta} &= 0 && \text{voor} && u < -a \\ &= 4/3 \frac{1}{\sqrt{D}} (u+a)^{3/2} && && -a < u < -a+Da^2 \\ &= 2\alpha (u+a) - 2/3 Da^3 && && -a+Da^2 < u < +a \\ &= 2\alpha (u+a) - 2/3 Da^3 - 4/3 \frac{(u+a)^{3/2}}{\sqrt{D}} && && +a < u < +a+Da^2 \\ &= 4a\alpha && && +a+Da^2 < u \end{aligned}$$

De vierde fout en de zesde fout geven resultaten, die geheel analoog zijn aan de uitkomsten bij de derde fout, omdat de doorsnijdingsfiguren $u = c$ in alle drie gevallen cilindrische paraboloiden zijn.

Tenslotte de vijfde beeldfout. De vlakken $u = c$ leveren in de x, y, ξ -ruimte hyperbolische paraboloiden. We veronderstellen nu $-a - Db\beta < -a + Db\beta < +a - Db\beta$ dus $0 < D < a/b\beta$. We vinden:

$$\begin{aligned} \frac{I(u)}{2a} &= 0 && \text{voor } u < -a - Db\beta \\ &= \frac{3}{2} Db^2\beta^2 + \frac{(u+a)^2}{2D} + 2b\beta(u+a) + \frac{(u+a)^2}{D} \ln \frac{-u-a}{Db\beta}; && -a - Db\beta < u < -b \\ &= \frac{3}{2} Db^2\beta^2 + \frac{3(u+a)^2}{2D} + 2b\beta(u+a) + \frac{(u+a)^2}{D} \ln \frac{Db\beta}{u+a}; && -a < u < -a + Db\beta \\ &= 5 Db^2\beta^2 + 4b\beta(u+a - Db\beta) && \text{voor } -a + Db\beta < u < +a - Db\beta \end{aligned}$$

terwijl we $I(u)$ voor $+a - Db\beta < u$ kunnen vinden uit de algemene formule:

$$I(u) = I(u-c) + 8ab\beta c - I(u-2b)$$

waarbij c zo gekozen moet worden, dat $-a + Db\beta < u-c < +a - Db\beta$. Deze laatste formule kan men weer het eenvoudigst bewijzen met een geometrische beschouwing.

In figuur 52 is nu voor elk der beeldfouten $I(u)$ getekend, en de afgeleiden van $I(u)$ naar u en naar a ; dus de linkerflank van de piek bij een zeer brede collectorspleet, de bundelintensiteit of de piekvorm bij een zeer smalle collectorspleet en de bundelintensiteit bij een zeer smalle bronspleet.

§ 4. De opstelling van de bewegingsvergelijkingen voor de ionen.

We voeren in de coördinaten:

$$\begin{cases} u = r - R \\ v = z \\ w = R\phi \end{cases}$$

waarin r , ϕ en z cylinderdinaten zijn met de as van het 180° -magneetveld als z -as en het middenvlak van de magneet als vlak $z = 0$. R is de hoofdstraal van het magneetveld. De ionenbanen lopen in

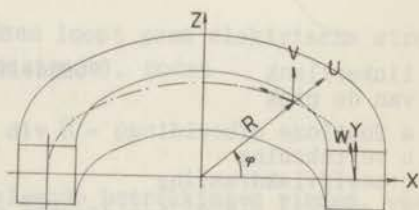
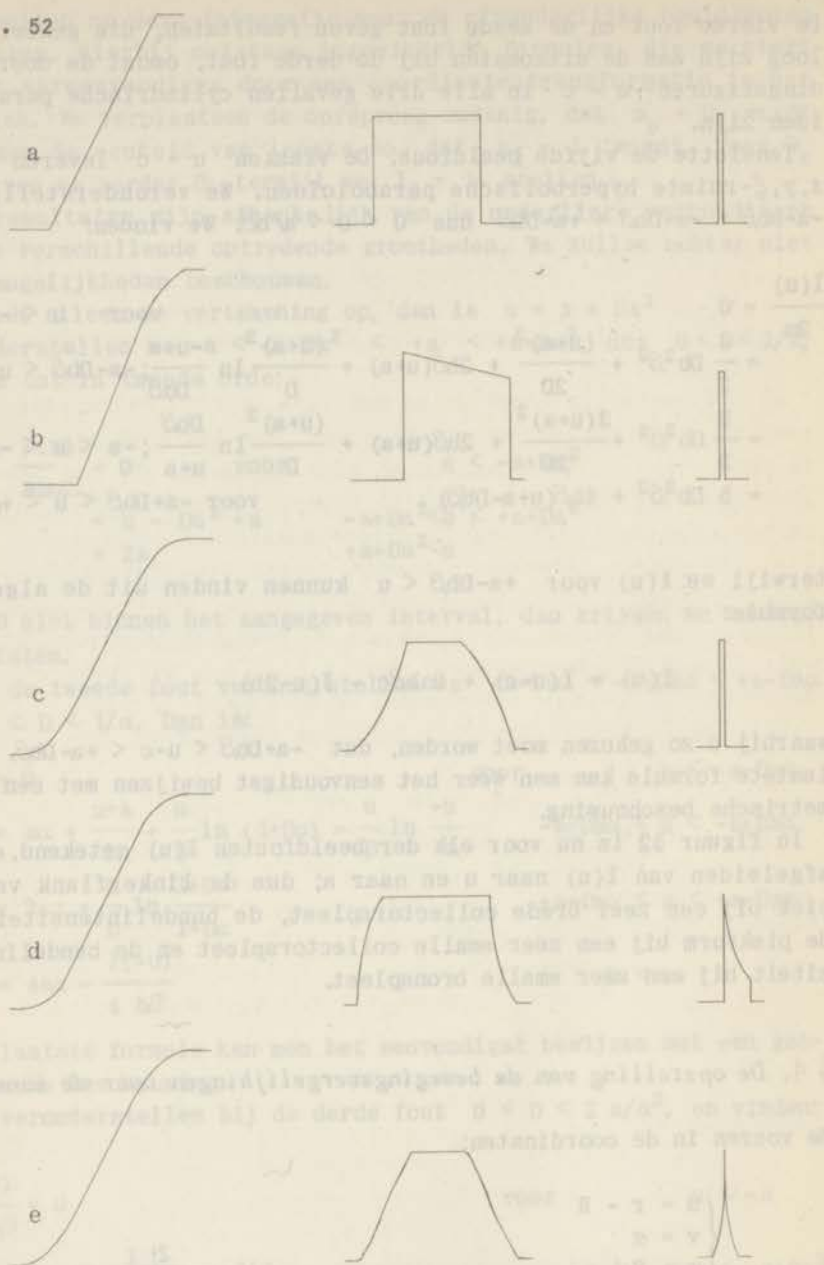


Fig. 52



linkerflank
van de piek

bundelintensiteit

bundelintensiteit bij
zeer smalle bronspheet

a foutloze afbeelding

b vertekening

c beeldvlakdraaiing

d beeldkromming en de
beide openingsfouten

e agammatische.

De invloed van de beeldfouten op de helderheid in het beeld.

de omgeving van de w -as, zodat we u en v als kleine grootheden mogen beschouwen.

Volledigheidshalve geven we de vorm van de door ons benodigde differentiaaloperatoren in deze coördinaten.

$$\vec{ds} = du \vec{1}_u + dv \vec{1}_v + \frac{R+u}{R} dw \vec{1}_w$$

$$\text{rot } \vec{F} = \left(\frac{R}{R+u} \frac{\partial F_v}{\partial w} - \frac{\partial F_w}{\partial v} \right) \vec{1}_u + \left(\frac{1}{R+u} F_w + \frac{\partial F_w}{\partial u} - \frac{R}{R+u} \frac{\partial F_u}{\partial w} \right) \vec{1}_v +$$

$$+ \left(\frac{\partial F_u}{\partial v} - \frac{\partial F_v}{\partial u} \right) \vec{1}_w$$

$$\Delta \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial u^2} + \frac{1}{R+u} \frac{\partial \psi}{\partial u} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial w^2}$$

$$\text{div } \vec{F} = \frac{\partial F_u}{\partial u} + \frac{1}{R+u} F_u + \frac{\partial F_v}{\partial v} + \frac{\partial F_w}{\partial w}$$

Wegens de symmetrie van het magneetveld ten opzichte van het vlak $v = 0$, moeten de componenten van \vec{B} voldoen aan

$$\begin{cases} B_u(u, v, w) = -B_u(u, -v, w) \\ B_v(u, v, w) = B_v(u, -v, w) \\ B_w(u, v, w) = -B_w(u, -v, w) \end{cases} \quad (53, 1)$$

We ontwikkelen nu in een vlak $w = \text{constant}$ de componenten van \vec{B} in een reeks naar u en v , waarbij we zoveel termen neerschrijven als we later nodig zullen hebben. De ontwikkelingscoëfficiënten zijn functies van w . Rekening houdend met de bovenstaande symmetrie-eisen krijgen we dan

$$\begin{cases} B_u = A_{01}v + A_{11}uv + \dots \\ B_v = B_0 + B_{10}u + B_{20}u^2 + B_{02}v^2 + \dots \\ B_w = C_{01}v + C_{11}uv + \dots \end{cases}$$

In de ruimte tussen de poolschoenen loopt geen elektrische stroom (afgezien van de zeer kleine ionenstroom), zodat

$$\text{rot } \vec{B} = 0, \text{ terwijl ook } \text{div } \vec{B} = 0$$

Met deze formules kunnen we de volgende betrekkingen vinden, waarbij de accenten differentiaties naar w aangeven.

$$A_{01} = B_{10}; \quad C_{01} = B'_0; \quad C_{11} = -\frac{B'_0}{R} + B'_{10}$$

$$A_{11} = 2 B_{20}; \quad B_{02} = -\frac{1}{2} \left(\frac{B_{10}}{R} + 2 B_{20} + B_0 \right)$$

Uit de grootte van het veld in het middenvlak kunnen we dus het veld in de gehele ruimte berekenen.

De bewegingsvergelijkingen volgen nu uit het principe van Maupertuis, dat in een magneetveld als volgt luidt:

$$\delta \int_{P_1}^P \left\{ \sqrt{V} - \sqrt{\frac{e}{2m}} \vec{A} \cdot \vec{s} \right\} ds = 0$$

Na uitwerken vinden we voor de functie F uit (37,2):

$$F = \sqrt{V} \sqrt{u'^2 + v'^2 + \left(\frac{R+u}{R}\right)^2} - \sqrt{\frac{e}{2m}} (A_u u' + A_v v' + \frac{R+u}{R} A_w)$$

De bewegingsvergelijkingen volgen nu uit:

$$\frac{d}{dw} \frac{\partial F}{\partial u'} - \frac{\partial F}{\partial u} = 0 \quad \text{en} \quad \frac{d}{dw} \frac{\partial F}{\partial v'} - \frac{\partial F}{\partial v} = 0$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dw} \frac{u'}{\sqrt{u'^2 + v'^2 + \left(\frac{R+u}{R}\right)^2}} - \frac{R+u}{R^2} \frac{1}{\sqrt{u'^2 + v'^2 + \left(\frac{R+u}{R}\right)^2}} - \sqrt{\frac{e}{2mV}} \left\{ -\frac{R+u}{R} B_v + v' B_w \right\} &= 0 \\ \frac{d}{dw} \frac{v'}{\sqrt{u'^2 + v'^2 + \left(\frac{R+u}{R}\right)^2}} + \sqrt{\frac{e}{2mV}} \left\{ B_w u' - \frac{R+u}{R} B_u \right\} &= 0 \end{aligned} \right. \quad (54, 1)$$

Integratie van deze vergelijkingen levert de baan van de ionen. We zullen dit niet exact doen, maar eerst uit de eerste benadering van de oplossing de focuserende eigenschappen van het magneetveld beschouwen en daarna uit de tweede benadering de beeldfouten van de tweede orde berekenen.

§ 5. De eerste-orde benadering.

In de vergelijkingen (54,1) veronderstellen we u , v en hun afgeleiden naar w klein en we verwaarlozen alle tweede-graads-termen in deze grootheden. Dit geeft:

$$\left\{ \begin{aligned} u'' + \sqrt{\frac{e}{2mV}} \left\{ \frac{B_0}{R} + B_{10} \right\} u &= \frac{1}{R} - \sqrt{\frac{e}{2mV}} B_0 \\ v'' - \sqrt{\frac{e}{2mV}} B_{10} v &= 0 \end{aligned} \right. \quad (54, 2)$$

$$\left\{ \begin{aligned} u'' + \sqrt{\frac{e}{2mV}} \left\{ \frac{B_0}{R} + B_{10} \right\} u &= \frac{1}{R} - \sqrt{\frac{e}{2mV}} B_0 \\ v'' - \sqrt{\frac{e}{2mV}} B_{10} v &= 0 \end{aligned} \right. \quad (54, 3)$$

We nemen voorlopig aan, dat \vec{B} niet van w afhangt, zodat B_0 en B_{10} constant zijn. Verder beschouwen we eerst ionen met een zodanige m , dat

$$\sqrt{\frac{e}{2mV}} B_0 = \frac{1}{R}$$

Dit zijn de ionen, waarop de massaspectrometer ingesteld is. Integratie van (54, 2) levert dan:

$$u = C \sin \left(\frac{w}{R} \sqrt{1 + \frac{B_{10}}{B_0}} \right) + D \cos \left(\frac{w}{R} \sqrt{1 + \frac{B_{10}}{B_0}} \right)$$

Nemen we C variabel en D constant, dan stelt dit een bundel ionen voor, die onder verschillende hoeken het punt $u = D$ in het voorwerpsvlak passeren. Deze bundel focusseert periodiek in de u -richting als het argument van de sinus gelijk is aan $n\pi$. Dan is dus $u = (-1)^n D$, zodat het beeld van de bronspleet weer een even brede spleet is. De vergroting is dus -1 .

Is nu $B_{10} = 0$, wat bij de gebruikelijke massaspectrometers het geval is, dan vindt dus focussing plaats na 180° . In (56, 3) betekent $B_{10} = 0$ echter, dat er geen focussing in de v -richting plaats vindt. Integratie levert namelijk:

$$v = Ew + F$$

In overeenstemming met de voorgaande theorie zien we dus een eerste-orde punt-lijnafbeelding.

Beschouwen we weer vergelijking (54, 2), maar nu voor deeltjes met een iets andere massa $m^* = m + \Delta m$, terwijl we weer aannemen, dat $B_0(w)$ constant is en B_{10} gelijk aan nul, dan is in eerste benadering

$$\sqrt{\frac{e}{2m^*V}} = \frac{1}{R} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m} \right), \text{ terwijl } \sqrt{\frac{e}{2mV}} B_0 = \frac{1}{R}$$

De vergelijking wordt nu in eerste benadering:

$$u'' + \frac{1}{R^2} u = \frac{\Delta m}{2Rm}$$

en de oplossing $u = C \sin \phi + D \cos \phi + \frac{R}{2} \frac{\Delta m}{m}$

De focusserende eigenschappen zijn dezelfde gebleven, het focuseringspunt is echter verplaatst. De hoofdbaan of optische as vinden we hieruit door $u(0) = 0$ en $u'(0) = 0$ te stellen. We vinden:

$$u = \frac{R}{2} \frac{\Delta m}{m} (1 - \cos \phi)$$

Voor $w = \pi R$ treedt focusering op. Dan is $u = R \frac{\Delta m}{m}$, en dit is de verplaatsing van het beeld.

Het geval, dat de veldsterkte iets varieert langs de hoofdbaan, blijkt slechts weinig verschil te maken. We stellen

$$B_0(w) = B_0(0) + B_0'(0) w + \frac{1}{2} B_0''(0) w^2 + \dots$$

$$B_{10}(w) = B_{10}(0) + B_{10}'(0) w + \dots$$

Nu is echter w niet klein, maar wel $B_0'(0)$, $B_0''(0)$ en $B_{10}'(0)$, zodat we in eerste benadering hogere-graads termen in deze afgeleiden en u en v kunnen verwaarlozen. De uitgeschreven termen van de reeksontwikkelingen zijn fysisch het belangrijkste en alleen deze termen zullen we verder meenemen. Substitutie in (54,2) en (54,3) levert dan:

$$\begin{cases} u'' + \sqrt{\frac{e}{2mV}} \left\{ \frac{B_0}{R} + B_{10} \right\} u = \frac{1}{R} - \sqrt{\frac{e}{2mV}} \left\{ B_0 + B_0'w + \frac{1}{2} B_0''w^2 \right\} & (56,1) \\ v'' - \sqrt{\frac{e}{2mV}} B_{10} v = 0 \end{cases}$$

De linkerleden zijn dus hetzelfde gebleven. De oplossing van de niet-homogene vergelijking is dus gelijk aan de algemene oplossing van de homogene vergelijking (54,2) plus een particuliere oplossing van (56,1). Dit betekent fysisch, dat de focuserende eigenschappen dezelfde gebleven zijn en dat alleen de hoofdbaan iets anders geworden is.

Een particuliere oplossing van (56,1) is nu gemakkelijk te vinden door $u = a + bw + cw^2$ te stellen. De algemene oplossing wordt:

$$\begin{aligned} u = & -\frac{1}{2} \frac{B_0'' R}{B_0 + B_{10} R} w^2 - \frac{B_0' R}{B_0 + B_{10} R} w + \sqrt{\frac{2mV}{e}} \frac{B_0 + B_{10} R + B_0' R^2}{(B_0 + B_{10} R)^2} \\ & - R \frac{B_0 + B_0'w + \frac{1}{2} B_0''w^2}{B_0 + B_{10} R} + C \sin \frac{w}{R} + D \cos \frac{w}{R} \end{aligned}$$

De hoofdbaan of optische as volgt hieruit door $v(0)$ en $v'(0)$ gelijk aan nul te stellen. Dit levert

$$C = 2R^2 \frac{B_0'}{B_0 + B_{10} R} \quad \text{en} \quad D = - \sqrt{\frac{2mV}{e}} \frac{B_0 + B_{10} R + B_0' R^2}{(B_0 + B_{10} R)^2} + R \frac{B_0}{B_0 + B_{10} R}$$

§ 6. De tweede-orde benadering van de ionenbanen.

We gaan nu weer terug naar de oorspronkelijke vergelijkingen (54,1) en hierin verwaarlozen we nu niet meer de tweede-orde termen. We schrijven deze vergelijkingen zodanig, dat in de linkerleden de eerste-orde termen in u en v en hun afgeleiden komen; in de rechterleden de tweede-orde termen en de bekende term. We vinden zo:

$$u'' + \sqrt{\frac{e}{2mV}} \left(B_{10} + \frac{B_0}{R} \right) u = \frac{1}{R} - \sqrt{\frac{e}{2mV}} B_0 + \frac{u'^2}{2R} - \frac{v'^2}{2R} + \frac{uu''}{R} +$$

$$+ \sqrt{\frac{e}{2mV}} \left\{ - \left(B_{20} + \frac{B_{10}}{R} \right) u^2 + \left(\frac{B_{10}}{2R} + B_{20} + \frac{B''}{2} \right) v^2 + B_0' v v' \right\}$$

$$v'' - \sqrt{\frac{e}{2mV}} B_{10} v = \frac{uv''}{R} + \frac{u'v'}{R} + \sqrt{\frac{e}{2mV}} \left\{ -B_0' u'v + 2B_{20} uv + \frac{B_{10}}{R} uv \right\}$$

We zien, dat de nulde en eerste-orde termen dezelfde zijn als in het stelsel (54,2,3). De tweede-orde termen zijn storingsfuncties, die er de oorzaak van zijn, dat de oplossingen van dit stelsel iets afwijken van de oplossingen van (54,2,3). We zullen nu de oplossingen van dit laatste stelsel substitueren in de tweede-orde termen van bovenstaande vergelijkingen. Deze vergelijkingen kunnen we dan oplossen met de methode van de variatie van de constante.

Om de berekeningen niet te ingewikkeld te maken, veronderstellen we B_0 weer constant,

$$B_{10} = 0 \quad \text{en} \quad \sqrt{\frac{e}{2mV}} B_0 = \frac{1}{R}$$

We vonden dan voor de eerste-orde vergelijkingen de oplossingen:

$$\begin{cases} u = C \sin \phi + D \cos \phi \\ v = E w + F \end{cases}$$

Dit wordt nu in tweede benadering:

$$u = C \sin \phi + D \cos \phi + C^2 \left\{ \frac{B_{20}}{B_0} \frac{R}{3} (1 + \cos^2 \phi) + \frac{1}{2R} \cos^2 \phi \right\}$$

$$+ CD \left\{ \left(\frac{1}{R} - \frac{2 B_{20}}{3 B_0} \right) \sin \phi \cos \phi \right\} + D^2 \left\{ \frac{1}{2R} \sin^2 \phi + \frac{R B_{20}}{3 B_0} (1 + \sin^2 \phi) \right\}$$

$$+ E^2 \left\{ \frac{B_{20}}{B_0} (w^2 - R^2) R - \frac{R}{2} \right\} + EF \frac{2 R w B_{20}}{B_0} + F^2 \frac{B_{20} R}{B_0}$$

Omdat in eerste orde $u(0) = -u(\pi R)$, is de beeldfout $u(0) - u(\pi R)$. Hieruit volgen de zes aberratiecoëfficiënten $D_1 - D_6$. Tussen de in de theorie gebruikte grootheden x, y, ξ en η , en de constanten C, D, E en F bestaan op hogere-orde termen na de volgende overeenkomsten:

$$x \leftrightarrow D; y \leftrightarrow F; R \xi \leftrightarrow C; \eta \leftrightarrow E.$$

De zes coëfficiënten worden dus voor een 180° -magneetveld, waarbij \vec{B} niet van w afhangt en $B_{10} = 0$ is langs de hoofd baan:

$$\begin{array}{ll} D_1 = Rk & D_4 = 2 Rk \\ D_2 = 0 & D_5 = 2 R^2 k \pi \\ D_3 = 4/3 R^3 k + R & D_6 = R^3 (\pi^2 - 2) k - R \end{array} \quad \text{waarbij } k = \frac{B_{20}}{B_0}$$

Ook de tweede term uit de reeksontwikkeling van het veld van Beiduk en Konopinski volgt hieruit door D_3 gelijk aan 0 te stellen.

§ 7. Het poolschoenprofiel.

Tenslotte zullen we het poolschoenprofiel berekenen, dat nodig is om het veld van Beiduk en Konopinski te verkrijgen. De veldsterkte in het middenvlak wordt hierbij in onze notatie gegeven door

$$B_v(u, 0, w) = B_0 \left(1 - \frac{3 u^2}{4 R^2} + \frac{7 u^3}{8 R^3} - \frac{9 u^4}{16 R^4} + \frac{51 u^5}{320 R^5} + \dots \right) \quad (58,1)$$

Omdat $\text{rot } \vec{B} = 0$, mogen we stellen $\vec{B} = -\text{grad } \psi$. In verband met de symmetrie-eigenschappen (53,1) van het magneetveld en het feit, dat \vec{B} niet van w afhangt, kunnen we ψ in een reeks ontwikkelen

$$\psi(u, v) = B_0 \sum a_{nm} u^n v^m$$

waarbij alle a_{nm} met even m gelijk aan nul zijn.

Nu is

$$\text{div } \vec{B} = -\text{div grad } \psi = -\Delta \psi = 0,$$

zodat

$$(R+u) \frac{\partial^2 \psi}{\partial u^2} + \frac{\partial \psi}{\partial u} + (R+u) \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = 0$$

Hieruit volgt de recursievergelijking

$$(m+2)(m+1) R a_{n, m+2} + (m+2)(m+1) a_{n-1, m+2} + (n+1)^2 a_{n+1, m} + (n+2)(n+1) R a_{n+2, m} = 0$$

waarbij de $a_{n,0} = 0$ zijn, terwijl de $a_{n,1}$ uit (58,1) volgen:

$$a_{01} = 1; a_{11} = 0; a_{21} = \frac{-3}{4R^2}; a_{31} = \frac{7}{8R^3}; a_{41} = \frac{-9}{16R^4}; a_{51} = \frac{51}{320R^5}$$

Als we de a_{nm} met negatieve n gelijk aan nul stellen, dan is de recursieformule voor alle n en m geldig. We vinden zo

$$a_{03} = \frac{1}{4R^2}; \quad a_{13} = \frac{-5}{8R^3}; \quad a_{23} = \frac{7}{16R^4}; \quad a_{33} = \frac{17}{32R^5};$$

$$a_{05} = -\frac{1}{80R^4}; \quad a_{15} = -\frac{15}{64R^5}$$

zodat

$$\frac{\psi}{B_0 R} = \frac{v}{R} - \frac{3u^2 v}{4R^3} + \frac{7u^3 v}{8R^4} - \frac{9u^4 v}{16R^5} + \frac{51u^5 v}{320R^6} + \frac{v^3}{4R^3} - \frac{5uv^3}{8R^4} + \frac{7u^2 v^3}{16R^5} + \frac{17u^3 v^3}{32R^6} - \frac{v^5}{80R^5} - \frac{15uv^5}{64R^6} +$$

+ zevende-orde termen

Als we nu de permeabiliteit van het ijzer zeer groot mogen veronderstellen, wordt het poolschoenprofiel gegeven door een vlak van constante ψ . We nemen deze constante waarde nu zodanig, dat het vlak de v -as snijdt bij $v = 21,1$ mm, wat ook bij de werkelijke magneet het geval is. Met $R = 202,5$ mm vinden we dan

$$\frac{\psi}{B_0 R} = 0,10488. \text{ We nemen nu } u \text{ variabel en vinden dan bij elke waar-}$$

de van u een vijfde-graadsvergelijking voor v , waarbij we echter weten, dat $v \approx 21$ mm en dus ook $v \ll R$. Het is nu eenvoudig deze vergelijking door iteratie op te lossen.

We vinden dan de volgende tabel.

TABEL

u	v	u	v
0	21,100	0	21,100
10,125	21,144	-10,125	21,134
20,250	21,255	-20,250	21,261
30,375	21,422	-30,375	21,503
40,500	21,599	-40,500	21,846
50,625	21,898	-50,625	22,449

HOOFDSTUK IV

DE IONENBANEN IN DE COLLECTOR.

§ 1. *De ionenoptiek voor het variëren van het oplossend vermogen.*

In 1953 publiceerde Craig¹⁸ het in figuur 13 f getekende spleetstelsel. De eerste, derde en vierde spleet zijn geaard, de tweede spleet wordt op een positieve spanning gezet en de vijfde krijgt een negatieve spanning. De bedoeling van dit stelsel is, een variabel oplossend vermogen te verkrijgen door regeling van de spanning op de tweede elektrode.

Over deze publicatie kunnen we drie opmerkingen maken:

1. Craig gebruikt bij zijn theoretische behandeling de formules voor rotatie-symmetrische lenzen in plaats van die voor cylinderlenzen, waardoor de berekening slechts kwalitatief juist is.
2. Craig neemt een invallende evenwijdige bundel aan, terwijl in het vlak van de eerste spleet juist focussering plaats vindt.
3. Bij verandering van de positieve spanning op de tweede elektrode verandert niet alleen de vergroting van de lens, maar ook de plaats van het focusseringsvlak.

We zullen in de volgende paragrafen een benaderende behandeling geven van de spleetlens, waarbij we het voorwerp punt in het vlak van de eerste elektrode nemen. Tevens zullen we aantonen, dat het mogelijk is het focusseringsvlak in het vlak van de vierde elektrode te houden over een groot gebied van spanningen op de tweede elektrode. We verkrijgen dit door ook op de derde elektrode een spanning te zetten. We maken dan een vergroot beeld van de eerste elektrode op de vierde. De spleten in beide elektroden zijn even breed, zodat dit neerkomt op een virtuele vernauwing van de eerste spleet. Door verandering van de vergroting kunnen we dan het oplossend vermogen variëren.

§ 2. *Het opstellen van de vergelijkingen voor de ionenbanen.*

Zoals we reeds in het tweede hoofdstuk hebben aangetoond, kunnen we het elektrische veld langs de hartlijn van een spleetlens goed

benaderen door een gebroken rechte met knikpunten in de elektrodevlakken. We verdelen de lens in vijf gebieden en nemen langs de hartlijn de aangegeven potentiaal aan, die correspondeert met de potentialen op de elektroden (V_0 op de eerste en vierde elektrode, V_2 op de tweede en V_3 op de derde) en de onderlinge afstanden:

$$\begin{aligned} -\infty < y \leq 0 & \quad V = V_0 \\ 0 \leq y \leq 3 & \quad V = \frac{1}{3} (V_2 - V_0) y + V_0 \\ 3 \leq y \leq 6 & \quad V = \frac{1}{3} (V_3 - V_2) y + 2V_2 - V_3 \\ 6 \leq y \leq 12 & \quad V = \frac{1}{6} (V_0 - V_3) y + 2V_3 - V_0 \\ 12 \leq y < \infty & \quad V = V_0 \end{aligned}$$

Als nulpunt van potentiaal hebben we aangenomen de potentiaal, waarbij de snelheid van de ionen nul is. Indien in een gebied de potentiaal constant is, zijn de banen van de ionen rechte lijnen. Dit is dus het geval voor $y < 0$ en $y > 12$ of als twee van de potentialen V_0 , V_2 en V_3 gelijk zijn. In de homogene velden tussen de elektroden zijn de banen parabolen.

We nemen aan, dat $V_0 \neq V_2 \neq V_3$. Dan is de algemene oplossing in de verschillende gebieden:

$$\begin{aligned} x &= A_1 y + B_1 & \text{voor } -\infty < y \leq 0 \\ x &= A_2 \sqrt{V} + B_2 & 0 \leq y \leq 3 \\ x &= A_3 \sqrt{V} + B_3 & 3 \leq y \leq 6 \\ x &= A_4 \sqrt{V} + B_4 & 6 \leq y \leq 12 \\ x &= A_5 y + B_5 & 12 \leq y < \infty \end{aligned}$$

We moeten nu de A_n en B_n zodanig kiezen, dat deze oplossingen aansluiten en de baan van een ion voorstellen. Evenals op bladzijde 39 zijn de eisen weer x continu en in de grenspunten

$$2V \Delta x' + x \Delta V' = 0$$

We krijgen zo de volgende vergelijkingen tussen de A_n en B_n :

$$\begin{cases} B_1 = A_2 \sqrt{V_0} + B_2 \\ A_2 \sqrt{V_2} + B_2 = A_3 \sqrt{V_2} + B_3 \\ A_3 \sqrt{V_3} + B_3 = A_4 \sqrt{V_3} + B_4 \\ A_4 \sqrt{V_0} + B_4 = 12 A_5 + B_5 \\ V_0 \{6A_1 \sqrt{V_0} - A_2 (V_2 - V_0)\} = B_1 (V_2 - V_0) \sqrt{V_0} \\ V_2 \{A_2 (V_2 - V_0) - A_3 (V_3 - V_2)\} = -\sqrt{V_2} (A_2 \sqrt{V_2} + B_2) (2V_2 - V_0 - V_3) \\ V_3 \{2A_3 (V_3 - V_2) - A_4 (V_0 - V_3)\} = -\sqrt{V_3} (A_3 \sqrt{V_3} + B_3) (3V_3 - 2V_2 - V_0) \\ V_0 \{A_4 (V_0 - V_3) - 12 A_5 \sqrt{V_0}\} = -\sqrt{V_0} (A_4 \sqrt{V_0} + B_4) (V_0 - V_3) \end{cases}$$

Dit zijn acht vergelijkingen tussen de tien grootheden A_n en B_n , we kunnen dus twee van de onbekenden kiezen, wat in overeenstemming is met het feit, dat er twee willekeurige constanten zitten in de algemene oplossing.

§ 3. De ionenbanen in eerste benadering.

Om twee lineair onafhankelijke oplossingen te krijgen, kiest men gewoonlijk $A_1 = 1, B_1 = 0$ resp. $A_1 = 0, B_1 = 1$. Dit geeft echter bij het oplossen van de voorgaande vergelijkingen steeds ingewikkelder uitdrukkingen voor de opeenvolgende A_n en B_n . We kiezen daarom A_3 en B_3 en werken dan twee kanten op. Voor de twee lineair onafhankelijke oplossingen X_1 en X_2 stellen we daarom:

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{13} \sqrt{V_2} = 1 \\ B_{13} = 0 \end{array} \right. \text{ voor } X_1 \text{ en } \left\{ \begin{array}{l} A_{23} = 0 \\ B_{23} = 1 \end{array} \right. \text{ voor } X_2$$

We vinden dan resp.

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{11} = \sqrt{\frac{V_0}{V_2}} \frac{V_0 - 3V_2 + 2V_3}{3V_0} - \frac{V_0 - 2V_2 + V_3}{3V_0} \\ B_{11} = \sqrt{\frac{V_0}{V_2}} \frac{V_0 - 3V_2 + 2V_3}{V_2 - V_0} - \frac{2V_0 - 4V_2 + 2V_3}{V_2 - V_0} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} A_{21} = \sqrt{\frac{V_0}{V_2}} \frac{V_0 - 2V_2 + V_3}{3V_0} - \frac{2V_0 - 3V_2 + V_3}{6V_0} \\ B_{21} = \sqrt{\frac{V_0}{V_2}} \frac{V_0 - 2V_2 + V_3}{V_2 - V_0} - \frac{2V_0 - 3V_2 + V_3}{V_2 - V_0} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{12} = \frac{1}{\sqrt{V_2}} \frac{V_0 - 3V_2 + 2V_3}{V_2 - V_0} \\ B_{12} = \frac{-2V_0 + 4V_2 - 2V_3}{V_2 - V_0} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} A_{22} = \frac{1}{\sqrt{V_2}} \frac{V_0 - 2V_2 + V_3}{V_2 - V_0} \\ B_{22} = \frac{-2V_0 + 3V_2 - V_3}{V_2 - V_0} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{14} = \frac{1}{\sqrt{V_2}} \frac{-V_0 - 4V_2 + 5V_3}{V_0 - V_3} \\ B_{14} = \frac{\sqrt{V_3}}{V_2} \frac{2V_0 + 4V_2 - 6V_3}{V_0 - V_3} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} A_{24} = \frac{1}{\sqrt{V_3}} \frac{-V_0 - 2V_2 + 3V_3}{V_0 - V_3} \\ B_{24} = \frac{2V_0 + 2V_2 - 4V_3}{V_0 - V_3} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} A_{15} &= \frac{1}{6} \sqrt{\frac{V_0}{V_2}} \frac{-V_0 - 4V_2 + 5V_3}{V_0} + \frac{1}{6} \sqrt{\frac{V_3}{V_2}} \frac{V_0 + 2V_2 - 3V_3}{V_0} \\ B_{15} &= \sqrt{\frac{V_0}{V_2}} \frac{V_0^2 + 4V_0V_2 - 7V_0V_3 - 8V_2V_3 + 10V_3^2}{V_0(V_0 - V_3)} \\ A_{25} &= \frac{1}{6} \sqrt{\frac{V_0}{V_3}} \frac{-V_0 - 2V_2 + 3V_3}{V_0} + \frac{1}{6} \frac{V_0 + V_2 - 2V_3}{V_0} \\ B_{25} &= \sqrt{\frac{V_0}{V_3}} \frac{V_0^2 + 2V_0V_2 - 5V_0V_3 - 4V_2V_3 + 6V_3^2}{V_0(V_0 - V_3)} + \frac{V_3(2V_0 + 2V_2 - 4V_3)}{V_0(V_0 - V_3)} \end{aligned} \right.$$

We hebben hiermee dus twee lineair onafhankelijke oplossingen X_1 en X_2 . Door superpositie

$$X_3 = aX_1 + bX_2$$

$$X_4 = cX_1 + dX_2$$

kunnen we hieruit twee andere onderling lineair onafhankelijke oplossingen afleiden met de eigenschappen

$$\begin{cases} X_3(0) = 0 \\ X_3'(-0) \neq 0 \end{cases} \quad \begin{cases} X_4(0) \neq 0 \\ X_4'(-0) = 0 \end{cases}$$

Hierbij is met $X'(-0)$ bedoeld de invalsricting vóór de eerste spleet. X_3 vinden we uit

$$X_3(0) = aX_1(0) + bX_2(0) = 0 \quad \text{waarin} \quad X(0) = B_1$$

We noemen verder $\sqrt{V_0} = u$; $\sqrt{V_2} = w$; $\sqrt{V_3} = v$

Voor a en b kunnen we nemen

$$\begin{cases} a = -\frac{u}{w} (u^2 - 2w^2 + v^2) + (2u^2 - 3w^2 + v^2) \\ b = \frac{u}{w} (u^2 - 3w^2 + 2v^2) - 2(u^2 - 2w^2 + v^2) \end{cases} \quad (63, 1)$$

Evenzo berekenen we X_4 uit

$$X_4'(-0) = cX_1'(-0) + dX_2'(-0) = 0, \quad \text{waarin} \quad X'(-0) = A_1$$

We nemen

$$\begin{cases} c = -\frac{u}{w}(2u^2-4w^2+2v^2) + (2u^2-3w^2+v^2) \\ d = \frac{u}{w}(2u^2-6w^2+4v^2) - (2u^2-4w^2+2v^2) \end{cases}$$

§ 4. Het verband tussen V_2 en V_3 .

We kunnen elke ionenbaan voorstellen door een lineaire superpositie van X_3 en X_4 . Nu heeft X_3 een nulpunt voor $y = 0$. Heeft X_3 nog een nulpunt, dan zal in dit punt focussing optreden, zoals we aantoonen op bladzijde 38. De verhouding van de waarden van X_4 in deze punten geeft de vergroting.

We willen de eerste spleet afbeelden op de vierde, die zich op de plaats $y = 12$ bevindt. De voorwaarde $X_3(12) = 0$ geeft nu de betrekking, waaraan V_0 , V_2 en V_3 moeten voldoen om de gewenste afbeelding te verkrijgen.

Met $X(12) = A_4\sqrt{V_0} + B_4$ en (63, 1) vinden we voor deze betrekking: $v^6(6u-6w) + v^5(-5u^2-3uw+8w^2) + v^4(4u^3-4u^2w-22uw^2+22w^3) + v^3(-4u^4+9u^3w+18u^2w^2-3uw^3-20w^4) + v^2(-2u^5+5u^4w-4u^3w^2-11u^2w^3+24uw^4-12w^5) + v(u^6-2u^5w-9u^3w^3-4u^2w^4+6uw^5+8w^6) + (-u^6w+2u^5w^2+u^4w^3+6u^2w^5-8uw^6) = 0$. Deze vergelijking wordt identiek gelijk aan 0 voor $u = w$, voor $v = w$ en voor $u = v$. Omdat we bij de afleiding verondersteld hebben, dat $V_0 \neq V_2 \neq V_3$, zijn dit niet noodzakelijk oplossingen van het probleem. We delen door $(u-w)(v-w)(u-v)$, waardoor de vergelijking van de zevende tot de vierde graad gereduceerd wordt:

$$6v^4 + (u-2w)v^3 + (5u^2-7uw-24w^2)v^2 + (u^3+2u^2w-6uw^2-4w^3)v + (-u^4+u^3w+2u^2w^2+2uw^3+8w^4) = 0$$

Omdat $u = 0$ geen oplossing is van deze vergelijking, mogen delen door u^4 . We vinden dan een betrekking tussen v/u en w/u . Dit betekent, dat alleen deze verhoudingen van belang zijn voor de lens, wat ook bekend is uit de ionenoptiek. We zullen daarom $u = 1$ stellen en hebben dan voor elke waarde van w een vierde-graads-vergelijking voor v .

Nu zijn v^2 en w^2 spanningen op de elektroden in de collectorlens. Zijn v^2 en w^2 kleiner dan 1, dan kunnen we deze spanningen met een potentiometer van de versnellende spanning voor de ionen afnemen. Vooral in verband met de gewenste evenredigheid van alle potentia-len in de gehele massaspectrometer is dit belangrijk. We laten daarom w van 0 tot 1 lopen en lossen dan de vergelijking op naar v .

We krijgen zo tabel 65 en we zien hieruit dat voor het grootste deel van de waarden van w tussen 0 en 1 er tenminste een wortel v

is tussen 0 en 1, en we kunnen dus inderdaad de eerste spleet op de vierde afbeelden.

TABEL 65

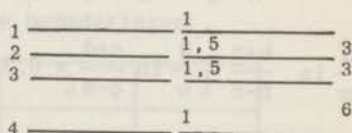
w	v_1	v_2	v_3	v_4
0,0	0,33333	-0,50000	+i	-i
0,1	0,32184	-0,52743	0,03613 + 0,92733 i	0,03613 - 0,92733 i
0,2	0,31395	-0,56187	0,07396 + 0,80474 i	0,07396 - 0,80474 i
0,3	0,29512	-0,60313	0,12057 + 0,60092 i	0,12057 - 0,60092 i
0,4	-0,07486	-0,65099	0,34625 + 0,24637 i	0,34625 - 0,24637 i
0,5	-0,50000	-0,70711	0,50000	0,70711
0,6	-0,72429	-0,80878	0,46000	1,10640
0,7	-0,80447	-1,01470	0,47597	1,40988
0,8	-0,86914	-1,21822	0,50288	1,68456
0,9	-0,93395	-1,41175	0,53489	1,94415
1,0	-1,00000	-1,59806	0,57032	2,19440
0,45	-0,32953	-0,67765	0,49526 + 0,16543 i	0,49526 - 0,16543 i
0,48	-0,43716	-0,69486	0,56267 + 0,07267 i	0,56267 - 0,07267 i
0,39039	0,00000			

§ 5. De exacte potentiaalverdeling.

In de bron zijn de lensfouten minder belangrijk, omdat door de bepaalde spleet alle ionen met een te grote plaatsafwijking tegengehouden kunnen worden. Bij de collectoroptiek is echter een fout in de afbeelding wel belangrijk, omdat hierdoor het oplossend vermogen nadelig beïnvloed wordt. We zullen daarom op dezelfde wijze als bij de bron de ionenbanen berekenen, alleen in hogere benadering.

We beginnen met de conforme afbeelding van de elektrodenconfiguratie op de reële w-as. De elektrodenconfiguratie van de bron gaat over in die van de collector als we kleine wijzigingen aanbrengen in de spleetbreedtes en in de afstanden van de voorste vier elektroden en de achterwand naar het oneindige brengen. De afmetingen zijn in de nevenstaande figuur aangegeven in mm.

De afbeeldende functie is dus zeer analoog, namelijk



$$z = \int_{w_0}^w \frac{(s^2 - a^2)(s^2 - c^2)(s^2 - e^2)(s^2 - g^2)}{(s^2 - b^2)(s^2 - d^2)(s^2 - f^2)s^2} ds$$

en kan uit (24,2) verkregen worden door $h = 0$ te nemen. De integratie levert dus (25,1) op, waarbij alleen de term $H\{\ln(w-h) - \ln(w+h)\}$ geïnterpreteerd moet worden. Nu is.

$$H = \frac{(h^2 - a^2)(h^2 - c^2)(h^2 - e^2)(h^2 - g^2)}{2h(h^2 - b^2)(h^2 - d^2)(h^2 - f^2)}, \text{ zodat}$$

$$\begin{aligned} \lim_{h \rightarrow 0} H \ln \frac{w-h}{w+h} &= \lim_{h \rightarrow 0} \frac{(h^2 - a^2)(h^2 - c^2)(h^2 - e^2)(h^2 - g^2)}{2h(h^2 - b^2)(h^2 - d^2)(h^2 - f^2)} \left(-2 \frac{h}{w} - \frac{2}{3} \frac{h^3}{w^3} \dots\right) \\ &= \frac{a^2 c^2 e^2 g^2}{b^2 d^2 f^2} \frac{1}{w} \end{aligned}$$

De vergelijkingen voor de berekening van de onbekenden a tot en met g verkregen we evenzo uit het stelsel (25,2-26,5) na weglating van (26,1) en passende wijziging van de rechterleden. De zo verkregen zeven vergelijkingen kunnen we ook door iteratie oplossen. We schrijven ze daartoe in de gedaante:

$$\frac{a^2 - b^2}{2b} = \frac{3}{\pi} \frac{b^2 - d^2}{b^2 - c^2} \frac{b^2 - f^2}{b^2 - e^2} \frac{b^2}{b^2 - g^2}$$

$$a + \frac{3}{\pi} \ln \frac{a+b}{a-b} = 0,50 - \frac{3}{\pi} \ln \frac{a+d}{a-d} - \frac{6}{\pi} \ln \frac{a+f}{a-f}$$

$$\frac{c^2 - d^2}{2d} = \frac{3}{\pi} \frac{b^2 - d^2}{a^2 - d^2} \frac{d^2 - f^2}{d^2 - e^2} \frac{d^2}{d^2 - g^2}$$

$$c + \frac{3}{\pi} \ln \frac{b+c}{b-c} + \frac{3}{\pi} \ln \frac{c+d}{c-d} = 0,75 - \frac{6}{\pi} \ln \frac{c+f}{c-f}$$

$$\frac{e^2 - f^2}{2f} = \frac{6}{\pi} \frac{b^2 - f^2}{a^2 - f^2} \frac{d^2 - f^2}{c^2 - f^2} \frac{f^2}{f^2 - g^2}$$

$$e + \frac{3}{\pi} \ln \frac{b+c}{b-c} + \frac{3}{\pi} \ln \frac{d+e}{d-e} + \frac{6}{\pi} \ln \frac{e+f}{e-f} = 0,75$$

$$g + \frac{3}{\pi} \ln \frac{b+g}{b-g} + \frac{3}{\pi} \ln \frac{d+g}{d-g} + \frac{6}{\pi} \ln \frac{f+g}{f-g} = 0,50$$

De vergelijkingen worden weer paarsgewijs opgelöst. We beginnen dus met de eerste twee vergelijkingen en stellen in de rechterleden $c = d = e = f = g = 0$. We benaderen $\ln (a+b)/(a-b)$ door $2b/a$ en we krijgen dan de vergelijkingen:

$$\begin{cases} \frac{a^2 - b^2}{2b} = \frac{3}{\pi} = 0,955 \\ a + \frac{3}{\pi} \cdot 2 \frac{b}{a} = 0,50 \end{cases}$$

die we schrijven in de vorm $a = \sqrt{1,910 b + b^2}$
 $b = 0,262 a - 0,524 a^2$

Uit een nomogram kunnen we vinden, dat $a \approx 0,25$ en $b \approx 0,033$. We stellen $a_0 = 0,25$ en vinden nu achtereenvolgens door iteratie

$$\begin{array}{ll} a_0 = 0,25 & b_0 = 0,0327 \\ a_1 = 0,252 & b_1 = 0,03274 \end{array}$$

Deze waarden worden nu gesubstitueerd in de derde en vierde vergelijking, die dan op dezelfde wijze opgelöst worden. Zo vinden we de nulde benaderingen van de zeven onbekenden. We beginnen weer met de eerste twee vergelijkingen, en gaan zo door, waarbij de logaritme zonedig in een hogere benadering genomen wordt:

$$\ln \frac{p+q}{p-q} = 2 \frac{q_n}{p_n} \left(1 + \frac{1}{3} \frac{q_{n-1}^2}{p_{n-1}^2} \right)$$

We vinden dan in de achtereenvolgende benaderingen:

	0	1	2	3
a. 10^0	2,52	2,510	2,5166	2,5142
b. 10^2	3,27	3,126	3,1404	3,1435
c. 10^3	6,43	6,180	5,9808	5,9989
d. 10^3	1,24	1,111	1,1244	1,1239
e. 10^4	2,35	1,998	2,1098	2,1050
f. 10^5	2,29	2,029	2,0624	2,0599
g. 10^6	2,98	2,612	2,6599	2,6658

De afbeelding van het w-vlak op het z-vlak wordt dus geleverd door de functie

$$z = w - 0,955 \ln \frac{w-b}{w+b} - 0,955 \ln \frac{w-d}{w+d} - 1,910 \ln \frac{w-f}{w+f} + 1,3525 \cdot 10^{-6} \frac{1}{w}$$

en de imaginaire w-as wordt op de imaginaire z-as afgebeeld volgens

$$y = v + 1,910 \operatorname{bgtg} \frac{v}{b} + 1,910 \operatorname{bgtg} \frac{v}{d} + 3,820 \operatorname{bgtg} \frac{v}{f} - 1,3525 \cdot 10^{-6} \frac{1}{v}$$

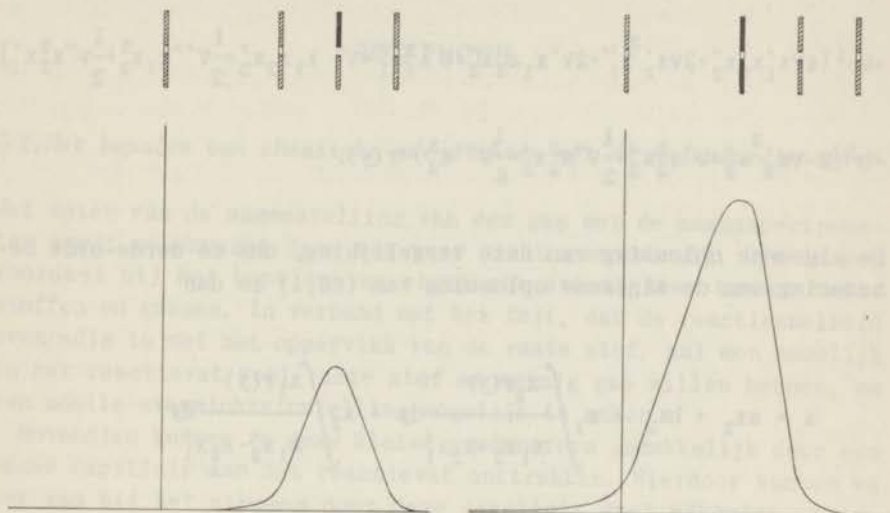
Met de formules uit hoofdstuk II kunnen we weer de potentiaalverdeling langs de hartlijn berekenen, als we telkens een elektrode op spanning zetten en de andere aarden. We krijgen zo de waarden uit de volgende tabel, waarbij V_2 de spanning langs de hartlijn aangeeft als de linker helft van de tweede elektrode de spanning 1 heeft en alle andere geaard zijn; en V_3 evenzo de potentiaal langs de hartlijn als op de derde elektrode de spanning 1 gezet wordt.

y	V_2	V_3	y	V_2	V_3
+25,506	0,00003	0,00303	4,629	0,22133	0,52398
18,725	00005	00607	3,894	31681	31933
14,611	00013	01516	3,131	37941	13813
13,165	00027	03032	2,623	36633	06994
12,303	00055	06049	2,008	30176	03509
11,352	00137	14876	1,066	17150	01405
10,391	00273	28207	0,503	09336	00703
9,089	00546	47928	0,108	04782	00352
7,431	01364	72291	- 0,376	01927	00142
6,613	02724	81417	- 0,939	00964	00071
6,050	05403	82255	- 1,970	00482	00036
5,329	12818	70732	- 4,989	00193	00013

§ 6. De hogere-orde benadering van de ionenbanen.

De ionenbanen worden als we het magneetveld en het elektrische dwarsveld verwaarlozen, gegeven door

$$2 V(x, y) \frac{x''}{1+x'^2} + \frac{\partial V(x, y)}{\partial y} x' - \frac{\partial V(x, y)}{\partial x} = 0 \quad (68,1)$$



De spanning langs de hartlijn van de collectorlens, als op de aangegeven elektrode de spanning 1 gezet wordt.

We ontwikkelen in deze exacte vergelijking de termen weer in reeksen, waarbij we nu wel de hogere-orde termen meenemen tot en met de derde orde. We krijgen dan

$$2 V x'' + V' x' + V'' x = 2 V x'^2 x'' + V'' x^2 x'' + \frac{V'''}{2} x^2 x' + V'''' \frac{x^3}{6} \quad (69,1)$$

waarbij weer $V = V(0, y)$ en de accenten differentiaties naar y aangeven.

Stellen we het linkerlid gelijk aan 0, dan krijgen we een homogene lineaire differentiaalvergelijking, waarvan we door numerieke integratie twee lineair onafhankelijke oplossingen x_1 en x_2 kunnen vinden. De algemene oplossing is dan $x = ax_1 + bx_2$ en dit is dus de eerste-orde benadering van de oplossing van (69,1). Deze benadering substitueren we in het rechterlid en we krijgen:

$$\begin{aligned}
& 2 V x'' + V' x' + V'' x = a^3 \{ 2 V x_1' x_1'' + V'' x_1^2 x_1'' + \frac{1}{2} V''' x_1^2 x_1' + \frac{1}{6} V'''' x_1^3 \} \\
& + a^2 b \{ 4 V x_1' x_2' x_1'' + 2 V x_1' x_2'' + 2 V'' x_1 x_2 x_1'' + V'' x_1^2 x_2'' + V''' x_1 x_2 x_1' + \frac{1}{2} V'''' x_1^2 x_2 + \frac{1}{2} V'''' x_1^2 x_2' \} \\
& + a b^2 \{ 4 V x_1' x_2' x_2'' + 2 V x_2' x_1'' + 2 V'' x_1 x_2 x_2'' + V'' x_2^2 x_1'' + V''' x_1 x_2 x_2' + \frac{1}{2} V'''' x_1 x_2^2 + \frac{1}{2} V'''' x_2^2 x_1' \} \\
& + b^3 \{ 2 V x_2' x_2'' + V'' x_2^2 x_2'' + \frac{1}{2} V'''' x_2^2 x_2' + \frac{1}{6} V'''' x_2^3 \} = r(y),
\end{aligned}$$

De algemene oplossing van deze vergelijking, dus de derde-orde benadering van de algemene oplossing van (68,1) is dan

$$\begin{aligned}
x &= a x_2 + b x_2 - x_1 \int \frac{x_2 r(y)}{x_1 x_2' - x_2 x_1'} dy + x_2 \int \frac{x_1 r(y)}{x_1 x_2' - x_2 x_1'} dy \\
&= a x_1 + b x_2 + a^3 F_1 + a^2 b F_2 + a b^2 F_3 + b^3 F_4
\end{aligned}$$

Dat hier vier derde-orde-aberratiefuncties op moeten treden, kunnen we op dezelfde wijze afleiden als in de afbeeldingstheorie in hoofdstuk III:

De baan van een ion wordt bepaald door a en b. De hartlijn van het elektrodenstelsel is een lijn van symmetrie, vervangen we a en b door hun tegengestelden, dan wordt de baan gespiegeld. Dit betekent, dat alleen termen van oneven graad in a en b samen, mogen optreden, dus a, b, a³, a²b, ab² en b³.

De vier functies F kunnen we weer vinden door numerieke integratie en tezamen met de functies x₁ en x₂ zijn hiermee de ionenbanen tot in de derde orde bekend.

HOOFDSTUK V.

METINGEN.

§ 1. *Het bepalen van chemische evenwichten met de massaspectrometer.*

Het meten van de samenstelling van een gas met de massaspectrometer wordt gekenmerkt door een zeer klein gasverbruik. Dit is een voordeel bij het bepalen van chemische evenwichten tussen vaste stoffen en gassen. In verband met het feit, dat de reactiesnelheid evenredig is met het oppervlak van de vaste stof, zal men namelijk in het reactievat veel vaste stof en weinig gas willen hebben, om een snelle evenwichtsinstelling mogelijk te maken.

Bovendien kunnen we deze kleine gasmonsters gemakkelijk door een nauwe capillair aan het reactievat onttrekken. Hierdoor kunnen we het gas bij het stromen door deze capillair snel afkoelen, waardoor zonodig de evenwichten ingevroren kunnen worden.

Voor ons onderzoek hebben we gekozen de evenwichten tussen ijzer, koolstof, zuurstof en hun verbindingen. De volgende evenwichten hebben we over bepaalde temperatuurtrajecten gemeten:



Hoewel van enige van deze evenwichten reeds eerder metingen gedaan zijn, hebben we toch deze nieuwe methode op alle bovenstaande evenwichten toegepast. Uit de metingen hebben we een aantal thermodynamische grootheden bepaald, die het mogelijk gemaakt hebben, het gehele systeem ijzer-koolstof-zuurstof te berekenen. Ondanks het grote technische belang van dit systeem, is het nog onvolledig bekend.

§ 2. *Apparatuur.*

De apparatuur bestond hoofdzakelijk uit een geheel koperen, argon-

arc gelast drukvat van ongeveer 100 cm^3 inhoud, voorzien van een koperen capillair met een inwendige diameter van 0,8 mm. De vaste fasen werden in het vat gebracht voordat het dichtgelast werd. Als materiaal is koper gekozen, omdat dit hoger staat in de spanningsreeks dan ijzer en dus niet geoxydeerd wordt door CO-CO₂-mengsels, die ijzer oxyderen. Ook zijn ijzer en koolstof onoplosbaar in koper. Deze vaten konden bij niet te hoge inwendige druk verhit worden tot vlak onder het smeltpunt van koper.

Het reactievat bevond zich in een buisoven, die met een variac op een gestabiliseerde spanning van 220 V aangesloten was. Om het axiale temperatuurverval op te heffen, werden aan de twee einden van de buis hulpverwarmingselementen aangebracht. Met een dubbelthermoelement werden het axiale en het radicaletemperatuurverloop bepaald. Door een geschikte instelling van de hulpverwarmingstroom kon het axiale temperatuurverval vrijwel gelijk aan nul gemaakt worden over circa 150 mm lengte. Tijdens het opwarmen en afkoelen van de oven traden temperatuursverschillen op tussen het midden en de wand van de buis tot 15° toe, die echter binnen enkele minuten verdwenen als de stroom ingesteld werd op de voor de stationaire toestand vereiste waarde.

De temperatuur werd gemeten met enige nikkel-nichroom-thermoelementen met $40 \mu\text{V}/^\circ$ thermospanning. De elementen werden geijkt op de volgende ijkstoffen, bij de volgende temperaturen:

kookpunt van H₂O 100° ; smeltpunten van NaCl 801° , Na₂SO₄ 884° , Ag $960,5^\circ$, K₂CrO₄ 963° , Au 1083° .

De thermoelementen verschilden onderling minder dan 2° .

De druk werd gemeten met een open kwikmanometer. Het kwikpeil in de manometer werd, voordat een gasmonster aan het reactievat onttrokken werd, even omlaag gebracht om de verbindingscapillair te spoelen met het evenwichtsgasmengsel.

De opstelling is getekend in figuur 77a.

§ 3. *Bereiding van de gebruikte verbindingen en uitvoering van de metingen.*

De standaardgasmengsels voor de massaspectrometer werden verkregen door menging van nauwkeurig bekende hoeveelheden koolmonoxyde en koolzuur. CO werd gemaakt door verhitting van een mengsel van CaCO₃ en Zn; CO₂ uit Na₂CO₃ met zwavelzuur.

De gasfase voor de evenwichten daarentegen werd verkregen door de reactiemengsels zodanig samen te stellen, dat hieruit bij verhitting in het reactievat de gasfase ontstond. Eenmaal slechts werd koolzuur toegevoegd aan een reactiemengsel.

Bij de bereiding van de vaste fasen moet speciaal gelet worden

op verontreinigingen door mangaan, omdat dit element met ijzer en tal van ijzerverbindingen mengkristallen vormt. De redoxpotentiaal verandert hierdoor en hiermee de ligging van de evenwichten.

Ferro-oxyde werd verkregen door pyrolyse van ferro-oxalaat p. a. volgens een voorschrift uit het Handbuch der präparativen anorganischen Chemie¹⁹. Het zuurstofgehalte van het aldus verkregen ferro-oxyde werd gecontroleerd door gloeien van een afgewogen hoeveelheid aan de lucht tot Fe_2O_3 .

Ook door het directe gloeien van ferro-oxalaat aan de lucht ontstaat Fe_2O_3 . Door reductie met vochtige waterstof bij 400°C werd hieruit Fe_3O_4 bereid.

Voor de bereiding van ferrocbonaat bestaat een literatuurvoorschrift²⁰, namelijk het verhitten van een FeCl_2 -oplossing met CaCO_3 in een toegesmolten glazen buis op 120° gedurende 12 uur. Omdat het eenvoudiger was FeSO_4 zuiver te krijgen, werd dit gebruikt in plaats van FeCl_2 . Weliswaar ontstaat hierbij tevens een neerslag van $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, maar door verhitten op 120° in vacuum kan dit van zijn kristalwater bevrijd worden. Het watervrije CaSO_4 stooft dan niet bij de metingen.

Als koolstof hebben we gebruikt een zeer zuivere grafietsoort van Le Carbone Lorraine.

We konden helaas niet de beschikking krijgen over cementiet, dat voldoende vrij van mangaan was.

De massaspectra van koolzuur en koolmonoxyde bij dezelfde inlaatdruk worden gegeven in de volgende tabel. De piekhoogten zijn aangegeven in mm.

m/e	12	13	14	14½	16	22	28	29	30	32	44	45	46
ion	$^{12}\text{C}^+$	$^{13}\text{C}^+$	CO^{++}	CO^{++}	O^+	CO_2^{++}	CO^+	$^{13}\text{CO}^+$	CO^+	O_2^+	$^{12}\text{CO}_2^+$	$^{13}\text{CO}_2^+$	$^{12}\text{CO}_2^+$
CO_2	12600	138	-	-	9700	1020	12 300	139	24	146	104 500	1210	450
CO	7060	78	1580	16	3900	-	148 000	1640	310	-	-	-	-

We zien hieruit dat piek 44 uitstekend geschikt is voor CO_2 . Voor CO kunnen we 28 gebruiken, als we een CO_2 -correctie aanbrengen. Piek 16 kunnen we gebruiken als controlepiek. Op piek 40 (=A[†]) kunnen we een eventuele luchtinlek vaststellen.

De vaatjes worden dus voor het dichtlassen gevuld met de gewenste vaste fasen. Het vat wordt dan vacuum gepompt, waarna het op temperatuur gebracht kan worden. Telkens na het verloop van een zekere tijd wordt een monster getrokken, totdat de gassamenstelling niet meer verandert. De meeste evenwichten werden zowel van hogere als van lagere temperatuur af bereikt.

Het evenwicht tussen C, CO, en CO_2 werd bepaald door 5 g C te verhitten met 1,5 g Fe_2O_3 en 0,1 g NiO. Het Fe_2O_3 werd toegevoegd om

te zorgen voor de nodige zuurstof, het NiO geeft door reductie Ni, dat katalytisch werkt²¹. Bij de laagste meettemperatuur (719°C) was na 36 uur het evenwicht ingesteld. We hadden de gasdruk daarbij zodanig ingesteld, dat de te verwachten gassamenstelling voor de evenwichtstoestand zo goed mogelijk gelijk was aan de gassamenstelling, zoals die bij het voorgaande meetpunt gemeten was. Hierdoor konden we de tijd, die nodig was voor het instellen van het evenwicht aanzienlijk bekorten.

De meeste andere evenwichten zijn niet afhankelijk van de druk, zodat deze methode hierbij niet toegepast kon worden. Echter was de reactiesnelheid bij alle andere reacties veel groter, zodat toch metingen over een voldoende groot temperatuurtraject mogelijk waren.

Voor de meting van de evenwichten tussen Fe, FeO, CO en CO₂ werd 12 g FeO met 1 g C in het reactievat gebracht. Door verhitten ontstaan hieruit Fe en de gasfase. De evenwichten tussen FeO, Fe₃O₄, CO en CO₂ werden bepaald aan een mengsel van 14 g Fe₃O₄ en 0,5 g C. Bij verhitting ontstaan hieruit weer FeO en de gasfase.

De dissociatie-evenwichten van FeCO₃ werden zowel van hogere als van lagere druk bereikt.

In de volgende tabellen worden de metingen gegeven met de berekende gassamenstellingen.

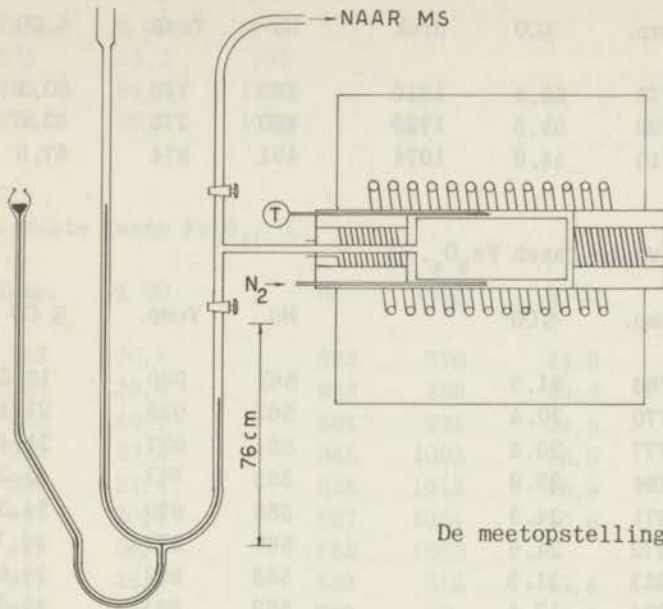
Serie 1. Vaste fasen FeO, Fe₃O₄, C

No	Temp.	%CO	No	Temp.	%CO
383	CO ₂	0,0	428	688	36,3
425	681	36,9	429	708	35,0
426	680	36,8	434	941	21,3
427	St 1	45,3			

Serie 2. Vaste fasen Fe₃O₄, C.

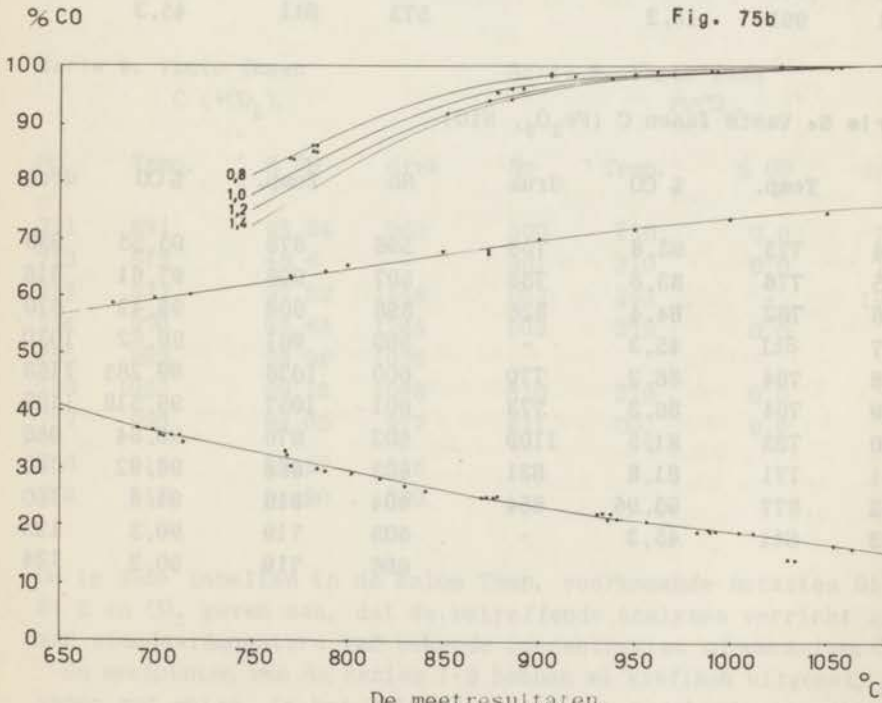
No	Temp.	%CO	No	Temp.	%CO
441	702	35,4	451	1054	16,6
442	704	35,5	452	1055	16,4
443	St 1	45,3	453	1055	16,4
446	714	34,3	454	993	19,1
447	768	31,5	455	936	21,5
448	817	28,1	456	928	21,9
449	873	24,4	457	877	24,5
450	983	19,5	458	818	27,9

Fig. 75a



De meetopstelling.

Fig. 75b



Serie 3. Vaste fasen Fe, FeO, C

No	Temp.	%CO	druk	No	Temp.	% CO	druk
486	678	58,5	1810	489	718	60,3	1126
487	699	59,5	1720	490	770	63,6	1415
488	610	54,0	1074	491	874	67,8	910

Serie 4. Vaste fasen Fe₃O₄, C

No	Temp.	% CO	No	Temp.	% CO
546	768	31,5	562	989	19,2
547	770	30,4	563	938	21,4
550	777	30,4	564	937	21,4
555	784	29,9	565	St1	45,3
556	871	24,9	566	879	24,3
557	872	24,6	567	877	24,1
558	933	21,5	568	802	29,0
559	1034	17,4	569	St1	45,3
560	1030	17,4	572	713	35,0
561	991	19,3	573	St1	45,3

Serie 5. Vaste fasen C (Fe₂O₃, NiO)

No	Temp.	% CO	druk	No	Temp.	% CO	druk
584	775	63,8	758	596	878	95,55	939
585	778	83,8	788	597	906	97,61	916
586	782	84,4	826	598	906	98,42	870
587	St1	45,3	-	599	961	98,62	1030
588	784	86,2	770	600	1026	99,285	1168
589	784	86,3	773	601	1057	99,518	1187
590	783	81,5	1109	602	976	98,84	986
591	771	81,8	831	603	888	96,92	780
592	877	95,96	854	604	818	91,6	760
593	St1	45,3	-	605	719	90,3	125
				606	719	90,2	124

Serie 6. Vaste fasen Fe, FeO, C.

No	Temp.	% CO	druk
614	625	55,2	935
617	789	64,4	1399
618	874	68,0	1016

Serie 7. Vaste fasen Fe₃O₄, C.

No	Temp.	% CO	No	Temp.	% CO
665	782	30,1	682	870	24,0
666	782	30,0	683	868	23,8
667	St2	48,6	684	931	21,5
668	830	27,2	685	1005	18,9
669	830	27,4	686	1012	18,9
670	957	20,8	687	1064	16,6
679	841	26,2	688	1062	
680	841	26,4	689	St2	48,6
681	St2	48,6	750	CO ₂	0,0

Serie 8. Vaste fasen
C (+CO₂).

No	Temp.	% CO	druk
751	891	95,84	965
752	St2	48,6	-
753	937	97,82	1146
754	970	98,43	1245
755	992	98,96	1096
756	1052	99,18	1098
757	990	99,05	977
758	919	97,92	816
759	852	94,90	760

Serie 9. Vaste fase
FeCO₃.

No	Temp.	% CO	druk
800	210	0,0	785
801	210	0,0	796
802	243	-	1992
803	279	0,0	-
810	279	0,0	-
811	CO ₂	0,0	

De in deze tabellen in de kolom Temp. voorkomende notaties St 1, St 2 en CO₂ geven aan, dat de betreffende analyses verricht zijn aan standaardmonsters van bekende concentraties of aan zuiver CO₂.

De meetpunten van de series 1-8 hebben we grafisch uitgezet, tezamen met enige, in het volgende hoofdstuk berekende evenwichts-

lijnen. Het is duidelijk, dat bij enkele analyses geen evenwicht ingetreden was. Het betreft hier vooral de metingen met C als een der fasen, bij lagere temperatuur.

Uit de grafiek is te zien, dat naarmate de oxydatiepotentiaal van een CO-CO₂-mengsel toeneemt, het Fe achtereenvolgens geoxydeerd wordt tot FeO en Fe₃O₄. Ook de afhankelijkheid van de druk van de oxydatietoestand van C is duidelijk te zien.

§ 4. Precisiebepalingen van de ¹³C-¹²C-verhouding.

In verband met de bepaling van de ouderdom van monsters van biologische oorsprong met de ¹⁴C-methode werden precisie-metingen gedaan van de ¹³C-¹²C-verhouding in deze monsters.*)

De ¹⁴C-methode bestaat hierin, dat in een CO₂-monster door meting van de radioactiviteit het ¹⁴C-gehalte bepaald wordt. Tijdens het leven stelt zich een evenwicht in met het ¹⁴C-gehalte van de biosfeer, daarna heeft slechts radioactief verval plaats. Met de bekende halfwaardetijd van ¹⁴C (5600 jaar) kan men dan de ouderdom berekenen, indien de beginconcentratie bekend is.

Deze beginconcentratie is dus afhankelijk van de ¹⁴C-concentratie in de biosfeer en van een eventuele discriminatie tussen ¹²C en ¹⁴C bij de opbouw van het levende wezen. Indien deze discriminatie plaats gevonden heeft, moet ook tussen ¹²C en ¹³C een half zo grote discriminatie plaats gehad hebben. Dit laatste kunnen we met een zeer precieze massaspectrometer bepalen, als we gebruik maken van de in het eerste hoofdstuk beschreven piekencomparator. Een directe bepaling van ¹⁴C met de massaspectrometer is onmogelijk wegens de zeer geringe concentratie van dit isotoop.

Een afwijking van 1% in de ¹³C-¹²C-verhouding komt overeen met 180 jaar verschil in de ouderdom van het monster. Door de ¹³C-¹²C-verhouding te bepalen, kan men dus de nauwkeurigheid van de ouderdomsbepaling te vergroten.

In de onderstaande tabel wordt de verhouding van de 45- en 44-pieken in een aantal monsters aangegeven.

We zien dus, dat deze schaaldieren de koolstofisotopen aanzienlijk discrimineren tussen schelp en vlees. Maar ook in het vlees is nog discriminatie tussen de koolstofisotopen in de vluchtige bestanddelen en die in het residu.

*) Deze metingen werden verricht voor Prof. Dr Hl. de Vrieste Groningen, die de monsters bereidde en toestemming gaf voor deze publicatie. Alle ouderdomsbepalingen worden te Groningen verricht.

Monster		45/44	verschil	relatief verschil	datum
Driehoeksmossel uit de Loenerplas	schelp	0,012290	293.10 ⁻⁶	2,38 %	17-VII-'56
	vlees	11997			
Dreissena polymorpha (Pall.)	schelp	11890	163.10 ⁻⁶	1,38 %	19-VI-'57
	vlees	11727			
Mossel Mytilus edulis	schelp	0,012290	167.10 ⁻⁶	1,36 %	17-VII-'56
	vlees	12123			
	schelp	12037	163.10 ⁻⁶	1,35 %	7-VI-'57
	vlees	11874			
Wijngaardslak Helix pomatia	schelp	0,012192	181.10 ⁻⁶	1,49 %	17-VII-'56
	vlees	12011			
	schelp	11972	179.10 ⁻⁶	1,50 %	7-VI-'57
	vlees	11793			
Ijkhout		0,012025			17-VII-'56
		11719			7-VI-'57
Mosselvlees	gas	0,012004	21.15 ⁻⁶	0,18 %	17-VII-'56
	kool	11983			
	gas	11679	17.10 ⁻⁶	0,15 %	26-III-'57
	kool	11662			

Om uit de 45/54-verhouding de ¹³C-¹²C-verhouding te vinden, moeten nog twee correcties aangebracht worden, namelijk

1. een correctie van - 0,00074 voor het ¹⁷O-gehalte van het koolzuur, die voor alle monsters dezelfde is, en
2. een correctie voor de massadiscriminatie in de massaspectrometer, die we kunnen berekenen uit de ijkmonsters, die we steeds opgenomen hebben in de series metingen.

Beide correcties zijn onbelangrijk, als we alleen in de relatieve waarden geïnteresseerd zijn.

BEREKENING

§ 1. *Thermodynamische beschouwing.*

Als thermodynamisch systeem nemen we een aantal chemische verbindingen A_i , die bij een gegeven temperatuur en druk met elkaar in evenwicht zijn; als virtuele verandering een kleine verandering δn_i in de hoeveelheden van deze stoffen, bij een constante totale hoeveelheid stof, dus een chemische reactie.

Nu is voor een systeem in evenwicht bij constante druk, temperatuur en totale hoeveelheid stof, de thermodynamische potentiaal $G = U - TS + PV$ minimaal, dus

$$\delta G_{T,P,\sum n_i} = 0$$

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad \text{met} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{k \neq i}}$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$= -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (80,1)$$

$$\delta G_{T,P,\sum n_i} = 0 = \sum \mu_i \delta n_i \quad \text{met} \quad \sum \delta n_i = 0 \quad (80,2)$$

Dit is dus de evenwichtsvoorwaarde. Om hieruit de ligging van het evenwicht te bepalen, moeten we μ_i berekenen als functie van T , P en n_k . Uit (80,1) volgt

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{k \neq i}}$$

zodat we dus eerst G zullen berekenen.

$$G(T,P,n_k) = G(T_0,P_0,n_k) + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P_0,n_k} dT + \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_k} dP$$

Uit (80, 1) volgt verder

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_k} = V(T, P, n_k) \quad \text{en} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P_0, n_k} = -S(T, P_0, n_k)$$

$$= -S(T_0, P_0, n_k) - \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_0, n_k} dT$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_0, n_k} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_{P_0, n_k} = \frac{C_P}{T}$$

waarin C_P de soortelijke warmte van het gehele systeem is, zodat

$$G(T, P, n_k) = G(T_0, P_0, n_k) - (T - T_0) S(T_0, P_0, n_k) + I_1 + I_2$$

$$= W(T_0, P_0, n_k) - T S(T_0, P_0, n_k) + I_1 + I_2 \quad (81, 1)$$

$$\text{met} \quad I_1 = \int_{P_0}^P V(T, P, n_k) dP \quad \text{en} \quad I_2 = \int_{T_0}^T \int_{T_0}^t \frac{C_P(\tau, P_0, n_k)}{\tau} d\tau dt$$

De grootheden in het rechterlid van deze laatste vergelijking moeten op andere wijze dan langs thermodynamische weg bekend zijn. We zullen alleen het geval behandelen, dat voor ons van belang is, dus evenwichten tussen vaste stoffen en gassen.

Indien de vaste stoffen geen mengkristallen vormen en de druk P_0 voldoende laag is, wordt (81, 1) zeer eenvoudig. We substitueren:

$$W(T_0, P_0, n_k) = \sum n_i w_i(T_0, P_i)$$

$$S(T_0, P_0, n_k) = \sum n_i s_i(T_0, P_i) - R \sum n_1 \ln n_1 \quad (81.2)$$

$$C_P(t, P_0, n_k) = \sum n_i c_{P_i}(t)$$

$$P V(T, P, n_k) = \left(\sum n_1\right) \{RT + B(T, n_k) P + C(T, n_k) P^2 + \dots\}$$

Hierin geven de kleine letters de grootheden per grammol aan, terwijl bij het gebruik van de index 1 alleen over de gasvormige stoffen gesommeerd moet worden. Verder is

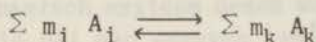
$$\text{voor gassen} \quad P_i = \frac{n_1}{\sum n_1} P_0 \quad \text{en voor vaste stoffen} \quad P_i = P_0.$$

Ook voor vaste stoffen geldt een vergelijking van de vorm

$$V_k = n_k \{ B_k(T) + C_k(T) P + \dots \}$$

maar zolang we met tamelijk lage drukken werken, is het een geoorloofde benadering, het volume van de vaste stof te verwaarlozen ten opzichte van het volume van het gas.

We beschouwen nu een chemische reactie tussen de stoffen van het systeem, met de reactievergelijking



De grootheden δn_i in (80,2) zijn dan evenredig met de m_i en m_k uit deze vergelijking, zodat (80,2) overgaat in

$$\begin{aligned} \sum m_i \mu_i = 0 &= \sum m_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{k \neq i}} \\ &= \sum m_i \{ w_i(T_0, P_i) - T s_i(T_0, P_i) - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^t \frac{c_{P_i}(\tau)}{\tau} d\tau dt \} \\ &\quad + \{ RT m_1 (1 + \ln n_1) + m_1 \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_{k \neq 1}} dp \} \end{aligned}$$

We definiëren de fugaciteit F_1 van een gasvormige component A_1 met behulp van de vergelijking

$$RT \ln F_1 = \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_{k \neq 1}} dP + RT \ln n_1$$

Hierdoor is de fugaciteit op een factor na gedefinieerd. Verder definiëren we de evenwichtsconstante K_F door

$$\ln K_F = \sum m_1 \ln F_1 \quad \text{en we vinden} \quad (82,1)$$

$$RT \ln K_F - RT \ln K_{F0} = -\sum m_i \{ w_i(T_0, P_i) - T s_i(T_0, P_i) - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^t \frac{c_{P_i}(\tau)}{\tau} d\tau dt \}$$

Dit is dus de evenwichtsvoorwaarde, die we echter nog in een andere vorm zullen schrijven.

Indien de optredende gassen ideaal zijn, wordt aan de veronderstelling (81,2) zeker voldaan, voor elke druk. Omdat dan alle viriaalcoëfficiënten B, C, .. nul zijn, wordt de fugaciteit evenredig met de druk. Als evenredigheidsconstante nemen we $n_i/\sum n_1$, en we noemen $P_i = n_i/\sum n_1 P$ de partiaaldruk van de component A_i .

De evenwichtsconstante K_P gaat over in K_P met

$$\ln K_P = \sum m_1 \ln P_1 \quad \text{en de evenwichtsvoorwaarde wordt}$$

$$RT \ln K_P - RT \ln K_{P0} = \sum m_i \left\{ -w_i(T_0, P_i) + Ts_i(T_0, P_i) + \int_{T_0}^T \int_{T_0}^t \frac{c_{P_i}(\tau)}{\tau} d\tau dt \right\} \quad (83, 1)$$

Voor een ideaal gas is w onafhankelijk van de druk. Verder is

$$s(T, P_1) - s(T, P_2) = R \ln P_2 - R \ln P_1, \quad \text{zodat}$$

$$RT \ln K_P = \sum m_i \left\{ -w_i(T_0, 1) + Ts_i(T_0, 1) + \int_{T_0}^T \int_{T_0}^t \frac{c_{P_i}(\tau)}{\tau} d\tau dt \right\}$$

In deze vorm zullen we de evenwichtsvoorwaarde gebruiken. De formule kan echter nog in een andere gedaante gebracht worden, waarin niet alleen de druk P_0 , maar ook de temperatuur T_0 geëlimineerd is. Partiële integratie van de integraalterm levert:

$$\int_{T_0}^T \int_{T_0}^t \frac{c_P}{\tau} d\tau dt = \left[t \int_{T_0}^t \frac{c_P}{\tau} d\tau \right]_{T_0}^T - \int_{T_0}^T t \frac{c_P}{t} dt = T \int_{T_0}^T \frac{c_P}{t} dt - \int_{T_0}^T c_P$$

Nu is $c_P = \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_P$ en $\frac{c_P}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P$, zodat we na substitutie in (83, 1) vinden:

$$RT \ln K_P - RT \ln K_{P0} = \sum m_i \left\{ -w_i(T, P_i) + Ts_i(T, P_i) \right\} = -\sum m_i g_i(T, P_i)$$

Door eenzelfde transformatie als hierboven kan weer P_0 geëlimineerd worden en er blijft

$$RT \ln K_P = -\sum_i m_i g_i(T, 1) = -\Delta g_P(T)$$

waarin Δg_P het verschil is van de thermodynamische potentialen van de stoffen links en rechts in de reactievergelijking, bij de temperatuur T en elke stof bij de druk $P = 1$ drukeenheid.

Het is eenvoudig aan te tonen, dat ook (82, 1) in de analoge vorm

$$RT \ln K_P = -\Delta g_P(T) \text{ gebracht kan worden.}$$

§ 2. De grootheden c_p , w , s en de viriaalcoëfficiënten.

De soortelijke warmte van de reagerende stoffen is meestal klein ten opzichte van de reactiewarmte en de nauwkeurigheid, waarmee c_p bekend is, is daarom voldoende groot. Kelley²² geeft van vele stoffen, waaronder alle stoffen, die voor het Fe-C-O-systeem in aanmerking komen, de soortelijke warmte in de vorm

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^{-\frac{1}{2}} + eT^{-2} \text{ cal/mol graad}$$

die over grote temperatuurtrajecten de soortelijke warmte goed weergeeft. Met behulp van deze formule kunnen (82, 1) en (83, 1) geïntegreerd worden en we vinden zo, indien we $R = 1,987 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K}$ nemen

$$\log K(T) = \frac{-\Delta w_P(T_0)}{4,575 T} + \frac{\Delta s_P(T_0)}{4,575} + \Delta aA(T) + \Delta bB(T) + \Delta cC(T) \\ + \Delta dD(T) + \Delta eE(T)$$

waarin A , B , C , D en E functies zijn van de vorm

$$\int_{T_0}^T \int_{T_0}^t \tau^{n-1} d\tau dt, \text{ die eens voor al berekend kunnen worden.}$$

In de tabellen op blz.101 worden de coëfficiënten $a - e$ en de functies $A - E$ gegeven.

De viriaalcoëfficiënten van CO_2 zijn gemeten tot 600° en 50 at door Schneider c.s.²³, terwijl Hirschfelder c.s.²⁴ methoden en tabellen geeft voor de berekening van derde viriaalcoëfficiënten bij hogere temperatuur. Ook de tweede en derde viriaalcoëfficiënt van

CO kunnen berekend worden. Voor de viriaalcoëfficiënten uit de d-reeks van gasmengsels bestaan eenvoudige formules, die met behulp van de statistische mechanica afgeleid kunnen worden:

$$A_M = \sum x_1 A_1 \quad \text{met } x_k = \frac{n_k}{\sum n_1}$$

$$B_M = \sum x_k x_l B_{kl} \quad \text{met } B_{kk} = B_k$$

Voor een aantal binaire gasmengsels is B_{ij} bepaald, onder andere voor CO- CO_2 , door Michels en Boerboom²⁵. Bij 25°C is voor dit mengsel $B_{ij} = -47,5 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Bij andere temperaturen zouden we de waarden van B_{ij} kunnen berekenen met de door Lunbeck en Boerboom gegeven theorie²⁶.

Van technisch belang is echter het Fe-C-O-diagram slechts bij lage druk, kleiner dan ongeveer twee atmosfeer en bij deze druk en de relatief hoge temperatuur zijn de afwijkingen van het ideale-gaskarakter gering. Toch zullen we de berekeningen doorvoeren tot 100 at en wel omdat we dan nog enige vier-fasenlijnen vinden. Hierdoor wordt de bouw van het systeem duidelijker, hoewel de berekende lijnen slechts kwalitatief juist zijn.

§ 3. IJzer, koolstof, zuurstof en hun verbindingen.

IJzer heeft verschillende fasen. Beneden 768°C is α -ijzer stabiel. Bij 768°C eindigt de fasenovergang van de tweede orde, waarbij het ijzer zijn ferromagnetische eigenschappen verliest, maar het blijft kristallografisch hetzelfde; alleen moeten we beneden en boven deze temperatuur twee verschillende soortelijke warmten in rekening brengen. We kunnen ijzer boven 768°C β -Fe noemen.

Bij 906°C heeft dan de overgang naar γ -Fe plaats. Dit is een fasenovergang van de eerste orde en gaat dus met warmteabsorptie gepaard. In γ -Fe lost koolstof in aanzienlijke hoeveelheid op. Hierdoor wordt de overgangstemperatuur verlaagd. Bij 1400°C gaat zuiver ijzer over in δ -Fe, dat dezelfde kristalvorm heeft als α -Fe. Deze overgangstemperatuur wordt door in γ -Fe opgeloste koolstof verhoogd.

Koolstof komt in twee modificaties voor: grafiet en diamant. We zullen ons tot grafiet beperken.

Zuurstof treedt in het Fe-C-O-systeem vrijwel uitsluitend op naast de hoogste oxydatietrappen Fe_2O_3 en CO_2 . Pas bij zeer hoge temperatuur dissociëren deze verbindingen in aanmerkelijke hoeveelheid.

Cementiet (Fe_3C) is metastabiel en gaat bij hogere temperatuur over in Fe en C. Wel wordt Fe_3C stabiel bij zeer hoge druk, want bij uitscheiding van 1% grafiet uit cementiet neemt het volume met 2,4% toe. Omdat we bij onze berekeningen het volume van de vaste stof verwaarlozen, kunnen we dit effect niet vinden.

IJzer heeft drie oxyden, waarvan twee met een eenvoudige chemische samenstelling, namelijk Fe_2O_3 en Fe_3O_4 , terwijl het derde een van de oxydatiepotentiaal afhankelijke samenstelling heeft tussen $\text{FeO}_{1,05}$ en $\text{FeO}_{1,20}$. We zullen echter FeO schrijven voor dit oxyde zolang geen vergissing mogelijk is.

Van de in de literatuur genoemde ijzercarbonaten is alleen FeCO_3 voor ons van belang.

Er zijn verschillende ijzer-carbonylverbindingen bekend. Het zijn stabiele verbindingen als de druk groter is dan de dissociatiedruk (hoewel niet stabiel ten opzichte van koolstof, omdat CO niet stabiel is ten opzichte van $\text{C} + \text{CO}_2$). Deze druk is echter bij de temperaturen, waarbij we het systeem berekenen al zo groot, dat we deze verbindingen niet behoeven te beschouwen.

Koolstof heeft drie oxyden: CO, CO_2 en C_3O_2 (oxaalzuuranhydride). Dit laatste oxyde ontleeft bij hogere temperatuur en is dus voor ons niet belangrijk. Ferro- en ferrioxalaat komen om dezelfde reden niet in aanmerking.

Recapitulerend kunnen we dus zeggen, dat we ons alleen zullen bezighouden met de evenwichten tussen Fe, FeO, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , C, CO, CO_2 , Fe_3C en FeCO_3 .

In onze berekeningen zullen we voor de fasen met een veranderlijke samenstelling de symbolen gebruiken Fe_xO , Fe_yC en CO_z .

We zullen eerst het stabiele diagram doorrekenen, waarbij we aannemen, dat de druk zo laag is, dat FeCO_3 niet optreedt. Daarna berekenen we het metastabiele diagram, waarbij we dus Fe_3C nemen in plaats van C als één der fasen, en tenslotte kijken we welke veranderingen aangebracht moeten worden als FeCO_3 optreedt.

§ 4. Het vijf-fasenpunt $\alpha\text{-Fe-FeO-Fe}_3\text{O}_4\text{-C-CO}_2$.

De in het vorige hoofdstuk gemeten evenwichten C-CO_2 ; $\alpha\text{-Fe-FeO-CO}_2$ en $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4\text{-CO}_2$ hebben twee graden van vrijheid en vormen dus vlakken in de P, T, z-ruimte. Uit metingen van Darken en Gurry²⁷ blijkt, dat de samenstelling van FeO, in evenwicht met $\alpha\text{-Fe}$ in goede benadering constant is. De vlakken, behorende bij de eerste twee evenwichten kunnen we dus uit de metingen bepalen met behulp van de in dit hoofdstuk behandelde theorie. We vinden zo resp.

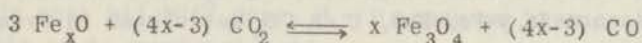
$$2 \log P_{\text{CO}} - \log P_{\text{CO}_2} = -\frac{9019}{T} + 9,312 + 2,43A + 6,96B - 3,15C - 121D$$

(87, 1)

$$\log P_{\text{CO}} - \log P_{\text{CO}_2} = -\frac{1130}{T} + 1,613 - 8,93A + 14,05B - 3,35C + 0,76E$$

$t < 900^\circ$

Het derde evenwicht moeten we anders berekenen. De reactievergelijking van dit evenwicht luidt:



De samenstelling van de met Fe_3O_4 in evenwicht zijnde FeO -fase kunnen we vinden bij Darken en Gurry, zodat we hieruit ΔG kunnen berekenen. We vinden zo

$$\log P_{\text{CO}} - \log P_{\text{CO}_2} = +\frac{2160}{T} - 2,798 + 3,52A + 5,60B + 3,35C - 7,51E$$

$550^\circ < t < 800^\circ$

Het tweede en het derde evenwicht zijn onafhankelijk van de druk, de vlakken staan dus loodrecht op het T,z-vlak. Het eerste evenwicht is afhankelijk van de druk. In de tabellen aan het eind van dit hoofdstuk en in figuur 97 worden enige doorsneden van deze vlakken met vlakken van constante druk gegeven.

De onderlinge snijlijnen van de drie vlakken geven vier-fasenlijnen. Elk tweetal van de bovenstaande vergelijkingen stelt dus een vier-fasenlijn voor, en wel van de vier fasen, die aan de beide evenwichten deelnemen. In de tabellen aan het eind van dit hoofdstuk worden deze lijnen gegeven.

De drie vier-fasenlijnen snijden elkaar in een punt, waar dus de vijf fasen $\alpha\text{-Fe}$, FeO , Fe_3O_4 , C en CO_2 met elkaar in evenwicht zijn. Door uit de drie vergelijkingen van de fasenvlakken P_{CO} , P_{CO_2} en T op te lossen vinden we voor dit vijf-fasenpunt: $t = 555^\circ\text{C}$, $P_{\text{CO}} = 16,3 \text{ mm}$, $P_{\text{CO}_2} = 16,4 \text{ mm}$, $P = 32,7 \text{ mm}$.

Door dit punt moeten in totaal vijf vier-fasenlijnen gaan, die we krijgen door telkens één van de vijf fasen weg te laten. Behalve de boven genoemde lijnen zijn dit dus de lijnen $\alpha\text{-Fe-FeO-Fe}_3\text{O}_4$, CO_2 en $\alpha\text{-Fe-Fe}_3\text{O}_4\text{-C-CO}_2$. Eerstgenoemde lijn gaat uit het vijf-fasenpunt bij constante gassamenstelling en temperatuur naar lagere druk, de laatste lijn loopt naar lagere druk en temperatuur. We vinden deze lijn door uit de drie evenwichten alle grootheden te

eliminieren, die betrekking hebben op FeO. Tezamen met de eerste evenwichtsvergelijking geeft dit dan de gezochte vierfasenlijn. De resultaten worden gegeven in de tabellen.

§ 5. Het vijf-fasenpunt α -Fe, γ -Fe, FeO, C, CO₂.

Bij 733°C vormen α -Fe en grafiet mengkristallen van γ -Fe. We kunnen hieraan FeO toevoegen en een CO-CO₂-mengsel van de juiste oxydatiepotentiaal. Als we de druk dan nog zodanig maken, dat dit gasmengsel in evenwicht is met grafiet bij die temperatuur, hebben we de vijf fasen α -Fe, γ -Fe, FeO, C en CO₂ met elkaar in evenwicht, dus een vijf-fasenpunt.

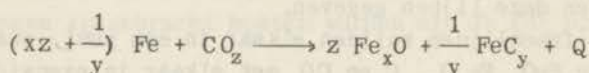
Het punt ligt op de lijn α -Fe-FeO-C-CO₂, die we hiervoor al berekend hebben en hieruit volgen met de bekende temperatuur, de gassamenstelling en de druk.

De lijn α -Fe- γ -Fe-C-CO₂ loopt bij de constante temperatuur van 733°C naar lagere druk (tabel H). α -Fe- γ -Fe-FeO-C loopt bij constante temperatuur naar hogere druk. De berekening van de lijn γ -Fe-FeO-C-CO₂ volgt na de lijn γ -Fe-FeO-Fe₃C-CO₂. De lijn α -Fe- γ -Fe-FeO-CO₂ hebben we ten dele gemeten. We kunnen deze lijn nog op twee wijzen berekenen.

Volgens Clapeyron is voor een monovariant stelsel:

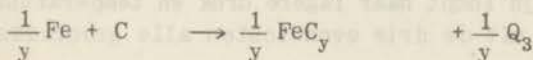
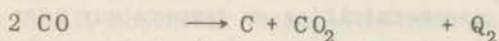
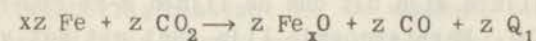
$$T \frac{dP}{dT} = \frac{Q}{V_1 - V_2}$$

Hierin is Q de warmteontwikkeling van de reactie tussen de vier fasen α -Fe, γ -Fe, FeO en CO₂. Deze kunnen reageren volgens de reactievergelijking:



In het linkerlid staan α -Fe en de gasfase, rechts stelt FeC_y voor γ -Fe, waarin zoveel C is opgelost, dat het in evenwicht is met α -Fe. Fe_xO is evenzo ferro-oxyde van die samenstelling, dat het in evenwicht is met α -Fe.

Om Q te berekenen splitsen we in deelreacties:



waarbij $(z-1) \text{CO}_2 + (2-z) \text{CO}$ juist de gasfase CO_2 is. z volgt uit tabel F, Q_1 en Q_2 hebben we hiervoor al gevonden als $-\Delta W$ van de betreffende reactie. Q_3 en y worden gegeven door Körber en Oelsen²⁸. Indien we nu weer de gassen ideaal veronderstellen en V_2 verwaarlozen, dan volgt hieruit

$$\frac{dP}{P} = \frac{Q(T)}{RT^2} dT$$

en deze vergelijking kunnen we numeriek integreren. De aldus gevonden lijn moet bij 906° door $P = 0$ gaan en hiermee hebben we een controle op de nauwkeurigheid.

Er is nog een andere methode om deze lijn te berekenen. Uit de thermodynamica is bekend, dat voor een opgeloste stof in grote verdunning geldt:

$$\mu = f(T) + RT \ln c$$

De concentratie van C in $\gamma\text{-Fe}$ is ongeveer 5 gewichtsprocent, dus 20 atoomprocenten. We zullen echter de bovenstaande vergelijking als juist aannemen*. Evenzo geldt voor de CO en de CO_2 in de gasfase

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CO}} &= g(T) + RT \ln P_{\text{CO}} \\ \mu_{\text{CO}_2} &= h(T) + RT \ln P_{\text{CO}_2} \end{aligned}$$

Nu moet, als er evenwicht is, volgens (80,2)

$$2 \mu_{\text{CO}} - \mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{C}} = 0, \quad \text{dus} \quad c \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = K(T)$$

De functie $K(T)$ kunnen we nu eenvoudig vinden door de overweging dat indien het $\gamma\text{-Fe}$ verzadigd is aan koolstof, dus met grafiet in evenwicht is, de bijbehorende CO- en CO_2 -drukken voldoen aan (87,1) zodat

$$c K(T) = K_B \quad \text{met} \quad \log K_B = 2 \log P_{\text{CO}} - \log P_{\text{CO}_2}$$

Bramley en Lord³⁰ vinden nu inderdaad experimenteel deze relatie

*Kubaschewsky en Evans²⁹ geven activiteitscoëfficiënten van C in Fe, en dus kan ook deze berekening exact gemaakt worden.

Uit het verloop van de oplosbaarheidslijnen van α -Fe en van C in γ -Fe volgt dus P_{CO}^2/P_{CO_2} . Verder is de verhouding P_{CO}/P_{CO_2} bekend, zodat hieruit dus de druk van de lijn α -Fe- γ -Fe-FeO- CO_2 volgt.

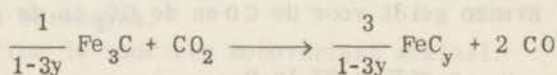
In figuur 96 hebben we de twee, op deze geheel verschillende wijzen berekende krommen getekend, met enige meetpunten.

De berekening van de lijn γ -Fe-FeO-C- CO_2 volgt na de lijn γ -Fe-FeO- Fe_3C - CO_2 , op blz. 91

§ 5. Het metastabiele diagram.

Indien bij het afkoelen van een ijzer-koolstoflegering van bepaalde concentratie zich geen grafiet afscheidt, kan cementiet ontstaan en hiermee corresponderen andere (metastabiele) evenwichtslijnen. Zoals we reeds vermeldde, hebben we geen metingen verricht met Fe_3C . Om het metastabiele diagram te berekenen moeten we dus gegevens uit de literatuur gebruiken.

Op analoge wijze als in de vorige paragraaf kunnen we uit de oplosbaarheidslijnen van grafiet en cementiet in γ -Fe de evenwichtsconstante van de reactie



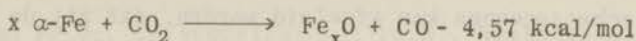
berekenen. Stellen y_g en y_c de koolstofconcentraties voor in γ -Fe, resp. verzadigd aan grafiet en aan cementiet, dan is dus

$K = \frac{y_c}{y_g} K_B$, waaruit volgt, als we de temperatuurcorrecties verder verwaarlozen:

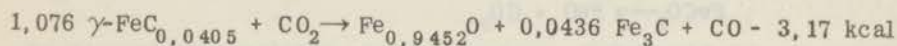
$$\log K = -\frac{9094}{T} + 9,313. \quad (90,1)$$

Dit geeft een vormingswarmte van - 4,61 kcal/mol en een vormingsentropie van -5,24 cal/mol⁰ voor Fe_3C bij 733⁰C uit α -Fe en grafiet. Indien we deze waarden aannemen, kunnen we het diagram verder berekenen.

Bij 723⁰ ligt het vijf-fasenpunt α -Fe- γ -Fe-FeO- Fe_3C - CO_2 . De gas-samenstelling vinden we uit tabel E en F, de druk uit (90,1). Op geheel analoge wijze als hiervoor vinden we de verschillende evenwichtslijnen, de resultaten hebben we gegeven in de tabellen. Tenslotte de lijn γ -Fe-FeO- Fe_3C - CO_2 . Beneden 723⁰ vindt langs de lijn α -Fe-FeO- Fe_3C - CO_2 de reactie plaats



Bij 723^o reageert $\alpha\text{-Fe}$ met Fe_3C onder vorming van $\gamma\text{-Fe}$, waarbij 1 gram perliet (= eutecticum 95,59 at% Fe + 4,41 mol% Fe_3C) 22 cal verbruikt. Bij 723^o vinden we dus voor de reactie



De differentiële oploswarmte berekenen we uit de helling van de oplosbaarheidslijn van cementiet in $\gamma\text{-Fe}$. We vinden zo de waarden uit tabel L.

Ook de lijn $\gamma\text{-Fe-FeO-C-CO}_2$ kunnen we nu berekenen, die we op bladzijde 90 uitgesteld hadden tot na het metastabiele diagram. De reden hiervan is, dat de ontledingswarmte van $\gamma\text{-Fe}$ in $\alpha\text{-Fe}$ en Fe_3C beter bekend is dan die van $\gamma\text{-Fe}$ in $\alpha\text{-Fe}$ en C. We vinden op dezelfde wijze

$$\log K = -\frac{625}{T} + 0,216 \log T + 0,130$$

Ook de andere vier-fasenlijnen vinden we op geheel analoge wijze als doorsneden van de betreffende drie-fasenvlakken, waarbij we het C-CO_2 -vlak moeten vervangen door het vlak dat de evenwichten tussen Fe_3C en CO_2 aangeeft. Dit vlak valt uiteen in drie stukken, omdat naast de reactie



ook mogelijk zijn



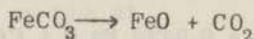
De resultaten worden gegeven in de tabellen.

§ 7. Evenwichten met FeCO_3 als één der fasen.

De metingen van de dissociatie van FeCO_3 hebben we over een te klein temperatuurtraject gedaan om dit te mogen extrapoleren. Omdat een evenwicht, als de soortelijke warmten bekend zijn, door twee gegevens bepaald is, moeten we dus nog een gegeven hebben.

Uit chemische gegevens kan afgeleid worden, dat bij de vorming van FeCO_3 uit de elementen onder standaardcondities, de verandering van de thermodynamische potentiaal $\Delta G = -161.030 \text{ cal/mol}^{31}$. Met deze gegevens kunnen we de evenwichten met FeCO_3 berekenen.

Voor de reactie



vinden we zo

$$\log P_{\text{CO}_2} = -\frac{3980}{T} + 8,224$$

Het is duidelijk, dat deze reactie niet tot een evenwicht leidt. In de eerste plaats is FeO niet stabiel bij de temperaturen, waarbij we de metingen gedaan en de lijn berekend hebben. In de tweede plaats wordt FeO door zuiver CO_2 geoxydeerd. In de evenwichtstoestand hebben we dus de fasen FeCO_3 , Fe_3O_4 en CO_2 naast elkaar. De evenwichtsconstante voor dit evenwicht wordt gegeven door

$$\log P_{\text{CO}} + 2 \log P_{\text{CO}_2} = -\frac{10590}{T} + 23,171$$

Dit vlak snijdt het C-CO_2 -vlak volgens de vier-fasenlijn FeCO_3 - Fe_3O_4 - C-CO_2 en het Fe_3O_4 - Fe_2O_3 - CO_2 -vlak volgens de lijn FeCO_3 - Fe_3O_4 - Fe_2O_3 - CO_2 . Deze lijnen worden gegeven in de tabellen. Ze geven geen vijf-fasenpunten beneden 100 at.

Met de eerste lijn correspondeert in het metastabiele systeem de lijn FeCO_3 - Fe_3O_4 - $\text{Fe}_3\text{C-CO}_2$, die we ook in de tabellen geven.

§ 8. De lijn Fe_3O_4 - Fe_2O_3 - C-CO_2 .

Omdat Fe_2O_3 reeds door zeer geringe CO -concentraties gereduceerd wordt, zijn geen directe metingen van het evenwicht Fe_3O_4 - Fe_2O_3 - CO_2 gedaan. We kunnen echter toch de evenwichtsconstante berekenen.

Er zijn enkele sterk uiteen lopende gegevens over de zuurstof-

druk van Fe_2O_3 , in evenwicht met Fe_3O_4 . Nemen we als (tamelijk willekeurig) gemiddelde bij 1450°C , $P = 1$ at, tezamen met de vormingswarmte van Fe_2O_3 $195.200 \pm 0,200$ kcal, dan vinden we

$$\log P_{\text{O}_2} = -\frac{22.732}{T} + 13,192$$

De dissociatieconstante van de reactie $2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{O}_2$ wordt gegeven door

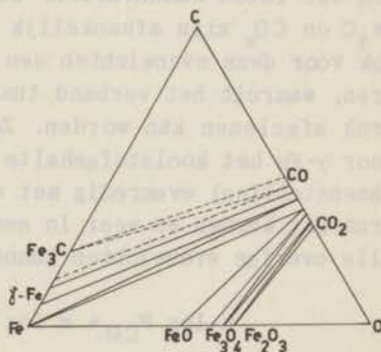
$$\log P_{\text{CO}}^2 + \log P_{\text{O}_2} - \log P_{\text{CO}_2}^2 = -\frac{29.350}{T} + 9,32$$

Hieruit volgt $\log P_{\text{CO}} - \log P_{\text{CO}_2} = -\frac{3.309}{T} - 1,94$ (tabel N)

waarmee de gezochte evenwichtsconstante gevonden is. Met de vergelijking van het C-CO₂-vlak kunnen we weer de druk vinden van het vier-fasen-evenwicht, maar deze druk is zo hoog, dat we de idealegaswet niet meer als bij benadering juist mogen veronderstellen.

§ 9. De voorstelling van het systeem.

Om het verband tussen samenstelling, druk en temperatuur in een ternair stelsel op de gebruikelijke wijze voor te stellen, is een vier-dimensionale figuur nodig. De figuren 96 en 97 geven de projecties van deze figuur op een P,T- en een T,z-vlak. Maken we doorsneden bij constante druk door deze figuur, dan ontstaan prisma's. Doorsneden hierdoor bij constante temperatuur zijn driehoeken. In nevenstaande figuur hebben we als voorbeeld de doorsnede bij 800° en 1 at getekend.



Een punt binnen de driehoek FeCO stelt voor een in evenwicht verkerend mengsel met een bruto-samenstelling, die op de bekende wijze door driehoekskoördinaten gegeven wordt. De driehoek is onderverdeeld in kleine driehoeken en vierhoeken. Een punt binnen een kleine driehoek stelt een mengsel voor, waarvan de samenstellende fasen gegeven worden door de drie hoekpunten, in verhoudingen, die weer door de driehoekskoördinaten gegeven worden, tenzij twee der hoekpunten gasvormige fasen voorstellen. In dit laatste

geval treden slechts twee fasen op, namelijk die, voorgesteld door het derde hoekpunt en het mengsel van de twee gasvormige fasen.

Elk punt binnen een vierhoek ligt op een lijn, waarvan de eindpunten de twee fasen aangeven, die met elkaar in evenwicht zijn.

We merken op, dat in deze driehoeken slechts rechte lijnen voorkomen, zolang geen ternaire fasen met een eindig existentiegebied optreden. Nu kunnen we aan elke rechte in het platte vlak een-eenduidig een punt toevoegen. Schrijven we bij voorbeeld de vergelijking van de rechte in de vorm

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} = 1$$

dan bepalen deze rechte en het punt (a,b) elkaar eenduidig. De rechte lijnen in de driehoek kunnen we dus vervangen door punten in het platte vlak. Wijzigen we de temperatuur, dan verschuiven de rechten, de beeldpunten beschrijven dus lijnen in het platte vlak. Het prisma bij constante druk kunnen we zo dus transformeren in een vlakke figuur, waarvan de punten van een getal voorzien zijn namelijk de temperatuur. Zetten we loodrecht op dit vlak de druk uit, dan is het Fe-C-O-systeem drie-dimensionaal afgebeeld.

De evenwichten tussen α -Fe, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ en CO₂ zijn onafhankelijk van de druk. Wat dit gedeelte van de drie-dimensionale figuur betreft, kunnen we de doorsneden bij de verschillende drukken dus laten samenvallen. De evenwichten tussen γ -Fe, FeCO₃, C, Fe₃C en CO₂ zijn afhankelijk van de druk, maar het is eenvoudig, ook voor deze evenwichten een twee-dimensionale figuur te construeren, waaruit het verband tussen gassamenstelling, temperatuur en druk afgelezen kan worden. Zoals hiervoor al besproken werd, is voor γ -Fe het koolstofgehalte c (bij een zekere temperatuur en gassamenstelling) evenredig met de druk, dus c/P onafhankelijk van de druk. Dit kunnen we weer in een twee-dimensionale figuur afbeelden. Alle overige evenwichten kunnen we schrijven in de vorm

$$n \log P_{CO} + m \log P_{CO_2} = f(T)$$

Ook hiervoor kunnen we een eenvoudige twee-dimensionale figuur geven.

De afbeelding van de vier-dimensionale figuur op een drie-dimensionale gaat altijd op de boven behandelde wijze, zolang geen ternaire fasen met een eindig existentiegebied optreden. Bij de afbeelding van de drie-dimensionale figuur in twee dimensies hebben we gebruik gemaakt van de veronderstelling, dat de gassen ideaal zijn. Ook zonder deze veronderstelling is deze laatste afbeelding mogelijk.

GVERZICHT VAN HET SYSTEEM Fe-C-O.

In de volgende tabellen geeft de kolom t de temperatuur in °C, de kolom P de druk in at en de kolom % het CO-gehalte van de gasfase in procenten.

- A. De vijf-fasenpunten.
- B. Het vlak C-CO₂.
- C. Het vlak (α -Fe, γ -Fe, FeO of Fe₃O₄)-Fe₃C-CO₂.
- D. De lijnen α -Fe-Fe₃O₄-(C of Fe₃C)-CO₂.
- E. De lijnen α -Fe-FeO-(C of Fe₃C)-CO₂.
- F. Het vlak α -Fe-FeO-CO₂.
- G. De lijn α -Fe- γ -Fe-FeO-CO₂.
- H. De lijn α -Fe- γ -Fe-C-CO₂.
- I. De lijn α -Fe- γ -Fe-Fe₃C-CO₂.
- J. Het vlak α -Fe- γ -Fe-CO₂.
- K. De lijn γ -Fe-FeO-C-CO₂.
- L. De lijn γ -Fe-FeO-Fe₃C-CO₂.
- M. De lijnen FeO-Fe₃O₄-(C of Fe₃C)-CO₂.
- N. Het vlak Fe₃O₄-Fe₂O₃-CO₂.
- O. De dissociatiedruk van FeCO₃ (niet stabiel).
- P. De dissociatie van FeCO₃ in Fe₃O₄ en CO₂ (niet stabiel).
- Q. De lijn FeCO₃-Fe₃O₄-C-CO₂.
- R. De lijn FeCO₃-Fe₃O₄-Fe₂O₃-CO₂.
- S. De lijn FeCO₃-Fe₃O₄-Fe₃C-CO₂.

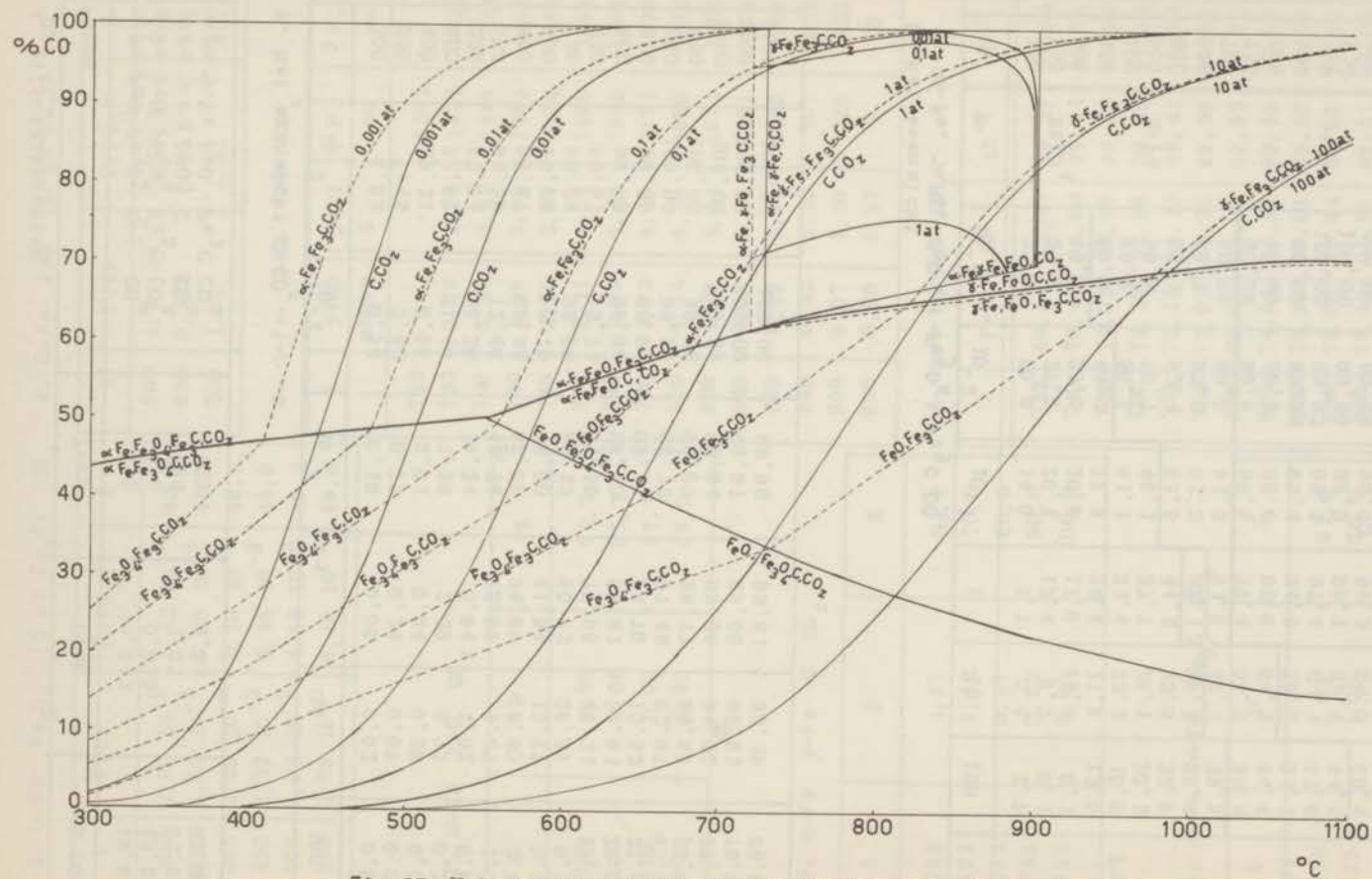


Fig. 97 Het verband tussen gassenstelling en temperatuur.

A. Vijf-fasenpunten

Fasen	Temp	Druk	% CO
α -Fe FeO Fe ₃ O ₄ C CO ₂	555	0,043	49,8
α -Fe FeO Fe ₃ O ₄ Fe ₃ C CO ₂	555	0,075	49,8
α -Fe γ -Fe FeO C CO ₂	733	1,87	61,8
α -Fe γ -Fe FeO Fe ₃ C CO ₂	723	1,83	61,3

B. Het evenwicht C-CO₂.

t	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10	100
300	1,82	0,58	0,18	0,06	0,02	0,00
350	7,45	2,42	0,77	0,24	0,07	0,02
400	23,21	8,06	2,61	0,84	0,26	0,08
450	52,67	21,46	7,38	2,39	0,77	0,24
500	82,04	45,26	19,24	5,94	1,92	0,61
550	94,58	72,46	44,24	12,89	4,27	1,37
600	98,67	89,98	58,68	24,69	8,60	2,80
650	99,66	96,79	78,90	41,54	15,77	5,28
700	99,89	98,96	89,19	60,82	26,37	9,26
750	99,97	99,73	97,56	77,68	40,21	15,15
800	99,99	99,86	98,60	88,81	55,81	25,27
850	99,99	99,94	99,41	94,70	70,52	37,56
900	100,00	99,97	99,73	97,48	82,07	45,33
950	100,00	99,99	99,87	98,77	89,80	57,78
1000	100,00	99,99	99,94	99,36	94,32	69,29
1050	100,00	100,00	99,97	99,66	96,82	78,87
1100	100,00	100,00	99,98	99,81	98,19	86,07

C. Het evenwicht

(α -Fe, γ -Fe, FeO of Fe₃O₄) Fe₃C CO₂

t	P	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	10	100	
300	Fe ₃ O ₄	25,5	20,0	14,0	7,7	5,4	3,7	Fe ₃ O ₄
350		35,0	27,8	20,1	12,4	8,7	6,1	
400		45,0	35,5	26,8	17,9	12,8	9,1	
450		68,6	44,1	33,9	24,4	17,8	12,6	
500		89,2	56,5	41,1	31,4	23,2	16,9	
550		96,9	79,7	48,1	37,7	26,1	20,2	
600		99,1	92,4	63,5	44,2	33,6	23,9	
650		99,7	97,3	81,3	53,1	39,3	28,4	
700		99,90	99,0	91,5	61,6	47,1	33,5	
750		99,96	99,6	96,5	77,4	54,7	38,4	
800	99,99	99,9	98,6	88,6	64,1	44,4		
850	99,99	99,94	99,4	94,6	70,1	51,1	FeO	
900	100,00	99,97	99,7	97,4	81,7	57,6		
950	100,00	99,99	99,9	98,7	89,4	64,5		
1000	100,00	99,99	99,93	99,3	94,0	68,4		
1050	100,00	100,00	99,96	99,6	96,6	77,9	γ -Fe	
1100	100,00	100,00	99,98	99,8	98,0	85,3		

D. α -Fe Fe₃O₄ (C of Fe₃C) CO₂

t	P(C)	P(Fe ₃ C)	%
300	1,00 10 ⁻⁶	5,32 10 ⁻⁶	43,5
350	1,57 10 ⁻⁵	6,20 10 ⁻⁵	45,5
400	1,69 10 ⁻⁴	5,10 10 ⁻⁴	46,9
450	1,32 10 ⁻³	3,18 10 ⁻³	48,0
500	7,92 10 ⁻³	1,55 10 ⁻²	49,1
550	3,76 10 ⁻²	6,16 10 ⁻²	49,8

F. α -Fe FeO CO₂

t	P	%
750	0,00	62,7
800	0,00	65,7
850	0,00	67,7
900	0,00	69,9

H. α -Fe γ -Fe C CO₂

t	P	%
733	1,87	61,8
733	1,12	70,0
733	0,57	80,0
733	0,22	90,0
733	0,00	100,0

I. α -Fe γ -Fe Fe₃C CO₂

t	P	%
723	1,83	61,3
723	1,06	70,0
723	0,54	80,0
723	0,21	90,0
723	0,00	100,0

E. α -Fe FeO (C of Fe₃C) CO₂

t	P(C)	P(Fe ₃ C)	%
600	1,31 10 ⁻²	2,24 10 ⁻²	53,6
650	0,380	0,551	57,1
700	1,08	1,31	60,2

G. α -Fe γ -Fe FeO CO₂

t	y(α) atoom	y(γ) %	P ₁ mm	P ₂ mm
723	-	-	1391	
733	3,78	3,78	1421	1422
740	3,43	3,83	1446	1444
750	2,96	3,90	1465	1455
760	2,55	3,97	1474	1461
770	2,21	4,04	1498	1469
780	1,95	4,12	1545	1501
790	1,73	4,19	1571	1538
800	1,54	4,26	1660	1576
820	1,20	4,51	1671	1566
840	0,88	4,76	1541	1474
860	0,59	5,00	1248	1258
880	0,32	5,25	787	857
900	0,07	5,50	215	235
906	0,00	5,57	0	0

J. α -Fe γ -Fe CO₂

t	P=1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³
733	69,81	94,47	99,39	99,94
740	70,41	94,65	99,41	99,94
750	71,03	94,89	99,43	99,94
760	71,58	94,99	99,46	99,94
770	72,12	95,15	99,47	99,94
780	72,92	95,36	99,50	99,95
790	73,74	95,59	99,52	99,95
800	74,54	95,80	99,55	99,95
820	75,34	96,00	99,57	99,96
840	75,08	95,94	99,56	99,96
860	73,42	95,50	99,51	99,95
880	68,05	93,91	99,32	99,92
900	-	83,26	97,69	99,76
906	-	-	-	-

K. γ -Fe FeO C CO₂

t	P	%
750	2,70	62,7
800	7,05	64,5
850	16,9	65,9
900	37,6	67,2
950	79,1	68,1
1000	156	70,0
1050	-	70,9
1100	-	71,1

L. γ -Fe FeO Fe₃C CO₂

t	P	%
750	3,16	62,5
800	8,21	64,0
850	19,5	65,3
900	43,0	66,6
950	103	68,1
1000	-	69,4
1050	-	70,2
1100	-	70,6

N. Fe₃O₄ Fe₂O₃ CO₂

t	%	
300	1,95	10 ⁻⁶
400	1,39	10 ⁻⁵
500	6,03	10 ⁻⁵
600	1,86	10 ⁻⁴
700	4,57	10 ⁻⁴
800	9,49	10 ⁻⁴
900	1,73	10 ⁻³
1000	2,89	10 ⁻³
1100	4,47	10 ⁻³

M. FeO Fe₃O₄ (C of Fe₃C) CO₂

t	P(C)	P(Fe ₃ C)	%
600	0,213	0,67	45,5
650	1,07	7,11	41,0
700	4,42	63,9	36,8
750	16,64	-	32,5
800	59,5	-	29,0
850	-	-	25,9
900	-	-	22,7
950	-	-	20,5
1000	-	-	18,2
1050	-	-	16,5
1100	-	-	15,4

P. 3FeCO₃ → Fe₃O₄ + 2CO₂ + CO

t	P	%
100	0,035	33,3
150	0,458	
200	3,23	
250	18,0	
300	69,7	

O. FeCO₃ → FeO + CO₂

t	P	%
100	0,004	0,00
150	0,014	
200	0,715	
250	4,11	
300	21,0	
350	75,7	

Q. FeCO₃ Fe₃O₄ C CO₂

t	P	%	
100	7,35	1,6	10 ⁻⁶
150	44,3	1,7	10 ⁻⁵
200	182	1,0	10 ⁻⁴

S. FeCO₃ Fe₃O₄ Fe₃C CO₂

t	P	%
100	0,12	0,42
150	1,19	0,86
200	7,38	1,56
250	32,4	2,54
300	110	3,78

R. FeCO₃ Fe₃O₄ Fe₂O₃ CO₂

t	P	%	
100	78,7	1,6	10 ⁻⁹
150	433	1,7	10 ⁻⁸

BIJLAGE: De functies $\frac{1}{4,575} \int_{T_0}^T \int_{T_0}^t t'^n dt' dT$ $T = 273,16 + t$
 $T_0 = 298,16$

t ^o C	A n = 0	B. 10 ⁻³ n = 1	C. 10 ⁻⁶ n = 2	D n = -1/2	E. 10 ⁵ n = -2	T ⁻¹ . 10 ⁴
300	0,03790	0,01442	0,005621	0,001967	0,02830	17,4471
350	4705	1853	7530	2406	3344	16,0472
400	5615	2283	9661	2832	3815	14,8553
450	6512	2730	12006	3243	4246	13,8282
500	7390	3189	14560	3637	4640	12,9339
550	8248	3659	17315	4014	5001	12,1483
600	9084	4138	20270	4374	5331	11,4527
650	9897	4625	23423	4718	5635	10,8324
700	10687	5117	26769	5047	5915	10,2758
750	11455	5615	30309	5361	6173	9,7736
800	12200	6117	34039	5662	6411	9,3183
850	12926	6623	37960	5950	6633	8,9035
900	13630	7132	42069	6225	6839	8,5240
950	14315	7645	46367	6489	7031	8,1755
1000	14982	8160	50852	6743	7210	7,8544
1050	15631	8678	55523	6986	7377	7,5577
1100	16261	9198	60382	7220	7535	7,2825
1150	16876	9719	65426	7445	7682	7,0266
1200	17476	10243	70655	7662	7821	6,7881
1250	18061	10767	76070	7871	7952	6,5653
1300	18630	11294	81670	8072	8075	6,3566
1350	19186	11821	87454	8266	8192	6,1608
1400	0,19730	0,12349	0,093423	0,008454	0,08303	5,9767

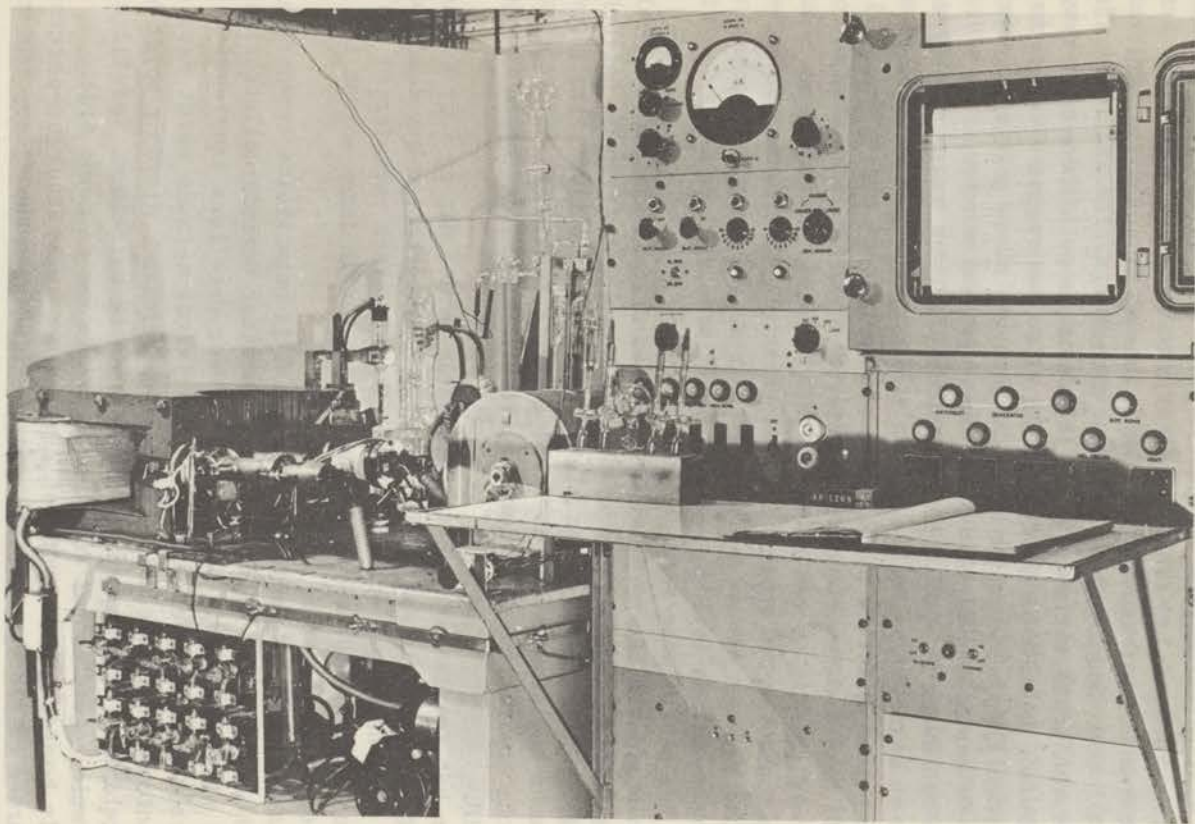
De soortelijke warmte van enige Fe-C-O-verbindingen

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-1/2} + eT^{-2} \text{ cal graad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

stof	a	b. 10 ³	c. 10 ⁶	d	e. 10 ⁻⁵	Temp. °K	afw.
Fe α	3,90	6,80	-	-	-	273-1033	1%
β	9,85	-	-	-	-	1033-1183	2
γ	7,55	1,14	-	-	-	1179-1674	3
FeO	12,62	1,492	-	-	-0,762	298-1173	2½
Fe ₃ O ₄	41,17	18,82	-	-	-9,795	273-1065	2
Fe ₂ O ₃	24,72	16,04	-	-	-4,234	273-1100	2
Fe ₃ C	21,55	15,06	-	-	-	273-463	3
Fe ₂ C	27,01	1,46	-	-	-	463-1026	3
FeCO ₃	11,63	26,8	-	-	-	298--	6
C graf	9,06	-0,13	-	-121	-	298-1600	2½
C diam	-1,97	13,33	-6,29	-	-	298-1100	2½
CO	6,42	1,655	-0,196	-	-	298-1500	1½
CO ₂	6,21	10,40	-3,545	-	-	298-1500	2
O ₂	9,85	0,22	-	-54,5	-	298-2500	2½

LITERATUURLIJST.

1. F.M. Beiduk and E.J. Konopinski, *Rev. Sci. Instrum.* **19** (1948) 594.
2. C.J. Zilver Schoon, *Diss. Amsterdam* (1954).
3. C.M. Stevens, *Rev. Sci. Instrum.* **24** (1953) 148.
4. A.O. Nier, *Rev. Sci. Instrum.* **18** (1947) 398.
5. M.G. Inghram and W.A. Chupka, *Rev. Sci. Instrum.* **24**(1953) 518.
6. R.F. Porter, P. Schissel and M.G. Inghram, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 339.
7. Reports on the Conference on Applied Mass Spectrometry, London (1953) 230.
8. Brits Patent 552.898.
9. J. Schutten, A.J.H. Boerboom, T.v.d. Hauw and F. Monterie, verschijnt in *Appl. Sci. Rep. Vol. B*.
10. J. Millman and H. Taub, *Pulse and Digital Circuits* (1956) 217.
11. N.F. Verster, *Appl. Sci. Res. B* **1** (1949) 358.
12. J. Schutten, *Appl. Sci. Res. B* **2** (1951) 249.
13. J. Schutten, *Appl. Sci. Res. B* **6** (1951) 276.
14. R.B. Dingle, *Appl. Sci. Res. B* **5** (1956) 345.
15. F.M. Beiduk and E.J. Konopinski, l.c. 1.
16. *Mass Spectrometry in Physics Research*, Nat. Bur. Stand. Circular 522 (1953) 107.
17. E.D. Courant, M.S. Livingston, H.S. Snyder, *Phys. Rev.* **88** 1190 (1952).
18. R.D. Craig, l.c. 7.
19. *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Stuttgart(1954) 1117.
20. J. Krustinsons, *Z. An. Chem.* **225**, 93 (1935).
21. G. Meier, F.E.C. Scheffer, *Rec. (4)* **8**, 754 (1927).
22. K.K. Kelley, *Bull. Bur. Mines*, 371.
23. K.F. MacCormack, W.G. Schneider, *J. Chem. Phys.* **18**, 1273 (1950).
24. R. Byron Bird, F.L. Spatz, J.O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **18**, 1395 (1950).
25. A. Michels, A.J.H. Boerboom, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **62**, 119 (1953).
26. R.J. Lunbeck, A.J.H. Boerboom, *Physica* **17**, 76 (1951).
27. L.S. Darken, R.W. Gurry, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1398 (1945).
28. F. Körber, W. Oelsen, *Arch. Eis. Hütt. Wes.* **5**, 569 (1931).
29. O.K. Kubaschewsky, F.L. Evans, *Metallurgical Chemistry*, London (1951).
30. A. Bramley, H.D. Lord, *J. Chem. Soc. deel I*, 1641, (1932).
31. K.K. Kelley, *Bull. Bur. Mines*, 384.



Aanzicht van massaspectrometer.

In hoofdstuk I van dit proefschrift wordt de opbouw beschreven van twee massaspectrometers, respectievelijk voor de analyse van gas- en van vaste stoffen. Beide zijn van het 180° -type met een hoofdkromtestraal van 200 mm. Het oplossend vermogen is regelbaar tot 1 : 600. Doordat verschillende ionenbronnen beschikbaar zijn, is er een grote variatie in de toepassingsmogelijkheden van deze apparaten. Behalve de gebruikelijke wijze van registreren, is het ook mogelijk de pieken te meten volgens een nieuw principe, waardoor de meetnauwkeurigheid sterk opgevoerd kan worden.

In hoofdstuk II wordt een voorwaarde afgeleid, waaraan elektrische en magnetische velden moeten voldoen, opdat de ionenbanen in deze velden identiek zijn. Vervolgens wordt het elektrische veld in de ionenbron berekend door conforme afbeelding van de elektrodenconfiguratie op een rechte lijn. De ruimtelading van de elektronenbundel wordt bepaald en twee paraxiale ionenbanen worden berekend met een nieuwe benaderingsmethode. Hierbij werd rekening gehouden met de invloed van het magnetische veld en de asymmetrie van het elektrische veld.

In hoofdstuk III wordt allereerst een drie-dimensionale afbeeldingstheorie gegeven voor optische stelsels, waarvan de optische as gebogen is, doch in een plat vlak ligt. Er blijken tien geometrische beeldfouten van de tweede orde te bestaan en vijf chromatische aberraties. Voor deze vijftien fouten worden namen voorgesteld.

In het tweede deel van dit hoofdstuk worden dan de voor de massaspectrometer in aanmerking komende zes aberraties berekend voor een niet-homogeen, echter ruimtelijk niet sterk veranderend 180° -magneetveld. De drie-dimensionale banen van de ionen worden tot in tweede orde gegeven.

In hoofdstuk IV wordt de in hoofdstuk II ontwikkelde benaderingsmethode toegepast op een uit de literatuur bekende collectorlens. Het blijkt mogelijk de afbeelding door deze lens aanzienlijk te verbeteren. Met een enigszins gewijzigde methode wordt weer de exacte potentiaalverdeling in de lens berekend. Hierdoor wordt het mogelijk de ionenbanen in eerste orde te berekenen, terwijl een formule gegeven wordt voor de aberraties van de derde orde.

In hoofdstuk V wordt een eenvoudige apparatuur beschreven, waarmee enkele evenwichten tussen verbindingen van ijzer, koolstof en zuurstof onderzocht werden over een temperatuurtraject van enige honderden graden. Daarnaast wordt een aantal precisiebepalingen van de ^{13}C - ^{12}C -verhouding vermeld. Met behulp van de in het eerste hoofdstuk beschreven meetwijze kon bij natuurlijke koolzuurmon-

sters een precisie van 1:5000 gehaald worden in deze verhouding, wat dus overeenkomt met een absolute nauwkeurigheid van 1 : 500.000. In monsters van biologische oorspong bleken onderlinge verschillen op te treden tot 2,4% van de ^{13}C - ^{12}C -verhouding.

In hoofdstuk VI wordt uit de metingen van het vorige hoofdstuk het gehele systeem Fe-C-O berekend langs thermodynamische weg. De structuur van het systeem wordt duidelijk gemaakt door de ideale-gaswetten geldig te veronderstellen tot 100 at. Bovendien wordt een methode aangegeven om de werkelijke toestandsvergelijking van het gasmengsel in de berekening op te nemen. Er blijken twee stabiele en twee metastabiele vijf-fasenpunten te bestaan. Tenslotte wordt een nieuwe methode gegeven om het systeem twee-dimensionaal weer te geven.

Dit werk maakt deel uit van het research-programma van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie.

ION OPTICS OF THE MASS SPECTROMETER and Determination of the system Iron-Carbon-Oxygen.

Summary.

In Chapter I of this thesis the construction is described of two mass spectrometers of the 180° -type, respectively adapted for gas and solid analysis. The radius of curvature is 20 cm, the resolving power is adjustable up to 1 : 600. Several ion sources are available, which make possible a great variability of applications. In addition to the conventional registration of the peaks, a novel method is developed, which enables a greatly increased accuracy in the determination of isotope abundances.

In Chapter II the electric field in the ion source is computed by conformal mapping of the electrode configuration on a straight line. The space charge of the electron beam is calculated. The optical axis of the ion source and two paraxial ion trajectories are computed by a new approximation method.

In Chapter III a theory is given of the aberrations of optical systems with one plane of symmetry. Ten geometrical aberrations of the second order appear, together with five chromatic aberrations. Names for these aberrations are proposed.

In the second part of this chapter the six aberrations, which are important for the mass spectrometer are computed for a slightly inhomogeneous magnetic field. Three-dimensional ion trajectories are given up to the second order.

In Chapter IV a collector slit system is calculated for an adjustable resolving power. The exact potential distribution is computed and formulas are given for the ion trajectories in the first and third order.

In Chapter V some measurements are described of equilibria between compounds of iron, carbon and oxygen. Several precision measurements of isotope ratios in carbon dioxide of biological origine are also given. Differences up to 2.8 per cent. appear in the various samples.

In Chapter VI the measurements of chapter V are used, to compute the complete system Fe-C-O, up to 100 at. Four five-phase points are found. The results are given in tables.

This work was part of the research programm of the Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie.

STELLINGEN

I

Elk statisch elektromagnetisch veld heeft in eerste orde afbeeldende eigenschappen. Door elk punt van de voorwerpsruimte gaan twee lijnen, die door het veld als lijnen afgebeeld worden. Er is een vlak, waarvoor punt-puntafbeelding bestaat.

II

Voor de correctie van de beeldkromming in een isotopenseparator kan het soms voordelen hebben, in plaats van een gebogen collectorspleet toe te passen, de bronspleet parabolisch uit te voeren bij een rechte collectorspleet.

A.J.H. Boerboom, Diss. Leiden (1957) blz. 45.

III

De collectoroptiek, zoals die gepubliceerd is door Craig, kan aanzienlijk verbeterd worden door ook op de derde elektrode een spanning te zetten. Deze spanning moet ongeveer drie vierde van de versnellende spanning voor de ionen bedragen.

R.D. Craig, l.c.

A.J.H. Boerboom, l.c. Hoofdstuk IV.

IV

Het verdient aanbeveling aandacht te schenken aan de verbetering van de optiek van de in de massaspectrometrie gebruikte ionenbronnen.

V

De stelling van Vitali wordt vaak onvolledig bewezen. Zonder een beperking van het begrip deelrij is het mogelijk diagonaalrijen te construeren, die niet convergeren.

R. Courant, D. Hilbert, Meth. d. Math. Phys. I 49 (1931).
v. Angerer, Analyse.

VI

Bij het ontwikkelen van experimentele gegevens naar machtreksen kan het voordelen hebben, deze gegevens eerst naar functies van Legendre te ontwikkelen.

VII

Voor het maken van fijne poeders van organische stoffen voor Debije-Scherrer-opnamen kan de methode van het plotseling afkoelen van de oververhitte damp in water soms tot goede resultaten leiden.

VIII

Bij schaaldieren treedt een aanzienlijke discriminatie van de koolstofisotopen op tussen de schelp en het vlees.

A.J.H.Boerboom, l.c. blz.79.

IX

In de metingen van Edwards en Roseveare van de drukverandering bij het mengen van twee gassen bij constant volume, zit een systematische fout.

A.E. Edwards, W.E. Roseveare, J. Am. Chem. Soc. **64** 2816 (1942)

R.J. Lunbeck, A.J.H.Boerboom, Physica **17**, 76 (1951)

R.A.Gorski, J.G.Miller, J.Am.Chem.Soc. **75** ,550(1953)

X

De door Ubbelohde beschreven uitkristalliserende werking van een elektrische stroom op een oververzadigde oplossing, kan geheel elementair verklaard worden.

A.R. Ubbelohde, Trans. Far. Soc. **36**, 863 (1940)

A.J.H.Boerboom. Nature **159**, 230 (1947)

Koichi Hirano, Nature **174**, 268(1954).

XI

Bij de fabricage van ethyleenoxyde is het waarschijnlijk voordelig een fluïde katalysator toe te passen.

XII

Bij de fabricage van ammoniak zijn de mogelijkheden van opwarming van de reactiegassen in gelijkstroom ten onrechte veronachtzaamd.

XIII

Behalve aan de nadelige invloed, die de mensheid in fysiek en genetisch opzicht ondervindt van de experimenten met nucleaire wapens, dient ook aandacht besteed te worden aan de psychische schade, die hierbij ontstaat.

