

# Über den Einfluß der Adsorption auf die Feldionisierung organischer Substanzen

## II. Zusammenhang zwischen Ionenstrom und Oberflächendiffusion \*

H. G. METZINGER und H. D. BECKEY

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 22 a, 1029—1034 [1967]; eingegangen am 15. März 1967)

The dependence of neutral particle supply to the emission centres of a field ion emitter on adsorption and surface diffusion is investigated.

An equation is derived relating the field ion current to the adsorption energy of organic adsorbates. It follows from this equation that the ion current increases with increasing adsorption energy.

This was confirmed experimentally by a set of seven heptane isomers where the ion current increases with increasing boiling points.

The ion intensities of a series of n-paraffins as a function of molecular weights are also discussed.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß der Adsorptionsenergie  $E_A$  und der Oberflächendiffusion organischer Adpartikel auf den Teilchennachschub an die Emissionszentren eines Feldionenemitters behandelt. Bei dem hier zu analysierenden Prozeß der Oberflächendiffusion handelt es sich nicht um den von MÜLLER<sup>1</sup>, GOMER<sup>2</sup> und KNÖPPEL<sup>3</sup> für Edelgase und ähnliche, leichtflüchtige Gase diskutierten, ebenfalls als Oberflächendiffusion bezeichneten Bewegungsprozeß der *hopping molecules*, bei dem sich die Teilchen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes um mehrere Atomdurchmesser von der Oberfläche entfernen und zu ihr zurückkehren können. Vielmehr halten die entlang der Oberfläche diffundierenden organischen Molekülen unmittelbaren Kontakt zur Oberfläche.

Wie an anderer Stelle ausführlich diskutiert wurde<sup>4</sup>, emittiert bei Verwendung eines Drahtemitters nicht die gesamte Drahtoberfläche. Im wesentlichen beteiligt sich nur ein Teil der Drahtoberfläche, dem wegen seiner mehr oder weniger stark aufgerauhten Struktur ein Feldverstärkungsfaktor  $\beta$  zuzuordnen ist; so daß bei der angelegten Spannung  $V$  die Bedingung  $\beta F_{\text{Makro}}(V) = F_0$  erfüllt ist;  $F_0$  bedeutet dabei die für das untersuchte System spezifische Feldstärke, bei der die Ionisierungswahrscheinlichkeit für mit thermischer Energie von der Metalloberfläche desorbierende Moleküle der Meßsubstanz gleich eins ist. Z. B. betrug der Anteil der

bei 10 kV Heptan-Ionen emittierenden Fläche etwa 1/1000 der Gesamtfläche eines aus WOLLASTON-Draht gewonnenen Pt-Drahtemitters. Der emittierende Teil des Drahtemitters besteht aus vielen einzelnen Flächenelementen, den sogenannten Emissionszentren, Whiskers aus Metall oder Halbleitermaterial. Rechnet man die Ausdehnung der einzelnen Emissionszentren zu  $100 \times 100 \text{ \AA}^2$ , so sind in dem oben genannten Beispiel (ein Tausendstel der Gesamtfläche) rund  $10^6$  Emissionszentren beteiligt. Die Teilchenlieferung zu diesen Emissionszentren erfolgt längs zwei Wegen:

- direkt aus der Gasphase,
- durch Oberflächendiffusion entlang der Emittieroberfläche.

### 1. Teilchennachschub aus der Gasphase

Aus der Gasphase treffen pro Zeiteinheit

$$Fl \cdot (n_0 c/4) \sqrt{1 + \alpha F^2/(2 k T)}$$

Partikel auf die Fläche Fl des betrachteten Zentrums auf.

$$n_0 c/4$$

ist die gaskinetische Stoßzahl pro  $\text{cm}^2$  und sec,

$$\sqrt{1 + \alpha F^2/(2 k T)}$$

ein durch die Polarisationskräfte bedingter Faktor ( $\alpha$  = Polarisierbarkeit,  $F$  = Feldstärke). Der Haft-

<sup>3</sup> H. KNÖPPEL, Dissertation, Bonn 1965.

<sup>4</sup> H. G. METZINGER u. H. D. BECKEY, Z. Phys. Chem. Frankfurt 52, 1 [1967].

\* Teil I siehe Z. Naturforsch. 22 a, 1020 [1967].

<sup>1</sup> E. W. MÜLLER, Advances in Electronics and Electron Physics 3, 83 [1960].

<sup>2</sup> R. GOMER, Field Emission and Field Ionization, Harvard University Press 1961.



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.

koeffizient (d. h. der thermische Akkommodationskoeffizient bezüglich translatorischer Bewegung senkrecht zur Metalloberfläche) ist für die aus der Gasphase auf die Emittéroberfläche auftreffenden, relativ schweren organischen Molekülen nach den theoretischen Arbeiten von McCARROL und ERLICH<sup>5</sup> gleich eins. Daher werden keine unvollständig akkommodierten, von der Metalloberfläche mit mittlerer Geschwindigkeit reflektierte Partikel in die für Ionisierung geeignete Zone bei  $d_{\min}$  gelangen. (Ein Ionenstrombeitrag der mit hoher kinetischer Energie aus dem Gasraum anfliegenden Partikel ist vernachlässigbar, weil die Aufenthaltsdauer im Ionisierungsgebiet klein ist gegenüber der mittleren Lebensdauer bezüglich Feldionisation.)

Die adsorbierten Partikel verweilen im Mittel eine Zeit  $\tau_A$  an der Metalloberfläche, werden dann mit einer der Temperatur der Oberfläche entsprechenden Energieverteilung desorbiert und im Abstand  $d_{\min}$  von der Oberfläche ionisiert. Moleküle, die nicht sofort ionisiert werden, kehren unter dem Einfluß der Polarisation zur Emittéroberfläche zurück. (Die Polarisationsenergie an den Emissionszentren ist wesentlich größer als die mittlere thermische Energie, so daß nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit ein Entweichen in den feldfreien Gasraum gelingt.) Dabei durchfliegen sie erneut, mit der gleichen Geschwindigkeit wie bei der Desorption, die Ionisierungszone. Die Bedingung  $W_i = 1$  als Charakterisierung der bei einer bestimmten Spannung angeregten Emissionszentren bezieht sich auf das einmalige Durcheilen der gesamten, soeben beschriebenen Sprungbahn.

Im thermischen Gleichgewicht ist die Zahl der desorbierenden gleich der Zahl der aus dem freien Gasraum kommend auf die Metalloberfläche auftreffenden Partikel. Beschränken wir unsere Betrachtung auf die nach (1) wesentlich zur Emission beitragenden Zentren  $Fl(V)$ , über denen die Feldstärke jeweils den Grenzwert  $F_0$  hat, so ergibt sich der Beitrag des Teilchennachschubs aus der Gasphase zum Ionenstrom zu

$$i(V) = Fl(V) (n_0 c/4) e_0 \sqrt{1 + \alpha F_0^2 / (2 k T)}. \quad (1)$$

## 2. Teilchennachschub entlang der Metalloberfläche

Neben dem feldfreien Gasraum besitzen die Emissionszentren noch eine zweite Nachschubbasis für neutrale Moleküle, nämlich denjenigen Bereich der

Drahtoberfläche, über dem die Ionisierungswahrscheinlichkeit  $W_i$  kleiner als eins ist, und der um mehrere Zehnerpotenzen größer als die Fläche der Emissionszentren ist. Da die Feldstärke in diesen Gebieten gering ist, dürfte die Zahl der pro  $\text{cm}^2$  und sec aus dem Gasraum auftreffenden Partikel gleich dem unbeeinflußten gaskinetischen Wert

$$n_0 c/4$$

sein. Die Teilchen werden adsorbiert, thermisch akkommodiert und verweilen im Mittel eine Zeit

$$\tau_A = \tau_0 \cdot \exp(E_A / R T) \quad (E_A = \text{Adsorptionsenergie}) \quad (2)$$

an der Metalloberfläche. Während der Zeit  $\tau_A$  können sie sich, wie im nächsten Abschnitt näher erläutert wird, als eine Art zweidimensionales Gas längs der Oberfläche nahezu frei bewegen und weite Strecken von ihrem anfänglichen Adsorptionsort entfernen, bevor Desorption erfolgt.

Da die potentielle Energie in den Adsorptionszentren

$$-(E_A + \Delta E_p) \quad (\Delta E_p = \text{Differenz der Polarisationsenergien})$$

wesentlich geringer ist als an der restlichen Drahtoberfläche ( $-E_A$ ), erfolgt eine bevorzugte Bewegung der Adpartikel während ihrer Adsorptionszeit zu den Adsorptionszentren hin. Würde die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Stellen hoher und niedriger elektrostatischer Energie nicht durch Desorption gestört, so müßte sich nach BOLTZMANN-MAXWELL in den Emissionszentren eine um den Faktor

$$\exp(\Delta E_p / k T)$$

erhöhte Teilchendichte einstellen.

Als Zahlenbeispiel diene n-Heptan

$$\alpha = 13,6 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3, \quad T = 300 \text{ }^\circ\text{K}.$$

Die Feldstärke an der glatten Drahtoberfläche sei

$$F = 10^7 \text{ Volt/cm},$$

die Feldstärke in den Emissionszentren

$$F_0 = 6 \cdot 10^7, \quad \text{d. h.} \quad \beta = 6.$$

Dann ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta E_p &= \frac{1}{2} \alpha F_0^2 - \frac{1}{2} \alpha F^2 \cong \frac{1}{2} \alpha F_0^2 = E_p \\ &= 2,64 \cdot 10^{-13} \text{ erg.} \end{aligned} \quad (3)$$

<sup>5</sup> McCARROL u. G. EHRlich, J. Chem. Phys. **38**, 523 [1963].

Somit beträgt die Zunahme der Teilchenkonzentration im Emissionszentrum im Vergleich zur glatten Oberfläche maximal 650. Unter der Voraussetzung, daß das Gleichgewicht vollständig eingestellt ist, müßte der desorbierende Teilchenstrom um den gleichen Faktor ansteigen (d. h. auf  $650 n_0$ , wobei  $n_0$  den Desorptionsstrom an der glatten Drahtoberfläche bedeutet). Der Nachschub zu den Emissionszentren aus der Gasphase wird nur um den Faktor  $\sqrt{1 + E_p/RT}$ , d. h. in diesem Beispiel um den Faktor 3, erhöht. Der Gasphasennachschub reicht also nicht aus, um die Gleichgewichtskonzentration aufrechtzuerhalten. Hierzu ist ein großer Teilchennachschub entlang der Drahtoberfläche erforderlich. Dabei kann nicht erwartet werden, daß sich die Gleichgewichtskonzentration an den Emissionszentren vollständig einstellt (Abschätzung siehe unten). Jedoch selbst wenn beispielsweise die Oberflächenkonzentration in den Emissionszentren nur  $1/10$  des Maximalwertes betrüge, müßte der Teilchennachschub (in diesem Falle 65  $n_0$ ) überwiegend über die Oberfläche erfolgen.

### 2.1. Bewegungsfreiheit der Adpartikel

Nach DE BOER<sup>6</sup> verhalten sich einfache adsorbierte Gase, wie z. B. CO, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und leichte Kohlenwasserstoffe, bei Zimmertemperatur wie zweidimensionale Gase, die während ihrer Adsorptionszeit sich frei entlang der Oberfläche bewegen und frei rotieren können. – Bei niedrigen Temperaturen bzw. bei Substanzen mit höherer Adsorptionsenergie tritt dagegen eine Einschränkung der freien Bewegung, vor allem der freien Translation längs der Metalloberfläche auf: es macht sich bemerkbar, daß die Adsorptionsenergie an der Metalloberfläche nicht völlig homogen ist; bedingt durch den Aufbau des Adsorbens aus einzelnen Bausteinen, variiert die Adsorptionsenergie. Ist die maximale Differenz  $E_D$  der Adsorptionsenergie an verschiedenen Orten der Oberfläche wesentlich kleiner als  $RT$ , so macht sich die Oberflächenstruktur nicht bemerkbar. Sind  $E_D$  und  $RT$  etwa von gleicher Größe, so gehen die Translationsfreiheitsgrade längs der Metalloberfläche verloren. Das bedeutet jedoch nicht, daß das Molekül während seiner gesamten Adsorptionszeit an der gleichen Stelle der Oberfläche bleibt. Vielmehr wird es während einer Zeit

$$\tau' = \tau_0' \cdot \exp(E_D/RT) \quad (4)$$

<sup>6</sup> J. H. DE BOER, *Advan. Catalysis* **8**, 85 [1956].

in der von ihm besetzten Potentialmulde oszillieren, um dann, nach der im Mittel nach einer Zeit von  $\tau'$  erfolgenden Aufnahme der Energie  $E_D$  aus Zusammenstößen mit den Oberflächenatomen, zu einem benachbarten Adsorptionszentrum zu wandern.

Auf eine solche behinderte Bewegung muß nach DE BOER aus den experimentell gefundenen Entropiedaten beim n-Pantan und n-Heptan bereits bei Zimmertemperatur geschlossen werden. Ist  $E_D = E_A/4$ ,  $T = 300^\circ\text{K}$ ,  $\tau_0' = \tau_0 = 10^{-13} \text{ sec}$  und  $E_A$  (Heptan) = 12 kcal, so lassen sich folgende Berechnungen anstellen:

$$\begin{aligned} \tau_A &= \tau_0 \cdot \exp(E_A/RT) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ sec}, \\ \tau' &= \tau_0' \cdot \exp(E_A/4RT) = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ sec}. \end{aligned}$$

Die Zahl der Übergänge zwischen den Adsorptionszentren ergibt sich zu

$$n_s = \tau_A/\tau' = 3,3 \cdot 10^6. \quad (5)$$

Nimmt man mit DE BOER an, daß die Adsorptionszentren um den Abstand der Gitteratome des Adsorbens, also  $a \approx 3 \text{ \AA}$ , voneinander entfernt sind, so errechnet sich der während der Adsorptionszeit zurückgelegte Weg  $s$  zu

$$s = a n_s = 10^{-1} \text{ cm}.$$

$s$  stellt allerdings nicht den in einer bestimmten Richtung zurückgelegten Weg dar, da sich die Richtung der gehemmten Translation bei jeder Teilbewegung ändert. Der zur Berechnung des mittleren Verschiebungskadrates

$$\bar{x^2} = 2 D t$$

in eine Vorzugsrichtung benötigte Diffusionskoeffizient der hier betrachteten diskontinuierlichen Bewegung errechnet sich nach KRUYER und DE BOER<sup>7</sup>

$$D = a^2/4 \tau'. \quad (6)$$

Für das obige Beispiel ergibt sich somit

$$\begin{aligned} D &= 1,5 \cdot 10^{-5}, \\ s_A &= \sqrt{\bar{x^2}} = \sqrt{2 D \tau_A} = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}. \end{aligned} \quad (7)$$

Auch bei der aufgrund von Entropiedaten als lokalisiert bezeichneten Adsorption können die Adpartikel also während  $\tau_A$  große Strecken entlang der Metalloberfläche zurücklegen. Bei dieser Oberflächendiffusion bleiben die Adpartikel in unmittelbarem Kontakt zur Oberfläche und berühren nicht die in einem Abstand von etwa 10  $\text{\AA}$  gelegene Ionisierungszone.

<sup>7</sup> J. H. DE BOER, *The Dynamic Character of Adsorption*, Clarendon Press, Oxford 1953, S. 34.

## 2.2. Zusammenhang zwischen Adsorptionsenergie und Ionenstrom

Wegen des erhöhten elektrischen Feldes ist in den Emissionszentren die potentielle Energie um den Beitrag der Polarisationsenergie

$$\Delta E_p \cong \alpha F_0^2/2 = E_p$$

größer als an der glatten Drahtoberfläche, wenn mit  $F_0$  die Feldstärke in den Zentren bezeichnet wird. In einem Gebiet vom Radius  $s_p$  um das Emissionszentrum ändert sich die elektrische Feldstärke. Es sei  $s_p \ll s_A$ , wobei  $s_A$  die Wurzel aus dem mittleren Verschiebungsquadrat eines während seiner Adsorptionszeit  $\tau_A$  längs der Oberfläche diffundierenden Moleküls ist. Ausgehend von der Gesamtzahl der im Zeitmittel im Kreis vom Radius  $s_p$  enthaltenen Teilchen wird sich innerhalb dieses Kreises ein BOLTZMANN-Gleichgewicht einstellen, d. h., die Oberflächenkonzentration im Emissionszentrum wird um den Faktor  $\exp(\Delta E_p/RT)$  höher sein als am Rande des Kreises  $s_p$ .

Die Gesamtzahl der im Kreis  $s_p$  adsorbierten Partikel ist festgelegt durch die Anzahl der pro Zeiteinheit in den Kreis nachgelieferten und aus ihm desorbierten Partikel; sie kann nicht beliebig vergrößert werden. Dies führt dazu, daß (wegen der Einstellung des BOLTZMANN-Gleichgewichtes innerhalb des Kreises) am Rande des Kreises die Konzentration ver-

ringert ist gegenüber der Konzentration  $\sigma_0$  in großer Entfernung vom Emissionszentrum an der glatten Drahtoberfläche.

Von  $s_p$  nach außen wird sich also ein langsamer Konzentrationsanstieg bis zu etwa einem Abstand  $s_A$  vom Zentrum einstellen, während innerhalb des Kreises mit dem Radius  $s_p$  die Oberflächenkonzentration durch die BOLTZMANN-Formel wiedergegeben wird, ausgehend von der gegenüber  $\sigma_0$  erniedrigten Konzentration  $\sigma$  bei  $s_p$ .

Die Zahl adsorbiertener Partikel, die an der Stelle  $s_p$  aufgrund des Konzentrationsgefälles nach links diffundieren (siehe Abb. 1), ist:

$$\left[ \frac{dn}{dt} \right]_{s_p} = l \cdot D \frac{\sigma_0 - \sigma}{s_A - s_p} = 2 \pi s_p \cdot D \frac{\sigma_0 - \sigma}{s_A - s_p}. \quad (8)$$

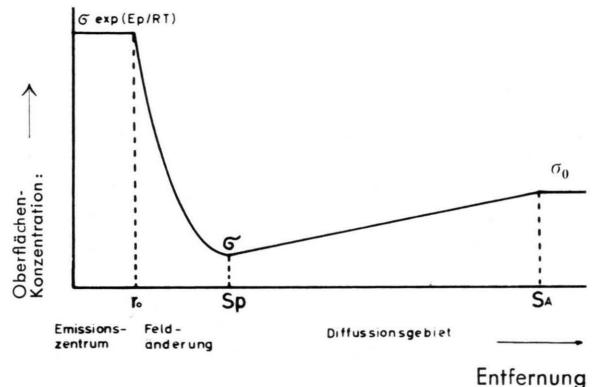


Abb. 1. Teilchenanreicherung im Emissionszentrum durch Oberflächendiffusion.

Die Gesamtzahl  $N_s$  der pro Zeiteinheit in den Kreis  $s_p$  gelangenden Partikel errechnet sich somit zu:

$$N_s = 2 \pi s_p D \frac{\sigma_0 - \sigma}{s_A - s_p} + \int_{r=0}^{r=r_0} (n c/4) (1 + \alpha F_0^2/2 R T) 2 \pi r dr + \int_{r=r_0}^{r=s_p} (n c/4) (1 + \alpha F_0^2 (r_0/r)^{2s}/2 R T) 2 \pi r dr, \quad (9)$$

wenn man annimmt, daß im Übergangsgebiet vom Rande  $r_0$  des Emissionszentrums zur glatten Oberfläche außerhalb  $s_p$  sich die Feldstärke wie  $(r/r_0)^s$  ändert.

Diese Zahl ist gleich der Zahl  $N_d$  der im Zeitmittel aus dem Kreis  $s_p$  desorbienden Molekülen:  $N_d = \text{Oberflächendichte}/\text{Adsorptionszeit}$ .

$$N_d = \frac{1}{\tau_A} \left[ \sigma \int_{r=0}^{r=r_0} \exp\{\alpha F_0^2/2 R T\} 2 \pi r dr + \sigma \int_{r=r_0}^{r=s_p} \exp\{\alpha F_0^2 (r_0/r)^{2s}/2 R T\} 2 \pi r dr \right]. \quad (10)$$

Da  $N_d = N_s$ , ergibt sich mit  $\alpha F_0^2/2 = E_p$  und  $\sigma_0 = (n c/4) \tau_A$  für  $\sigma$  die folgende Beziehung

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{[2 \pi s_p D \tau_A / (s_A - s_p)] + (1 + E_p / R T) \pi r_0^2 + \int_{r=r_0}^{r=s_p} (1 + E_p (r_0/r)^{2s}/R T) 2 \pi r dr}{[2 \pi s_p D \tau_A / (s_A - s_p)] + \exp\{E_p / R T\} \pi r_0^2 + \int_{r=r_0}^{r=s_p} \exp\{E_p (r_0/r)^{2s}/R T\} 2 \pi r dr}, \quad (11)$$

$$\sigma = \sigma_0 \left[ 1 + \frac{\pi r_0^2 [\exp\{E_p/R T\} - (1+E_p/R T)] + \int_{r=r_0}^{r=s_p} [\exp\{E_p(r_0/r)^{2s}/R T\} - (1+E_p(r_0/r)^{2s}/R T)] 2\pi r dr}{[2\pi s_p D \tau_A/(s_A - s_p)] + \pi r_0^2 (1+E_p/R T) + \int_{r=r_0}^{r=s_p} (1+E_p(r_0/r)^{2s}/R T) 2\pi r dr} \right]^{-1} \quad (11 \text{ a})$$

Es hat sich also ergeben:

$$\sigma = \sigma_0 K, \quad \text{mit} \quad K = \left[ 1 + \frac{f_1(E_p, T)}{[2\pi s_p D \tau_A/(s_A - s_p)] + f_2(E_p, T)} \right]^{-1} \quad (12)$$

Wegen der Voraussetzung  $s_p \ll s_A$  kann  $s_p$  gegen  $s_A$  vernachlässigt werden. Setzt man für  $D$ ,  $\tau_A$  und  $s_A$  die oben definierten Ausdrücke ein, so läßt sich  $K$  wie folgt mit der Adsorptionsenergie  $E_A$  korrelieren:

$$K = \left[ 1 + \frac{f_1(E_p, T)}{(\pi s_p a/V)^2 \exp(3E_A/8RT) + f_2(E_p, T)} \right]^{-1} \quad (12 \text{ a})$$

Die Oberflächendichte  $\sigma_E$  in den Emissionszentren ist

$$\sigma_E = \sigma \cdot \exp(E_p/R T) = \sigma_0 K \cdot \exp(E_p/R T) \quad (13)$$

$K = 1$  würde der völligen Einstellung des BOLTZMANN-Gleichgewichtes entsprechen. Diese Bedingung ist im allgemeinen nicht erfüllt. Jedoch ergibt sich aus Gl. (12 a), daß  $K$  um so näher bei 1 liegt, je größer die Adsorptionsenergie  $E_A$  bei sonst gleichen physikalischen Parametern ist.

Unter der Voraussetzung der Hypothese, daß im wesentlichen nur der Drahtteil zur Emission beiträgt, an dem für desorbierende Partikel  $W_i = 1$  gilt, ergibt sich also der Ionenstrom zu

$$i = \text{Fl}(W_i = 1) \sigma_E \tau_A^1 = \text{Fl}(W_i = 1) \sigma_0 \tau_A^1 K \exp(E_p/R T) \quad (14)$$

Das Fazit dieser expliziten Formulierung des Zusammenhangs zwischen dem Ionenstrom  $i$  und der Adsorptionsenergie  $E_A$  ist:

Der an einem Drahtemitter erzeugte Ionenstrom ist um so höher, je größer die Adsorptionsenergie  $E_A$  ist, sofern sonstige physikalische Parameter nicht verändert werden.

Zum Schluß soll für das System n-Heptan/Platin die Größe  $K$  nach Gl. (12 a) berechnet werden. Mit den Daten  $E_A = 12 \text{ kcal}$ ,  $a = 13,5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ ,  $T = 300^\circ\text{K}$ ,  $F_0 = 6 \cdot 10^7 \text{ Volt/cm}$ ,  $s = 3$ ,  $r_0 = 100 \text{ \AA}$ ,  $s_p = 2r_0$  ergibt sich

$$K = 0,15.$$

Ausnahmen bzw. Änderungen des in Gl. (14) und (12 a) formulierten expliziten Zusammenhangs sind zu erwarten, wenn a) die in der obigen Herleitung gemachte Annahme flächiger Emissionszentren nicht statthaft ist, sowie b) im Falle, daß die beim Über-

gang von Gl. (12) nach (12 a) benutzte Beziehung  $E_D = \frac{1}{4} E_A$  zwischen der gesamten Adsorptionsenergie  $E_A$  und der Zusatzenergie  $E_D$  lokaler Potentialmulden nicht gilt.

Ausnahmen der Form a) können bei höheren Alkoholen auftreten, die unter Clusterbildung kondensieren. Desorption und nachfolgende Ionisierung wird dann bevorzugt von den Clusterrändern aus erfolgen. Ausnahmen der Form b) treten z. B. bei chemisorbierenden Adpartikeln auf. Die lokalisierte Bindungsenergie  $E_D$  ist in diesem Falle näherungsweise gleich  $E_A$ .

### 3. Experimente

#### 3.1. Isomere des Heptans

Innerhalb der Substanzgruppe der Isomeren des Heptans beobachtet man eine charakteristische Variation des emittierten Ionenstroms, die sich nur durch die oben diskutierten Diffusionseffekte erklären läßt.

Die Masse  $M$  und die mittlere Polarisierbarkeit  $\alpha$  (innerhalb der Meßfehlergrenze) sind für die Komponenten der Gruppe gleich. Das Dipolmoment ist gleich Null. Werte der Ionisierungsenergie sind speziell für die Isomeren des Heptans bisher nicht bestimmt worden; jedoch ist bekannt, daß die Ionisierungsenergie unverzweigter Isomeren meist einige Zehntel e-Volt höher ist als die der verzweigten Molekülen. (Beispiele findet man in FIELD and FRANKLIN „Electron Impact Phenomena“.) Wäre die Ionisierungsenergie allein entscheidend, so müßte also die emittierte Intensität an n-Heptan-Ionen innerhalb der Gruppe der Isomeren am geringsten sein. Experimentell wurde das genaue Gegenteil gefunden: n-Heptan wird am stärksten ionisiert.

Eine die Isomeren des Heptans unterscheidende Größe ist die Adsorptionsenergie  $E_A$ .  $E_A$  wurde

Name	$T_s$ (°C)
2,4-Dimethylpentan	80,5
3,3-Dimethylpentan	86
2,3-Dimethylpentan	89,8
2-Methylhexan	90
3-Methylhexan	92
3-Äthylpentan	93,5
n-Heptan	98

Tab. 1. Siedetemperaturen  $T_s$  (°C) der Isomeren des Heptans (aus Handbook of Chemistry and Physics, 39. Edition).

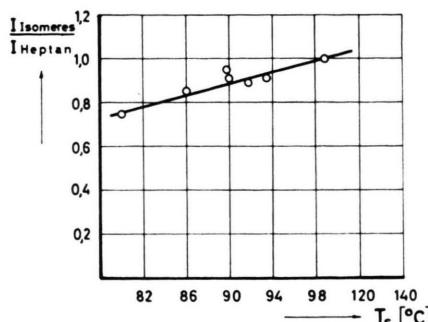


Abb. 2. Ionenstrom der Isomeren des Heptans als Funktion der Siedetemperatur.

zwar bisher nicht explizit gemessen, doch kann man im allgemeinen die bekannten Siedetemperaturen  $T_s$  als Maß für die Adsorptionsenergie betrachten.  $T_s$  und damit auch  $E_A$  zeigen denselben Gang innerhalb der Gruppe der Isomeren wie die Ionenintensitäten. Nach Abschnitt 2 bietet sich damit die unterschiedliche Zahl der durch Oberflächendiffusion nachgelieferten neutralen Partikel zur Deutung der genannten Ionenstromvariation an.

### 3.2. n-Paraffine

In Abb. 3 sind die an einem Drahtemitter bei Raumtemperatur, einem Druck von  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr und einer Spannung von 14 kV zwischen Emitter und Gegenelektrode gemessenen Feldionenströme der Pa-

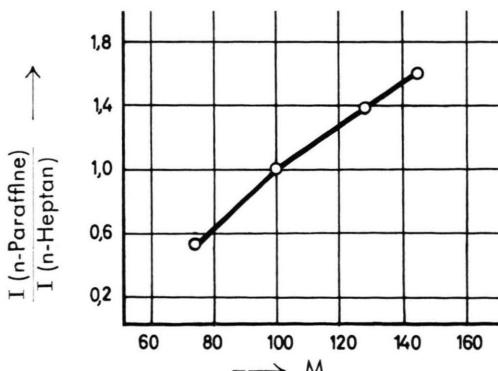


Abb. 3. Ionenstrom der n-Paraffine als Funktion des Molekulargewichtes.

raffine als Funktion ihres Molekulargewichtes  $M$  aufgetragen. Die Darstellung erfolgt in relativen Einheiten, indem die Intensität des n-Heptans gleich eins gesetzt wird. Der Ionenstrom nimmt ungefähr proportional zur Masse  $M$  zu, vom n-Pentan zum n-Dekan um etwa den Faktor 3,3.

Mit zunehmendem Molgewicht der n-Paraffine ändern sich gleichzeitig mehrere für die Intensität des emittierten Ionenstroms charakteristische Parameter: Molgewicht  $M$ , Polarisierbarkeit  $\alpha$  und Adsorptionsenergie  $E_A$  nehmen zu, die Ionisierungsenergie nimmt ab.

$M$  und  $\alpha$  gehen zunächst nur in den Teilchennachschnitt,  $\dot{N}$ , bezüglich der Gasphase ein:

$$\dot{N}_{\text{gas}} = \frac{p L}{\sqrt{2 \pi M R T}} \sqrt{\frac{\alpha F^2}{2 k T}} = \text{const} \sqrt{\alpha / M}. \quad (15)$$

Da  $\alpha$  und  $M$  für die Reihe der Paraffine zueinander proportional sind, kann ihr direkter Einfluß auf die beobachtete Ionenstromänderung wahrscheinlich ausgeschieden werden. — Mit zunehmender Kettenlänge nimmt die Ionisierungsenergie der n-Paraffine ab, vom n-Pentan bis zum n-Dekan um 0,35 eV. Nach den Ausführungen in Teil I dieser Abhandlung bedingt dies eine Verschiebung der gesamten Strom-Spannungs-Kurve des Drahtemitters zu niedrigeren Spannungen hin. Damit konform geht eine Intensitätszunahme des bei 14 kV emittierten Ionenstroms um etwa den Faktor 1,7. Da die gesamte Intensitätszunahme vom Pentan zum Dekan den Faktor 3,3 ausmacht, verbleibt also ein Restfaktor 2, der auf andere Einflüsse zurückgeführt werden muß.

Der verbleibende Intensitätszuwachs kann auf die innerhalb der Paraffinreihe ansteigende Adsorptionsenergie zurückgeführt werden.

Einsteils nimmt an der Emitteroberfläche die Belegungsdichte der Adpartikel und somit auch die Dichte induzierter Dipole zu, folglich die Elektronenaustrittsarbeit  $\Phi$  ab mit zunehmender Adsorptionsenergie  $E_A$  (siehe Teil I). Andererseits wächst jedoch die Zahl der durch Oberflächendiffusion nachgelieferten Teilchen mit der Adsorptionsrate  $E_A$  an; letzterer Effekt wird durch die proportional zur Polarisierbarkeit wachsende Differenz  $\Delta E_p$  der Polarisationsenergie an den Emissionszentren und der glatten Metalloberfläche noch verstärkt. Die Experimente weisen darauf hin, daß die zuletzt genannten Effekte überwiegen.

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