

Zum Mechanismus der Spaltfragment-induzierten Desorption

Franz R. Krueger

Institut für Kernphysik der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **32 a**, 1084–1092 [1977]; eingegangen am 15. Juli 1977)

About the Mechanism of Fission-Fragment Induced Desorption

The desorption of even big molecular ions after the passage of fission fragments is described by a short-lived collective perturbation of the surface potential, which is primarily caused by an excitation of the electron plasma. In secondary ion mass spectroscopy and laser induced desorption similar perturbations occur. These processes can be described microscopically as emission of thermally activated ions out of bound states by the time-dependent perturbation, and macroscopically as a temporary lowering of the electrochemical surface potential.

1. Das Phänomen der Spaltfragment-induzierten Desorption

Durchfliegt ein schnelles, schweres Ion, z. B. ein Spaltprodukt des Cf^{252} , eine mit einer Probesubstanz belegte Metallfolie, so beobachtet man die Desorption von Ionen, die aus dieser Substanz gebildet worden sind. Macfarlane, der diesen Effekt entdeckt hat, gab ihm die Deutung¹, daß das einschlagende Spaltfragment die Atome und Moleküle auf die Temperatur T_0

$$T_0 = dE/dz \varrho c_v \pi r_0^2 \cong 6,6 \cdot 10^4 \text{ K} \quad (1.1)$$

aufheizen sollte, aus dem sie sich dann, teilweise ionisiert, quasifrei fortbewegen sollten (dE/dz : spezifischer Energieverlust; ϱ : Dichte; c_v : Wärmekapazität; r_0 : Radius des „hot core“).

Es traten sofort ernste Zweifel auf, ob tatsächlich die gesamte Energie innerhalb von 10^{-11} sec und innerhalb des Abstandes r_0 in Wärme umgesetzt wird und wie es dann zu erklären sei, daß große Moleküle nur ionisiert durch Protonierung mit großer Wahrscheinlichkeit unzerstört freigesetzt werden. Seine Bestimmung der Anfangsenergie der Ionen ließ jedoch scheinbar eine Übereinstimmung mit einer mittleren axialen Translationsenergiekomponente E_z erkennen.

$$E_z = \frac{1}{2} k T_0. \quad (1.2)$$

Messungen von Wien et al.^{2,3} haben jedoch gezeigt, daß die Axialenergie keineswegs Maxwell-verteilt ist, daß die Winkelverteilung keiner Plasmaexplosion entspricht und daß noch einige andere Befunde für

eine Anregungstemperatur im Bereich

$$0,3 \cdot 10^3 < T_a < 2 \cdot 10^3 \text{ K} \quad (1.3)$$

sprechen.

Zweck dieser Arbeit ist es, die Wirkung schneller schwerer Ionen im Hinblick auf Oberflächenprozesse näher zu untersuchen, die experimentellen Befunde zu deuten und die Verwandtschaft zu anderen Desorptionsprozessen herauszustellen.

Man wird sehen, daß dieses und ähnliche Desorptionsphänomene ihre Deutung primär in der Auswirkung einer kurzzeitigen kollektiven Störung des Oberflächenpotentials finden.

Der Einfachheit halber ist im folgenden die Flugrichtung des schweren Ions (Spaltproduktes) senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung) angenommen.

2. Energieverlust schneller schwerer Ionen in Materie

a) Primärer Energieverlust und Dichte der deponierten Energie

Nur sehr langsame schwere Ionen im keV-Bereich verlieren ihre Energie hauptsächlich durch Atomstöße. Im MeV-Bereich wird der allergrößte Teil der Energie auf die Festkörperelektronen übertragen. Der gesamte Energieverlust, der längs des Weges des Ions durch Materie pro Wegstrecke übertragen wird (auch Linearer Energie-Transfer genannt), sei gegeben durch

$$S = \text{LET}_\infty = \frac{dE}{dz} (E, Z_{\text{eff}}) \approx 10 \frac{\text{MeV}}{\mu\text{m}}. \quad (2.1)$$

Der Zahlenwert gibt die Größenordnung des Energieverlustes von Spaltprodukten in Aluminium oder organischem Material wieder. Die Energie wird primär auf kollektive Schwingungen des Elektronenplasmas übertragen, wie Vager und Gemell¹ gezeigt

Sonderdruckanforderungen an Dr. Franz R. Krueger, Institut für Kernphysik der THD, Schloßgartenstr. 9, D-6100 Darmstadt 1.



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 digitalized 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.

haben. Es entstehen auch freie Elektronen¹³, die emittiert werden. Zuletzt zerfallen die Plasmonen in Phononen.

Die Radialverteilung der somit übertragenen Energie möge durch folgende Verteilung angenähert werden:

$$\frac{dE}{dV} = \frac{S}{\pi r_0^2} \exp \{ -r^2/r_0^2 \} \quad (2.2)$$

mit

$$\frac{1}{\pi r_0^2} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \exp \{ -r^2/r_0^2 \} r dr d\varphi = 1 \quad (2.3)$$

als Normierung.

Diese Form möge hier zunächst nur als ad-hoc-Näherung für die Verteilung der deponierten Energie im Elektronenplasma dienen. Sie ist nur für $r \lesssim r_0$ physikalisch sinnvoll. Auch ist sie noch mit einem Faktor p ($p \approx 0,4$) zu multiplizieren¹³, der angibt, welcher Anteil tatsächlich im Plasma verbleibt, da ein großer Teil durch Sekundärelektronenemission und ein kleinerer durch Rutherford-Stöße verlorengeht. Also gilt für die Plasma-Energiedichte

$$\frac{dE_{\text{dep}}}{dV} = \frac{p S}{\pi r_0^2} \exp \{ -r^2/r_0^2 \}. \quad (2.4)$$

r_0 kann etwa mit dem hot-core-Radius aus (1.1) identifiziert werden. Der wesentliche Teil des Fourier-Spektrums der Anregung wird liegen bei

$$\omega = 10^{+16} \dots 10^{+15} \text{ sec}^{-1} \quad (2.5)$$

nahe der typischen Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{4 \pi n e^2 / m}. \quad (2.6)$$

Mit der Wellenlänge $\lambda \approx 10^{-8} \text{ m}$ kann innerhalb des Radius r_0 und der Länge $\Delta z < r_0$ die Anregung als näherungsweise kohärent angesehen werden. Die Ladungsträgerdichte n kann bei entsprechend hoher Elektronentemperatur im Dielektrikum der im Metall ähnlich werden. (2.2) gilt natürlich nur für $t = 0$. Zu endlichen Zeiten hin wird das Wellenpaket selbstverständlich auseinanderlaufen und nicht unbedingt im Zylinder des Radius r_0 den Großteil seiner Energie auf das Gitter übertragen, wie in (1.1) unterstellt wurde.

b) Das Plasmawellenfeld

Aufgrund der Dispersionsrelation

$$\omega(k) = \omega_p \left(1 + \frac{3}{10} \frac{k^2 v_F^2}{\omega_p^2} \right) \quad (2.7)$$

erkennt man, daß das Wellenpaket nur relativ langsam auseinanderlaufen wird. Betrachten wir daher

zunächst die Amplitude des Feldes im Zeitnullpunkt. Ihr Betrag ist über die Näherung, daß nur elektrische Feldenergie zu betrachten ist, also

$$\frac{dE}{dV} = \frac{1}{2} \epsilon_0 |\mathfrak{E}|^2 \quad (2.8)$$

mit (2.3) gegeben durch

$$|\mathfrak{E}_0(r)| = \sqrt{\frac{2 p S}{\epsilon_0 \pi r_0^2} \exp \{ -r^2/r_0^2 \}} = A_0 f(r);$$

$$A_0 \approx 5 \text{ V/\AA}. \quad (2.9)$$

Inkohärenzeffekte durch Plasmonenproduktion von Sekundärelektronen können zu Abänderungen führen. In der Umgebung der Zylinderachse (Weg des Spaltprodukts) ist das zugehörige Potential $\Phi(r)$ nach Bessel-Funktionen zu entwickeln und die Zeitabhängigkeit mitzunehmen:

$$\Phi(r) = \sum_{k_n(\omega)} a_k J_0(kr) \exp \{ i(\omega t + \varphi_n) \}. \quad (2.10)$$

Da die Anregung nicht vollständig kohärent in Ort und Zeit erfolgt, beschreibt auch (2.10) das Potential nicht vollständig. Mit (2.7) kann jedoch nun das Auseinanderlaufen des Wellenfeldes beschrieben werden, worauf weiter unten (Kap. 4 d) eingegangen wird. Es können daher einstweilen nur größenordnungsmäßige Folgerungen gezogen werden, und zwar im Bereich $r \lesssim r_0$.

Mit der asymptotischen Form der Bessel-Funktionen

$$J_0(kr)_{r \rightarrow \infty} = \sqrt{\frac{2}{\pi kr}} \cos(kr - \pi/4) \quad (2.11)$$

(k : hier Wellenzahl des Spektralbereiches geringster Dämpfung) wird in Kap. 4 d etwas über die Fernwirkung ausgesagt werden, wobei die Gruppengeschwindigkeit v_g

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{6}{10} \frac{k v_F^2}{\omega_p} \quad (2.12)$$

die Grenzbedingung für k_0 , welche zu beobachtbaren Effekten führt, darstellt, nämlich

$$k_0 \gg 1/v_g \Delta t \quad (2.13)$$

mit Δt als Zeitauflösung der verwendeten Apparatur.

3. Polare Bindungen im Plasmawellenfeld

Wir betrachten die elektrostatische Bindung eines Ions in einem elektrischen (Oberflächen-)Potential, welches man sich als eindimensionales Kastenpoten-

tial vorstellen kann. Die Grundzustandswellenfunktion ψ_g

$$\psi_g = (A e^{iqx} + B e^{-iqx}) e^{-iEt/\hbar} \quad (3.1)$$

genügt der Schrödinger-Gleichung

$$H^{(0)} \psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (3.2)$$

Als Störoperator, der durch das Plasmawellenfeld verursachten Störung sei $H^{(1)}$ eingeführt mit

$$H^{(1)} = V_1 e^{i\omega t} \quad (3.3)$$

mit ω aus (2.7) und V_1 die Amplitude des Potentials aus (2.10) an einer beliebigen Stelle $r \lesssim r_0$. Die Stärke der Störung erlaubt keine Lösung der Schrödinger-Gleichung

$$(H^{(0)} + H^{(1)}) \psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t}. \quad (3.4)$$

Formal führt aber der Ansatz zum Ziel:

$$w(x, t) = w(x) \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} (E_0 \pm \hbar \omega) t \right\}, \quad (3.5)$$

wenn $w(x)$ als Überlagerung von Kontinuumsfunktionen e^{ikx} dargestellt wird. Es kann also zum Übergang ins Kontinuum kommen, vorausgesetzt, die Bindungsenergie E_0 ist nicht zu groß:

$$E_0 < \hbar \omega. \quad (3.6)$$

Bei der versuchsweisen Auswertung von Fermi's Goldener Regel zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten

$$W_{ng} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_n | V_1 e^{i\omega t} | \psi_g \rangle|^2 \rho(E_n) \quad (3.7)$$

erkennt man, daß für Störampplituden, wie sie sich aus (2.10) ergeben, die Übergangsraten für die Dauer der Störung groß werden können, wenn der Festkörper für die nötige Impulserhaltung sorgt.

Daraus kann man den qualitativen Schluß ziehen, daß in einer gewissen Zylinderumgebung vom Radius $r \lesssim k^{-1}$ die polare Bindung für die Dauer der Plasmawindung teilweise aufgehoben wird. Durch die große Trägheit der Ionen können diese jedoch kaum mitschwingen. Vielmehr wird nur ein kleiner Bruchteil der im Plasmawellenfeld gespeicherten Energie auf ionische Oberflächenvibratoren übertragen. Dieser soll zunächst abgeschätzt werden.

Diese Betrachtung gilt jedoch allgemein für hochfrequente Störungen des Oberflächenpotentials. Schwach gebundene Oberflächenzustände, besonders mit thermischer Energie, können auch durch nicht

derart hochfrequente Störungen, aber unter Beachtung von (3.6), z. B. bei Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS), abgelöst werden. Für die statistische Behandlung s. Kapitel 5.

4. Energietransfer auf Ionen

a) Schwingungsanregung

Nehmen wir an, ein Ion befinde sich durch polare Bindung in einem schwingungsfähigen Zustand, definiert durch die Kreisfrequenz ω_0 . Eine Welle der Frequenz ω_p mit $\omega_0 \ll \omega_p$ streiche über diesen Oszillator. Für die Kraft, die von der Erregung ausgeht, gilt die Beziehung der Erzwungenen Schwingung:

$$F_p \equiv m \ddot{x} + m \omega_0^2 x = q E_0 \exp \{i \omega_p t\}. \quad (4.1)$$

Dies wird gelöst durch

$$x(t) = \frac{q E_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega_p^2} \exp \{i \omega_p t\}. \quad (4.2)$$

Der Bruchteil r

$$r = \frac{\omega_0^4}{(\omega_0^2 - \omega_p^2)^2} \approx \frac{\omega_0^4}{\omega_p^4} \quad \text{für } \omega_p \gg \omega_0 \quad (4.3)$$

der in der Plasmawindung enthaltenen Energie kann also maximal auf den Vibrator übertragen werden. Dies kann für eine grobe Abschätzung der Anregungsenergie benutzt werden. Sie dürfte i. a. im Mittel etwas unter 1 eV liegen, mit Ausnahme des Protons, welches wegen seiner kleinen Masse stärker angeregt werden kann. Dies bestätigen auch die Messungen³.

b) Mittlere Anregungstemperatur

Wegen der hohen Anzahl der Freiheitsgrade eines größeren Moleküls wird seine Anregungstemperatur im ganzen klein bleiben. Da jedoch die polaren Bindungen an die Oberfläche und an Nachbarmoleküle zeitweise geschwächt sind, wird die Desorption durch thermische Aktivierung noch begünstigt. In Kap. 5–7 wird dies eingehender behandelt. Zerfallskanäle, die mehrere eV Anregungsenergie erfordern, werden nicht beobachtet. Dies konnte in allen Massenspektren gut bestätigt werden⁴.

Die Austauschwechselwirkung wird ja von dieser Störung primär nicht berührt, so daß Desorption unzerstörter größerer Moleküle möglich ist.

c) Andere Anregungsmoden

Durch den beschriebenen Mechanismus kommt es zu starken Störungen jeder polaren Struktur an der

Oberfläche. Mechanische Kopplung an benachbarte Vibratoren ist stets zu erwarten und die reziproken Schwingungsfrequenzen sind ein Maß für die typischen Umordnungszeiten. Diese mechanischen Anregungen können auch durch direkte Stoßmechanismen wie SIMS⁵ erzeugt werden. Die Fourier-Spektren der verschiedenen Störungen überlappen hier, so daß ähnliche Desorptionseffekte zu erwarten sind. Nach Einstellung eines Quasi-Gleichgewichts bei organischen Substanzen sind, etwa gleiche Anregung vorausgesetzt, gleiche Massenspektren zu erwarten. Dies ist auch der Fall. Typische Unterschiede sind die Metallionen bei SIMS, die durch Sputter-Prozesse hervorgerufen werden einerseits, sowie die Alkaliionen und das Proton, deren Emission andererseits durch unseren Mechanismus begünstigt wird, wie es nun auch verständlich ist. Laser-Licht-Einstrahlung⁷ führt zu höherer Anregung, Verdampfung, aber auch Desorption durch die hochfrequente Störung.

d) Fernwirkung

Es ist beobachtet worden, daß auch bis zu einem Abstand von einigen mm vom Strahlungskanal noch – wenn auch mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit – Ionen desorbiert werden. Der Dämpfungskoeffizient k der Störung, der die Wahrscheinlichkeit $p(r)$ für Emission im Abstand r beschreibt, angenommen in der Form

$$p(r) dr \sim e^{-kr} dr \quad (4.4)$$

mit der Normierung

$$k \int_0^{\infty} e^{-kr} dr = 1 \quad (4.5)$$

wurde größenordnungsgemäß zu

$$k \gtrsim 100 \text{ cm}^{-1} \quad (4.6)$$

bestimmt. Die experimentelle Bestimmung gestaltet sich durch die Streuung von Spaltprodukten an Blenden schwierig. Eine genauere Behandlung könnte hier den Zusammenhang zu (2.11) und (2.13) herstellen.

5. Das elektrochemische Oberflächenpotential

a) Definition

Substanzmoleküle der Spezies A mögen an der Oberfläche 0 mit heteropolarer Komponente gebunden sein. Sie bilden damit eine gesonderte Oberflächenphase. Ihr elektrochemisches Potential η_A sei

zunächst aufgespalten in einen chemischen und einen elektrischen Anteil nach

$$\partial Q_c / \partial n_A \quad \eta_A = \mu_A + z_A e \Phi \quad (5.1)$$

mit μ_A als dem chemischen Potential ohne elektrischen Anteil

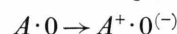
$$\mu_A = \left. \frac{\partial G}{\partial n_A} \right|_T = \left. \frac{\partial U}{\partial n_A} \right|_S \quad (5.2)$$

mit $z_A e$ als Ladungszustand und Φ als elektrischem Potential. Für die notwendigen energetischen Werte betrachten wir folgenden Kreisprozeß bez. der Wechselwirkung mit der Gasphase:

(Adsorptionswärme Q_a)

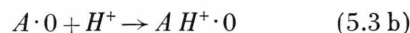


(Abstand zur Fermi-Oberfläche Q_b)

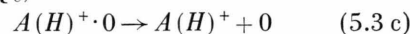


oder

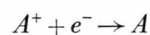
(Brønsted-Wärme Q_b)



(Ablösearbeit Q_c)

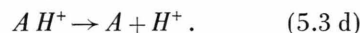


(Ionisationswärme Q_d)



oder

(Protonierungswärme Q_d)



Der Mechanismus, durch den es zu einer zeit- und teilweisen Reduktion der Grenzflächenenergie an der Phasengrenze Oberfläche/Vakuum kommt, mag mikroskopisch unterschiedlich sein; in unserem Fall kann die kurzzeitige Störung durch das Plasmawellenfeld verantwortlich gemacht werden, aber auch andere kurzzeitige (= hochfrequente) starke Störungen (z. B. durch SIMS) können offenbar ähnliches bewirken. Es geht hier nur darum, einige dynamische und kinetische Folgerungen zu ziehen und mit dem Experiment zu vergleichen.

Im Falle nicht glatter Oberflächen ist außerdem zu beachten, daß an einer mit dem Krümmungsradius ϱ gekrümmten Oberfläche $\eta_{\infty A}$ aus (5.1) übergeht in η_{eA} nach:

$$\eta_e = \eta_{\infty} (1 - a/\varrho) \quad (5.4)$$

mit $Q_c = - (Q_a + Q_b + Q_d)$ aus (5.3) und

$$a = 2 \gamma V / \eta_{\infty}, \quad (5.5)$$

γ : Oberflächenspannung; V : spezif. Volumen der Substanz.

a ist ein Maß für den minimalen statisch noch stabilen Krümmungsradius. Aus (5.4) erkennt man, daß Desorption aus bestimmten Gebieten (Ecken, Kanten etc.) stark bevorzugt ist. Die Desorptionsschwindigkeit ist nämlich gegeben durch

$$\dot{n} = A \exp \{ - \Delta G / k T \} . \quad (5.6)$$

Der sog. „Nach“-effekt (Kap. 5 e) läßt sich hiermit beschreiben, da hier bei Zustandslebensdauern im nsec- μ sec-Bereich die Gleichgewichtseinstellung hinreichend gegeben ist. Der Haupteffect spielt sich jedoch in Zeiten unter einer Gitterschwingungsdauer ab. Wir werden aber zu relativen Desorptionsraten gelangen, indem wir zunächst formal die kurzfristige Reduktion der Grenzenergie Oberfläche/Vakuum mit einer Abänderung des elektrochemischen Potentials der adsorbierten Substanz beschreiben.

b) Relative Desorptionsraten

Für einen gewissen Zeitraum $\Delta t = \tau$ sei nun $\Delta \eta \neq 0$ und die Matrix auf T angeregt, also geschrieben:

$$N(t) \equiv \eta = \eta_{eo} + \tilde{\eta}_e(t) . \quad (5.7)$$

Wegen der starken Variation von η_e nach (5.4) finden wir genügend Zustände, die nahe genug an der Kontinuumsschwelle liegen und nun zur Desorption beitragen können. (5.6) schreibt sich dann um zu

$$\dot{n} = v_D = \frac{k T}{h} \exp \{ \eta_{eo} / k T \} \cdot \exp \{ \tilde{\eta}_e / k T \} = \frac{k T}{h} \cdot \exp \{ N / k T \} . \quad (5.8)$$

Die Dauer τ der Abänderung des Oberflächenpotentials liegt nun in der Größenordnung der typischen Umordnungszeiten an der Oberfläche, die reziprok zu den zugeordneten Schwingungsfrequenzen sind. Es kommt hier nicht mehr darauf an, welcher Natur die Änderung von η ist. Es gilt ganz allgemein für die Desorptionsrate Y :

(m : Anzahl der aktivierten Ionen)

$$Y = B \cdot m \int_0^\tau \exp \{ N(t) / k T(t) \} dt \quad (5.9)$$

oder mit dem Mittelwertsatz der Integralrechnung:

$$Y = B' \cdot m \tau \exp \{ \bar{N} / k T_0 \} . \quad (5.10)$$

Nehmen wir näherungsweise τ und T als konstant für alle Ionenarten an, so haben wir eine lineare Abhängigkeit zwischen $\ln Y$ und \bar{N} zu erwarten. Die relativen Desorptionsraten für Alkaliionen bei gesättigter Oberfläche, wie sie experimentell bestimmt

wurden³, können so qualitativ verstanden werden. Die unterschiedlichen Ionenradien (m , q ungleich) stehen einer exakten Auswertung entgegen. Die Anregungstemperatur T scheint nicht wesentlich über der Zimmertemperatur zu liegen, wie man es auch für derart kurzzeitige Prozesse erwartet.

c) Chemie der desorbierten Ionen

Aus Kap. 4 erwarten wir eine relativ niedrige Anregungstemperatur der Oberflächenmoleküle. Statistisch gesehen stellt folgender Satz einen Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie E_a und Desorptionstemperatur T bei schneller Aufheizgeschwindigkeit β dar¹¹:

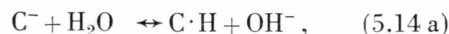
$$E_a / R T = T(\nu / \beta) \exp \{ - E_a / R T \} \quad (5.12)$$

(ν : Frequenzfaktor).

Nimmt man an, daß die Aufheizzeit T/β auf T in der Größenordnung von einigen $1/\nu$ liegt, wie aus Kap. 4 folgt, und beachtet man, daß als obere Grenze für die Aktivierungsenergie $E_a < 0,5$ eV experimentell³ gefunden wurde, so folgt aus (5.12) jedenfalls $T < 2 \cdot 10^3$ K. Derselbe experimentelle Befund schließt übrigens einen wesentlichen Beitrag lokalisierter Ladungen, wie sie gelegentlich diskutiert werden, bei der Desorption aus. Elektronische Ionisation scheidet auch aus. Wir erwarten also Ionen, die sich bevorzugt im elektronischen Grundzustand gepaarter Elektronen befinden. Wir haben es daher stets mit einem Gleichgewicht von Brønsted-Aktivitäten zu tun. Eine Base (Kation L^+) steht z. B. mit Wasser, einer Säure (Anion C^-) oder einem Salz (N^+C^-) im Gleichgewicht nach:

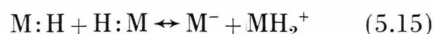


Entsprechend der Temperatur des Systems und der Freien Enthalpie der Reaktion werden die positiven Ionen beider Seiten beobachtet. Andererseits existieren auch die Gleichgewichte



Entsprechend werden die negativen Ionen beider Seiten beobachtet. Praktisch werden die Salzkationen meist durch Alkalien, die Anionen durch Halogene repräsentiert.

Ein Wasserstoff tragendes Molekül steht mit seinen protonierten und deprotonierten Ionen im Gleichgewicht nach



(5.13) – (5.15) stellen idealisierte Fälle dar, beschreiben aber die Chemie der Ionisation recht gut. Fragmentierungsprozesse führen zu nichtradikalischen Ionen, die unter zwangloser Erweiterung von (5.15) durch die Reaktion



repräsentiert werden, d. h. die Elektronenpaare verbleiben unaufgebrochen bei einem Partner. Dies erklärt auch die auffallende Bevorzugung ungeradzahligter Massen der beobachteten Ionen und die Komplementarität der Intensitäten im positiven zum negativen Ionenspektrum. Man kann sich dies durch Annahme beliebig vieler C-, H- und O-Atome und einer geraden Anzahl von N-Atomen zur Bildung der M_v verdeutlichen.

d) Isotopieeffekt

Nehmen wir an, daß einatomige Ionen aus einer elastischen Bindung an die Oberfläche emittiert werden. Mit der Zustandssumme Z für einen solchen Oberflächenvibrator, die sich für nicht zu niedrige Anregungstemperatur T schreiben läßt als:

$$Z = \frac{kT}{h\nu_g} \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{h\nu_g}{kT} \right)^2 + \dots \right) \quad (5.17)$$

und der Beziehung

$$U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (5.18)$$

finden wir

$$U = kT + \text{höhere Terme } (\nu_g) \quad (5.19)$$

so daß bei nicht zu niedriger Anregungsenergie die innere Energie nicht von der Grundswingungsfrequenz abhängt. Es ist dann das Verhältnis der Desorptionsgeschwindigkeiten v_I/v_{II} für verschiedene Isotope und damit der Desorptionsraten gegeben durch:

$$\frac{v_I}{v_{II}} = \frac{Y_I}{Y_{II}} = \exp \left\{ \frac{h(\nu_I - \nu_{II})}{kT} \right\} \quad (5.20)$$

bei kurzfristiger Desorptionserleichterung. Für schwere Ionen, z. B. Br^- , erwarten wir keinen beobachtbaren Isotopieeffekt in Übereinstimmung mit dem Experiment. Hingegen konnte eine Bevorzugung des Li^6 gegenüber dem Li^7 von 25% festgestellt wer-

den. Mit ν näherungsweise als Grenzfrequenz für optische Phononen in Alkalihalogeniden angesetzt läßt sich daraus eine Anregungstemperatur bestimmen. Unter Berücksichtigung aller statistischen (im Experiment) und systematischen (o. a. Näherungen) Fehler ergibt sich eine Temperatur zwischen 300 K und 1000 K.

Beim Proton/Deuteron ist der Effekt so stark, daß $Y_{H_2^+ + D^+}/Y_{H^+}$ durch Dotierung der Oberfläche mit in D_2O gelösten deuterierten Substanzen nicht signifikant vergrößert werden konnte.

e) „Nach“effekt

Bei den Alkaliionen wurde eine verzögerte Emission von Ionen beobachtet. Es handelt sich hierbei um eine Reaktion 1. Ordnung in der Zeit mit der Lebensdauer τ_n (beim Li vermessen).

$$\tau_n = \sqrt[3]{M} \cdot 30 \text{ nsec} . \quad (5.21)$$

Es sollte sich um durch die Primärreaktion gebildete nahe dem Kontinuum befindliche Zustände handeln, die hier durch Emission zerfallen. Mit Arrhenius schreiben wir:

$$\tau_n = X^{-1} \exp \{ \Delta E / kT \} \quad (5.22)$$

X ist der Stoßfaktor, der angibt, wie oft das Ion gegen das Bindungspotential anlauft, das thermischen Schwankungen der Temperatur T unterworfen ist:

$$X \sim M^{-1/2} . \quad (5.23)$$

Der exponentielle Faktor ist dann von der Größenordnung 10^5 . Setzen wir für T Zimmertemperatur an, so finden wir für die Aktivierungsenergie $\Delta E \sim 0,5$ eV. Der aus (5.23) folgende Isotopieeffekt des „Nach“effektes in der Abklingzeit konnte auch experimentell bestätigt werden.

6. Zur Desorption aus stochastisch kontaminierten Oberflächen

a) Ansatz einer Monte-Carlo-Rechnung

Wir haben in 5 a) gesehen, daß es durch lokale und temporäre Erniedrigung der Oberflächen-Potentialswelle zur Desorption kommen kann. Die Potentialverteilung wird stochastisch auf der Oberfläche schwanken. Wir haben nun eine Vorstellung zu entwickeln, wie aus einer Quasi-Gleichgewichts-Anregung der Moleküle nicht-maxwellsche Energieverteilungen der desorbierten Ionen und Winkelverteilungen, die stark vorwärts gerichtet sind, ent-

stehen können. Man wird sehen, daß es dafür weiterer Annahmen über den Primärprozeß nicht bedarf. Als Ansatz für eine Potentialverteilung an der Oberfläche wurde zunächst z. B. gewählt;

$$U(x, y, z) = (A_x \sin \alpha_x x + A_y \sin \alpha_y y + B) \cdot (C + D z^2) e^{-Fz}. \quad (6.1)$$

Durch Variation der Parameter lassen sich verschiedene Potentialtopftiefen, Aktivierungsenergien und Ortsabhängigkeiten simulieren. Auch andere Formen wurden gewählt. Im Potentialtopf wurden nach einer Maxwell-Verteilung

$$dN/dE = A E e^{-E/E_0} \quad (6.2)$$

und

$$dN/d\Omega \sim \cos \vartheta \quad (6.3)$$

ausgewählte Ionen angenommen und ermittelt, ob sie in der gewählten Flugrichtung mit der gewählten Energie die durch (6.1) gegebene Barriere durch-eilen können*. Die „aufgesammelten“ Teilchen wurden nach ihrer Energie und ihrer Flugrichtung zur Oberflächennormalen sortiert.

b) Energie- und Winkelverteilungen im Modell

Es wurde definiert:

Als Axialkomponente E_z :

$$E_z = \frac{1}{2} m v_z^2. \quad (6.4 a)$$

Als Radialkomponente E_r der Energie:

$$E_r = E - E_z. \quad (6.4 b)$$

Als „Vorwärtsteilchen“-Energie E_v :

$$E_v = E \quad \text{mit} \quad \vartheta < 0,4 \text{ rad} \quad (6.4 c)$$

Als „Seitwärtsteilchen“-Energie E_s :

$$E_s = E \quad \text{mit} \quad \vartheta > 1,1 \text{ rad}. \quad (6.4 d)$$

Die Resultate lassen sich in den meisten Fällen verallgemeinernd wie folgt beschreiben:

Die Verteilung von E_z läßt sich nähern durch

$$-dN(E_z)/dE_z \sim (E_z - E_1)^n \exp \{ (E_z - E_1)/\bar{E} \} \\ n = 2 \dots 3. \quad (6.5)$$

Hierbei stellt E_1 die aus (6.1) folgende minimale Aktivierungsenergie dar. \bar{E} war in den gewählten Fällen stets 2- bis 4mal größer als E_0 aus (6.2) und hing im übrigen auch von den gewählten Parametern in (6.1) ab.

* Dies ist nur als allereinfachstes klassisches Modell zu verstehen.

Die Verteilung von E_r läßt sich nähern durch

$$dN(E_r)/dE_r \sim \Delta(0) + \exp \{ -E_r/E_0 \}, \quad (6.6)$$

wobei $\Delta(0)$ bedeutet, daß über die Hälfte der Teilchen praktisch Radialenergie Null haben, so daß nur ein kleiner exponentieller Schwanz überlagert ist.

$N(E_v)$ läßt sich oft durch eine Maxwell-Verteilung etwa zweifach höherer Temperatur nähern.

$N(E_s)$ enthält nur Teilchen extrem höherer Temperatur als es E_0 entspräche.

Die Winkelverteilung entspricht $\cos^k \vartheta$, mit $k = 1,5, \dots, 5$.

Je niedriger die Anregungstemperatur relativ zur Höhe des Potentialgebirges gewählt wurde, desto stärker war die Verteilung vorwärts gerichtet.

c) Vergleich mit dem Experiment

Die Normale auf der jeweiligen Mikrooberfläche, an der Desorption auftritt, ist i. a. nicht parallel zur Spektrometerachse z , sondern schließt mit ihr Winkel ein, die stochastisch verteilt sind. Die damit verbundene Phasenraummischung führt insbesondere zu einer Verbreiterung der E_r -Verteilung und ausgeprägte Vorwärts-Emission wird schwächer beobachtet. Aufgrund der in ³ gemessenen Verteilungen läßt sich dann aber noch der Schluß ziehen, daß für die primäre Anregungsenergie E_0 in diesem Modell gilt:

$$T_0 = E_0/k \ll 3 \cdot 10^3 \text{ K}. \quad (6.8)$$

In der sehr breiten E_z -Verteilung von H^+ ($\bar{E}_z = 10 \text{ eV}$) und in der ausgeprägten Vorwärts-Emission ($\sim \cos^5 \vartheta$) kommt die relative Sonderstellung des Protons zum Ausdruck. Auch führen hochenergetische Prozesse an organischen Oberflächenschichten bevorzugt in den Kanal der Protonenbildung. Die H^- -Ionen mit ihrem mitgeführten Elektronenpaar sind vergleichsweise niederenergetisch ($\bar{E}_z = 2 \text{ eV}$).

Im Experiment ist E_1 aus (6.5) mit $E_1 = 0$ verträglich, oder aber nur wenig größer. Daraus ergibt sich einerseits, daß lokalisierte Ladungen kaum zur Desorption beitragen sollten. Andererseits erlaubt der Meßfehler von ca. 0,5 eV nicht die Bestimmung von chemischen Aktivierungsenergien $E_a \lesssim 10 \text{ kcal/Mol}$.

7. Korrelationen zwischen Ionen, absolute Emissionsraten

Die Annahme des Vorhandenseins voneinander unabhängiger Ionen, die mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit die Oberflächenpotentialschwelle über-

schreiten können, worin die Arbeitshypothese des Kap. 6 bestand, kann nur zur Abschätzung statistischer Parameter dienen. Zur Betrachtung des Reaktionsmechanismus selbst muß sie fallengelassen werden. Die Experimente zeigen nämlich³, daß Desorption mit großer Wahrscheinlichkeit an einem Punkt der Oberfläche auftritt und die Bildung einzelner organischer Ionen ein nachgeordneter Prozeß ist. Die beobachteten Ionen stellen sich als Reaktionsprodukte des desorbierten angeregten Clusters (z. B. ein Dimer) dar. Ist dieses Dimer hinreichend groß, so mag bez. seiner Mehrfach-Ionisationswahrscheinlichkeit näherungsweise gelten:

$$n_{++}/n_+ = n_+/n_0 = k_I = \exp \{ -I/kT \}. \quad (7.1)$$

Messungen der Korrelationskoeffizienten für das Auftreten verschiedener Ionen aus dem Zerfall von Thiamin-Dimeren ergeben für $k_I \approx 0,2$. Mit Protonierungsenergien I im Bereich $I \approx 0,1 \dots 0,2$ eV in organischen Matrices erwarten wir eine Anregungstemperatur um $T \approx 1000$ K.

Die beobachtete Linienverschmälnerung bei Messung der Geschwindigkeitsverteilung relativ zur Emissionsgeschwindigkeit der desorbierten Protonen erhärtet die Annahme einer starken Interdependenz der Emission verschiedener Ionen an gleichen Desorptionsorten. Die gemessenen breiteren Verteilungen ergeben sich durch die Mittelung über die Eigenschaften der verschiedenen Desorptionsorte, wie lokales Oberflächenpotential, Winkel zwischen mikroskopischer Normalenrichtung und makroskopischer Spektrometerachse.

Die Abschätzung absoluter Emissionsraten gestaltet sich äußerst schwierig, da die benötigten Parameter wie Zustandsdichtefunktion der Ionen an der kontaminierten Oberfläche und reale Übertragungsfunktion der Wechselwirkung Wellenfeld-Ion, nicht hinreichend bekannt sind. Experimentell werden 3–5 Sekundärionen pro Spaltfragmentdurchgang beobachtet. Damit wird im Mittel ein Bruchteil von 10^{-5} der an der Oberfläche zur Verfügung stehenden dynamischen Feldenergie für Ablösearbeit eingebracht. Dies erscheint mit (4.3) und einem geeigneten m aus (5.9) plausibel.

8. Beziehungen zu verwandten Prozessen

a) Statisches SIMS

Bei der Anwendung von statischem SIMS auf organisch kontaminierte Oberflächen beobachtet man ähnliche Spektren⁵ wie bei der SD. Außerdem wer-

den gesputterte Ionen der Matrix beobachtet. Fassen wir diese als die Produkte sehr starker nichtlinearer (Stoß-)Anregung der über die Bindungen elastisch angekoppelten Atome auf, so ist der lineare Effekt Anregung der beteiligten Moleküle. Desorption aus einem thermisch aktivierten Quasi-Gleichgewicht hängt im Ergebnis nicht vom primären Anregungsvorgang ab. Diese wird hier durch die dynamische Störung wegen der benachbarten Stöße und Umordnungen hervorgerufen. Auch quantitativ sind die ähnlichen absoluten Desorptionsraten verständlich. Die geringere Amplitude der Störung bei SD als bei SIMS durch das höherfrequente Fourier-Spektrum der Anregung nach (4.3) wird kompensiert durch einen im Mittel höheren Energieübertrag nach (3.6), einen höheren spezifischen Energieverlust nach (2.2) und ein größeres Anregungsareal auf der Oberfläche.

Zeugnis vom primären Anregungsprozeß geben die in vergleichbaren Massenspektren unterschiedlichen Linien. Es sind dies die gesputterten Ionen bei SIMS und die auch in kleinsten Spuren zu intensiven Linien führenden H^+ - und Alkali⁺-Linien im SD.

b) Laser-induzierte Desorption

Durch Einstrahlung von Laser-Licht auf die Oberfläche erhält man eine Verdampfung des Materials⁷. Man hat es hier praktisch mit einer Gleichgewichtseinstellung in der Plasmaphase auf hoher Temperatur zu tun. Die Massenspektren der gebildeten Fragmentationen ändern sich dann relativ wenig in Abhängigkeit von der Temperatur, wie man es aus der Quasi-equilibrium-Theorie erwartet. Es hat aber den Anschein, daß außerhalb der Laserzone durch Auskopplung eines Teils der Energie an die benachbarte, nicht verdampfte Oberfläche ähnliche Desorptionseffekte, wenn auch mit relativ zum Verdampfungsprozeß geringerer Ausbeute, nachzuweisen sind. Es handelt sich auch hier um hochfrequente Störungen,

Tab. 1. Vergleich verschiedener dynamischer Desorptionsprozesse.

	SD	SIMS	Laser
Typische Anreg.-frequenz $\hbar\omega$	~ 5 eV	$\sim 0,1$ eV	~ 1 eV
Amplitude der Übertrag.fkt.	klein	groß	mittel
Primärer Energieverlust	$\frac{10 \text{ MeV}}{\mu m}$	3 keV	$\sim mWs$
Anregungsareal	$10^2 - 10^3 \text{ nm}^2$	10^1 nm^2	—

entweder primär durch das eingestrahlte Laserlicht oder sekundär durch den benachbarten Verdampfungsprozeß oder auch durch nichtlineare Effekte.

c) Thermische Desorption und Felddesorption

Die in Kap. 6 diskutierten Eigenschaften der Energie- und Winkelverteilung in der SD beobachtet man ähnlich auch bei thermischer Desorption¹⁰ und stellen somit keine Besonderheit dar.

Veith⁶ und Röllgen⁹ haben Felddesorption an nicht-aktivierten Drähten * durchgeführt und finden ähnliche Spektren von organischem Material. Man beobachtet übereinstimmend nicht-radikalische (even-electron) Ionen. Zur Ausbildung radikalischer Ionen bedarf es entweder höherenergetischer Prozesse oder hoher Feldstärken wie bei der Feldionisation. Solche Prozesse sind aber nicht für die SD verantwortlich.

Diese Arbeit entstand mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

* Im Vergleich stellt sich die SD als Wirkung einer besonders dynamischen, die FD als die einer besonders statischen Störung der Oberfläche auf thermisch aktivierte Ionen dar.

- ¹ R. D. Macfarlane u. D. F. Torgerson, Phys. Rev. Lett. **36**, 486 [1976].
- ² O. Becker, N. Fürstenau, F. R. Krueger, G. Weiß u. K. Wien, Nucl. Instr. Meth. **139**, 195 [1976].
- ³ N. Fürstenau, W. Knippelberg, F. R. Krueger, G. Weiß u. K. Wien, Z. Naturforsch. **32a**, 711 [1977].
- ⁴ O. Becker, N. Fürstenau, W. Knippelberg u. F. R. Krueger, Org. Mass Spectr. **12**, 461 [1977].
- ⁵ A. Benninghoven u. W. Sichtermann, Analytical Chemistry (im Druck).
- ⁶ H. J. Veith, Tetrahedron (im Druck).
- ⁷ F. Hillenkamp, R. Nitsche, R. Kaufmann u. E. Unsöld, Appl. Phys. **8**, 341 [1975].

- ⁸ H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig u. H. Eyring, Proc. Nat. Acad. Sci. US **38**, 667 [1952].
- ⁹ F. W. Röllgen, H. J. Heinen u. U. Giessmann, Naturwiss. **64**, 222 [1977].
- ¹⁰ G. Comsa, R. David u. K. D. Rendulic, Phys. Rev. Lett. **38**, 775 [1977].
- ¹¹ S. R. Morrison, The Chemical Physics of Surfaces, Plenum Press, New York.
- ¹² Z. Vager u. D. S. Gemmoll, Phys. Rev. Lett. **37**, 1352 [1976].
- ¹³ K. E. Pferdekämper u. H.-G. Clerc, Z. Physik A **280**, 155 [1977].