

$$F \sim \exp \left\{ -t \left[\Phi - \frac{\pi}{2} \frac{\log(\varrho_2 a^4 |n|^{2/\varrho_1^5})}{\log(2t/k\varrho_1)} \right] \right\} \quad (\text{A } 12)$$

und verschwindet für $\Phi > 0$ und $t \rightarrow \infty$ exponentiell. Auf der Nullstellenkurve von $H_v^{(1)}(k\varrho_2)$ wird

$$F \sim \left(\frac{a}{\varrho_1} \right)^x \exp \left\{ -t \left[\Phi - \frac{\pi}{2} \frac{\log(a^3 |n|^{2/\varrho_2^3})}{\log(2t/k\varrho_1)} \right] \right\}. \quad (\text{A } 13)$$

Hier verschwindet F für $\Phi \geq 0$ und $t \rightarrow \infty$ exponentiell. Auf der positiv reellen Achse gilt asymptotisch

$$F \sim \left(\frac{a}{\varrho_1 \varrho_2} \right)^t \left(\frac{l k a}{2 t} \right)^{2t}. \quad (\text{A } 14)$$

F verschwindet hier sogar stärker als exponentiell.

NOTIZEN

Die Energieverteilung der Elektronenemission mechanisch bearbeiteter Metalloberflächen

Von J. LOHFF

Institut für angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 12 a, 267—268 [1957]; eingegangen am 11. Februar 1957)

Einige Metalle emittieren in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre nach der Bearbeitung mit einer Stahlbürste Elektronen als Folge chemischer Reaktionen an der Oberfläche^{1, 2}. Um den Elementarprozeß der Elektronenemission näher kennen zu lernen, wurde die Energieverteilung gemessen.

Die zur Probenoberfläche senkrechte Komponente v_z der Geschwindigkeit läßt sich mit einer Gegenfeldanordnung messen, welche alle Elektronen registriert, deren Energie $E_z = \frac{1}{2} m v_z^2$ größer als eV (V = Gegenspannung) ist. Dieses Gegenfeld wurde durch ein engmaschiges und feindrähtiges Netz erzeugt. Die durch das Gitter hindurchgelassenen Elektronen wurden nachbeschleunigt und zum Nachweis in einen Sekundärelektronenvervielfacher geschossen. Die emittierenden Proben hatten eine Fläche von ungefähr $0,4 \text{ cm}^2$. Sie befanden sich im Abstand von 2 mm unter dem Gitter und waren mit einem ringförmigen, in der Ebene der Probenoberfläche liegenden Blech umgeben, um definierte Potentialverhältnisse zu erhalten.

Da die Elektronenemission zeitlich abklingt, wurde zur Messung der Energieverteilung folgendes Verfahren gewählt, welches sich als brauchbar herausstellte: Bei einer festen Gitterspannung U und einem konstanten Sauerstoffdruck im Rezipienten wurde die Probe mit einer Stahlbürste bearbeitet, unter das Gitter gedreht und zu einem festen Zeitpunkt t nach der Bearbeitung die mittlere Zahl N der in der Sekunde durch das Gitter hindurchgetretenen Elektronen mit einem an den Vervielfacher angeschlossenen Mittelwertmesser bestimmt. Die Verteilungskurve $N(U)$ ergab sich durch Wiederholung dieses Versuches bei verschiedenen Gitterspannungen.

Abb. 1 zeigt die Verteilungskurven der Emission von Aluminium bei $5 \cdot 10^{-4} \text{ Torr O}_2$. Der Kurvenparameter ist die Zeit t nach der Bearbeitung. Man erhält bei niedrigen Gitterspannungen Geraden, die nach dem

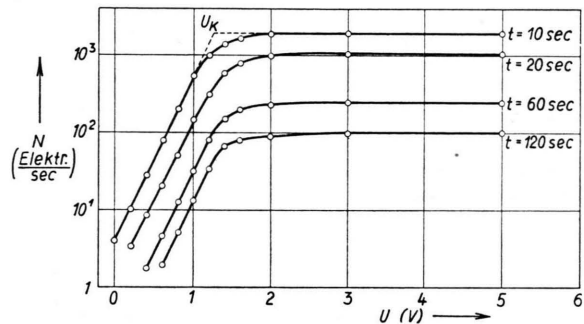


Abb. 1. Die Energieverteilung der Elektronenemission von Aluminium nach der Bearbeitung mit einer Stahlbürste bei $5 \cdot 10^{-4} \text{ Torr O}_2$, gemessen mit einer Gegenfeldanordnung. U = Gitterspannung, U_K = Kontaktpannung zwischen Probe und Gitter, t = Zeit nach der Bearbeitung.

Durchlaufen eines Übergangsgebietes in die Horizontale, die Sättigung, übergehen. Die Lage des Knicks ist durch die Kontaktpannung U_K zwischen der Probe und dem Gitter gegeben. Es läßt sich zeigen, daß die Abrundung der Kurve im Knick mindestens zum großen Teil durch die geometrische Anordnung bedingt ist³. Außerhalb dieses Übergangsgebietes ist die Verteilung durch die Gleichung

$$N(U) = N_0 \exp \frac{U - U_K}{\bar{U}} \quad (1)$$

zu beschreiben, wo N_0 der Sättigungsstrom und \bar{U} eine Konstante ist. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich die mittlere Energie $e\bar{U}$ der Elektronen. Diese war bei den Versuchen bis auf ungefähr $0,02 \text{ eV}$ reproduzierbar. Man erhält für alle Kurven der Abb. 1:

$$\bar{E}_z = e\bar{U} = 0,20 \pm 0,02 \text{ eV}.$$

abhängiger Teil der besonders schräg emittierten Elektronen kann das Gitter wegen dessen endlicher Ausdehnung nicht erreichen. Daraus errechnet sich eine Abrundung der Kurve in der Umgebung der Kontaktpannung.

¹ J. LOHFF u. H. RAETHER, Naturwiss. 42, 66 [1955]; Z. Phys. 142, 310 [1955].

² J. LOHFF, Z. Phys. 146, 436 [1956].

³ Die Elektronen werden unter verschiedenen Winkeln zur Oberfläche austreten. Ein von der Gegenspannung $|U - U_K|$



Die mittlere Energie ist, wie Abb. 1 zeigt, von der Zeit nach der Bearbeitung unabhängig. \bar{U} ist beim Al auch unabhängig vom Druck. Bei $5 \cdot 10^{-6}$ Torr ohne O_2 -Zufuhr (die Emission ist hier auf den restlichen Sauerstoff zurückzuführen) ergibt sich für verschiedene Zeiten t innerhalb der Reproduzierbarkeit derselbe Wert.

Eine Unabhängigkeit der Verteilung von der Zeit t nach der Bearbeitung liefern auch Zn, Mg und Li. Der zur Emission führende Prozeß scheint also zu jeder Zeit derselbe zu sein. Die Oxydationsgeschwindigkeit hat anscheinend keinen Einfluß auf die Einzelprozesse, da sie sicher mit der Zeit abnimmt.

In Tab. 1 sind die aus den Messungen gewonnenen mittleren Energien bei verschiedenen Drucken zusammengestellt. Sie liegen alle in der Größenordnung von 0,2 eV. Während sie bei Zn und Al unabhängig vom Sauerstoffdruck zu sein scheinen, zeigen die Verteilungen bei Mg und Li eine geringe Druckabhängigkeit. Das deutet auf eine geringfügige Beeinflussung der Prozesse durch die Menge des auf die Oberfläche treffenden Sauerstoffs hin. Ein systematischer Gang — etwa mit der chemischen Aktivität der Elemente — ist nicht festzustellen, wenn man von der Beobachtung absieht, daß die Druckabhängigkeit bei den besonders schnell oxydierenden Metallen Mg und Li auftritt.

Es war von besonderem Interesse, etwas über die höchsten nachweisbaren Energien zu erfahren. Der

Metall	Druck Torr	\bar{U} Volt	Druck Torr O_2	\bar{U} Volt
Li	$7 \cdot 10^{-6} *$	0,14	$1 \cdot 10^{-4}$	0,18
Mg	$7 \cdot 10^{-6} *$	0,16	$1 \cdot 10^{-4}$	0,13
Al	$5 \cdot 10^{-6} *$	0,20	$5 \cdot 10^{-4}$	0,20
Zn	$1 \cdot 10^{-4} O_2$	0,15	$2 \cdot 10^{-4}$	0,15

Tab. 1. Mittlere Energien der Emission einiger Metalle bei verschiedenen Sauerstoffdrucken. Die mit * bezeichneten Werte geben den Restgasdruck an.

Energiebereich, welchen die Messungen erfassen, ist wegen der geringen Intensitäten relativ klein. Am günstigsten liegen die Verhältnisse kurz nach der Bearbeitung, wenn die Intensitäten am größten sind. Dort konnten beim Al Elektronen von mindestens 2,2 eV nachgewiesen werden. Die besonders hohen Intensitäten der Emission von Li gestatteten es, die Verteilungskurven bis zu Gegenspannungen von $|U - U_K| = 2,4$ V zu verfolgen; im Rahmen der Meßgenauigkeit sind Abweichungen von der Exponentialverteilung (1) nicht festzustellen.

Durch welche Vorgänge das gemessene Verteilungsgesetz (1) und die relativ hohen Elektronenenergien zustande kommen, ist noch nicht zu entscheiden.

Der Isotopieeffekt bei Stromdurchgang in geschmolzenem Lithiummetall

Von A. LUNDÉN, A. LODDING und W. FISCHER

Physikal. Institut, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, und Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. **12 a**, 268—269 [1957]; eingegangen am 10. Februar 1957)

Bei Stromdurchgang in geschmolzenen Metallen wird das leichte Isotop an der Anode angereichert, wie Untersuchungen in Quecksilber¹, Gallium², Kalium³, Indium⁴, Zinn^{5,6}, Zink⁶ und Cadmium⁶ gezeigt haben. Es liegen theoretische Arbeiten von KLEMM⁷, DE GENNES⁸ und BRESLER und PIKUS⁹ vor, die sich mit der Deutung dieses sog. HAEFFNER-Effektes befassen.

Wir stellten uns die Aufgabe, den Isotopieeffekt in Lithium zu messen. Da geschmolzenes Lithiummetall Glas, Quarz und andere keramische Materialien stark angreift, beschlossen wir, Kapillaren aus rostfreiem Stahl zu verwenden¹⁰. Die Leitfähigkeit geschmolzenen

Lithiums ist viel größer als die des Stahles, weshalb bei der Verwendung dünnwandiger Rohre der größte Teil des Stromes durch das Lithium geht.

An eine Stahl-Kanüle (Innendurchmesser 0,7 mm, Wandstärke 0,15 mm, Länge 20 cm) wurde oben ein weites Rohr und unten ein Stab angelötet. (Hartlötung: Castolin Nr. 16 F/16.) Das Gefäß wurde in einem Ölbad erwärmt. Einige Stücke Lithiummetall wurden im weiten Rohr unter Vakuum geschmolzen. Durch Wiederherstellen des atmosphärischen Druckes wurde die Kanüle mit Lithium gefüllt. Das weite Rohr diente als Anode und der Stab als Kathode. Bei einer Temperatur von $300 \pm 10^\circ \text{C}$ wurde Gleichstrom von im Mittel $36,7 \pm 0,3$ A (mittlere Stromdichte 7450 A/cm^2) 159 Stunden lang durch das Gefäß geleitet. Die gesamte Ladungsmenge war 5840 ± 50 Ah. Der Vergleich des Widerstandes der Kanüle vor und nach dem Füllen mit Lithium ergab, daß bei dem Versuch $78 \pm 2\%$ des Stromes durch das Lithium ging. Die effektive Ladungsmenge war demnach 4560 ± 60 Ah. Der spezifische Widerstand von Lithium bei $300 \pm 10^\circ \text{C}$ ergab sich zu

¹ E. HAEFFNER, Nature, Lond. **172**, 775 [1953]. — E. HAEFFNER, Th. SJÖBORG u. S. LINDHE, Z. Naturforsch. **11 a**, 71 [1956].

² G. NIEF u. E. ROTH, C. R. Acad. Sci., Paris **239**, 162 [1954]. — M. GOLDMAN, G. NIEF u. E. ROTH, C. R. Acad. Sci., Paris **243**, 1414 [1956].

³ A. LUNDÉN, C. REUTERSWÄRD u. A. LODDING, Z. Naturforsch. **10 a**, 924 [1955].

⁴ A. LODDING, A. LUNDÉN u. H. v. UBISCH, Z. Naturforsch. **11 a**, 139 [1956].

⁵ A. KLEMM, unveröffentlicht.

⁶ A. LODDING, Z. Naturforsch., im Druck.

⁷ A. KLEMM, Z. Naturforsch. **9 a**, 1031 [1954].

⁸ P. G. DE GENNES, J. Phys. Radium **17**, 343 [1956].

⁹ S. E. BRESLER u. G. E. PIKUS, Zh. Tekn. Fiz. **26**, 109 [1956].

¹⁰ Die Anregung dafür haben wir Herrn Dr. A. KLEMM, Mainz, zu verdanken.