

Über den Einfluß der Adsorption auf die Feldionisierung organischer Substanzen

I. Zusammenhang zwischen Ionenstrom und Austrittsarbeit

H. G. METZINGER und H. D. BECKEY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1020—1028 [1967]; eingegangen am 14. Dezember 1966)

A new effect was observed: The overall field ion current generated by thin wires or tips changes with the average work function of the metal if different organic substances are adsorbed.

The shift of the tunneling probability versus voltage curve with change of work function and of ionization potential for molecules such as heptane, and heptene is calculated.

This is compared with the shift of the experimental current-voltage curves with change of work function and ionization potential when supplying different organic compounds into the field ionization chamber and after addition of small amounts of another organic substance to the substance under discussion.

Physically adsorbed substances on platinum, like n-paraffins, are always shifting these curves to higher voltages. This corresponds to a lowering of the average work function. The shift is more pronounced with alcohols on platinum because of the large work function change due to the polar groups. The higher aliphatic alcohols — starting with pentanol — are forming two dimensional condensed phases as postulated by KEMBALL. This was proven by detection of stepwise increase of dimeric ions in the FI mass spectra of pentanol as compared with the lower alcohols. The hydrocarbon chains of the alcohol molecules are ordered perpendicular to the metal surface in these phases.

Benzene, ethylene and acetylene additives are shifting the FI-curves of paraffins to lower voltages, thus indicating a chemisorption process of these unsaturated compounds increasing the average work function of the platinum surface.

1. Allgemeines

1.1. Einleitung

Die Adsorption tritt bei der Feldionisation organischer Substanzen an Metalloberflächen in zweifacher Weise in Erscheinung. Einerseits wird die Ionisierungswahrscheinlichkeit über Änderungen der Elektronenaustrittsarbeit durch Adsorbatbeläge auf der Emitteroberfläche beeinflusst. Dieser Effekt soll hier ausführlich diskutiert werden. Andererseits ist der Teilchennachschub in die für Ionisierung geeigneten Gebiete der Emitteroberfläche von der Oberflächenkonzentration und Diffusion adsorbierter Meßgasmolekeln abhängig. Die Korrelation zwischen Teilchennachschub und Adsorption soll in einer späteren Arbeit behandelt werden.

Die Feldionisierungswahrscheinlichkeit einer Substanz ist eng verknüpft mit der Tunnelwahrscheinlichkeit $D(d_{\min})$ für das Valenzelektron der untersuchten Substanz im hohen elektrischen Feld an der Emitteroberfläche (d_{\min} = Mindestabstand von der Emitteroberfläche, in dem Feldionisierung auftreten kann¹). Es läßt sich zeigen, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit unter den üblichen Meßbedingungen für $D(d_{\min}) \geq 10^{-4}$ den Wert eins hat. Für $D(d_{\min}) < 10^{-4}$ sind Tunnelwahrscheinlichkeit und Ionisierungswahrscheinlichkeit zueinander propor-

tional. In Abb. 1 ist die Tunnelwahrscheinlichkeit als Funktion der Feldstärke F , der Elektronenaustrittsarbeit Φ des Emitters und der Ionisierungsarbeit I der zu ionisierenden Gasmolekeln darstellt.

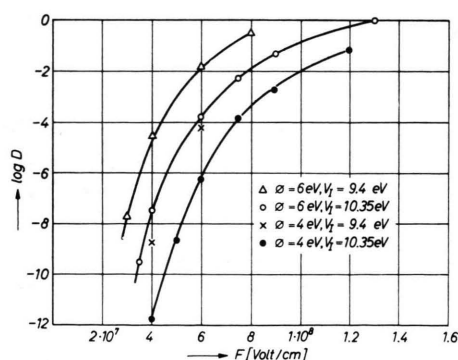


Abb. 1. Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit D von der Feldstärke F , der Elektronenaustrittsarbeit Φ und der Ionisierungsenergie I .

Wie man sieht, ist die Tunnelwahrscheinlichkeit — und damit auch die Ionisierungswahrscheinlichkeit — äußerst empfindlich gegenüber Änderungen der Elektronenaustrittsarbeit des Emitters, da diese den Minimumabstand $d_{\min} \approx (I - \Phi)/F$ stark beeinflusst¹.

¹ R. GOMER, Field Emission and Field Ionization, Harvard Univ. Press, Cambridge/Mass. 1961, S. 82.



Die Elektronenaustrittsarbeit kann durch physikalisch adsorbierte oder chemisorbierte Moleküle geändert werden. Dabei tritt bei physikalischer Adsorption stets eine Erniedrigung der Austrittsarbeit vom Betrage $4\pi\sigma M$ ein (σ = Oberflächendichte des Adsorbates, M = mittleres Dipolmoment je Adpartikel senkrecht zur Oberfläche). Bei Chemisorption kann sowohl eine Erhöhung als auch eine Erniedrigung der Elektronenaustrittsarbeit eintreten.

Wie im Abschnitt 1.2 gezeigt wird, werden die Feldionenströme stark durch Molekülausrichtung und gegenseitige Wechselwirkung im elektrischen Felde beeinflusst. Daher sollen diese Phänomene – unter besonderer Berücksichtigung der Wirkung eines äußeren elektrischen Feldes – diskutiert werden.

1.2. Molekülausrichtung und gegenseitige Wechselwirkung der Adpartikel im Oberflächenfeld und äußeren elektrischen Feld

Unpolare Molekeln lagern sich nach KEMBALL und RIDEAL² möglichst flach an die adsorbierende Oberfläche an.

Ein wesentlicher Einfluß der Polarisation des Adpartikels im elektrischen Oberflächenfeld oder im zusätzlichen äußeren elektrischen Feld an der Oberfläche eines Feldemitters auf die Ausrichtung unpolare Adpartikel besteht, wie KNÖPPEL und BECKEY³ zeigen konnten, nicht, da Paraffine und ähnliche unpolare Verbindungen nur eine vernachlässigbar geringe Anisotropie der elektrischen Polarisierbarkeit haben.

Bei adsorbierten Molekeln, die polare Gruppen enthalten, z. B. Alkoholen, Fettsäuren, Aminen, ist die freie Rotation des Moleküls stark eingeschränkt (s. Anm. ^{4, 5, 6}), indem die polare Gruppe, die den Hauptanteil der Adsorptionsenergie liefert, stets im direkten Kontakt mit der Oberfläche bleibt. Das permanente Dipolmoment ist im Oberflächenfeld und dem überlagerten elektrischen Feld ausgerichtet. Der unpolare Molekülrest besitzt bei kleinen Molekeln uneingeschränkte Bewegungsfreiheit; besteht er jedoch aus einer unverzweigten Kohlenwasserstoffkette von mehreren C-Atomen, so wird er flach an die

Oberfläche adsorbiert, da die durch den engen Kontakt aller Adsorbateile mit der Metalloberfläche gewonnene Adsorptionsenergie den Verlust an freier Beweglichkeit überkompensiert.

Bei erhöhter Teilchendichte müssen neben der Wechselwirkung mit der Oberfläche auch die gegenseitigen Wechselwirkungen der Adpartikel beachtet werden. Einfache, unpolare Substanzen büßen bei der Adsorption nur Translationsfreiheitsgrade ein. Sie verhalten sich also wie ein zweidimensionales, nicht-ideales Gas.

Bei Erreichung eines bestimmten Druckes unterliegt dieses einer zweidimensionalen Kondensation mit unstetiger Änderung der Belegungsdichte^{7–11}. Die Drucke im Gasraum über der adsorbierenden Oberfläche, bei denen Phasenübergänge in der Monoschicht erfolgen, liegen zwischen $1/100$ und $1/1000$ des Sättigungsdampfdruckes p_s .

Auch die Wechselwirkung polarer Molekeln läßt sich nach DE BOER⁶ durch eine zweidimensionale VAN DER WAALS-Gleichung beschreiben, wenn der Abstoßung gleichgerichteter Dipole durch ein Zusatzglied Rechnung getragen wird.

Bei der zweidimensionalen Kondensation polarer Substanzen, die zugleich eine lange Kohlenwasserstoffkette enthalten, richten sich die gestreckten, unpolaren Molekülteile gegenseitig auf^{4–6}. Der Verlust an Adsorptionsenergie wird durch die im gegenseitigen engen Kontakt gewonnene VAN DER WAALSSche Energie ausgeglichen.

Die Belegungsdichte der feldionisierenden Metalloberfläche mit permanenten und induzierten Dipolen ist im Falle aufgerichteter Molekeln besonders hoch. Dies führt zu starken Änderungen der Elektronenaustrittsarbeit und deutlichen Auswirkungen auf die Feldionisierungskurve.

Multischichtenadsorption ist nach KEMBALL auf einer Schicht aneinander aufgerichteter organischer Moleküle nicht möglich. Die äußere Oberfläche der schichtbildenden unpolaren Kohlenwasserstoff-Reste übt nur sehr geringe Kräfte auf neu angelagerte Partikel aus; letztere werden daher nahezu elastisch reflektiert.

² C. KEMBALL u. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London **187**, 53 [1946].

³ H. KNÖPPEL u. H. D. BECKEY, Z. Naturforsch. **21 a**, 1930 [1966]. — H. KNÖPPEL, Dissertation, Univ. Bonn 1965.

⁴ N. K. ADAM, The Physics and Chemistry of Surface, Oxford University Press, London 1941.

⁵ C. KEMBALL, Proc. Roy. Soc. London **190**, 117 [1946].

⁶ J. H. DE BOER, The Dynamic Character of Adsorption, Clarendon Press, Oxford 1953.

⁷ M. H. ARMBRUSTER u. J. B. AUSTIN, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 159 [1944].

⁸ G. JURA, E. H. LOESER, P. R. BASFORD u. W. D. HARKINS, J. Chem. Phys. **14**, 117, 344 [1946].

⁹ R. HAUL u. E. SWART, Z. Elektrochem. **61**, 380 [1957].

¹⁰ W. D. MACHIN u. S. ROSS, Proc. Roy. Soc. London A **265**, 455 [1962].

¹¹ D. H. EVERETT, Universität Bristol, persönliche Mitteilung.

1.3. Gleichzeitige Adsorption verschiedener Gase

Bei geringer Adsorbatdichte an der Oberfläche kann die Wechselwirkung der Adsorbatpartikel untereinander vernachlässigt werden. Dann ist nach DAMKOEHLER¹² das Verhältnis der Belegungsdichten σ_1 und σ_2 zweier gleichzeitig adsorbierter Gase wie folgt gegeben:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \text{const} \frac{p_1 w_2}{p_2 w_1} \exp[(E_{A1} - E_{A2})/RT] .$$

Die Größen p_i sind die Drucke, w_i der Platzbedarf pro adsorbiertes Molekül, E_{Ai} die Adsorptionsenergien.

Ist die Oberfläche nahezu vollständig mit einer adsorbierten Monoschicht bedeckt, d. h. $\Theta \approx 1$, so kommen zu den reinen Adsorptionskräften noch die Wechselwirkungskräfte zwischen den Adpartikeln hinzu. Je nach dem Verhältnis der Kräfte zwischen zwei Adpartikeln der Sorte 1, zwei Partikeln der Sorte 2 und zwischen je einem Partikel von Sorte 1 und einem von Sorte 2, wird das oben angegebene Verhältnis der Belegungsdichten verändert.

Die genannten Gesetzmäßigkeiten über die Adsorption von Gasmischungen haben entscheidende Konsequenzen bezüglich der quantitativen Auswertung von Feldionisations-Messungen.

Da die FI-Wahrscheinlichkeit von der Elektronenaustrittsarbeit der Emitteroberfläche abhängt, da adsorbierte Partikel die Austrittsarbeit verändern, und zwar je nach Dipolmoment, Polarisierbarkeit und Belegungsdichte in verschiedenem Maße, und da sich nach obiger Gleichung die Substanz höchster Adsorptionsenergie am stärksten an der Oberfläche anreichert, lassen sich keine absoluten Empfindlichkeitsfaktoren für die Ionisierung einzelner Meßgase angeben. Vielmehr wird der emittierte Meßgasionenstrom stets von der Zusammensetzung der untersuchten Gasmischung bzw. den im Restgas enthaltenen Substanzen hoher Adsorptionsenergie mitbestimmt.

So wird bei der Ionisierung eines aus den Komponenten einer homologen Substanzreihe bestehenden Gasmisches die Elektronenaustrittsarbeit des Emitters, die in die Gleichung für die Ionisierungswahrscheinlichkeit der einzelnen Komponenten eingeht, durch die Adsorption der schwersten Mischungs-komponente bestimmt.

Es werde ein Gemisch unpolarer und polarer Substanzen, z. B. Amine oder Alkohole, betrachtet. Letz-

tere haben meist eine hohe Adsorptionsenergie und bedingen durch die Ausrichtung der permanenten Dipolmomente im Oberflächenfeld äußerst starke Erniedrigungen der Elektronenaustrittsarbeit. Die Ionisierungswahrscheinlichkeit der unpolaren Meßgase wird dann stark erniedrigt im Vergleich zu dem Wert, den man beobachtet, wenn die Emitteroberfläche nur mit unpolarem Adsorbat bedeckt ist.

Da der Unterschied der Adsorptionsenergien in die obige Gleichung exponentiell eingeht, können sich auch Restgassubstanzen hoher Adsorptionsenergie an der Emitteroberfläche in solchem Maße anreichern, daß die Ionisierung von Meßgasen beeinflusst wird, deren Konzentration in der Gasphase mehrere Zehnerpotenzen höher als die Restgaskonzentration ist. Diese Störeffekte werden besonders leicht durch polare Substanzen, etwa Alkohole, Amine, Wasser, bedingt, die durch Polarisations-effekte im äußeren elektrischen Feld zusätzliche Anreicherung in der Nähe des Emitters erfahren und aufgrund ihrer permanenten Dipolmomente auch in geringer Oberflächenkonzentration eine merkliche Änderung der mittleren Elektronenaustrittsarbeit des Emitters verursachen.

1.4. Multischichtenadsorption

Werden auf einer Adsorbatmonoschicht weitere Schichten adsorbiert, so müssen zur Charakterisierung der speziell für Feldemissions- und Feldionisations-Messungen wirksamen Elektronenaustrittsarbeit Φ zusätzliche Gesichtspunkte Berücksichtigung finden.

a) Auch in der zweiten Schicht ist ein polarisierender Einfluß der Metalloberfläche spürbar. Die polarisierende Wirkung der in der ersten Schicht vom Oberflächenfeld induzierten Dipole sowie der in weiteren Schichten angelagerten Dipole muß beachtet werden. An der Oberfläche eines Feldionenemitters unterliegen alle in der Multischicht adsorbierten Partikel einer zusätzlichen Polarisation bzw. Ausrichtung durch das von außen angelegte elektrische Feld. – Diese drei Polarisierungseffekte wirken sich wie eine Erniedrigung der Elektronenaustrittsarbeit der Emitteroberfläche aus.

b) Die Feldstärke in der Multischicht, besonders wenn diese einer dichtgepackten, kondensierten Phase gleicht, wird auf F/ϵ erniedrigt. ϵ ist die Dielektrizitätskonstante des Adsorbates. Es ist allerdings zu beachten, daß ϵ im hohen elektrischen Feld stark herabgesetzt wird^{13, 14}.

¹² G. DAMKÖHLER, Z. Phys. Chem. B **23**, 58 [1933].

¹³ P. DEBYE, Polar Molecules, Dover Publish. Inc. USA, 1929.

¹⁴ H. D. BECKEY, Z. Naturforschg. **15a**, 822 [1960].

c) Die Atome der Adsorbat-Multischicht stellen für Tunnelelektronen, wegen der unvollkommenen Abschirmung der positiven Kernladung in der Nähe des Kerns, kurzreichende, aber stark anziehende Potentialmulden dar. Bei der Feldionisierung wirken somit die unterhalb d_{\min} adsorbierten Atome und Moleküle als Löcher im zu durchtunnelnden Potentialwall¹⁵. Dieser Effekt hat die gleiche Wirkung wie eine Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit.

2. Experimentelles

In Abb. 2 ist die Meßapparatur schematisch dargestellt. V ist ein Vorratskolben aus Glas von etwa 3 Liter Inhalt, BA ein BAYARD-ALPERT-Ionisationsmanometer. MZ ist ein Stahlzylinder von 6 cm Durchmesser und 15 cm Höhe. MZ stellt die eigentliche Meßzelle dar. H_1 bis H_4 sind ausheizbare Ventile der Firma Gachot.

Der gestrichelt umrahmte Teil der Apparatur wurde mittels eines kastenförmigen elektrischen Ofens regelmäßig über Nacht auf 200 °C ausgeheizt. Die in der Skizze rechts vom Ofen liegenden Teile des Einlaßsystems wurden von Zeit zu Zeit durch Umwickeln mit Heizdrähten auf 150 °C erhitzt. Zum Evakuieren der Apparatur wurden Quecksilber-Diffusionspumpen benutzt.

Den inneren Aufbau der Meßzelle MZ zeigt Abb. 3. Ein zylindrischer Kollektor aus V2A-Blech von 6 cm Höhe und 5 cm Durchmesser umgibt den in der Zylinderachse aufgespannten Emitterdraht E. Als Emitter wurden WOLLASTON-Platin-Drähte von 2,5 μ Durchmesser und 1 cm Länge sowie durch Kathodenzerstäubung mit einer Platinschicht belegte Quarzfäden von 3 μ Durchmesser benutzt.

Als Hochspannungsversorgung diente ein hochfrequenzstabilisiertes Netzgerät, das maximal 30 kV lieferte. Mit Hilfe eines elektronischen Zusatzgerätes konnte die Hochspannung automatisch mit fünf wählbaren Geschwindigkeiten proportional zur Zeit variiert werden. Dies ermöglichte die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kurven in Form von Schreibdiagrammen, da der zur Zeit proportionale Papiervorschub zugleich proportional zur angelegten Hochspannung war.

Der Meßstrom wurde über einen gegengekoppelten Gleichspannungs-Verstärker 8 s der Firma Knick umgewandelt und mit einem Speedomax-5mV-Schreiber registriert. Da sich der Meßstrom über sieben Zehnerpotenzen, nämlich von 10^{-5} bis 10^{-12} A erstreckte, wurden die Meßwerte zur besseren graphischen Darstellung von Hand in $(\log i - \log U)$ -Kurven transformiert. Diese Darstellungsform erleichtert zugleich auch die Interpretation.

2.2. Beziehung zwischen Oberflächenstruktur und Strom-Spannungs-Charakteristik eines Feldionendrahtemitters

Eine eingehende Diskussion der Oberflächenstruktur von Drahtemittern und des Einflusses dieser Struktur auf die Feldionisation wurde in einer früheren Arbeit gegeben¹⁶. Das Ergebnis dieser Diskussion soll hier kurz skizziert werden, da es für die Deutung der später berichteten Experimente nützlich ist.

Der metallene Emitterdraht ist aus vielen einzelnen Metallkristalliten aufgebaut. Die Kanten und Ecken dieser Kristallite ragen zum Teil aus der Drahtoberfläche hervor. Außerdem bilden sich —

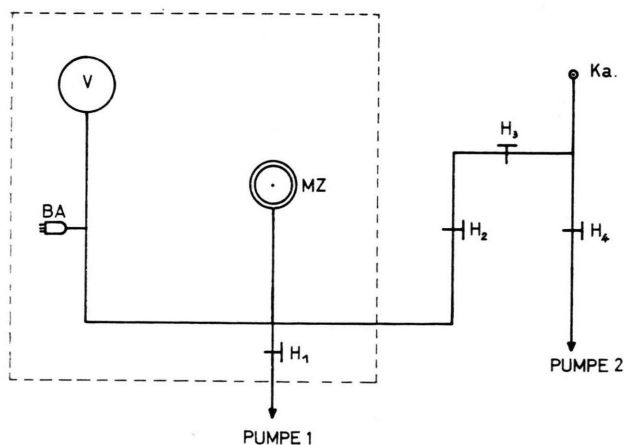


Abb. 2. Meßapparatur (schematisch).

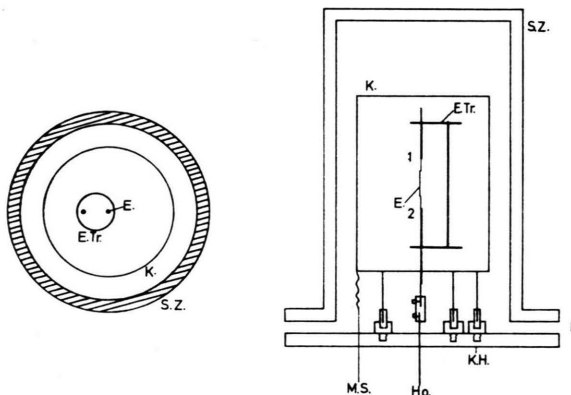


Abb. 3. Innerer Aufbau der Meßzelle.

¹⁵ E. FERMI, Nuovo Cim. 11, 157 [1931].

¹⁶ H. G. METZINGER u. H. D. BECKEY, Z. Phys. Chem. Frankfurt 52, 27 [1967].

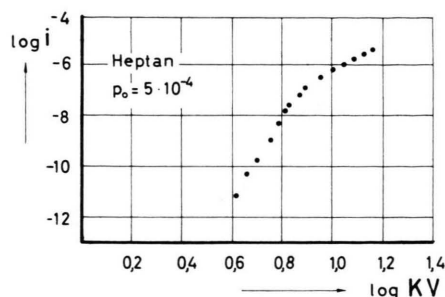


Abb. 4. Strom-Spannungs-Charakteristik eines Drahtemitters.

wie elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen — zahlreiche Metall- oder Halbleiter-Whisker an der Oberfläche des Drahtes. In der Nähe dieser Oberflächenrauigkeiten ist die Feldstärke wesentlich erhöht gegenüber dem Wert, der für die restliche glatte Drahtoberfläche gilt. Für das jeweilige Verhältnis von örtlich erhöhter Feldstärke zur Feldstärke an der glatten Drahtoberfläche werde der Begriff eines Feldverstärkungsfaktors β eingeführt. Die Feldionisierung am Drahtemitter ist bei den üblichen Spannungen allein auf die Umgebung der Oberflächenrauigkeiten beschränkt. Letztere mögen daher als Emissionszentren bezeichnet werden. Jedem Emissionszentrum kommt aufgrund seiner geometrischen Struktur ein bestimmter β -Faktor zu.

Die gemessene Strom-Spannungs-Charakteristik eines Drahtemitters läßt sich dann deuten als die additive Überlagerung der Strom-Spannungs-Kurven von Emissionszentren mit verschiedenen β -Faktoren. Jedes einzelne Emissionszentrum liefert dabei einen Beitrag von der Form der Charakteristik eines Spitzenemitters (siehe Abb. 5). Die Grenzfeldstärke F_0 , bei der die Ionisierungswahrscheinlichkeit gerade den Wert eins erreicht, liegt je nach Feldverstär-

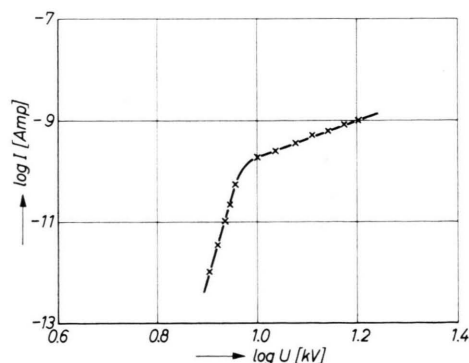


Abb. 5. Strom-Spannungs-Charakteristik eines Spitzenemitters.

kungsfaktor β für die einzelnen Emissionszentren bei verschiedenen Spannungen $V_0(\beta)$.

Die Einzelkurven, aus denen sich die Drahtcharakteristik also zusammensetzt, sind oberhalb $F = F_0$ relativ flach. Die Zahl der mit der Ionisierungswahrscheinlichkeit eins emittierenden Zentren, d. h. die Zahl derer, über denen $F \geq F_0$ ist, nimmt mit der Spannung rasch zu. Aus diesen beiden Feststellungen läßt sich der Schluß ziehen, daß die Ionenstrom-Kurve des Drahtemitters im wesentlichen durch die Emission der Zentren bestimmt wird, über denen die Feldstärke gerade den Wert F_0 hat. Die Form der Strom-Spannungs-Charakteristik wird daher in erster Linie von der Verteilungsfunktion der mit verschiedenen Feldverstärkungsfaktoren β behafteten Emissionszentren bestimmt.

2.3. Verschiebung der Strom-Spannungs-Kurve bei Änderung der Parameter Φ und I

Die Form der Strom-Spannungs-Kurven ist, wie in Abschnitt 2.2 diskutiert wurde, in erster Näherung durch die Fläche der jeweils mit der Ionisierungswahrscheinlichkeit eins emittierenden Zentren gegeben. Um die Einflüsse auf diese Meßkurve durch Änderungen verschiedener physikalischer Parameter zu erkennen, werde angenommen, daß zunächst an einer sauberen Metalloberfläche ohne Adsorptionserscheinungen eine Meßkurve aufgenommen werden könne. Wird die Elektronenaustrittsarbeit der Metalloberfläche geändert, z. B. durch die physikalische Adsorption einer organischen Substanz erniedrigt, so wird die Feldstärke F_0 für die mit einem bestimmten Feldverstärkungsfaktor β behafteten Zentren erst bei einer höheren Spannung erreicht als bei Ionisation an der adsorbatfreien Metalloberfläche. Nach der Beziehung

$$\beta \frac{V_0(\beta)}{r \ln R/r} = F_0,$$

wird sich die Spannung $V_0(\beta)$, oberhalb derer die mit dem Faktor β behafteten Zentren mit der Ionisierungswahrscheinlichkeit eins emittieren, proportional zur Änderung der Grenzfeldstärke F_0 erhöhen.

Die gesamte Meßkurve wird folglich um

$$\Delta \log V = \log \frac{F_0(\Phi - \Delta \Phi, I)}{F_0(\Phi, I)}$$

nach rechts, d. h. zu höheren Spannungen hin, verschoben. — Analog tritt eine Verschiebung der $(\log i - \log V)$ -Kurve bei Erhöhung der Elektronen-

austrittsarbeit Φ der Metalloberfläche zu niedrigen Spannungswerten hin auf.

Ebenso wie die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit führt auch die Änderung der Ionisierungsenergie zu einer Verschiebung der gesamten Strom-Spannungs-Kurve bei unveränderter Kurvenform. Unter der Voraussetzung, daß alle anderen physikalischen Parameter konstant gehalten werden, bedingt der Übergang von einer Substanz höherer Ionisierungsenergie I_2 zu einer Substanz niedrigerer Ionisierungsenergie I_1 eine Verschiebung der Strom-Spannungs-Kurve um

$$\Delta \log V = \log \frac{F_0(\Phi, I_2)}{F_0(\Phi, I_1)}$$

zu niedrigeren Spannungswerten hin.

Ist der Teilchennachschub zweier Meßsubstanzen – unter sonst gleichen Bedingungen – verschieden, so erleidet die Meßkurve eine vertikale Verschiebung.

Eine gute Abschätzung der bei der Änderung von Φ oder I zu erwartenden Kurven-Verschiebungen erhält man bei Vergleich der zur Tunnelwahrscheinlichkeit $D(d_{\min}) = 10^{-4}$ (entsprechend der Ionisierungswahrscheinlichkeit $W_i = 1$) gehörenden Feldstärken für verschiedene Werte von Φ und I (siehe Abb. 1). Umgekehrt kann die Messung der Kurvenverschiebung dazu benutzt werden, den Einfluß bestimmter Adsorbatbeläge auf die Elektronenaustrittsarbeit der Metalloberfläche des Emitters zu studieren. Für quantitative Messungen nach dieser Methode sollten sich Spitzenemitter allerdings besser eignen als Drahtemitter. Die Strom-Spannungs-Charakteristik des Spitzenemitters besitzt einen scharfen Knickpunkt bei der Feldstärke F_0 (siehe Abb. 5). Die Verschiebung dieses Knickpunktes läßt sich wesentlich leichter messend erfassen als die Verschiebung einer Kurve mit kontinuierlichem Verlauf.

Änderungen der Elektronenaustrittsarbeit Φ der Emitteroberfläche treten auf, wie in Abschnitt I besprochen wurde, bei Chemisorption, bei physikalischer Adsorption und bei allen Prozessen, die zu einer Änderung der Belegungsdichte (Phasenübergänge, Multischichtenbildung) und der Ausrichtung permanenter und induzierter Dipole in der adsorbierten Phase führen. Die Änderungen der Elektronenaustrittsarbeit können zum Teil langsam verlaufen (Größenordnung Minuten). So kann z. B. bei erhöhter Spannung der Aufbau und Abbau kondensierter Phasen in der adsorbierten Schicht zu langsamen zeitlichen Änderungen der mittleren Elektronenaustrittsarbeit der Oberfläche führen. Treten

merkliche Änderungen der Austrittsarbeit während der für die Registrierung einer Meßkurve benötigten Zeit auf, so wird die Form der Kurve verändert.

2.4. Messungen

Im folgenden sollen einige experimentelle Beispiele zur Verdeutlichung und Belegung der theoretischen Ausführungen über den Einfluß der Adsorption durch Änderungen der Elektronenaustrittsarbeit auf die Feldionisation gegeben werden.

2.4.1. Verschiebung der Einsatzspannung bei unpolaren Meßgasen

Ein bei n-Paraffinen, n-Olefinen sowie den Isomeren des n-Heptans beobachteter Effekt ist die Verschiebung der Einsatzspannung bezüglich Feldionisation (nicht der gesamten Feldionisierungs-Meßkurve) zu höheren Spannungen hin, wenn nach einer ersten Messung die Strom-Spannungs-Kurve ein zweites Mal aufgenommen wird.

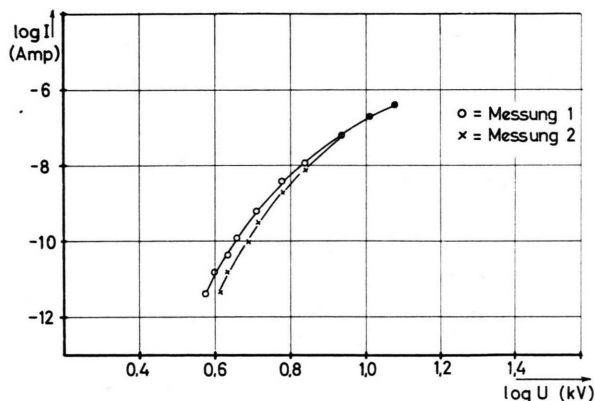


Abb. 6. Verschiebung der FI-Einsatzspannung beim n-Heptan. Heptan—Pt (2,5 μ), $p_0 = 10^{-4}$ Torr.

Dieser Effekt kann durch die Bildung einer zweidimensionalen kondensierten Phase des Meßgases in den Emissionszentren, denen die höchsten Feldverstärkungsfaktoren zukommen, bedingt sein. Wegen der dichteren Packung der polarisierten Adpartikel innerhalb einer kondensierten Monoschicht gegenüber einer gasförmigen Adsorbatschicht wird die Elektronenaustrittsarbeit erniedrigt. – Der Aufbau der kondensierten Phase erfordert zunächst eine starke Teilchendichteerhöhung in der Nähe der Oberfläche zur Erreichung des zweidimensionalen Sättigungsdampfdruckes. Diese Teilchenanreicherung erfolgt im Bereich hoher Spannungen zu Ende der

ersten Kurvenregistrierung unter dem Einfluß der Polarisationskräfte im inhomogenen, von außen angelegten elektrischen Feld. Zu Beginn der zweiten Messung ist diese kondensierte Phase noch nicht abgebaut, zumindest nicht in allen Emissionszentren, über deren Gesamtheit statistisch gemittelt werden muß. Der relativ langsame Abbau der physikalisch adsorbierten, kondensierten Phase (typische Abbauzeit ca. 15 Min.) ist auf eine starke Erhöhung der Adsorptionszeit $\tau_A \sim \exp(E_A/RT)$ im Falle zweidimensionaler Kondensation zurückzuführen. Nach JURA, BASFORD, LOESER und HARKINS⁸ liegt diese zusätzliche VAN DER WAALS'-Energie bei der zweidimensionalen Kondensation von n-Heptan zwischen 5 bis 10 kcal.

2.4.2. Beobachtungen bei der Feldionisation der unverzweigten primären Alkohole von C₁ bis C₅

Pentanol hat mit 10,4 eV die gleiche Ionisierungsenergie wie n-Heptan. Dennoch ist bei gleichem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr, gleicher Spannung von 14 kV und gleicher Temperatur von 25 °C der nach einer zur Einstellung des jeweiligen Adsorptionsgleichgewichtes benötigten Zeit emittierte Ionenstrom des Alkoholes um ungefähr den Faktor 14 niedriger als der des Paraffins. Auch die Heptan-Ionenintensität wird um etwa den gleichen Faktor reduziert, wenn zunächst eine Messung an einer sauberen, danach an einer mit Pentanol verunreinigten Emitteroberfläche durchgeführt wird. — Die Erklärung dieser Beobachtungen besteht in der Erniedrigung der Elektronenaustrittsarbeit der Emitteroberfläche durch die Ausrichtung der permanenten Dipole der Alkoholmolekeln im Oberflächenfeld. Hinzu kommt, daß unter den genannten Meßbedingungen Pentanol offenbar in der Monoschicht kondensiert unter gegenseitiger Aufrichtung der Molekeln. Dies führt zu einer besonders engen Packung der gleichsinnig ausgerichteten permanenten Dipole.

Pentanol verschiebt die Einsatzspannung zwischen einer ersten und einer zweiten Messung in starkem Maße zu höheren Spannungswerten. Während bei dem unter 2.4.1 beschriebenen Effekt für Paraffine und Olefine Verschiebungen von etwa 500 Volt beobachtet werden, vermag Pentanol die Spannung, bei der merklich Ionisation erfolgt, um 2 bis 3 kV, z. B. von 4 auf 6 kV, zu verändern. — Wird die das elektrische Feld erzeugende Hochspannung konstant gehalten, z. B. auf 14 kV, so zeigt der emittierte

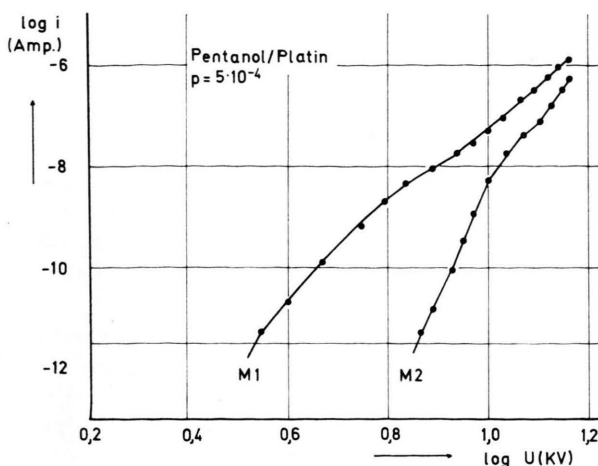


Abb. 7. Verschiebung der Strom-Spannungs-Kurve beim Pentanol.

Feldionenstrom von Pentanol den folgenden Zeiteffekt: Der emittierte Ionenstrom nimmt mit der Zeit ab, zunächst sehr steil, später langsamer, um nach etwa 10 Minuten bei etwa der Hälfte der anfänglichen Intensität einen dann konstant bleibenden Wert anzunehmen. — Die zeitliche Veränderung des Adsorptionssystems, die sich in der Verschiebung der Einsatzspannung und der Abnahme der Ionenintensität bei konstanter Hochspannung dokumentiert, besteht wahrscheinlich in dem langsamen Aufbau einer zweidimensional kondensierten Phase des Alkohols an der Emitteroberfläche, eine Annahme, die durch massenspektrometrische Untersuchungen (s. u.) bestätigt wird. Dabei ist zunächst die statistische Bildung von Clustern aneinander aufgerichteter Molekeln erforderlich, wodurch der beobachtete Zeiteffekt bedingt sein dürfte, bevor die Bildung einer ausgedehnten kondensierten Phase in den Emissionszentren möglich wird.

Die Ionisierung von Äthanol, Propanol und Butanol setzt erst bei höheren Spannungen ein als die Ionisierung von Paraffinen und Olefinen gleicher Ionisierungsenergie. Dies ist bedingt durch den Einfluß der gleichsinnig ausgerichteten permanenten Dipole der Alkoholmolekeln auf die Elektronenaustrittsarbeit des Emitters. Zwischen einer ersten und zweiten Messung wird die Einsatzspannung im Gegensatz zur Beobachtung beim Pentanol nicht verschoben. Bei konstant gehaltener Hochspannung (z. B. 14 kV) bleibt die emittierte Ionenintensität von Äthanol, Propanol und Butanol konstant. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die genannten drei Alkohole unter den hier vorgegebenen Meß-

bedingungen im Gegensatz zum Pentanol keine Phasenübergänge erfahren. Vielmehr bleiben sie trotz der im Lauf der Messung erreichten hohen Spannung zweidimensional beweglich adsorbiert.

Die bisher berichteten Messungen wurden dahingehend ausgelegt, daß unter den üblichen Feldionisations-Meßbedingungen innerhalb der homologen Reihe der primären unverzweigten Alkohole zwischen Butanol und Pentanol ein Sprung im adsorptiven Verhalten auftritt. Als weiterer Hinweis für die Richtigkeit dieser Behauptung kann das nachfolgend beschriebene Experiment gewertet werden. An einer mit Pentanol verunreinigten Emitteroberfläche werden die Alkohole Äthanol, Propanol und Butanol gemessen. Nach den Ausführungen von Abschnitt 1.3 wird sich die Substanz höchster Adsorptionsenergie bevorzugt an der Oberfläche anlagern und die Elektronenaustrittsarbeit der Emitteroberfläche bestimmen. Bei der Messung der Alkohole Äthanol und Propanol in Anwesenheit von Pentanol wird daher stets die Emissionsbedingung durch den schweren Alkohol Pentanol festgelegt: Die beiden leichten Alkohole werden erst von einer höheren Einsatzspannung an ionisiert als bei der Ionisation an einer sauberen Oberfläche; die Emissionskurve wird aufgrund des statistisch erfolgenden Aufbaus von Clusters aneinander aufgerichteter Pentanolkolekeln und der daraus folgenden Erniedrigung der mittleren Austrittsarbeit der Emitteroberfläche zu höheren Spannungswerten hin verschoben. — Anders ist die Beobachtung bei der Ionisierung von Butanol in Anwesenheit von Pentanol als Verunreinigung. Butanol vermag nämlich die zunächst vom Restpentanol vorgegebene Einsatzspannung zu erniedrigen, eine Fähigkeit, die auf eine höhere Adsorptionsenergie des Butanols als des Pentanols unter den vorgegebenen Bedingungen hinweist. Ein Vergleich mit Messungen von KEMBALL³ über die Adsorption von Alkoholen an Quecksilber zeigt, daß diese Folgerung trotz der geringeren Kohlenstoffzahl des Butanols dann richtig sein kann, wenn

- a) das die Elektronenaustrittsarbeit beeinflussende Restgaspentanol zweidimensional kondensiert ist (wobei seine Adsorptionsenergie an Hg 16,4 kcal beträgt),
- b) unter den gegebenen Bedingungen von Druck und Spannung das Butanol nicht kondensiert, sondern noch flach an die Metalloberfläche adsorbiert ist (mit einer Bindungsenergie von 18,1 kcal an Hg).

Dem flach an die Metalloberfläche adsorbierten, zweidimensional freibeweglichen Butanol entspricht eine geringere Dipoldichte als den Clusters aneinander aufgerichteter Pentanolkolekeln. Daher wird durch die (wegen der höheren Adsorptionsenergie des Butanols) mögliche Verdrängung des Pentanols die Elektronenaustrittsarbeit erhöht und zugleich die Einsatzspannung zu kleineren Werten verschoben.

Zum Schluß soll ein massenspektrometrisch gewonnenes Ergebnis aufgeführt werden, das die bezüglich der Adsorption von Alkoholen entwickelten Anschauungen zusätzlich belegt:

BECKEY und SCHULZE¹⁷ fanden im FI-Massenspektrometer für die Systeme Äthanol, Propanol, Butanol/Platin-Draht maximal 3% Dimere; für Pentanol/Platin-Draht betrug der Anteil der Dimeren jedoch 52% der Molekülonenintensität; ähnlich hoch lag der Anteil assoziierter Molekeln bei den höheren Homologen. Dieses Ergebnis darf als eindeutiger Hinweis dafür angesehen werden, daß unter den äußeren Bedingungen von Druck, Spannung und Temperatur, wie sie bei den hier berichteten FI-Messungen gegeben waren, Äthanol, Propanol, Butanol zweidimensional freibeweglich, Pentanol und die höheren Homologen dagegen zweidimensional kondensiert adsorbiert sind.

2.4.3. Chemisorption einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe

Bei der Messung der Feldionisation von Benzol an einem Platin-Drahtemitter verschiebt sich die Einsatzspannung der Strom-Spannungs-Charakteristik zwischen der ersten und zweiten Messung zu niedrigeren Spannungen hin. Wird zu Ende der ersten Kurvenaufnahme die Spannung konstant gehalten (z. B. auf 14 kV), so steigt die Intensität weiter an, um nach etwa 4 Min. einen Maximalwert bei etwa der doppelten Anfangsintensität zu erreichen.

Setzt man einem gesättigten Kohlenwasserstoff (z. B. n-Heptan) geringe Mengen von Benzol, Äthylen oder Acetylen zu, so steigt bei konstanter Hochspannung die Ionenstromintensität stark an. Die gesamte Strom-Spannungs-Charakteristik des Alkans wird zu niedrigeren Spannungen hin verschoben.

Aus den obigen Experimenten kann geschlossen werden, daß Benzol, Äthylen und Acetylen bei der vorliegenden Meßtemperatur von 300 °K an die

¹⁷ H. D. BECKEY u. P. SCHULZE, Z. Naturforschg. **21 a**, 214 [1966].

Platin-Oberfläche des Emitters chemisorbiert werden und dabei die Elektronenaustrittsarbeit der Platin-Oberfläche erhöhen.

Ersteres folgt aus der beobachteten Beeinflussung der Feldionisation von n-Heptan durch Äthylen und Acetylen. Die Adsorptionsenergie von Äthylen und Acetylen bezüglich physikalischer Adsorption ist etwa halb so groß wie die des n-Heptans. Nach den Ausführungen von 1.4 ist daher im Falle physikalischer Adsorption aller Komponenten keine Beeinflussung der Heptan-Feldionisierung zu erwarten. Da diese Beeinflussung dennoch beobachtet wird, kann man folgern, daß Äthylen und Acetylen im Gegensatz zu Heptan chemisorptiv an die Oberfläche gebunden werden, wobei ihnen eine weit höhere Adsorptionsenergie zuzuordnen ist als im Falle physikalischer Adsorption. — Die Fähigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe, bei 300 °K an Metalloberflächen zu chemisorbieren, wurde zuerst durch die infrarotspektroskopischen Arbeiten von EISCHENS und PLISKIN¹⁸ nachgewiesen.

Die Erhöhung der Elektronenaustrittsarbeit der Emitter-(Platin)-Oberfläche bei Belegung mit Benzol, Äthylen oder Acetylen zeigt sich am deutlichsten in der Verschiebung der Meßkurven zu niedrigeren

Spannungswerten hin. Der Anstieg der Ionenstromintensität von Paraffinen ist eine Folgeerscheinung dieser Kurvenverschiebung. Die Elektronenaustritts-arbeitsänderung bei der Adsorption von Benzol, Äthylen und Acetylen an Metalloberflächen wurde bereits von mehreren Autoren untersucht (z. B. SUHRMANN und WEDLER¹⁹, MIGNOLET²⁰, CULVER und TOMPKINS²¹). Die genannten Autoren führten ihre Messungen im allgemeinen bei niedrigen Temperaturen ($T = 90$ °K) aus. Bei diesen Tieftemperatur-Messungen wurde stets eine Erniedrigung der Elektronenaustrittsarbeit bei Adsorption der obigen drei ungesättigten Kohlenwasserstoffe gefunden.

Bei Zimmertemperatur ergibt sich jedoch nach SUHRMANN²² für das System Benzol-Platin eine Entwicklung von Wasserstoff, der durch Druckerhöhung nachgewiesen werden kann. Die von Benzol abgespaltenen Wasserstoffatome erhöhen dort, wo sie adsorbiert sind, das Austrittspotential, da sie nach H^- polarisiert sind. Mit diesem Ergebnis stehen die hier beschriebenen Resultate im Einklang.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung der vorliegenden Arbeit durch Sachbeihilfen.

¹⁸ R. P. EISCHENS u. W. A. PLISKINS, *Advan. Catalysis* **10**, 1 [1958].

¹⁹ R. SUHRMANN, G. KRÜGER u. G. WEDLER, *Z. Phys. Chem.* **30**, 1 [1961].

²⁰ J. C. P. MIGNOLET in „Chemisorption“ (Herausgeber W. E. GARNER), Butterworth, London 1957.

²¹ R. V. CULVER u. F. C. TOMPKINS, *Advan. Catalysis* **11**, 101 [1959].

²² R. SUHRMANN, B. HAHN u. G. WEDLER, *Naturwiss.* **44**, 60 [1957].