

Wie bereits erwähnt, wird die verstärkte SI-Emission beim Ionenbeschuß in einer Sauerstoffatmosphäre sowohl durch die Bildung von Oxyden als auch auf Grund der durch die Sauerstoffadsorption hervorgerufenen Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit bedingt. Die Wirksamkeit der Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit zeigt sich deutlich in der bei allen Metallen durchgängig gemachten Beobachtung, daß beim Beschuß in der Sauerstoffatmosphäre die Ionen aus Ober-

flächenverunreinigungen (hauptsächlich Fragmente der Kohlenwasserstoffverbindungen) — wenn auch nicht in dem Maße wie die Metallionen — wesentlich stärker als beim Argonbeschuß auftreten.

In Übereinstimmung mit früher an Tantaloberflächen durchgeführten Messungen<sup>9</sup> zeigen eine Auswertung der Spektren sowie Gegenfeldmessungen, daß die Oxydionen immer mit wesentlich niedrigerer mittlerer Energie emittiert werden als die Metallionen selbst.

<sup>9</sup> A. BENNINGHOVEN, Z. Physik **199**, 141 [1967].

## Fermi-Niveau und Flachbandpotential von Molekulkristallen aromatischer Kohlenwasserstoffe

FRANK LOHMANN

Cyanamid European Research Institute, 1223 Cologny/Genf,  
Schweiz

(Z. Naturforsch. **22 a**, 843—844 [1967]; eingegangen am 8. Mai 1967)

The sum of ionization energy and electron affinity for aromatic hydrocarbon molecules is constant and therefore the FERMİ level for intrinsic aromatic hydrocarbon crystals is in first approximation independent of the nature of the hydrocarbon. This relationship leads in turn to a constant value for the flat band potential of aromatic hydrocarbon crystals in contact with an electrolyte. An estimate of this value is given.

Das elektrische Verhalten der Molekulkristalle aromatischer Kohlenwasserstoffe hat im Hinblick auf physikalisch-chemische und elektrochemische Fragestellungen wachsendes Interesse gefunden<sup>1-3</sup>. Wie für die elektrischen Eigenschaften des Kontaktes Metall/Halbleiter ist auch für die des Kontaktes zwischen einem Molekulkristall und einem anderen elektrisch leitenden System die gegenseitige Lage der FERMİ-Niveaus beider Systeme vor der Berührung entscheidend<sup>3, 4</sup>. Während die FERMİ-Energie für Metalle, Halbleiter oder Elektrolytlösungen bestimmt oder zumindest abgeschätzt werden kann, fehlen entsprechende Daten für die Molekulkristalle aromatischer Kohlenwasserstoffe völlig. Im folgenden wird eine Abschätzung der Energie des FERMİ-Niveaus unter der Annahme versucht, daß der Molekulkristall als Eigenhalbleiter angesehen werden kann.

Für Molekulkristalle ist die Überlappung der Orbitale benachbarter Moleküle meist gering. So erhält man für die Resonanzintegrale nächster Nachbarn im Anthralkristall Werte von 1 bis  $30 \cdot 10^{-16}$  erg<sup>5</sup>. Auf Grund der geringen Wechselwirkung scheint es daher

sinnvoll, mit stark gebundenen, lokalisierten elektrischen Trägern im Molekulkristall zu rechnen. Einem lokalisierten Elektron entspricht ein Radikalanion  $M_K^-$ , einem lokalisierten Defektelektron ein Radikalkation  $M_K^+$  im Kristall. Die geringe Beweglichkeit der Ladungsträger in einem Molekulkristall wie Anthracen<sup>6</sup> weist darauf hin, daß wahrscheinlich durch Wechselwirkung derartiger Zustände ein Energieband geringer Breite gebildet wird<sup>6a</sup>. Näherungsweise sollte also im Molekulkristall die Energie  $E_L$  des Leitfähigkeitsbandes durch die Energie der Radikalanionen und die Energie  $E_V$  des Valenzbandes durch die Energie der Radikalkationen gegeben sein. Zuerst hat LYONS<sup>7</sup> derartige Abschätzungen durchgeführt. Beziehen wir den Nullpunkt der Energie auf das Elektron in unendlichem Abstand und zählen wir die Energie im Festkörper negativ, dann erhält man<sup>8, 9</sup>

$$E_L = -A_K, \quad E_V = -I_K, \quad (1), (2)$$

wobei  $I_K$  die Ionisierungsenergie des Kristalles und  $A_K$  die Elektronenaffinität des Kristalles ist. Für  $I_K$  und  $A_K$  gelten die Beziehungen<sup>1</sup>

$$I_K = I_G - P_K, \quad (3)$$

$$A_K = A_G + P_K. \quad (4)$$

$I_G$  und  $A_G$  beziehen sich auf die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität des freien Moleküls,  $P_K$  ist die Polarisationsenergie des Kristalles. Wie oben ausgeführt, sehen wir näherungsweise den Molekulkristall als Eigenhalbleiter mit der Energie des FERMİ-Niveaus  $E_{F, K}$  in der Mitte des verbotenen Bandes an

$$E_{F, K} = \frac{1}{2} (E_V + E_L). \quad (5)$$

Mit (1), (2) sowie (3) und (4) ergibt sich<sup>9</sup>

$$E_{F, K} = -\frac{1}{2} (I_K + A_K) = -\frac{1}{2} (I_G + A_G). \quad (6)$$

<sup>1</sup> L. E. LYONS in D. FOX, M. M. LABES u. A. WEISSBERGER, Physics and Chemistry of the Organic Solid State, Vol. 1, New York 1963.

<sup>2</sup> D. R. KEARNS, Advan. Chem. Phys. **7**, 282 [1964].

<sup>3</sup> W. MEHL u. J. M. HALE in P. DELAHAY u. C. W. TOBIAS, Advan. in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 6, Interscience, erscheint 1967.

<sup>4</sup> A. ROSE, Concepts in Photoconductivity and Allied Problems, Interscience, New York 1963, S. 129 ff.

<sup>5</sup> O. H. LEBLANC, J. Chem. Phys. **35**, 1275 [1961].

<sup>6</sup> R. G. KEPLER, Phys. Rev. **119**, 1226 [1960].

<sup>6a</sup> W. HELFRICH u. P. MARK, Z. Physik **171**, 527 [1963].

<sup>7</sup> L. E. LYONS, J. Chem. Soc. **1957**, 5001.

<sup>8</sup> N. S. HUSH, unveröffentlicht.

<sup>9</sup> F. LOHMANN u. W. MEHL, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., im Druck.



Aus theoretischen Berechnungen mit Hilfe der MO-Methode folgt aber, wie zuerst von HUSH und POPLÉ<sup>10</sup> sowie später von HEDGES und MATSEN<sup>11</sup> gezeigt worden ist, daß für Moleküle aromatischer Kohlenwasserstoffe die Summe aus Ionisierungsenergie  $I_G$  und Elektronenaffinität  $A_G$  konstant ist. Diese Vorhersage konnte experimentell bestätigt werden. Nach den letzten Ergebnissen gilt<sup>12</sup>

$$I_G + A_G = 8,34 \text{ eV.}$$

Mit (6) erhalten wir so

$$E_{F,K} = \text{const} = -4,17 \text{ eV.}$$

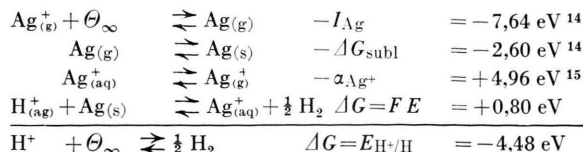
Bei Betrachtung des aromatischen Molekülkristalles als Eigenhalbleiter sollten daher alle aromatischen Molekülkristalle die gleiche FERMI-Energie von  $-4,17 \text{ eV}$  besitzen.

In der Elektrochemie der Halbleiter und isolierenden Halbleiter (Isolatoren), zu denen die aromatischen Molekülkristalle gehören, spielt das Flachbandpotential  $E_{FB}$  eine entscheidende Rolle. Es ist dasjenige Redoxpotential, bei dem keine Verbiegung der Energiebänder in der Elektrode beim Kontakt mit dem Elektrolyten eintritt<sup>13</sup>. In Abwesenheit von Grenzflächendipolen, die zu zusätzlichen Potentialdifferenzen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt führen können, ist das Flachbandpotential also durch die Energie des FERMI-Niveaus der Elektrode, im vorliegenden Falle des FERMI-Niveaus des Molekülkristalls  $E_{F,K}$  gegeben

$$E_{FB} = E_{F,K}/F.$$

$F$  ist die FARADAYSche Konstante. Der Nullpunkt der Potentialskala ist dabei das Elektron in unendlicher

Entfernung. Um das Flachbandpotential auf den Nullpunkt der elektrochemischen Potentialskala, die Standardwasserstoffelektrode, beziehen zu können, haben wir die Änderung der freien Enthalpie für die Reaktion  $H^+_{(aq)} + \Theta_{\infty} \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2$  abzuschätzen. Wir benutzen dazu folgenden Kreisprozeß:



Der Nullpunkt der elektrochemischen Skala, bezogen auf  $\Theta_{\infty}$ , liegt bei  $-4,48 \text{ eV}^*$ . Zur Umrechnung der FERMI-Energie auf das Flachbandpotential ist noch die Vorzeichengebung in beiden Bezugssystemen zu berücksichtigen. Die Potentiale der elektrochemischen Skala werden mit wachsender Elektronenaffinität der oxidierten Komponente positiver. Im physikalischen Sinne entspricht dies einer Absenkung des FERMI-Niveaus zu negativeren Energien. Wir erhalten für das Flachbandpotential  $U_{FB}$  der Molekülkristalle aromatischer Kohlenwasserstoffe, bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode,

$$U_{FB} = (1/F) (E_{H^+/H} - E_{F,K}) = -4,48 + 4,17 = -0,9 \text{ V.}$$

Von MEHL<sup>17</sup> ist eine experimentelle Abschätzung des Flachbandpotentials für den Anthracenkristall aus dem Verhalten oxidierender Redoxsysteme an der Anthracenelektrode versucht worden, wobei sich ein Wert von etwa  $-0,5 \text{ V}$  gegen die Standardwasserstoffelektrode ergibt.

<sup>10</sup> N. S. HUSH u. J. A. POPLÉ, Trans. Faraday Soc. **51**, 600 [1955].

<sup>11</sup> R. M. HEDGES u. F. A. MATSEN, J. Chem. Phys. **28**, 950 [1958].

<sup>12</sup> R. S. BECKER u. E. CHEN, J. Chem. Phys. **45**, 2403 [1966].

<sup>13</sup> J. F. DEWALD, Bell System Tech. J. **39**, 615 [1960].

<sup>14</sup> W. M. LATIMER, Oxidation Potentials, 2nd Ed., Englewood Cliffs, New York 1952.

<sup>15</sup> B. CASE, N. S. HUSH, R. PARSONS u. M. E. PROVER, J. Electroanal. Chem. **10**, 360 [1965].

\* Eine ältere Berechnung von NOYES<sup>16</sup> ergibt  $-4,54 \text{ eV}$ .

<sup>16</sup> R. M. NOYES, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 513 [1962].

<sup>17</sup> W. MEHL, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **69**, 583 [1965].

## BERICHTIGUNG

Zu R. SAISON and H. K. WIMMEL, Low Frequency Loss-Cone Instabilities of Plasma in TAYLOR Minimum-B Configurations, Z. Naturforschg. **22a**, 281 [1967].

There is a misprint in Equation (1). It should read as follows:

$$D(\omega) = \sum_{i,e} 2 \omega_p^2 \int d^3v \left\{ \left[ 1 - J_0^2 \left( \frac{k_{\perp} v_{\perp}}{\Omega} \right) \right] \frac{\partial f_0}{\partial v_{\perp}^2} + J_0^2 \left( \frac{k_{\perp} v_{\perp}}{\Omega} \right) \frac{k_z v_z + k_{\perp} v_B}{\omega + k_z v_z + k_{\perp} v_B} \frac{\partial f_0}{\partial v_z^2} \right\}.$$