

wird erheblich überschritten und ein merklicher „Anisotropiefaktor“ im Sinne von FUCHS gefunden¹⁴. Diese Tatsache hat unter anderem WITTE veranlaßt, die Elektronenverteilung im Lithiumfluorid genauer zu untersuchen¹⁵, nachdem schon EWING und SEITZ zu dem Schluß kamen, daß sich in diesem Salz die Elektronenwolken der Ionen gegenseitig durchdringen¹⁶. Das bemerkenswerte Ergebnis WITTES besteht darin, daß beim Lithiumfluorid im Gegensatz zum Natriumchlorid merkliche Abweichungen von einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung auftreten. Man findet eine verhältnismäßig hohe Elektronendichte auf der Verbindungsline $\text{Li}^+ - \text{F}^-$ und eine Elektronenbrücke zwischen benachbarten Fluorionen. Diese ausgesprochene Verzerrung der Elektronenwolken steht mit dem Versagen der CAUCHY-POISSON-Beziehungen in engem Zusammenhang¹⁷. Denn die elastischen Konstanten sind mit dem zweiten Differentialquotienten der Gitterenergie nach dem Ionenabstand verknüpft und äußerst empfindlich hinsichtlich aller Abweichungen der Kraftkomponenten von der reinen Kugelsymmetrie. Dadurch unterscheidet sich das für die Molwärme maßgebliche gittertheoretische Spektrum noch zusätzlich gegenüber den nach BLACKMAN schon beim isotropen Fall auftretenden Besonderheiten. BLACKMAN selbst schätzt allerdings den Einfluß der An-

isotropie nicht sehr hoch ein, weil die spez. Wärme ohnehin nur eine Eigenschaft ist, die vom durchschnittlichen Verhalten einer großen Anzahl von Eigenfrequenzen bestimmt wird.

5. Der Fall des Lithiumfluorids ist jedoch insofern lehrreich, als er zeigt, daß selbst bei typischen Ionenkristallen, wie sie die Alkalihalogenide bilden, eine bloße Berücksichtigung des Massenverhältnisses von Anion zu Kation nicht zu genügen braucht, wenn Rückschlüsse auf das wahre Gitterspektrum gezogen werden sollen. Diese Salze zeigen wahrscheinlich doch stärkere individuelle Züge in der Elektronenverteilung, als man bisher vermutete. Es ist anzunehmen, daß die extremen Vertreter dieser einfachen Körperklasse, wie hier das Lithiumfluorid, am meisten aus der Reihe herausfallen. Daher verdienen frühere Beobachtungen am Kaliumjodid Interesse, bei dem die Θ -Werte einen besonders großen Gang aufweisen³. Da dieses Verhalten unerwartet und unverständlich ist, beabsichtigen wir, die Messungen an einem großen KJ-Kristall zu wiederholen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung einer Meßbrücke und dem Schweizerischen Nationalfonds für namhafte Mittel zur Durchführung dieser Arbeit zu vielem Dank verpflichtet.

¹⁴ K. FUCHS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **157**, 144 [1936].

¹⁵ J. KRUG, H. WITTE u. E. WÖLFEL, Z. phys. Chemie N. F. **4**, 36 [1955].

¹⁶ D. H. EWING u. F. SEITZ, Phys. Rev. **50**, 760 [1936].

¹⁷ F. SEITZ, The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York 1940, S. 96.

Über die Bildkraft von ionisierten und polarisierten Atomen

Von F. KIRCHNER und H. KIRCHNER

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Köln
(Z. Naturforschg. **11 a**, 718—723 [1956]; eingegangen am 12. Juni 1956)

Es wird gezeigt, daß für die Emission von ionisierten Atomen oder Molekülen, die an einer Metallocberfläche adsorbiert sind, unter der Einwirkung starker elektrischer Felder die elektrische Bildkraft, mit der die Ionen an der Metallocberfläche festgehalten werden, von entscheidender Bedeutung ist. Der einfache Bildkraftansatz liefert zwar nach neueren, im hiesigen Institut durchgeführten Messungen keinen genauen Absolutwert für die tatsächliche Bindungsfestigkeit des adsorbierten Ions, sondern einen etwas größeren Wert als der „Abreißfeldstärke“ entspricht; im Einklang mit der Bildkraftvorstellung ist aber die Abreißfeldstärke tatsächlich um so größer, je kleiner der Durchmesser des adsorbierten Atoms. Der niedrigere Wert der Abreißfeldstärke gegenüber der Bildkraft ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß für den Abreißvorgang gar keine vollständige Ionisierung erforderlich ist, sondern schon eine „partielle Ionisierung“ genügt, so daß die effektive Ladung des Ions während des Abreißvorganges kleiner als eine Elementarladung ist. Der Bildkraftansatz ist im übrigen nur bei sehr schwacher Bedeckung anwendbar; bei stärkerer Bedeckung wird die ionisierte Adatom nicht nur durch seine eigene Bildladung, sondern auch noch durch die Bildladungen der benachbarten ionisierten Adatome festgehalten. Die Abreißfeldstärke nimmt daher im allgemeinen mit zunehmendem Bedeckungsgrad zu, und wenn einmal die Feldstärke so hoch geworden



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ist, daß irgendwo ein einzelnes Adatom abreißt, dann reißt gewöhnlich die ganze Schicht in größeren Bereichen auf einmal ab.

Schließlich wird darauf hingewiesen, daß auch die Bildkraft von *polarisierten* Atomen und Molekülen eine wichtige Rolle spielt. Es wird gezeigt, daß die für die Feldionisation maßgebende Feldstärke durch das elektrische Feld, das der Bildkraft des induzierten Dipols entspricht, in so erheblichem Maße verstärkt wird, daß sein Einfluß bei der Abschätzung der Ionisierungswahrscheinlichkeit keinesfalls vernachlässigt werden darf. Dies gilt sowohl für die Feldionisation von adsorbierten Atomen, wie für diejenige von Atomen, die sich im Gasraum unmittelbar vor der Metalloberfläche befinden. Messungen der Feldionenströme in Rubidiumdampf bei verschiedenen Dampfdrücken ergeben tatsächlich schon bei so geringen Feldstärken (ca. $5 \cdot 10^6$ Volt/cm) beträchtliche Ionenstromstärken, daß der entscheidende Einfluß der Dipol-Bildkraft auf die Ionisierungswahrscheinlichkeit als experimentell erwiesen angesehen werden kann.

Wenn sich der Träger einer elektrischen Ladung vor einer Metalloberfläche befindet, so erfährt er infolge der polarisierenden Wirkung, die seine Ladung auf die Ladungsverteilung im Metall ausübt, eine Anziehungskraft, die man bekanntlich als Bildkraft bezeichnet. Diese Bildkraft spielt, wie SCHOTTKY schon vor längerer Zeit gezeigt hat, für die thermische Elektronenemission, aus deren Temperaturabhängigkeit die sogenannte Austrittsarbeit definiert ist, und für die Feldelektronenemission eine wichtige Rolle, und es liegen schon zahlreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen über die Bedeutung der Bildkraft für die Elektronenemission aus Metallen vor. Viel weniger bekannt ist aber bis jetzt über die Auswirkung der Bildkraft in den Fällen, in denen der Träger der elektrischen Ladung vor der Metalloberfläche nicht ein Elektron, sondern entweder ein elektrisch geladenes, oder ein elektrisch polarisiertes Atom oder Molekül ist. Diese Fälle sind der experimentellen Untersuchung durch die von MÜLLER entwickelte Methode der Feldelektronenemission aus feinen Kristallspitzen zugänglich geworden; es soll deshalb im folgenden gezeigt werden, welche Schlüsse aus den bisherigen Versuchen und aus einigen neuen, im hiesigen Institut durchgeföhrten Versuchen in bezug auf die Bildkraft von ionisierten und polarisierten Atomen gezogen werden können.

I. Die Bildkraft von ionisierten Atomen und ihre Messung durch Abreißversuche

Von Metallatomen, die an der Oberfläche eines anderen Metalls, z.B. des Wolframs, adsorbiert sind, nimmt man aus energetischen Gründen gewöhnlich an, daß sie ionisiert seien, wenn ihre Ionisierungsspannung niedriger ist als die Elektronenaustritts-

arbeit des Metalles, an dem sie adsorbiert sind, so wie es z. B. bei der Adsorption von Cs, Rb und K an Wolfram der Fall ist. Ob diese Annahme richtig ist, oder ob nicht vielmehr nur eine Polarisation und eine mehr oder weniger weitgehende *partielle* Ionisation vorliegt, soll hier nicht näher untersucht werden; jedenfalls kann aber kein Zweifel daran bestehen, daß die adsorbierten Metallatome im allgemeinen in den Bereich der freien Beweglichkeit der Leitfähigkeitselektronen des Grundmetalls mit eingegriffen sind, und daß infolgedessen dem einzelnen „Adatom“ ebensowenig ein bestimmtes Valenzelektron zugeordnet werden kann, wie dem einzelnen Atom des Kristallgitters ein bestimmtes Leitfähigkeitselektron.

Wenn man aber auf Atome oder Moleküle, die an einer Metalloberfläche adsorbiert sind, ein genügend starkes elektrisches Feld einwirken läßt, dann können sie in analoger Weise vollständig ionisiert werden¹, wie dies zuerst an freien Wasserstoffatomen von RAUSCH v. TRAUBENBERG und seinen Mitarbeitern durch Beobachtung des STARK-Effekts nachgewiesen² und von LANCZOS und OPPENHEIMER wellenmechanisch berechnet worden ist³. Dabei kann man nach den Erfahrungen über den lichtelektrischen Effekt an adsorbierten Metallatomen sogar annehmen, daß die Abtrennarbeit eines Elektrons von einem an der Metalloberfläche adsorbierten Atom kleiner ist als von einem freien Atom, d. h. daß die Ionisierung eines adsorbierten Metallatoms durch ein starkes elektrisches Feld leichter erfolgt als diejenige eines freien Atoms gleicher Art. Wegen des statistischen Charakters dieser „Feldionisation“ existiert dafür aber ebensowenig ein definierter Schwellenwert der wirksamen Feldstärke, wie für die Feldelektronenemission aus Metallen; sondern die Abhängigkeit der Ionisierungswahrscheinlichkeit von der Feld-

¹ F. KIRCHNER, Naturwiss. **41**, 136 [1954].

² RAUSCH v. TRAUBENBERG, R. GEBAUER u. C. LEWIN, Naturwiss. **18**, 132, 417 [1930].

³ C. LANCZOS, Z. Phys. **62**, 518 [1930]; **65**, 431 [1930]; **68**, 204 [1931]; J. R. OPPENHEIMER, Phys. Rev. **31**, 67 [1928].

stärke folgt — aus ähnlichen Gründen, wie beim GEIGER-NUTTALL-Gesetz die Abhängigkeit der Halbwertszeit von der Zerfallsenergie — einem Exponentialgesetz.

Ist nun das an die Metalloberfläche gelegte elektrische Feld so gerichtet, daß die durch Feldionisation entstandenen Ionen eine Kraft erfahren, die von der Metalloberfläche weg gerichtet ist, dann tritt die vom äußeren Feld ausgeübte Kraft in Konkurrenz mit der Bildkraft der Ionen. Wird die vom äußeren Feld auf die Ionen ausgeübte Kraft stärker als die Bildkraft, so werden die Ionen, falls sie nicht noch durch Kräfte anderer Art an die Oberfläche gebunden sind, von der Metalloberfläche abgerissen⁴. Für diese „Desorption“ im elektrischen Feld existiert daher ein ausgesprochener *Schwellenwert* der wirksamen Feldstärke, der höchstens infolge der Temperaturbewegung der Ionen einen gewissen Schwankungsbereich aufweisen kann.

Eine quantitative Prüfung dieser sehr einfachen Deutung der Desorption von Ionen im elektrischen Feld ist bisher nur in einem Falle möglich gewesen, nämlich an Barium, das auf Wolfram aufgedampft war und dessen „Abreißfeldstärke“ von MÜLLER schon vor längerer Zeit gemessen worden ist⁵. Bei Gleichsetzung der von MÜLLER an Bariumschichten mit besonders geringem Bedeckungsgrad gemessenen Abreißfeldstärke ($7,6 \cdot 10^7$ Volt/cm) mit der Bildkraft-Feldstärke $e/4x_0^2$ des Bariumions kommt man, wie wir vor einiger Zeit gezeigt haben⁶, auf einen Abstand x_0 der ionisierten Bariumatome von der Metalloberfläche von $2,18 \cdot 10^{-8}$ cm, also auf einen Wert, der recht gut mit dem Wert $2,25 \cdot 10^{-8}$ cm übereinstimmt, den man als Radius des Bariumatoms im Kristallgitter des Bariummetalls erhält, wenn man annimmt, daß sich die Bariumatome im Kristallgitter gegenseitig berühren. Wir haben weiter gezeigt, daß mit den obigen Vorstellungen, nach denen die Bildkraft entscheidend für die Größe der Abreißfeldstärke sein soll, auch die Erfahrungs-

⁴ F. KIRCHNER u. H. KIRCHNER, Z. Naturforsch. **10a**, 398 [1955].

⁵ E. W. MÜLLER, Naturwiss. **29**, 533 [1941] u. Ergebni. exakt. Naturw. **27**, 290 [1953].

⁶ F. KIRCHNER u. H. KIRCHNER, l. c.⁴.

* Die von E. W. MÜLLER (Phys. Rev. **102**, 621 [1956]) vorgeschlagene Deutung der Felddesorptionsversuche unterscheidet sich von der obigen u. a. darin, daß ihr die von J. H. DE BOER (Elektronenemission und Adsorptionserscheinungen, 1935) vertretene Anschauung zugrunde gelegt wird, daß Barium bei niedrigen Bedeckungsgraden auf Wolfram in Form von doppelt geladenen positiven Ionen adsorbiert ist, bzw. daß angenommen wird, „that at the

tatsache in Einklang ist, daß sich die adsorbierten Atome bzw. Ionen im allgemeinen am leichtesten von denjenigen Kristallflächen abreißen lassen, die am dichtesten mit Atomen besetzt sind, die also „am glattesten“ sind *.

Da es uns aber wünschenswert erschien, die Richtigkeit der obigen Überlegungen auch noch an anderen adsorbierten Atomen zu prüfen, sind von H. KIRCHNER im hiesigen Institut in der letzten Zeit die Abreißfeldstärken von einigen anderen, auf Wolframoberflächen aufgedampften Metallatomen gemessen worden. Bei diesen Messungen hat sich gezeigt, daß die Größe der Abreißfeldstärke durch die Gegenwart von adsorbierten Fremdstoffen erheblich beeinflußt werden kann. Um den Abreißeffekt an möglichst reinen Metalloberflächen studieren zu können, mußten deshalb besondere Maßnahmen zur Verbesserung des Vakuums getroffen werden, über die wir an anderer Stelle berichten. Für diese Untersuchungen wurden zunächst drei Metalle mit verschiedenem Kristallgitteraufbau gewählt, nämlich Magnesium (hexagonale dichteste Kugelpackung), Rubidium (raumzentriertes kubisches Gitter) und Silber (kubische dichteste Kugelpackung). Die Ionisierungsarbeit des freien Atoms ist beim Rubidium kleiner, beim Magnesium und Silber größer als die Elektronenaustrittsarbeit aus dem metallischen Wolfram. Das Ergebnis der bisherigen Messungen ist folgendes: Die Abreißfeldstärke ist beim Rubidium kleiner, beim Magnesium und Silber dagegen größer (vgl. Tab. 1), als sie von MÜLLER an Barium gemessen worden ist. Dies kann man als weitere Bestätigung unserer obigen Überlegungen über die entscheidende Rolle der Bildkraft ansehen, da in der Tat der kürzeste Abstand im Kristallgitter der untersuchten Metalle beim Rubidium größer, beim Magnesium und Silber dagegen kleiner als beim Barium ist (vgl. Spalte 3 der Tab. 1). In quantitativer Hinsicht hat sich freilich die Abreißfeldstärke in allen drei hier untersuchten

instant of field desorption barium does come off as a doubly charged ion“.

Wir sind dagegen der Ansicht, daß der Ionisierungszustand des adsorbierten Atoms von der Feldstärke abhängt und daß das Bariumatom im Augenblick des Abreißens höchstens einfach geladen sein kann, weil sonst die zur Überwindung der Bildkraft erforderliche Abreiß-Feldstärke doppelt so groß sein müßte als sie bisher beobachtet worden ist. Erst wenn sich etwa herausstellen sollte, daß die Abreißfeldstärke in Wirklichkeit größer ist, als sie bisher beobachtet worden ist, würde man nach unserer Ansicht auf einen höheren Ionisationszustand des Bariumatoms im Augenblick des Abreißens schließen müssen.

	Gemessene Abreißfeldstärke F (V/cm)	Hieraus berechneter Abstand von der als ideal angenommenen Metallocberfläche (in Å)	Radius des Mg, Rb, Ag-Atoms als Hälfte des kürzesten Abstands im Kristallgitter (in Å)	Ionisierungsspannung des freien Atoms (in eV)
Magnesium	$\sim 10 \cdot 10^7$	1,9	1,61	7,63
Rubidium	$3-5 \cdot 10^7$	2,7-3,5	2,44	4,16
Silber	$8-10,5 \cdot 10^7$	1,8-2,1	1,44	7,58

Tab. 1. Abreißfeldstärken von einer Wolframoberfläche.

Fällen als kleiner erwiesen als die Bildkraft eines Ions, das sich in demjenigen Abstand vor einer Metallocberfläche befinden würde, der dem kürzesten Abstand der Atome im Kristallgitter entspricht.

Wenn man nach einer Erklärung für diese Abweichung sucht, dann könnte man zunächst daran denken, daß es sich vielleicht um einen Temperatureinfluß, also um den Einfluß der Wärmebewegung der adsorbierten Atome, handelt. Wir haben früher schon versucht, den Temperatureinfluß auf die Abreißfeldstärke im Falle des Bariums größtenteils abzuschätzen⁷; aus dieser Abschätzung lassen sich aber leider keine zuverlässigen Schlüsse ziehen, zumal wir irrtümlicherweise die Änderung der potentiellen Energie des adsorbierten Ions im Felde der Bildkraft, die durch das äußere Feld verursacht wird, dabei nicht mit in Rechnung gezogen haben. Es erschien uns deshalb zweckmäßiger, auf experimentellem Wege die Frage nach dem Temperatureinfluß auf die Abreißfeldstärke zu klären. Wenn nämlich die bei Raumtemperatur gemessenen Werte der Abreißfeldstärke durch die Temperaturbewegung der adsorbierten Atome merklich beeinflußt wären, dann müßten sich ja bei genügend tiefen Temperaturen beträchtlich größere Abreißfeldstärken ergeben. Beim Rubidium ist das Verhältnis der mittleren Wärmeenergie zur Bildkraftenergie am größten; wir haben deshalb zunächst die Abreißfeldstärke des Rubidiums bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs (etwa 90° K) gemessen, wobei die ganze Entladungsrohre in flüssigen Sauerstoff eingetaucht wurde. Dabei ergab sich, daß bei dieser Temperatur die Abreißfeldstärke sicher um weniger als 10%, wahrscheinlich sogar um weniger als 5% größer ist als bei Raumtemperatur (300° K). Wir glauben deshalb nicht, daß die Unterschiede der Zahlenwerte von Spalte 2 und 3 der Tabelle auf einen Tempera-

tureinfluß zurückgeführt werden können. Wir vermuten vielmehr, daß diese Unterschiede einen Hinweis darauf darstellen, daß die Feldionisation der adsorbierten Atome, die wir als Voraussetzung dafür angenommen haben, daß der Abreißvorgang im elektrischen Felde eintreten kann, gar nicht vollständig zu sein braucht, sondern daß dafür auch schon eine partielle Ionisation ausreichend sein kann. Denn die Dauer des Abreißvorganges ist wegen der großen Masse der Ionen zweifellos groß gegenüber der mittleren statistischen Schwankungszeit des Ionisierungszustandes, so daß sich für die effektive Größe der Bildkraft, d. h. für ihren zeitlichen Mittelwert während des Abreißvorganges, wegen der Feldabhängigkeit des mittleren Ionisierungsgrades ein zwar von der Feldstärke abhängiger, aber durchaus definierter Wert ergeben muß, der jedenfalls kleiner sein wird als derjenige, den man bei vollständiger Ionisierung der Atome erhalten würde.

Es ist aber ohnehin nicht überraschend, daß unsere primitive Bildkraft-Vorstellung nur in erster Näherung eine befriedigende und durch ihre Anschaulichkeit einleuchtende Erklärung der Versuchsergebnisse über die Felddesorption positiver Ionen zu liefern vermag. Denn bei näherer Betrachtung darf man ja nicht außer acht lassen, daß das abzureißende Ion in Wirklichkeit nicht der ebenen Oberfläche eines idealisierten metallischen Leiters gegenübersteht, sondern der mehr oder weniger dicht besetzten obersten Netzebene des Kristallgitters, deren „Rauhigkeit“ von derselben Größenordnung ist wie der Abstand des Ions von der Oberfläche. Außerdem muß noch der Polarisationseffekt berücksichtigt werden, der darin besteht, daß die aus Leitungselektronen bestehende negative Ladungswolke an der Oberfläche des Metalls durch das außen angelegte elektrische Feld etwas zurückgedrängt wird, so daß die elektrische Bindungsfestigkeit des vor dieser Ladungswolke sitzenden ionisierten Adatoms vermindert und

⁷ F. KIRCHNER u. H. KIRCHNER, I. c.⁴, S. 399.

damit sein „effektiver Abstand von der Metalloberfläche“ vergrößert wird.

Wie gut brauchbar aber der einfache Bildkraftansatz trotzdem in solchen Fällen bleibt, wo es sich darum handelt, zunächst eine anschauliche Erklärung für interessante experimentelle Ergebnisse zu finden, wollen wir zum Schluß noch an einem anderen Beispiel zeigen. Wir haben früher schon darauf hingewiesen⁸, daß der Bildkraftansatz in der einfachsten Form nur bei sehr geringem Bedeckungsgrad der Metalloberfläche mit adsorbierten Atomen zulässig ist. Denn wenn der gegenseitige Abstand der adsorbierten Atome nicht mehr groß gegenüber ihrem Durchmesser ist, dann treten zu der Bildkraft des einzelnen Ions noch die von den elektrischen Bildladungen der Nachbarionen herrührenden Anziehungskräfte hinzu und die zum Abreißen der Ionen erforderliche Feldstärke wird entsprechend größer; dies stimmt qualitativ mit dem experimentellen Befund überein, nach dem die Abreißfeldstärke im allgemeinen mit dem Bedeckungsgrad zunimmt⁹. Für kleine Bedeckungsgrade kann man die durch die Nachbarn bewirkte Zunahme der Abreißfeldstärke leicht ausrechnen; z. B. sollte bei einer Bedeckung mit 10^{14} Adatomen pro cm^2 die Abreißfeldstärke hiernach um 25 bis 30% größer sein als bei sehr geringem Bedeckungsgrad, und eine Zunahme von dieser Größenordnung entspricht tatsächlich dem experimentellen Befund.

Der obige Hinweis darauf, daß das einzelne ionisierte, also elektrisch geladene Adatom einer zusammenhängenden adsorbierten Schicht nicht nur durch seine eigene Bildladung, sondern noch zusätzlich durch die Bildladungen der benachbarten geladenen Adatome festgehalten wird, liefert übrigens eine einfache und zugleich überzeugende Erklärung für die Erfahrungstatsache, daß bei den Abreißversuchen gewöhnlich die „ganze Schicht“ in größeren Bereichen *auf einmal* abreißt.

II. Die Bildkraft von polarisierten Atomen und ihre Bedeutung für die Feldionisation

Bei den bisherigen Überlegungen ist die polarisierende Wirkung der elektrischen Felder auf die Atome bzw. Moleküle, die an der Metalloberfläche

adsorbiert sind oder sich im Raum unmittelbar darvorbefinden, noch gar nicht berücksichtigt worden. Die polarisierende Wirkung eines elektrischen Feldes von der Stärke F besteht bekanntlich darin, daß ein Dipol parallel zur Feldrichtung induziert wird, dessen Moment gegeben ist durch

$$\mu = \alpha F,$$

wo α die Polarisierbarkeit des Atoms bedeutet. Durch das elektrische Feld, das der Bildkraft des induzierten Dipoles entspricht, kann nun, wie wir zeigen werden, die effektive Feldstärke vor der Metalloberfläche unter Umständen beträchtlich vergrößert werden. Die Feldstärke des elektrischen Bildes des induzierten Dipoles vom Moment μ ist nämlich in einem Abstand a , der groß gegenüber den Abmessungen des Dipoles ist, gegeben durch:

$$F' = \frac{2\mu}{a^3} = \frac{2\alpha(F+F')}{a^3}.$$

Das tatsächliche, für die Feldionisation wirksame elektrische Feld wird demnach vergrößert auf den Betrag

$$F+F' = F \cdot \frac{1}{(1-2\alpha/a^3)}.$$

Die statische Polarisierbarkeit des Rubidiumatoms ist nach den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN¹⁰ $50 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, während für das Mg- und Ag-Atom noch keine Zahlenwerte für die Polarisierbarkeit vorzuliegen scheinen. In den gleichen Tabellen ist aber die Polarisierbarkeit des Be-Atoms zu $9,3 \cdot 10^{-24}$ angegeben, während diejenige der Alkaliatome vom Lithium bis zum Caesium von 12 bis $61 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ansteigt. Man muß daher annehmen, daß die Polarisierbarkeit des Magnesiumatoms, und wahrscheinlich auch diejenige des Silberatoms, mindestens bei $10 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ liegt. Auf der anderen Seite ist der kleinste Wert, den der im Nenner des maßgebenden Quotienten $2\alpha/a^3$ stehende Abstand a annehmen kann, der Atomdurchmesser, also ca. $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ für Rubidium und ca. $3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ für Magnesium und Silber. Der Wert des Quotienten kann also maximal rund 0,8 für Rubidium und rund 0,7 für Magnesium und Silber werden. Die effektive, für die Feldionisation maßgebende elektrische Feldstärke kann also infolge der Bildkraft des induzier-

⁸ F. KIRCHNER u. H. KIRCHNER, I. c.⁴, S. 399.

⁹ Die Zunahme der Abreißfeldstärke mit dem Bedeckungsgrad ist schon von E. W. MÜLLER bei seinen Versuchen mit Barium (I. c.) festgestellt, aber von ihm auf eine Vermin-

derung der effektiven Feldstärke zurückgeführt worden. (E. W. MÜLLER, Ergebni. exakt. Naturw. 27, 290 [1953].)

¹⁰ LANDOLT-BÖRNSTEIN I, 1, S. 401.

ten Dipols unmittelbar vor der Metalloberfläche beim Rubidium ungefähr um den Faktor 5, beim Magnesium und Silber ungefähr 3-mal so groß sein, als die aus der angelegten Spannung und den geometrischen Abmessungen berechnete Feldstärke. Wenn man ferner beachtet, daß ja unter den vorliegenden Verhältnissen der Abstand a des Dipols schon von der gleichen Größenordnung ist wie seine eigenen Abmessungen, und daß daher die Feldstärke in Wirklichkeit noch größer ist als sich aus dem oben angenommenen $1/a^3$ -Gesetz ergibt, so kann kein Zweifel daran bestehen, daß die der Bildkraft des induzierten Dipols entsprechende Feldstärke tatsächlich einen sehr wesentlichen Beitrag zur Feldionisation der Atome vor einer Metalloberfläche liefern muß.

Bei der Betrachtung der Feldionisation von Atomen oder Molekülen, die an einer Metalloberfläche adsorbiert sind oder sich im Gasraum unmittelbar vor der Metalloberfläche befinden, darf demnach die polarisierende Wirkung des elektrischen Feldes keinesfalls außer acht gelassen werden, da ja die Wahrscheinlichkeit der Feldionisation infolge der Erhöhung der Feldstärke, die von der Bildkraft des induzierten Dipols herrührt, erheblich vergrößert wird. Da für diesen zusätzlichen Beitrag zur Ionisierungswahrscheinlichkeit die Größe der Polarisierbarkeit des betreffenden Atoms von entscheidender Bedeutung ist, sollte die Ionisierungswahrscheinlichkeit bei Atomen, die eine große Polarisierbarkeit besitzen, wie die Alkaliatome, durch die Dipol-Bildkraft besonders stark vergrößert werden. Wir haben diese Folgerung durch Messung der Feldionenströme in Rubidiumdampf bei verschiedenen Dampfdrucken

experimentell geprüft und in sehr eindrucksvoller Weise bestätigt gefunden: Der Feldionenstrom im Rubidiumdampf übersteigt schon bei einer Feldstärke von ca. $5 \cdot 10^6$ Volt/cm, bei der ohne Berücksichtigung der Dipol-Bildkraft die Ionisierungswahrscheinlichkeit noch unmeßbar klein sein müßte, größtenteilsmäßig den Wert, den man erwarten würde, wenn alle auf die Metalloberfläche auftreffenden Rubidiumatome ionisiert werden.

Eine quantitative Prüfung der Rolle, die die Dipol-Bildkraft für die Feldionisation im freien Raum vor der Spitze unter verschiedenen Versuchsbedingungen spielt, scheint in solchen Fällen erfolgversprechend zu sein, in denen die Feldionisation schon in verhältnismäßig großem Abstand vor der Metalloberfläche stattfindet. Hierzu bedarf es aber noch einer Klärung der folgenden Frage: Bei stationärem Betrieb einer Feldionisations-Entladung, wie sie auch im „Feld-Ionen-Mikroskop“ verwendet wird¹¹, treffen die durch eine Entladungsspannung von 10 bis 20 kV beschleunigten Ionen auf den zur Beobachtung dienenden Leuchtschirm. Beim Aufprall lösen sie dort zweifellos Sekundärelektronen aus, die nun ihrerseits auf die Spitze zu beschleunigt werden. Ein gewisser Teil dieser Elektronen wird auf die Oberfläche der Spitze treffen und kann Atome oder Moleküle, die dort adsorbiert sind, ionisieren. Ein Teil der zur Beobachtung gelangenden Ionen entstammt daher nicht einem Feldionisierungsprozeß, sondern entsteht einfach durch Elektronenstoß. Nach einigen orientierenden Versuchen, die wir mit magnetischen Ablenkungsfeldern gemacht haben, scheint dieser Anteil zwar nicht erheblich zu sein; eine genauere Prüfung ist aber doch noch notwendig.

¹¹ E. W. MÜLLER, Z. Phys. **131**, 136 [1951]; Ergebn. exakt. Naturw. **27**, 354 [1953]; M. DRECHSLER, G. PANKOW u. R. VANSELOW, Z. Phys. Chem. **4**, 249 [1955]; R. GOMER u.

M. G. INGHAM, Z. Naturforschg. **10a**, 863 [1955]; E. W. MÜLLER, ebd. **11a**, 87 [1956].