



<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁴ : H01J 49/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/ 07978 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Dezember 1987 (30.12.87)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT87/00037 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Juni 1987 (19.06.87) (31) Prioritätsaktenzeichen: A 1680/86 (32) Prioritätsdatum: 20. Juni 1986 (20.06.86) (33) Prioritätsland: AT (71)(72) Anmelder und Erfinder: LINDINGER, Werner [AT/AT]; Gufeltalweg 11, A-6020 Innsbruck (AT). (74) Anwälte: TORGGLER, Paul usw.; Wilhelm-Greilstrasse 16, A-6020 Innsbruck (AT). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p>		<p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>

(54) Title: PROCESS FOR VERIFYING THE ENERGY OF AN ION BEAM

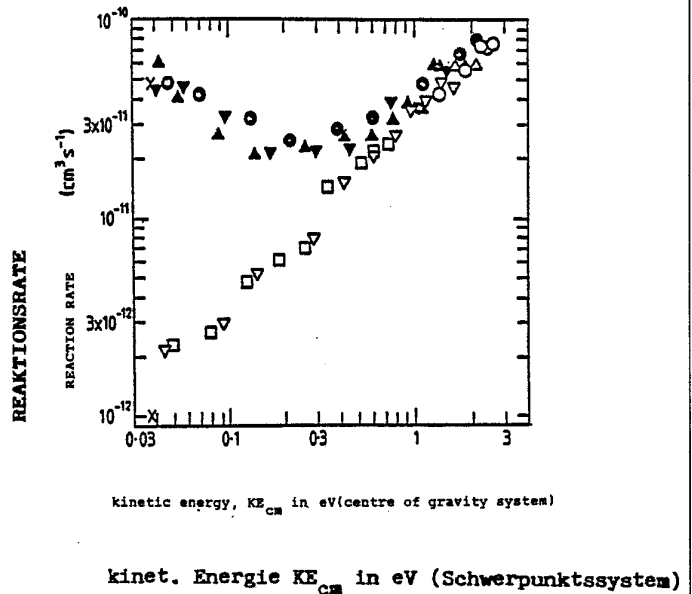
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ÜBERPRÜFUNG DER ENERGIE EINES IONENSTRAHLES

(57) Abstract

Process for determining the precise energy of an ion beam, generally less than 2 eV, emitted by an ion source into a reaction chamber, and causing ion/molecule reactions therein. The reaction chamber is filled with a calibration gas and the voltage which accelerates the ions between the ion source and reaction chamber is varied until the energy-dependent ratio between the rates of production of the two reaction products attains a pre-set value or until the energy-dependent production rate of a reaction product arising during the occurrence of an extreme value reaches said extreme value.

(57) Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Einstellung des genauen Wertes der generell unter 2 eV liegenden Energie der von einer Ionenquelle ausgesandten und in Form eines Strahles in eine Reaktionskammer gelangten Ionen, welche in der Reaktionskammer Ionen-Molekülreaktionen verursachen. Es wird ein Eichgas in die Reaktionskammer gefüllt und die Spannung, welche die Ionen zwischen Ionenquelle und Reaktionskammer beschleunigt, so lange verändert, bis das energieabhängige Verhältnis der Produktionsraten zweier Reaktionsprodukte einen vorgegebenen Wert annimmt oder bis die unter Auftreten eines Extremums energieabhängige Produktionsrate eines Reaktionsproduktes dieses Extremum erreicht.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Verfahren zur Überprüfung der Energie eines Ionenstrahles

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Überprüfung bzw. Einstellung des genauen Wertes der generell unter 2 eV liegenden Energie der von einer Ionenquelle ausgesandten und in Form eines Strahles in eine Reaktionskammer gelangten Ionen, welche in der Reaktionskammer Ionen-Molekülreaktionen verursachen, deren Reaktionsprodukte massenspektrographisch nachweisbar sind.

Bei der Untersuchung von Ionen-Molekülreaktionen werden Ionen (z.B. Kr^+ , He^+) definierter Energie auf neutrale Moleküle gerichtet. Die Wechselwirkung zwischen Ionen und Molekül kann dabei im einfachen Ladungsaustausch bestehen. Es kann jedoch auch zu einer chemischen Veränderung des getroffenen Moleküls, z.B. durch Dissoziation, kommen. Masse und Ladung der Reaktionsprodukte lassen sich in einem Massenspektrometer analysieren. Dies geschieht heute primär zu dem Zweck, die Wirkungsquerschnitte der verschiedenen Ionen-Molekülreaktionen bei verschiedenen Energien festzustellen.

Die Anwendung des geschilderten Verfahrens auf die Analyse der Zusammensetzung des mit Ionen beschossenen Gases, insbesondere auf die Messung von Luftverunreinigungen, ist nur unter ganz bestimmten Bedingungen möglich. Um mit einem einzigen Ionenstrahl die Abgase von Verbrennungsprozessen simultan auf CO, NO und NO₂ untersuchen zu können, ist die Verwendung einer Ionenquelle wesentlich, welche Ionen mit einer Energie unter 2 eV aussendet, welche einerseits die relevanten Schadstoffe ionisieren, andererseits aber die Komponenten des Gasgemisches nicht dissoziieren. Dabei ist darauf zu achten, daß die Ionen-Molekülreaktion unter Einzelstoßbedingungen im Vakuum erfolgt. Die erzeugten Produkt-Ionen sollen also nicht ihrerseits wieder auf schwer kontrollierbare Weise Folgeprodukte erzeugen.

Auch in jenen Fällen, in denen Molekülreaktionen der beschriebenen Art lediglich zur Messung von Luftver-

unreinigungen herangezogen werden und Einzelheiten der Reaktion als solcher nicht weiter interessieren, ist es doch notwendig, die Energie der auf das zu untersuchende Gas auftreffenden Ionen auf einem vorbestimmten Wert zu halten, da die Erzeugungsrate der Produkt-Ionen unterschiedlich energieabhängig ist. Eine direkte Messung der Spannung zwischen Emissionsfaden der Ionenquelle und Reaktionskammer ist daher nur für eine Grobeinstellung der Ionenenergie zielführend, da bereits kleine Veränderungen der Oberflächenbelegungen (wie sie insbesondere beim Vorhandensein verschiedener Gasverunreinigungen gegeben sind) in Blendensystemen in der Ionenquelle bzw. auch in der Reaktionskammer zu Änderungen der Kontaktpotentiale in der Größenordnung von mehreren 0.1 V führen, womit die Energie der Ionen um ebensoviele 0.1 eV verändert wird.

Das bei der wissenschaftlichen Untersuchung von Molekülreaktionen häufig angewendete Verfahren, die Energie der zur Untersuchung dienenden Ionen zu vereinheitlichen, indem diese durch ein Puffergas geleitet werden, scheidet im vorliegenden Fall aus, wo ein Ionenstrahl in einer weitgehend evakuierten Reaktionskammer Reaktionen hervorrufen soll. Die in solchen Fällen bereits vorgeschlagene Anwendung elektrischer und magnetischer Felder zur Ausblendung eines Teiles des Ionenstrahls in Abhängigkeit von seiner Energie ist für kommerzielle Anwendungen auf Ionen-Molekülreaktionen zu teuer.

Die Erfindung geht vom Grundgedanken aus, gerade die Energieabhängigkeit von Ionen-Molekülreaktionen, welche der Grund dafür ist, warum die Stabilisierung der Ionenenergie als so wichtig angesehen wird, für diese Stabilisierung heranzuziehen. Um diesen Gedanken durchführen zu können, mußten Größen gesucht werden, die zwar von der Energie der eingestrahelten Ionen, nicht aber vom Absolutwert des Produkt-Ionenstroms abhängen. Dieser Absolutwert hängt nämlich von verschiedenen Größen ab, etwa der

Geometrie der Anordnung, der Intensität des Ionenstroms, der Dichte des untersuchten Gases usw., und erlaubt daher keine einfachen Rückschlüsse auf die Ionenenergie.

Erfindungsgemäß ist zur Lösung der gestellten Aufgabe
5 vorgesehen, daß ein Eichgas in die Reaktionskammer gefüllt wird und daß die Spannung, welche die Ionen zwischen Ionenquelle und Reaktionskammer beschleunigt, so lange verändert wird, bis das energieabhängige Verhältnis der Produktionsraten zweier Reaktionsprodukte
10 einen vorgegebenen Wert annimmt oder bis die unter Auftreten eines Extremums energieabhängige Produktionsrate eines Reaktionsproduktes dieses Extremum erreicht.

Die beiden möglichen Verwirklichungen des Erfindungsgedankens, nämlich Messung eines energieabhängigen Verhältnisses von Produktionsraten oder Aufsuchen des
15 Extremwertes einer Produktionsrate werden anschließend anhand des für die Praxis besonders wichtigen Beispiels beschrieben, bei welchem die Ionenquelle Kr^+ -Ionen ausstrahlt und als Eichgas Luft verwendet wird.

20 Die Beschreibung erfolgt anhand von Diagrammen, wobei Fig. 1 die Reaktionsrate für Kr^+ und O_2^+ nach T.T.C.Jones, Thesis Univ. Aberystwyth 1982, und Fig. 2 die Reaktionsrate für den Übergang der Krypton-Ionen zwischen verschiedenen Spinzuständen infolge von Stößen an N_2 darstellt.

25 Die detaillierte Beschreibung der zur Durchführung des Verfahrens verwendeten Einrichtung kann unterbleiben, da diese an sich bereits bekannt sind. Beispielsweise findet sich eine schematische Darstellung einer verwendbaren Anordnung zusammen mit Literaturhinweisen,
30 welche einzelne Details erläutern, in einer Arbeit von H. Villinger, J.H. Futrell, A. Saxer, R. Richter und W. Lindinger in J. Chem. Phys. 80 (6), 15. März 1984. Die verwendeten niederenergetischen Krypton-Ionen können dabei mit einer Ionenquelle erzeugt werden, die auf dem

Prinzip des Elektronenstoßes basiert. Derartige Ionen-
 quellen werden beispielsweise von der Firma Balzers unter
 der Bestellnummer BG 528 370 T vertrieben. Ein an die
 Ionenquelle anschließendes Oktopol-System erzeugt ein
 5 hochfrequentes Feld, welches den Ionenstrahl am Aus-
 einanderlaufen hindert. Anschließend gelangen die Ionen
 in die Reaktionskammer, in welche das zu untersuchende
 Gas eingeführt wird. Zur Untersuchung des aus der
 Reaktionskammer kommenden Strahls dient ein Quadrupol-
 10 Massenspektrometer, welches nur Ionen bestimmter Masse
 zu einer bekannten Auswertelektronik durchläßt. Die
 Dichte des zu untersuchenden Gases im Reaktionsbereich
 liegt typischerweise in der Größenordnung von 10^{-2} Torr,
 wogegen im Bereich der Ionenquelle und des Massen-
 15 spektrometers die freie Weglänge des Gases größer sein
 soll als die Geräteabmessungen, also ein Vakuum von
 beispielsweise 10^{-5} Torr aufrechterhalten wird.

Um die Energie der Krypton-Ionen auf einem niedrigen
 reproduzierbar einstellbaren Wert zwischen 0.2 und
 20 0.5 eV zu halten, wird von Zeit zu Zeit normale, nicht
 verunreinigte atmosphärische Luft in die Reaktionskammer
 eingefüllt, die Produktionsraten für O_2^+ und CO_2^+ werden
 gemessen. Die als Eichgas verwendete Luft enthält

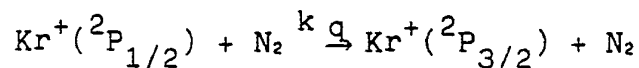
	78.084	Volums-%	N_2
25	20.946	"-	O_2
	0.934	"-	Argon
	0.033	"-	CO_2

sowie H_2O und in diesem Zusammenhang vernachlässigbare
 Spurmengen anderer Gase.

30 Während Kr^+ bei niederenergetischen Stößen ($KE_{cm} < 1.5$ eV)
 nicht mit N_2 bzw. Ar reagiert, führt es sowohl mit O_2 ,
 wie auch mit CO_2 Ladungstauschprozesse durch, wobei im
 Falle von O_2 die Reaktionsraten sowohl von der kinetischen
 Energie der Stoßpartner, wie auch vom Spinzustand der
 35 Kr^+ Ionen abhängen. Diese Abhängigkeit ist in Fig. 1 dar-

gestellt, wo sich die geschwärtzten Meßwerte auf den Spinzustand 3/2, die weiß dargestellten Daten auf den Spinzustand 1/2 beziehen. Für CO₂ gilt

$k = 6.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$, unabhängig von KE_{cm} und dem Spinzustand der Kr⁺-Ionen. In dem aus der Ionenquelle kommenden Ionenstrahl sind Kr⁺ (²P_{1/2}) und Kr⁺ (²P_{3/2}) im statistischen Verhältnis 1 : 2 präsent und dieses Verhältnis ändert sich auch nicht im Reaktionsraum, obwohl pro reaktivem Stoß eines Kr⁺-Ions mehrere Stöße gegen N₂ erfolgen. Die Quenchrage, k_q , für die Überführung des energetisch höherliegenden Kr⁺(²P_{1/2}) in Kr⁺(²P_{3/2}),



ist klein genug (siehe Fig. 2), sodaß sich das Verhältnis Kr⁺(²P_{1/2}) : Kr⁺(²P_{3/2}) trotz der Dominanz von N₂ im Eichgas nicht wesentlich ändert. Somit ergibt sich ein Verhältnis der Produkt-Ionenströme $i(\text{O}_2^+) : i(\text{CO}_2^+)$, wie

$$\frac{i(\text{O}_2^+)}{i(\text{CO}_2^+)} = \frac{(k_{\text{Kr}_{3/2}-\text{O}_2} \cdot [\text{Kr}^+(\text{}^2\text{P}_{3/2})] + k_{\text{Kr}_{1/2}-\text{O}_2} \cdot [\text{Kr}^+(\text{}^2\text{P}_{1/2})]) \cdot [\text{O}_2]}{k_{\text{Kr}_{1/2,3/2}-\text{CO}_2} \cdot ([\text{Kr}^+(\text{}^2\text{P}_{3/2})] + [\text{Kr}^+(\text{}^2\text{P}_{1/2})]) \cdot [\text{CO}_2]}$$

Da wie erwähnt die Erzeugungsrate von $i(\text{CO}_2^+)$ konstant ist, verändert sich das Verhältnis der Produkt-Ionenströme $\frac{i(\text{O}_2^+)}{i(\text{CO}_2^+)}$ gemäß Fig. 1, wobei der linke

Ast der weiß dargestellten Meßwerte praktisch zu vernachlässigen ist. Diese Abhängigkeit kann herangezogen werden, um durch Messung des Produkt-Ionen-Verhältnisses bei sauberer trockener Luft als Eichgas die Energie der Krypton-Ionen festzustellen, woraufhin dann die Ziehspannung oder die Blendenspannung der Ionenquelle so lange verändert wird, bis der gewünschte Wert erreicht ist.

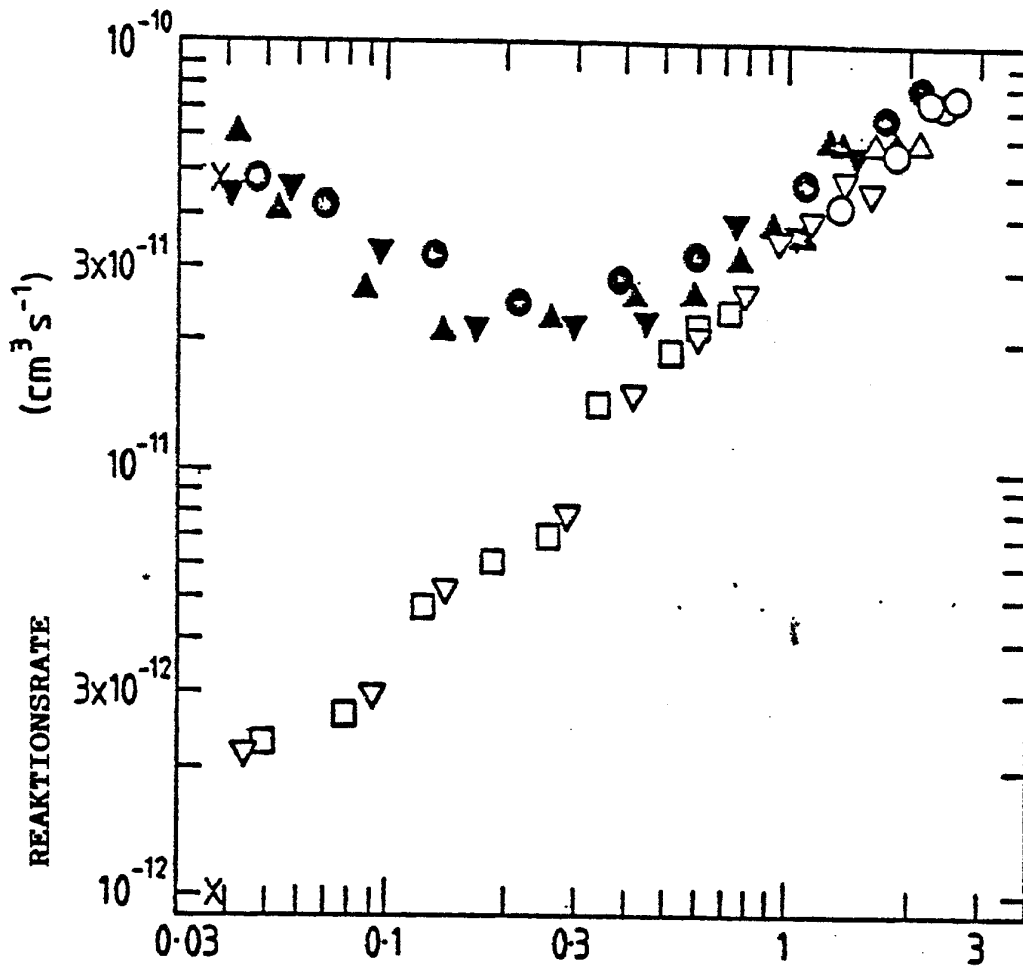
Beschränkt man sich darauf, bei einem festen Wert der Ionenenergie von 0.3 eV zu arbeiten, so genügt es, lediglich den Produkt-Ionenstrom $i(\text{O}_2^+)$ zu messen und die Spannung so lange zu verändern, bis dieser sein
5 Minimum erreicht.

Die Erfindung ist nicht auf das dargestellte Ausführungsbeispiel beschränkt. Beispielsweise wäre es möglich, bei Verwendung von Stickstoff als Eichgas das Verhältnis von N_2^+ , welches überwiegend bei niedrigerer Energie und
10 N^+ , welches überwiegend bei höherer Energie erzeugt wird, in ähnlicher Weise heranzuziehen.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Überprüfung bzw. Einstellung des
genauen Wertes der generell unter 2 eV liegenden
Energie der von einer Ionenquelle ausgesandten
5 und in Form eines Strahles in eine Reaktionskammer
gelangten Ionen, welche in der Reaktionskammer Ionen-Mole-
külreaktionen verursachen, deren Reaktionsprodukte
massenspektrographisch nachweisbar sind, dadurch
gekennzeichnet, daß ein Eichgas in die Reaktions-
10 kammer gefüllt wird und daß die Spannung, welche die
Ionen zwischen Ionenquelle und Reaktionskammer be-
schleunigt, so lange verändert wird, bis das energie-
abhängige Verhältnis der Produktionsraten zweier
Reaktionsprodukte einen vorgegebenen Wert annimmt
15 oder bis die unter Auftreten eines Extremums, energie-
abhängige Produktionsrate eines Reaktionsproduktes
dieses Extremum erreicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Ionenquelle Kr^+ -Ionen aussendet und als
20 Eichgas Luft verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß die Ionenquelle Ne^+ -Ionen aussendet und als
Eichgas N_2 verwendet wird.

Fig. 1



kinet. Energie KE_{cm} in eV (Schwerpunktssystem)

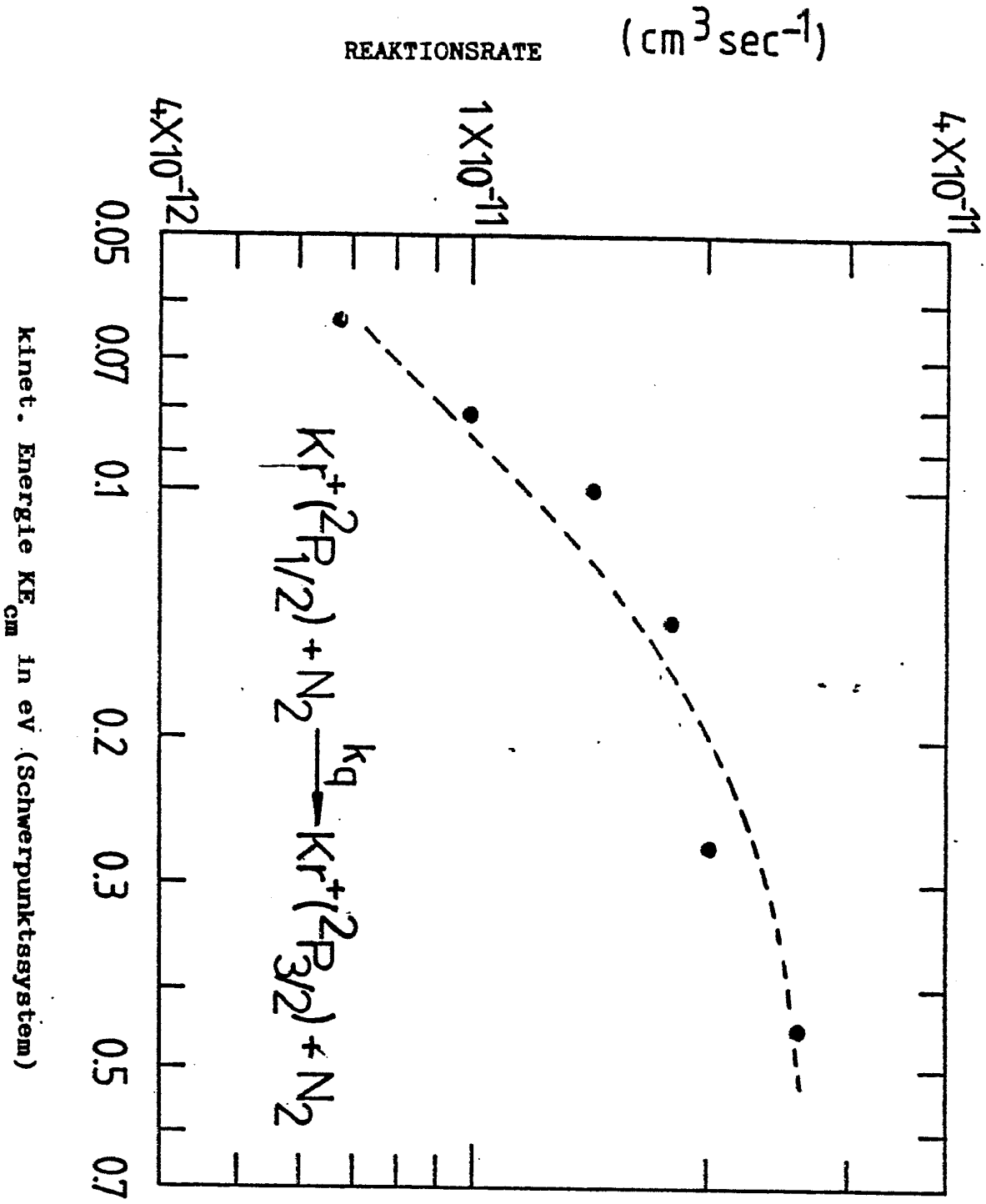


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/AT 87/00037

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ : H 01 J 49/14		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴ :	H 01 J	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	International Journal of Mass-Spectrometry and Ion Physics, volume 52, No: 1, August 1983, Elsevier Science Publishers B.V., (Amsterdam, NL), P.R. Kemper et al.: "An improved tandem mass spectrometer-ion-cyclotron-resonance spectrometer", Pages 1-24 see page 10, line 14 - page 12, line 2 -.-	1
X	International Journal of Mass-Spectrometry and Ion Physics, volume 14, No: 2, 1974, Elsevier Scientific Publishing Co., (Amsterdam, NL), D.L. Smith et al.: "A new tandem mass spectrometer for the study of ion-molecule reactions" pages 171-181 see page 172, lines 7-14; page 173, lines 14-24; page 175, lines 7-9; page 176, lines 6-11; page 176, line 27 - page 178, line 6 -----	1
<p>⁹ Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
22 September 1987 (22.09.87)	9 October 1987 (09.10.87)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/AT 87/00037**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁵ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. 4.	H 01 J 49/14	
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4.	H 01 J	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	International Journal of Mass-Spectrometry and Ion Physics, Band 52, Nr. 1, August 1983, Elsevier Science Publishers B.V., (Amsterdam, NL), P.R. Kemper et al.: "An improved tandem mass spectrometer-ion-cyclotron-resonance spectrometer", Seiten 1-24 siehe Seite 10, Zeile 14 - Seite 12, Zeile 2	1
X	International Journal of Mass-Spectrometry and Ion Physics, Band 14, Nr. 2, 1974, Elsevier Scientific Publishing Co., (Amsterdam, NL), D.L. Smith et al.: "A new tandem mass spectrometer for the study of ion-molecule reactions" Seiten 171-181 siehe Seite 172, Zeilen 7-14; Seite 173, Zeilen 14-24; Seite 175, Zeilen 7-9; Seite 176, Zeilen 6-11; Seite 176, Zeile 27 - Seite 178, Zeile 6	1
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
22. September 1987	9 OCT 1987	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des Bevollmächtigten/Bediensteten	
Europäisches Patentamt	M. VAN MOL	