

Untersuchung der Adsorption von Gasen an reinen Metalloberflächen mit Hilfe der Feldelektronenmikroskopie und der Feldionenmikroskopie

VON W. M. H. SACTLER^[*]

Untersuchungen der Adsorption von Gasen wie Xenon, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenmonoxid an der Oberfläche eines Wolfram-Einkristalles im Feldelektronen- und Feldionenmikroskop haben in den letzten Jahren zu neuen, grundlegenden Erkenntnissen über die Chemisorption und die heterogene Katalyse geführt. Insbesondere die ausgeprägte Flächenspezifität der Adsorption, das Auftreten mehrerer, unterscheidbarer Adsorptionskomplexe eines Gases auf derselben Kristallfläche sowie die Umgruppierungen der Oberflächenatome als Folge der Chemisorption konnten durch Anwendung dieser Methoden weitgehend geklärt werden. Viele der gewonnenen Einblicke lassen sich auf andere Chemisorptionskomplexe übertragen.

1. Einleitung

Für die experimentelle Untersuchung der Adsorption von Gasen an Festkörperoberflächen steht eine Anzahl leistungsfähiger Methoden zur Verfügung. So können Adsorptionskomplexe oft IR-spektroskopisch^[1] charakterisiert werden. Sobald sich geordnete Oberflächenstrukturen ausbilden, lassen sich diese durch ihr Elektronenbeugungsdiagramm identifizieren, das mit Hilfe langsamer Elektronen (low-energy electron diffraction = LEED) erhalten werden kann^[2,3]. Bei Adsorption an z.B. Oxiden gibt die Elektronenspinresonanz^[4,5] wertvolle Informationen über den Adsorptionskomplex, wenn das Adsorpt^[**] eine ungerade Zahl Elektronen enthält oder in der adsorbierenden Oberfläche Übergangsmetallionen mit unvollständig

besetzten d-Orbitalen beteiligt sind. Ferner können magnetostatische Methoden^[6–8] die Änderung der Magnetisierung bei der Adsorption an para- oder ferromagnetischen Festkörpern registrieren. Für adsorbierende Metalle^[9,10] und Legierungen^[11] gibt die durch Adsorption verursachte Änderung der Elektronenaustrittsarbeit wichtige Hinweise auf den Charakter der Bindung zwischen Adsorbens und Adsorpt. Auch die Änderung des elektrischen Widerstandes^[12–14] adsorbierender Metallfilme wird zur Untersuchung von Adsorptionserscheinungen benutzt.

Da sich im Laufe der Jahre herausstellte, daß ein gegebenes Gas auf einem bestimmten Metall in ganz verschiedenartiger Weise gebunden werden kann^[15,16],

[*] Prof. Dr. W. M. H. Sachtler
Koninklijke/Shell Laboratorium
Amsterdam (Niederlande), Badhuisweg 3

[**] Auf Empfehlung der IUPAC, Physic. Chem. Div., Commission on Colloid and Surface Chemistry, sollen bei Adsorptionsvorgängen folgende Bezeichnungen verwendet werden: Adsorbens = adsorbierende Komponente, Adsorptiv = zu adsorbierende Komponente vor der Adsorption, Adsorpt = adsorbierte Komponente, Adsorbat = Komplex Adsorbens + Adsorpt.

[1] L. H. Little: Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species. Academic Press, London 1966.

[2] E. G. Bauer, Colloques int. Centre nat. Rech. sci. 152, (1965).

[3] J. W. May, Ind. Engng. Chem. 57, 19 (1965).

[4] D. E. O'Reilly, Advances Catalysis related Subjects 12, 31 (1960).

[5] L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler, P. Cossee u. D. M. Brouwer, Proc. third int. Congr. Catalysis, Amsterdam 1965, 828.

[6] P. W. Selwood: Adsorption and Collective Paramagnetism. Academic Press, London 1962.

[7] J. J. Broeder, L. L. van Reijen u. A. R. Korswagen, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 54, 37 (1957).

[8] N. Hansen u. W. Littmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 970 (1963).

[9] A. Eberhagen, Fortschr. Physik 8, 245 (1960).

[10] R. V. Culver u. F. C. Tompkins, Advances Catalysis related Subjects 11, 68 (1959).

[11] W. M. H. Sachtler u. G. J. H. Dorgelo, J. Catalysis 4, 654 (1965).

[12] W. M. H. Sachtler u. G. J. H. Dorgelo, Z. physik. Chem. N.F. 25, 69 (1960).

[13] R. Suhrmann, Y. Mizushima, A. Hermann u. G. Wedler, Z. physik. Chem. N.F. 20, 332 (1959).

[14] V. Ponc, Z. Knor u. S. Černý, Proc. third int. Congr. Catalysis, Amsterdam 1965, 352.

[15] J. C. P. Mignolet, Bull. Soc. chim. belges 67, 358 (1958); Mém. Soc. roy. Sci. Liège, 5e Sér. 1, 3 (1958).

[16] W. M. H. Sachtler u. G. J. H. Dorgelo, Bull. Soc. chim. belges 67, 465 (1958).

so daß bei höherer Bedeckung mehrere, unterscheidbare Adsorptionskomplexe an derselben Oberfläche existieren, wuchs das Interesse für Methoden, die über atomare Einzelschritte aussagen und eine präzise Charakterisierung der adsorbierenden Zentren sowie der dort gebildeten Adsorptionskomplexe ermöglichen. Für die Aufklärung solcher Probleme haben sich zwei miteinander verwandte und in Kombination anwendbare Methoden besonders bewährt: die Feldelektronenmikroskopie und die Feldionenmikroskopie.

Die Leistungsfähigkeit, aber auch die prinzipiellen Grenzen und Schwierigkeiten dieser Methoden sollen im Hinblick auf den speziellen Zweck der Untersuchung von Adsorptionskomplexen umrissen werden, bevor über Ergebnisse, die mit ihnen erreicht wurden, berichtet wird. (Für eine umfassende Darstellung der Theorie und der Anwendungen von Feldelektronenemission und Feldionenmikroskopie sei auf Lit. [17–20] verwiesen.)

2. Feldelektronenmikroskopie (FE-Mikroskopie)

Die potentielle Energie für ein Elektron vor der Oberfläche eines neutralen Metalles in Abwesenheit äußerer Felder ist in Abbildung 1 schematisch (Kurve 1) wiedergegeben. Im Innern des Metalles sind beim absoluten Nullpunkt alle Energieniveaus bis zum Fermi-Niveau mit je zwei Elektronen besetzt, alle höheren Energieniveaus sind leer. Da die Energie des Fermi-Niveaus um den Betrag ϕ niedriger als die Energie des Elektrons im Vakuum ist, findet keine Elektronenemission statt, es sei denn, man führt von außen Energie zu, etwa durch Lichtquanten (photoelektrische Emission) oder stoßenden Korpuskeln. Erst bei höherer Temperatur werden auch Energieniveaus über dem Fermi-Niveau besetzt, und es besteht die Möglichkeit, daß Elektronen aus der Metalloberfläche austreten.

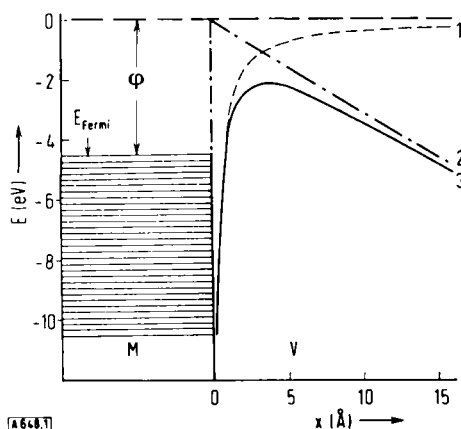


Abb. 1. Potentielle Energie eines Elektrons vor einer Metalloberfläche. M = Metall, V = Vakuum. 1: $E = -e^2/4x$, kein äußeres Feld; 2: $E = -eFx$, äußeres Feld $F = 0,3 \text{ V/Å}$; 3: resultierendes Potential aus Überlagerung von 1 und 2 nach Anlegen von F .

[17] E. W. Müller, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 27, 290 (1953).

[18] E. W. Müller, *Advances Electronics Electron Physics* 13, 83 (1960).

[19] G. Ehrlich, *Advances Catalysis related Subjects* 14, 252 (1963).

[20] R. Gomer: *Field Emission and Field Ionization*. Harvard University Press, Cambridge (Mass.) 1961.

Sobald ein äußeres elektrisches Feld F angelegt wird, wobei das betrachtete Metall negativ geladen ist, überlagert sich die potentielle Energie $-eFx$ (Kurve 2) der potentiellen Energie des Elektrons im feldfreien Fall. Die resultierende Potentialkurve (Kurve 3) zeigt ein Maximum (Abb. 1). Ein Elektron, das genügend weit von der Metalloberfläche entfernt ist, hat dort eine niedrigere potentielle Energie als innerhalb des Metalls: die Elektronenemission ist hierdurch ein exothermer Prozeß geworden. Ob dieser jedoch stattfindet, hängt davon ab, ob es gelingt, Elektronen von der linken auf die rechte Seite des Potentialberges zu bringen. Hierzu bestehen im Prinzip zwei Möglichkeiten:

1. über den Potentialberg hinweg (Prozeß mit positiver Aktivierungsenergie);
2. durch den Potentialberg hindurch (quantenmechanischer Tunneffekt).

Bei sehr tiefer Temperatur und Feldstärken in der Größenordnung von 10^7 – 10^8 V/cm ($0,1$ – 1 V/Å) ist offensichtlich nur der zweite Weg von Interesse, auf den wir uns im folgenden beschränken wollen.

Die Feldelektronenemission, kurz Feldemission, nimmt für ein gegebenes Metall mit der Feldstärke stark zu. Bei gleicher Feldstärke, aber verschiedenen Metallen ist sie am größten für das Metall kleinster Austrittsarbeit. Der Zusammenhang zwischen Stromdichte j , Feldstärke F und Austrittsarbeit ϕ wurde unter vereinfachenden Annahmen von Fowler und Nordheim^[21] abgeleitet. Nach späteren Verfeinerungen erhielt die „Fowler-Nordheim-Gleichung“ folgende Form^[22]:

$$j = \frac{1,54 \cdot 10^{-6}}{t^2(y)} \frac{F^2}{\phi} \exp \left[-6,83 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{F} \vartheta(y) \right] \quad (1)$$

Hierbei sind $t(y)$ und $\vartheta(y)$ Funktionen der Variablen

$$y = 3,79 \cdot 10^{-4} \frac{F^{1/2}}{\phi} \quad (2)$$

Diese Funktionen liegen tabelliert vor.

Die Feldstärke an der Oberfläche hängt sowohl von der angelegten Spannung V als auch von der Geometrie der Oberfläche ab nach der Beziehung

$$F = \alpha V \quad (3)$$

α ist im wesentlichen dem Krümmungsradius ρ der emittierenden Oberfläche umgekehrt proportional. Daraus ergibt sich, daß man, um mit geringer Spannung auszukommen, den Emitter als scharfe Spitze mit kleinem ρ formt. In der Praxis sind dafür chemische und elektrochemische Ätzmethode entwickelt worden, durch welche die Metallspitze einen Krümmungsradius von der Größenordnung 10^{-5} cm erhält. Diese typische Form des Emitters erlaubt nicht nur die Erreichung der gewünschten Feldstärke bei Spannungen ($\approx 10^3 \text{ Volt}$), die experimentell leicht zu verwirklichen sind, sondern führt darüber hinaus noch zu zwei zusätzlichen Konsequenzen:

a) Da die Äquipotentiallinien parallel zur Spitzenoberfläche verlaufen und die emittierten Elektronen den orthogonalen Trajektorien durch die Äquipotentiallinien folgen, entsteht ein divergierendes Bündel

[21] R. H. Fowler u. L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 119, 173 (1928).

[22] R. H. Good u. E. W. Müller: *Handbuch der Physik*. 2. Aufl., Springer, Berlin 1956, Bd. 21, S. 176.

von Elektronen. Fängt man sie auf einem fluorescierenden Schirm auf, entsteht eine stark vergrößerte Abbildung der emittierenden Oberfläche, wobei die Vergrößerung durch den Faktor

$$M = \frac{R}{\beta \rho} \quad (4)$$

gegeben ist. Hierbei ist R der Abstand zwischen Spitze und Schirm und β ($\approx 1,5$) ein von der Geometrie bestimmter Kompressionsfaktor. Für $R = 15 \text{ cm}$ und $\rho = 10^{-5} \text{ cm}$ folgt daraus z.B. der Vergrößerungsfaktor $M = 10^6$, d.h. 1 mm auf dem Schirm entspricht 10 \AA auf der Oberfläche. Diese Möglichkeiten inspirierten E. W. Müller^[22] bereits vor etwa 40 Jahren zum Bau des Feldelektronenmikroskops (schematische Darstellung in Abb. 2)^[23, 24].

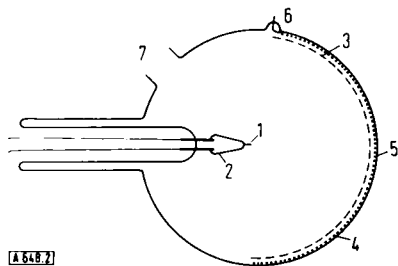


Abb. 2. Schema eines Feldelektronenmikroskops.
1: Metallspitze; 2: Heizschleife; 3: Leuchtschirm; 4: leitende Schicht; 5: Glasmantel; 6: Anode; 7: Vakuum (bis 10^{-10} Torr).

Die im Prinzip mögliche – durch Konstruktionen mit großem R und kleinem ρ – Erhöhung des Vergrößerungsfaktors auf $M > 10^7$ ist zwecklos, da dem Auflösungsvermögen eine prinzipielle Grenze gesetzt ist. Diese rührt daher, daß die Tunnelwahrscheinlichkeit am größten ist für Elektronen, die sich vor der Emission auf dem höchsten besetzten Niveau befinden. Da die Elektronenverteilung im Metall der Fermi-Dirac-Statistik gehorcht, haben diese Elektronen auch beim absoluten Nullpunkt eine erhebliche Eigenenergie, welche dazu führt, daß die Projektile nach der Emission außer der Bewegungskomponente in der Richtung des angelegten Feldes im allgemeinen noch eine Komponente quer zum Feldgradienten besitzen. Die hierdurch bedingte Unschärfe macht es unmöglich, mit Feldelektronen die Auflösung in das Gebiet atomarer Dimensionen zu treiben. Das gelingt jedoch mit dem Feldionenmikroskop, bei dem zur Abbildung Projektile benutzt werden, die nicht der Fermi-Dirac-Statistik unterworfen sind (s. Abschnitt 3.).

b) Da der Krümmungsradius ρ kleiner ist als die Kristallite, aus denen der Metalldraht besteht, ist die emittierende Spitze fast immer Teil eines Einkristalles. Während makroskopische Einkristalle in thermodynamischem Gleichgewicht bekanntlich ihre Oberfläche so aufbauen, daß die Kristallflächen mit sehr kleinen Miller-Indices überwiegen, wogegen die weniger stabilen Flächen nur noch in Form abgerundeter Kanten

und Ecken zutage treten, ist für mikroskopische Kriställchen der Gleichgewichtszustand erreicht, wenn sich die Oberfläche der Kugelform möglichst annähert. Die Spitzen im FE-Mikroskop enthalten daher neben den stabilen, glatten, auch instabile, rauhe Kristallflächen in ihrer Oberfläche.

Da die effektive Austrittsarbeit ϕ_{hkl} für verschiedene Flächen verschieden ist^[*], der Emissionsstrom jedoch nach Gleichung (1) stark von der Austrittsarbeit abhängt, zeigt die elektronenoptische Abbildung der Spitze ein Muster heller und dunkler Flecken, das der Verteilung der lokalen Austrittsarbeiten auf der Oberfläche entspricht. Da die Kristallstruktur des emittierenden Metalles meist bekannt ist, kann man an der Symmetrie der Abbildung leicht erkennen, welcher Kristallfläche ein bestimmter Bildbereich entspricht.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß das FE-Mikroskop die stark vergrößerte elektronenoptische Abbildung der Oberfläche eines gut definierten Einkristalles ermöglicht, wobei die Helligkeit jedes Bildpunktes von der Größe der Austrittsarbeit der emittierenden Kristallfläche abhängt. Außerdem läßt sich die leicht meßbare Strom-Spannungs-Charakteristik quantitativ auswerten. Die sich hieraus ergebenden Perspektiven für die FE-Mikroskopie als Hilfsmittel zur Erforschung der Adsorption an Metallen sollen nun kurz besprochen werden:

1. Da praktisch jede Adsorption zu einer Änderung der Austrittsarbeit führt, die entweder erhöht oder erniedrigt wird, kann die Adsorption visuell durch die Änderung der Bildhelligkeit erkannt und verfolgt werden.
2. Quantitativ läßt sich jeder Adsorptionszustand durch die Parameter der Strom-Spannungs-Charakteristik kennzeichnen. Hierzu ist es praktisch, die Feldstärke in Gleichung (1) durch die Spannung nach Gleichung (3) und die Stromdichte j durch die ihr proportionale Stromstärke i zu ersetzen. In guter Näherung bekommt die Fowler-Nordheim-Gleichung dann die folgende Gestalt:

$$\log i V^{-2} = \log A - B \phi^{3/2} V^{-1} \quad (5)$$

Wenn die Konstante B bekannt ist und durch die Adsorption nicht geändert wird, kann man die Parameter $\log A$ und ϕ sowohl vor als auch nach der Adsorption bequem aus dem Ordinatenabschnitt und der Neigung der F-N-Geraden ableiten, welche man dadurch erhält, daß man $\log (iV^{-2})$ gegen V^{-1} aufträgt. Da für das reine Metall die Austrittsarbeit ϕ_0 bekannt ist, kann man die Konstante B aus der F-N-Geraden des reinen Metalles berechnen. Weil nun im allgemeinen sowohl $\log A$ als auch ϕ für die mit einem adsorbierten Gas bedeckte Spitze einen anderen Wert besitzen als für die reine Spitze, kann man jeden gewünschten

[*] Die mit dem Feldemitter ermittelten Austrittsarbeiten beziehen sich nicht auf das ladungsfreie Unendliche, sondern auf Punkte, die noch dicht vor der Oberfläche sind und gegenüber ähnlichen Punkten dicht vor einer anderen Kristallfläche ein endliches Potential besitzen. Es läßt sich also kein perpetuum mobile dadurch bauen, daß man ein Elektron durch eine Kristallfläche aus dem Metall holt und durch eine andere Fläche wieder ins Innere zurückführt.

[23] E. W. Müller, Physik. Z. 37, 838 (1936).

[24] E. W. Müller, Z. Physik 106, 132 (1937).

Adsorptionszustand kennzeichnen durch die beiden Parameter:

$$\Delta \log A = \log A_{\text{bedeckt}} - \log A_{\text{rein}} \quad (6)$$

$$\Delta \varphi = \varphi_{\text{bedeckt}} - \varphi_{\text{rein}} \quad (7)$$

$\Delta \log A$ ist zwar experimentell leicht zugänglich, aber theoretisch schwer zu deuten; vgl. dazu die einander teilweise widersprechenden Auffassungen von *Gomer* [20, 58], *van Oostrom* [29] und *Holscher* [49].

Es ist gebräuchlich, den Parameter $\Delta \log A$ als präexponentiellen Faktor, die Größe $-\Delta \varphi$ (zuweilen auch $+\Delta \varphi$) als Oberflächenpotential zu bezeichnen. Nach der klassischen Physik sollte das Oberflächenpotential einer Doppelschicht mit dem Dipolmoment μ und der Zahl der Dipole n je cm^2 zusammenhängen nach der Helmholtzschen Gleichung [25]:

$$-\Delta \varphi = 4 \pi n \mu \quad (8)$$

wobei μ in Debye-Einheiten ausgedrückt wird und das positive Vorzeichen von μ für Dipole gilt, bei denen das Adsorpt positiv gegenüber der Metalloberfläche geladen ist. Für eine aus Atomen bestehende Oberfläche kann das Moment des Bindungsdipols zwischen Metallatomen und Adsorptatomen verschiedene Richtungen haben; μ ist dann die Projektion der Bindungsdipole auf die Oberflächennormale. Für Adsorptionen, bei denen nur wenige, abzählbare Atome auf einer Metallfläche vorhanden sind, verliert die der Kontinuums-Physik entstammende Vorstellung der Helmholtzschen Doppelschicht an Gültigkeit.

3. Bei geringer Bedeckung wird sich das Adsorpt im allgemeinen nicht gleichmäßig über die Gesamtoberfläche verteilen, sondern bestimmte Kristallflächen bevorzugen. Visuell ist diese Flächenspezifität der Adsorption daran zu erkennen, daß bei beginnender Adsorption die Helligkeit mancher Kristallflächen stark geändert wird, während andere Flächen ihre Emission zunächst nicht ändern. Auch bei weiter zunehmender Adsorption kann das Helligkeitsverhältnis zweier Kristallflächen stark variieren, unter Umständen sogar sich mehrmals umkehren.

4. Quantitativ ist die Flächenspezifität durch die Parameter $\Delta \log A_{hkl}$ und $\Delta \varphi_{hkl}$ für jede Kristallfläche mit den Miller-Indices (hkl) zu kennzeichnen. Dies gelingt zuverlässig jedoch nur mit einer Variante des beschriebenen FE-Mikroskopes, der „probe-hole“-Zelle. Sie unterscheidet sich vom beschriebenen Typ dadurch, daß sich ein winziges Loch im Leuchtschirm befindet, hinter dem, außer einigen Hilfselektroden, ein Faraday-Käfig angebracht ist. Auf diese Weise wird der partielle Emissionsstrom eines bestimmten Flächenelementes aus dem Gesamtbündel ausgeblendet und gemessen. Da auch dieser Teilstrom der Fowler-Nordheim-Gleichung gehorcht, ist es möglich, die Parameter $\log A_{hkl}$ und φ_{hkl} sowohl vor als auch nach dem Gaszutritt für diejenige Fläche (hkl) zu bestimmen, deren Emissionsbündel in den Faraday-Käfig gelangt.

[25] J. H. de Boer: Elektronenemission und Adsorptionerscheinungen. J. A. Barth, Leipzig 1937, S. 50.

Müller [26, 27], *Smirnow* und *Schuppe* [28] sowie *van Oostrom* [29] und *Holscher* [30] haben verschiedene Varianten erdacht, die es ermöglichen, das Emissionsbündel jeder gewünschten Fläche in den Faraday-Käfig zu lenken. Dies gelingt durch magnetische Abbeugung des Elektronenbündels oder durch mechanische Bewegung des Emitters, etwa mit Hilfe eines vakuumdichten Balges aus rostfreiem Stahl (vgl. Abb. 3).

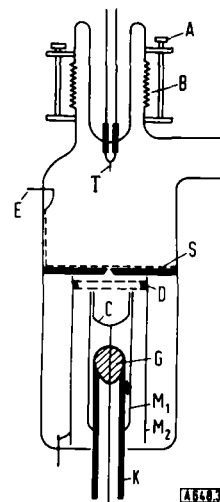


Abb. 3. „probe-hole“-Zelle nach *Holscher* [30].

A: Stellschraube; B: ultrahochvakuumdichter Balg aus rostfreiem Stahl; C: Kollektor; D: Doppelgitter; E: Metalleinschmelzung (mit Leuchtschirm leitend verbunden); G: Glaspreßling; K: Kovarrohr; M₁ und M₂: Molybdänzylinder; S: Leuchtschirm; T: Spitze (Feldkathode).

5. Die Adsorptionswärme $-\Delta H$, insbesondere die flächenspezifische Adsorptionswärme $-\Delta H_{hkl}$ eines bestimmten Gases auf einer bestimmten Kristallfläche des betrachteten Metalles, kann mit dem FE-Mikroskop gemessen werden, das in dieser Hinsicht konkurrenzlos ist. Im Prinzip sind die $-\Delta H_{hkl}$ -Werte sowohl durch Gleichgewichtsmessungen als auch kinetisch durch Bestimmung der Aktivierungsenergien E_{des} und E_{ads} für Desorption und Adsorption zu ermitteln. Im ersten Falle könnte man die allgemeine thermodynamische Gleichgewichtsbeziehung benutzen:

$$\frac{\theta z}{(1-\theta)^z p} = \exp \frac{\Delta S}{R} \exp \left(-\frac{\Delta H}{RT} \right) \quad (9)$$

Hierbei ist θ der Bedeckungsgrad, p der Gleichgewichtsdruck, ΔS die Adsorptionsentropie und z der Dissoziationsgrad; R und T haben ihre übliche Bedeutung. Ist man in der Lage, θ , z und ΔS theoretisch abzuschätzen, so kann ΔH nach Gleichung (9) aus einem Wertepaar von p und T berechnet werden. Man kann sich jedoch mit der Annahme begnügen, daß Punkte gleicher Helligkeit dem gleichen Wert von θ entsprechen. Experimentell sucht man die p, T -Paare auf, die gleicher Emission entsprechen und schreibt (9) als Adsorptionsisochore

[26] E. W. Müller, Z. Physik 120, 26 (1943).

[27] E. W. Müller, J. appl. Physics 26, 732 (1955).

[28] B. G. Smirnow u. G. N. Schuppe, Z. techn. Fiz. 22, 973 (1952).

[29] A. G. J. van Oostrom, Dissertation, Universität Amsterdam, 1965.

[30] A. A. Holscher, J. chem. Physics 41, 579 (1964).

$$\ln p = \text{const} + \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{für } \theta = \text{const}) \quad (10)$$

aus deren Neigung $-\Delta H$ berechnet wird.

Die bisher bekannt gewordenen Bestimmungen von Adsorptionswärmen mit Hilfe des FE-Mikroskopes wurden jedoch nach der kinetischen Methode ermittelt, welche den Zusammenhang zwischen kalorischen und kinetischen Größen benutzt:

$$-\Delta H = E_{\text{des}} - E_{\text{ads}} \quad (11)$$

Für Systeme, bei denen die Adsorption kein aktivierter Prozeß ist ($E_{\text{ads}} = 0$), läuft sie auf eine Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption hinaus. Diese wird beispielsweise dadurch gemessen, daß man zunächst bei niedriger Temperatur einen bestimmten Bedeckungsgrad einstellt, dann die Temperatur schnell auf einen genau meßbaren Wert erhöht und die Zeit mißt, während der Emissionsstrom und damit die Helligkeit des gerade interessierenden Flächenelementes sich auf den Wert der unbedeckten Fläche ändert. Zur Auswertung sind wieder zwei Varianten möglich: entweder wird auf eine Annahme über die Aktivierungsentropie verzichtet und E_{des} nach Arrhenius aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit bestimmt, oder aber man benutzt die absolute Geschwindigkeitstheorie und setzt einen physikalisch plausiblen Wert für die Aktivierungsentropie der Desorption in die allgemeine Geschwindigkeitsgleichung ein. Im ersten Falle ist die Aktivierungsenergie der Desorption gegeben durch

$$E_{\text{des}} = -R \frac{d \ln r_{\text{des}}}{d(1/T)} \quad (12)$$

wobei r_{des} die in beliebigen Einheiten gemessene Geschwindigkeit der Desorption ist. Im zweiten Falle gilt die allgemeine Gleichung

$$r_{\text{des}} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta S^*}{R}} e^{-\frac{E_{\text{des}}}{RT}} \quad (13)$$

(Moleküle je Adsorptionsplatz, je Sekunde).

Für den idealen Grenzfall $\Delta S^* = 0$ geht (13) in die bekannte Frenkelsche Gleichung^[31]

$$E_{\text{des}} = RT \ln (kT/h) \tau \quad (13a)$$

über, wobei k und h die Konstanten von Boltzmann bzw. Planck sind und τ die Halbwertszeit des Desorptionsvorganges (in sec) ist. Die Genauigkeit der beiden Verfahren zur Bestimmung von E_{des} ist in vielen Fällen etwa gleich groß; es sind jedoch auch Systeme bekannt, für die die Annahme $\Delta S^* = 0$ unzulässig ist^[32].

6. Die unter 4. genannte „probe-hole“-Technik gestattet es, sehr kleine Bereiche aus dem Emissionsbündel auszublenken, die etwa einer emittierenden Fläche von 10×10 Atomen entsprechen mögen. Bei so kleinen Bereichen ist es selbstverständlich, daß Auf- und Ab-

bau der Adsorptionsschicht nicht mehr als kontinuierliche Prozesse beschrieben werden können, sondern eine Folge diskreter Einzelschritte von Landungen oder Absprüngen individueller Moleküle darstellen. Abbildung 4 zeigt einen mit Hilfe der „probe-hole“-Technik von Holscher registrierten Emissionsstrom als Funktion der Zeit bei einem Restgasdruck



Abb. 4. Registrierstreifen eines „probe-hole“-Experimentes. Objekt: (110)-Gebiet von Wolfram, Gas: Stickstoff (10^{-8} Torr), Temperatur: 300 °K, Spannung: 340 V, Stromstärke: $10^{-13} + 10^{-12}$ A.

von 10^{-8} Torr. Man erkennt deutlich, daß das Landen jedes Gasmoleküls einen Sprung im Emissionsstrom auf dem Registrierstreifen verursacht. Da für diese Messungen die Gesetze der Statistik nicht gelten, sind ihrer Reproduzierbarkeit prinzipielle Grenzen gesetzt.

7. Unter 5. wurde bereits die Möglichkeit erwähnt, mit Hilfe des FE-Mikroskopes kinetische Messungen durchzuführen. Diese Möglichkeit beschränkt sich nicht auf Ad- und Desorption, sondern gilt auch für Diffusion adsorbierter Atome über die Spitzenoberfläche.

Gomer^[20] und Ehrlich haben Untersuchungen durchgeführt, bei denen ein gerichteter Gasstrahl seitlich auf eine Spitze gelangte, die auf sehr tiefe Temperatur gekühlt war. Im Emissionsbild war deutlich zu erkennen, daß nur die der Gasquelle zugekehrte Spitze mit einer Adsorptionsschicht bedeckt war. Sobald dann die Temperatur auf einen Wert erhöht wurde, bei dem Oberflächendifusion möglich war, breitete sich das Adsorbat mit gut beobacht- und meßbarer Geschwindigkeit über die Gesamtoberfläche aus.

Es zeigt sich^[33,34], daß bei der Diffusion bestimmte Bahnen bevorzugt werden. Ausführliche Untersuchungen der Oberflächendifusion, bei der auch die Platzwechselenergie bestimmt wurde, liegen von Gomer^[20], Ehrlich^[19,33] und Drechsler^[34-36] vor; der Letztgenannte untersuchte auch die Abhängigkeit der Platzwechselenergie vom angelegten Feld.

Andere kinetische Untersuchungen haben den Desorptionsprozeß zum Gegenstand, richten sich jedoch nicht nur auf die Bestimmung von E_{des} , sondern insbesondere auf die Abhängigkeit der Desorptionsgeschwindigkeit vom Bedeckungsgrad, also der Reaktionsordnung.

Ehrlich^[19,33] findet beispielsweise, daß die Desorption von β -Stickstoff von Wolfram (siehe Punkt 8) eine Reaktion zweiter Ordnung ist, und schließt daraus, daß der Stickstoff sich in atomarer Form auf der Oberfläche befinden müsse, da für molekular adsorbierten Stickstoff zu erwarten ist, daß die Desorption eine Reaktion erster Ordnung sei.

Allerdings muß darauf hingewiesen werden, daß ein experimentell festgestellter Zusammenhang zwischen

[33] G. Ehrlich, Proc. third int. Congr. Catalysis, Amsterdam 1965, 113.

[34] M. Drechsler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 334 (1954).

[35] M. Drechsler, Z. physik. Chem. N.F. 6, 272 (1956).

[36] M. Drechsler u. R. Vanselow, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 107, 161 (1956).

Desorptionsgeschwindigkeit und Bedeckungsgrad nur dann in dieser einfachen Weise ausgewertet werden darf, wenn absolut sicher ist, daß die Aktivierungsenergie und die Aktivierungsentropie der Desorption wirklich Konstanten sind, also nicht auch noch vom Bedeckungsgrad abhängen. Ist dies doch der Fall, so überschattet die daraus folgende exponentielle Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Bedeckungsgrad den eigentlichen Einfluß der Reaktionsordnung. Leider sind Systeme, bei denen Adsorptionswärme, Aktivierungsenergie sowie -entropie der Desorption wirklich konstant sind, äußerst selten. Wie stark in Wirklichkeit diese Größen vom Bedeckungsgrad abhängen können, haben Ergebnisse von *Mars*, *Scholten* und *Zwietering*^[37] am System Stickstoff/Eisen besonders eindringlich illustriert.

8. Oft ändert sich die Adsorptionswärme nicht kontinuierlich mit dem Bedeckungsgrad, sondern es treten Sprünge auf. Das heißt also, dasselbe Gas liegt auf der Oberfläche gleichzeitig nebeneinander in mehreren diskreten „Zuständen“ vor. Wird die Temperatur eines mit Gas bedeckten Metalles gleichmäßig erhöht, so erkennt man das Vorhandensein verschiedener Zustände daran, daß die Desorption nicht gleichmäßig, sondern z.B. in diskreten Eruptionen erfolgt, wobei natürlich der am schwächsten gebundene Zustand bei der niedrigsten Temperatur desorbiert wird. Solche Zustände kann man natürlich auch ohne FE-Mikroskop registrieren, z.B. durch kinetische Druck-Zeit-Messungen^[38–40]. Auf diese Weise werden z.B. für Stickstoff auf Wolfram die α , β und γ genannten Zustände unterschieden. Ferner sind alle physikalischen Größen, die durch Chemisorption meßbar geändert werden, dazu geeignet, das Vorliegen mehrerer Adsorptionszustände nebeneinander zu kennzeichnen. Insbesondere die Änderung des elektrischen Widerstandes^[16], des Austrittspotentials dünner Metallfilme und der Magnetisierung von fein verteilten Metall-auf-Träger-Systemen haben für verschiedene Metall/Gas-Systeme das Vorhandensein mehrerer Adsorptionszustände sichergestellt^[40]. Offen bleibt jedoch bei all diesen Methoden, ob die verschiedenen Zustände verschiedenen Kristallflächen des adsorbierenden Metalles zugeordnet werden müssen oder aber ob sie auf derselben Fläche vorkommen können. In dieser Hinsicht ist das FE-Mikroskop den genannten Methoden überlegen, da man ja sofort visuell feststellt, welcher Kristallfläche eine Unstetigkeit in einem der adsorptions-abhängigen Parameter entspricht. Um das wichtigste Ergebnis vorwegzunehmen: es können tatsächlich auf der gleichen Kristallfläche mehrere Zustände koexistieren^[42].

[37] *P. Mars, J. J. F. Scholten u. P. Zwietering* in: *The Mechanism of Catalysis*. Elsevier, Amsterdam 1959, S. 66.

[38] *G. Ehrlich*, *J. appl. Physics* **32**, 4 (1961).

[39] *G. Ehrlich*, *J. chem. Physics* **34**, 29 (1961).

[40] *G. Ehrlich*, *Trans. New York Acad. Sci.* **101**, 722 (1963).

[41] *W. M. H. Sachtler u. L. L. van Reijen*, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.* **10**, 87 (1962).

[42] *W. J. M. Rootsart, L. L. van Reijen u. W. M. H. Sachtler*, *J. Catalysis* **1**, 416 (1962); *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **66**, 722 (1962).

3. Feldionenmikroskopie (FI-Mikroskopie)

Wie erwähnt, findet das Auflösungsvermögen des FE-Mikroskopes seine prinzipielle Grenze darin, daß die Elektronen im Metall der Fermi-Dirac-Statistik gehorchen, derzufolge sie auch bei tiefer Temperatur eine beachtliche kinetische Energie haben, die nicht räumlich gerichtet ist. Eine Verbesserung des Auflösungsvermögens ist nur zu erwarten, wenn das Bild auf dem Leuchtschirm durch Geschosse erzeugt wird, deren kinetische Energie quer zum angelegten Feld wesentlich kleiner ist als die der emittierten Metallelektronen. Dies ist der Fall für Ionen, die durch Feldionisation aus Atomen gebildet werden, welche ihrerseits auf sehr niedrige Temperaturen abgekühlt worden sind. Die experimentelle Verwirklichung dieses Gedankens gelang *E. W. Müller*^[18,43] mit dem FI-Mikroskop, das schematisch in Abbildung 5 gezeigt ist. Äußerlich ähnelt das FI- dem FE-Mikroskop. Die Hauptunterschiede sind, daß das Feld nun umgekehrt gepolt und im Betrag rund eine Zehnerpotenz größer ist, daß die Spitze mit z.B. flüssigem Wasserstoff gekühlt wird und daß die Zelle mit Gas, meist Helium mit einem Druck von 10^{-3} Torr, gefüllt ist.

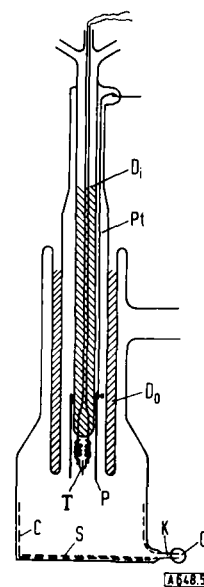


Abb. 5. Schema eines Feldionenmikroskops.

S: Leuchtschirm; C: leitende Schicht; D_i: innerer Dewar; D_o: äußeres Dewar; T: Spitze; P: polierter Metallzylinder; K: Kovarrohr; Pt: Platindraht; G: Glasperle.

Die Heliumatome gelangen in Oberflächennähe in den Bereich so hoher Feldstärke, daß ein Elektron von einem Heliumatom nach einem unbesetzten Niveau innerhalb des Metalls tunneln kann. Das so gebildete He⁺-Ion wird durch das elektrische Feld zum Leuchtschirm beschleunigt und erzeugt dort einen Blickpunkt. Für das Verständnis des Bildes ist es wesentlich, daß die Äquipotentiallinien in Oberflächennähe dem atomaren Profil folgen; in größerer Entfernung sind die kleinen Unebenheiten ausgeglichen und die Äquipotentiallinien glatt. Der Potentialgradient ist daher über den Atomrümpfen größer als über den Zwischenräu-

[43] *E. W. Müller*, *Z. Physik* **131**, 136 (1951).

men. Bei richtiger Einstellung – der „best image voltage“ – ist die Ionisationswahrscheinlichkeit für Gasatome über den Atomrümpfen sehr viel größer als über den Zwischenräumen. Man erhält daher eine Abbildung, auf der die Oberflächenatome zu erkennen sind (wie z.B. in Abb. 6). Eine Vorbedingung hierfür ist natürlich immer, daß sich die Bahnen von Ionen, die über zwei benachbarten Metallatomen entstehen, nicht unterwegs überlappen. Dies wird durch die Abkühlung des Gases und der Spitze auf sehr niedrige Temperatur erreicht.

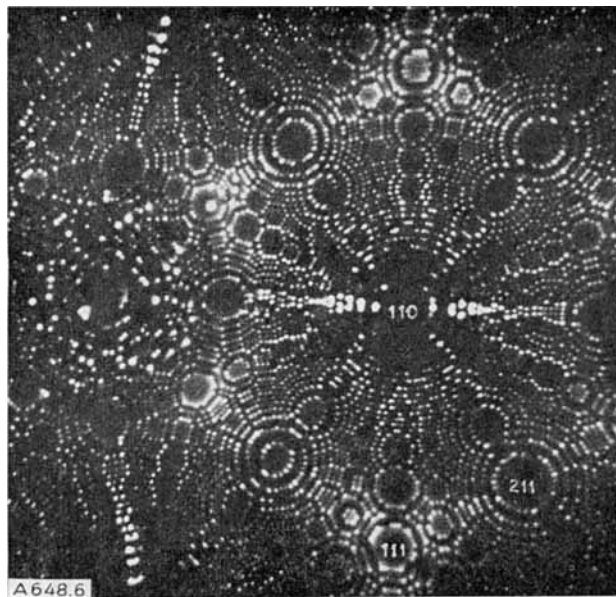


Abb. 6. Feldionenbild einer geordneten Wolframoberfläche nach Feldverdampfung. Aufnahmebedingungen: 20 °K, 10,5 kV.

Auf weitere Einzelheiten des Abbildungsprozesses soll hier nicht eingegangen werden, da hierüber wegen der großen Bedeutung des Verfahrens für die Metallkunde zahlreiche Veröffentlichungen vorliegen. Im Hinblick auf den speziellen Zweck der Untersuchung von Adsorptionskomplexen sind folgende Punkte von Bedeutung: Unter den normalen Betriebsbedingungen wird der Adsorptionsvorgang drastisch gestört. Gasmoleküle mit permanentem oder induziertem Dipolmoment werden zur Spitze hin beschleunigt. Der in Spitzennähe herrschende Partialdruck kann so groß werden, daß Schichten des verflüssigten oder kristallisierten Gases auf der Metallspitze entstehen, was *Inghram* und *Gomer*^[44] sowie *Beckey*^[45,46] zur Untersuchung von kondensierten Phasen mit dem Feldionenmassenspektrometer ausnutzten.

Außerdem werden Moleküle mit permanentem Dipolmoment oder mit anisotroper Polarisierbarkeit im Feld orientiert, so daß Dipolvektor und Feldvektor entgegengesetzt sind.

Schließlich werden Gasmoleküle mit niedrigem Ionisierungspotential bereits vor Erreichen der Spitze durch Tunneleffekt ionisiert und damit wieder entfernt, da

der Ionisation sofort ein Wegschleudern des gebildeten Ions folgt.

Alle drei Effekte haben auch für die Adsorptionsschicht Bedeutung. Wenn die angelegte Spannung in der mit Helium gefüllten Zelle auf gute Abbildung der Spitze eingestellt wird, überwiegt in Oberflächennähe die Ionisation, da alle anderen Gase ein niedrigeres Ionisierungspotential haben als Helium. Es gelingt also bei angelegtem Feld nur noch sehr wenigen Gasmolekülen, die Ionisationszone zu durchqueren, und die Metalloberfläche zu erreichen. Aber auch Teilchen, die vor dem Anlegen der Spannung adsorbiert waren, oder solche, die auf rückwärtigen Teilen der Spitze adsorbiert werden und dann durch Oberflächendiffusion ins Bildgebiet gelangen, werden durch das Feld stark in Mitleidenschaft gezogen. Manche von ihnen werden ebenfalls durch Tunneleffekt ionisiert und als Ionen abgerissen; dieser Vorgang wird bekanntlich als Felddesorption bezeichnet. Aber auch Teilchen, die bei der an der Oberfläche herrschenden Feldstärke in Abwesenheit eines „Bildgases“ gerade noch keine Felddesorption erleiden, können unter Abbildungsbedingungen abgerissen werden. Dieses Phänomen wird „promoted field desorption“ genannt. Seine physikalische Ursache ist bisher noch nicht befriedigend aufgeklärt. Verschiedene Möglichkeiten werden in Betracht gezogen. So wurde geltend gemacht^[47], daß das bei der Feldionisation freiwerdende Elektron auf seinem kurzen Wege zwischen Entstehungsort und Metalloberfläche kinetische Energie aufnimmt, so daß die Oberfläche einem Elektronenbombardement ausgesetzt ist. Wesentlich größer noch ist die Energie von Sekundärelektronen, die beim Aufprallen der He⁺-Ionen auf den Leuchtschirm entstehen und dann zur Spitzenoberfläche beschleunigt werden. Auch das Bombardement der Spitze durch neutrale Heliumatome ist zu berücksichtigen^[48]. Da vorzugsweise Heliumatome mit kleiner Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Spitzenoberfläche der Feldionisation unterliegen, befinden sich die nicht ionisierten Heliumatome nicht mehr im Maxwell-Boltzmann-Gleichgewicht, sondern haben eine höhere effektive Gastemperatur. Sie kommen also ebenfalls als desorptionsauslösende Geschosse in Frage. Schließlich ist die Möglichkeit erörtert worden^[49], daß stoßende Heliumatome mit der adsorbierten Spezies kurzlebige Komplexe bilden können, die wegen ihrer relativ niedrigen Ionisierungsspannung sehr wirksam durch Felddesorption von der Spitze abgerissen werden sollten. Welche von diesen Erklärungen die treffendste ist, soll hier nicht diskutiert werden; es genügt die im folgenden wichtige Feststellung, daß die „promoted field desorption“ durch zuverlässige Experimente gesichert ist. Bei der Beurteilung von FI-mikroskopischen Bildern muß berücksichtigt werden, daß durch diesen Effekt die Oberfläche bereits innerhalb einer Zeitspanne gereinigt wird, welche wesentlich kürzer ist als die zur Erzeugung eines Bildes auf dem Leuchtschirm erforderliche Minimalzeit.

[44] M. Inghram u. R. Gomer, J. chem. Physics 22, 1279 (1954); Z. Naturforsch. 10a, 863 (1955).

[45] H. D. Beckey, Z. Naturforsch. 14a, 712 (1959).

[46] H. D. Beckey, Bull. Soc. chim. belges 73, 326 (1964).

[47] G. Ehrlich u. F. G. Hudda, Philos. Mag. 8, 1587 (1963).

[48] O. Nishikawa u. E. W. Müller, J. appl. Physics 35, 2806 (1964).

[49] A. A. Holscher, Dissertation, Universität Leiden, 1967.

Für manche Zwecke erwächst daraus ein Vorteil. Durch Felddesorption und „promoted field desorption“ wird die Oberfläche ständig gereinigt, so daß auch verhältnismäßig verunreinigtes Helium verwendet werden kann, ohne die Oberfläche zu vergiften. Will man insbesondere die Adsorption von Gasen auf Metalle untersuchen, ist es jedoch sehr nachteilig, daß die Methode innerhalb extrem kurzer Zeit das Objekt der Untersuchung, den Adsorptionskomplex zerstört.

In den letzten Jahren sind aber zwei neue Gesichtspunkte hervorgetreten, die neue Perspektiven für die FI-mikroskopische Untersuchung von Adsorptionsproblemen eröffnet haben:

1. Aus theoretischen Erwägungen wurde schon vor längerer Zeit darauf aufmerksam gemacht^[40,41], daß eine Adsorptionsschicht, bei der die Oberflächenatome auf ihren ursprünglichen Gitterplätzen verbleiben, nicht notwendig den energetisch günstigsten Zustand darstellt. Wenn z.B. die Bindung zwischen Metall und Adsorpt stark polar ist, würde ein energetisch günstiger Zustand möglicherweise dadurch erreicht werden, daß die Metallatome ihre Gitterplätze verlassen, wobei sich eine neue Anordnung einstellt, in der positive und negative Ladungsträger optimal koordiniert sind.

Daß solche Umgruppierungen möglich sind, folgt aus der Tatsache, daß Metalle korrodieren können sowie aus zahlreichen Untersuchungen bei höherer Temperatur^[50–53]. Ob sie jedoch auch schon bei tiefer Temperatur eintreten, hängt von der Aktivierungsenergie des Prozesses ab. Diese läßt sich zwar nicht exakt berechnen, doch ist vom Verfasser schon vor längerer Zeit darauf hingewiesen worden^[41,53], daß die Aktivierungsenergie mit zunehmendem Bedeckungsgrad abnehmen sollte, da bei der Adsorption des Gases X_2 auf dem Metall M nicht nur X–X-Bindungen gesprengt und M–X-Bindungen gebildet, sondern – zumal bei hoher Bedeckung – auch die M–M-Bindungen der Oberflächenatome erheblich geschwächt würden.

Solche Umordnungsvorgänge sind im FI-Mikroskop nachweisbar^[54,55]. Gelangt das zu adsorbierende Gas ohne angelegtes Feld an die Metallspitze und werden erst nach dem Abpumpen die zur Erzeugung eines Ionenbildes erforderlichen Bedingungen (Heliumeinlaß, Abkühlen der Spitze auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, Feldanlegen) eingestellt, so wird zwar der größte Teil des Adsorptes durch „promoted field desorption“ wieder entfernt; die Metallatome jedoch, die während der Einwirkung des Gases ihre Gitterplätze verlassen hatten, können nicht mehr dorthin zurückkehren, da bei der Temperatur des flüssigen

Wasserstoffes ihre Beweglichkeit hierfür nicht ausreicht. Die Feldionenbilder der Spitze vor und nach dem Gaskontakt unterscheiden sich. Selbst wenn durch „promoted field desorption“ die aus ihren Gitterplätzen entfernten Metallatome ebenfalls von der Oberfläche abgerissen werden, sind die von ihnen hinterlassenen Fehlstellen im Ionenbild sichtbar^[49,56].

Wenn jedoch keine Umgruppierung eintritt und die „promoted field desorption“ vollständig ist, sind die Ionenbilder vor und nach der Gaseinwirkung gleich. In diesem Falle ist es wesentlich, daß sich die Zelle auch als FE-Mikroskop betreiben läßt, damit an der Emissionscharakteristik festgestellt werden kann, ob überhaupt eine Adsorption stattgefunden hat.

2. Die Entfernung der adsorbierten Teilchen beim Einstellen der Abbildungsbedingungen braucht nicht immer vollständig zu sein. Wenn die Adsorption mit Umgruppierungen der Atome verbunden ist, können Atome des Adsorptes günstig in die Oberfläche eingebettet werden und sich so der Einwirkung des Feldes und damit der „promoted field desorption“ entziehen. Damit wird die Frage akut, wie sich adsorbierte Nichtmetallatome an der Oberfläche eines Metallkristalls unter den Bedingungen der FI-Mikroskopie verhalten. Ehrlich^[19,33,57] hatte angenommen, daß solche Atome als zusätzliche Lichtpunkte im Ionenbild sichtbar sein müßten. Holscher^[49] wies jedoch darauf hin, daß es theoretisch wahrscheinlicher ist, daß Nichtmetallatome als verschwommene „Nebelflecke“ erkennbar werden oder sogar die unmittelbar darunterliegenden Metallatome abdunkeln sollten. Da die Voraussagen der Theorie in dieser Hinsicht nicht genügend scharf sind, ist damit ein wichtiges Forschungsobjekt der FI-Mikroskopie umrissen. Zu erwarten ist, daß eine Klärung der Frage, wie Nichtmetallatome abgebildet werden, gleichzeitig neue Einblicke in das Problem des Bindungscharakters in der Chemisorption bringen sollte. Insbesondere scheint der Befund von Holscher^[49] – daß chemisorbierte Stickstoffatome als „Nebelflecke“ im Ionenbild sichtbar werden – die Auffassung des Verfassers zu bestätigen, daß die Chemisorptionsbindung lokalisiert ist und die Atome der Metalloberfläche durch die Chemisorption ihres typischen Metallcharakters beraubt werden, also nicht mehr zu den kollektiven Eigenschaften des metallischen Zustandes beitragen^[41,53].

4. Verwandte Methoden

Es soll noch kurz auf einige der Feldemission verwandte Techniken hingewiesen werden, mit deren Hilfe ebenfalls wichtige Aufschlüsse über Adsorptionsfragen gewonnen werden können. So haben Menzel und Gomer^[58] sowie Ermrich^[59] mit dem FE-Mikro-

[50] Ss. S. Roginsky, I. I. Tetrayakov u. A. B. Schechter, Doklady Akad. Nauk SSSR 91, 881, 1167 (1953); O. W. Krylow u. Ss. S. Roginsky, ibid. 1353.

[51] J. N. Wilson, H. H. Voge, D. P. Stevenson, A. E. Smith u. L. T. Atkins, J. phys. Chem. 63, 463 (1959).

[52] K. Tamaru, Trans. Faraday Soc. 55, 824 (1959).

[53] W. M. H. Sachtler in: Trans. third int. Vacuum Congr. 1965. Pergamon Press, Oxford 1966, Bd. 1, S. 41.

[54] E. W. Müller in: Structure and Properties of Thin Films. Wiley, New York-London 1959, S. 523.

[55] S. Nakamura u. E. W. Müller, J. appl. Physics 36, 3634 (1965).

[56] A. A. Holscher u. W. M. H. Sachtler, Discuss. Faraday Soc. 41, 29 (1966).

[57] G. Ehrlich u. F. G. Hudda, J. chem. Physics 36, 3233 (1962).

[58] D. Menzel u. R. Gomer, J. chem. Physics 41, 2211, 3329 (1964).

[59] W. Ermrich, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1967.

skop die Erscheinungen untersucht, die durch Elektronenbombardement der Adsorptionsschicht induziert werden; dazu gehören das Auftreten neuer Adsorptionenzustände wie auch die Frage des wirksamen Querschnittes adsorbierter Moleküle. Andere Forscher wandten sich der Felddesorption zu, und es gelang ihnen, die durch das Feld abgerissenen Atome oder Atomkomplexe massenspektrometrisch zu identifizieren. In diesem Zusammenhang muß nachdrücklich auf die richtungsweisenden Arbeiten von *Inghram* und *Gomer*^[44] sowie *Schmidt*^[60] und *Block*^[61] verwiesen werden. Die Empfindlichkeit der massenspektrometrischen Methoden ist durch Ausnutzung des Flugzeit-Prinzips inzwischen soweit erhöht worden, daß *Müller*^[62] kürzlich bereits ein Massenspektrometer für einzelne Atome (single atom mass spectrometer) ankündigte und die ersten damit erhaltenen Ergebnisse mitteilte.

Auch der Feldverdampfung^[63] kommt Bedeutung zu, da nur mit ihrer Hilfe Oberflächen hergestellt werden können, die sowohl chemisch rein sind als auch beinahe alle Atome auf idealen Gitterplätzen besitzen. Reinigt man dagegen die Oberfläche einer Metallspitze durch Ausglühen unter Ultrahochvakuum, so gelingt es bei Metallen mit genügend hohem Schmelzpunkt zwar, die meisten Verunreinigen durch Abdampfen zu entfernen, die Oberflächenatome sind aber stark ungeordnet.

Schließlich soll noch auf die wichtige Rolle von Feldkathoden in Untersuchungen eingegangen werden, bei denen die emittierten Elektronen durch ein Gegenfeld abgebremst werden, so daß ihre kinetische Energie gemessen werden kann. Da die durch Tunneffekt emittierten Elektronen keine Potentialbarriere zu überschreiten brauchen, haben sie nach Kompensation der Beschleunigungsspannung durch eine Gegenspannung wieder genau die gleiche Energie wie vor der Emission im Metall. Beträgt die Temperatur des Emitters 0 °K, so haben die schnellsten Elektronen genau die Energie des Fermi-Niveaus. Solche Elektronen sind nur dann in der Lage, in die Oberfläche eines metallischen Kollektors einzudringen, wenn dessen Potential mindestens um den Wert φ_{coll} positiv ist gegenüber dem Potential des Emitters, wobei φ_{coll} die Austrittsarbeit des Kollektors ist.

Zwei wichtige Größen lassen sich mit dieser Methode experimentell bestimmen. Schon *Henderson* und *Dahlstrom*^[64] versuchten die Grenzspannung, bei der die feldemittierten Elektronen gerade in den Kollektor eindringen, und damit dessen Austrittsarbeit φ_{coll} , zu messen. Die Methode ist unabhängig von der Austrittsarbeit des Emitters, stellt jedoch hohe Anforderungen an die Elektronenoptik. Letzteres gilt auch für die zweite Größe, die durch Gegenspannungsmessungen zugänglich wird, nämlich die Energieverteilung der Elektronen,

welche durch die Halbwertsbreite gekennzeichnet wird. Diese hängt in bekannter Weise von der Temperatur, der Austrittsarbeit des Emitters φ_{em} und der Konstanten B [s. Gleichung (5)] ab. Kennt man sowohl die Halbwertsbreite als auch die Neigung der F-N-Geraden, so verfügt man über zwei Gleichungen, in denen die beiden Unbekannten B und φ_{em} enthalten sind. Hieraus lassen sich dann beide Parameter berechnen.

Es ist also möglich, mit Hilfe der Gegenfeldmethode sowohl die Austrittsarbeit des Emitters φ_{em} als auch die des Kollektors φ_{coll} absolut zu bestimmen. *Young* und *Müller*^[65] benutzten die Methode insbesondere zur Messung der Energieverteilung der Elektronen sowie von φ_{em} . *Van Oostrom*^[29] kombinierte die Gegenfeldmethode mit der „probe-hole“-Technik und bestimmte auf diese Weise die Austrittsarbeiten verschiedener Kristallflächen φ_{hkl} . *Holscher*^[66] entwickelte die Möglichkeiten der Gegenspannungsmethode zur Bestimmung der Austrittsarbeit – und somit auch der Austrittsarbetsänderung bei Gasadsorption – eines Kollektors experimentell weiter und untersuchte damit dünne, unter Ultrahochvakuum aufgedampfte Metallfilme. Diese Methode ist den gängigen Techniken zur Bestimmung von Austrittsarbeiten und Oberflächenpotentialen (photoelektrische Emission, thermische Emission, Kontaktpotentiale) in mehr als einer Hinsicht überlegen. Insbesondere lassen sich bei Benutzung eines verschiebbaren Kollektors mit einem schmalen Elektronenbündel sehr kleine Bereiche der Kollektoroberfläche abtasten; man kann so kleine Inhomogenitäten konstatieren. Es ist sogar möglich, ein ganzes Legierungssystem durchzumessen, wenn dafür gesorgt wird, daß die Konzentration einer Legierungskomponente einen lateralen Gradienten längs der Kollektoroberfläche besitzt.

5. Beispiele

Die Möglichkeiten, die die in den Abschnitten 2. bis 4. beschriebenen Methoden zur Untersuchung von Adsorptionserscheinungen bieten, und die dabei erzielten Erkenntnisse sollen nun an konkreten Beispielen aufgezeigt werden. Dazu bieten sich die physikalische Adsorption von Xenon sowie die Chemisorption von Kohlenmonoxid, Stickstoff und Wasserstoff auf Wolfram an. Daß Wolfram in den meisten Untersuchungen bevorzugt wurde, liegt an der besonders bequemen Handhabung dieses hochschmelzenden Metalles, das durch Ausglühen leicht gereinigt werden kann und eine genügend große Härte hat, so daß ein Abreißen der Spitzen bei hohen Feldstärken nicht zu befürchten ist. Es muß jedoch betont werden, daß auch Metalle mit größerer Duktilität wie Platin oder Nickel geeignet sind – ja sogar Quecksilberkristalle sind in Form von Whiskern, die auf Wolfram aufgewachsen waren, von *Gomer*^[67] untersucht worden.

[65] R. D. Young u. E. W. Müller, *Physic. Rev.* 113, 115 (1959).

[66] A. A. Holscher, *Surface Sci.* (Amsterdam) 4, 84 (1966).

[67] R. Gomer, *J. chem. Physics* 28, 457 (1958).

[60] W. A. Schmidt, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1962; R. Vanselow u. W. A. Schmidt, *Z. Naturforsch.* 22a, 717 (1967).

[61] J. Block, *Z. Naturforsch.* 18a, 952 (1963); *Z. physik. Chem.* N.F. 39, 169 (1963).

[62] E. W. Müller, Vortrag, 14th Field Emission Sympos., Washington D.C. 1967.

[63] D. G. Brandon, *Philos. Mag.* 14, 803 (1966).

[64] J. E. Henderson u. R. K. Dahlstrom, *Physic. Rev.* 45, 764A, (1934).

5.1. Das System Wolfram/Xenon

Wie in Abschnitt 3. gezeigt wurde, ist es beim heutigen Stand der Technik nicht möglich, dieses System mit dem FI-Mikroskop zu untersuchen, da das Ionisierungspotential von Xenon wesentlich kleiner ist als das aller anderen Gase, die bei der benötigten tiefen Temperatur noch als Bildgase in Frage kommen, die also bei einem Druck von 10^{-3} Torr und einer Temperatur von $\approx 20^\circ\text{K}$ nicht kondensieren. Die FE-mikroskopischen Ergebnisse von *Ehrlich* und *Hudda*^[68,69] sowie von *Rootsaert*, *van Reijen* und *Sachtler*^[42] stimmen, von geringfügigen Unterschieden abgesehen, ausgezeichnet überein. Die Adsorption ist bei tiefer Temperatur ausgesprochen flächenspezifisch im Gegensatz zu der gängigen Auffassung, daß die physikalische Adsorption ein wenig spezifisches Phänomen sei.

Da adsorbiertes Xenon die Austrittsarbeit von Wolfram stark erniedrigt, die Helligkeit im FE-mikroskopischen Bild also stark erhöht wird, kann man die Adsorption bequem visuell verfolgen.

Die Aufnahmen in Abbildung 7 geben ein Experiment wieder, bei dem Xenon bei 10^{-5} Torr an einer nach Ausglühen auf 78°K gekühlten Wolframspitze adsorbiert wird.

Bei beginnender Adsorption (Abb. 7c) werden zunächst die Gebiete zwischen den dunklen (100)- und (211)-Flächen besetzt und zwar auffälligerweise mit scharfer Diffusionsfront

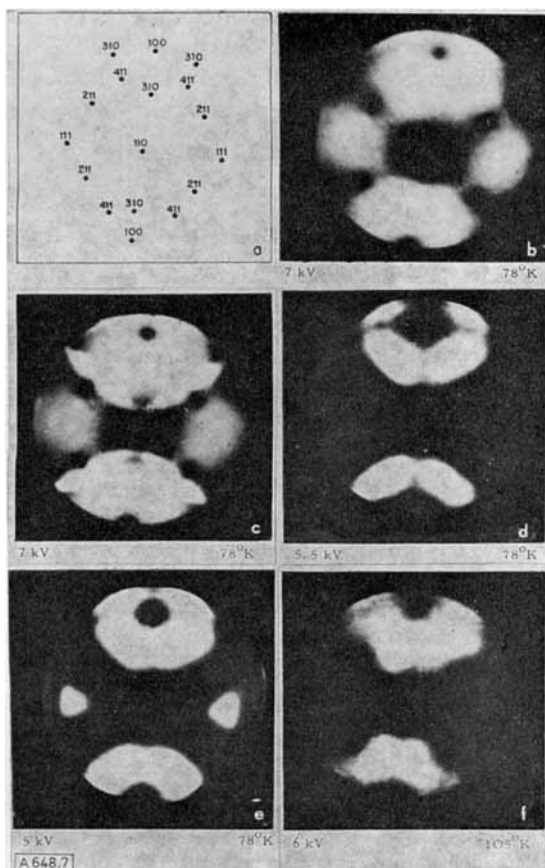


Abb. 7. Adsorption von Xenon auf Wolfram bei 78°K . a: Indizierung der Kristallflächen; b: reines Wolfram; c bis e: zunehmende Bedeckung mit Xenon; f: Desorption bei 105°K .

[68] G. Ehrlich u. F. G. Hudda, J. chem. Physics 30, 493 (1959).

[69] G. Ehrlich, Brit. J. appl. Physics 15, 349 (1964).

vom Rande her. Bei visueller Beobachtung, die photostatisch nicht wiedergegeben werden kann, drängt sich der Vergleich mit einem abrollenden Teppich auf, der von den Rändern zur (211)-Fläche abgerollt wird. Das überrollte Gebiet wird nach der in seinem Zentrum gültigen Indizierung als (411)-Gebiet bezeichnet; damit soll jedoch nicht gesagt sein, daß dieses Gebiet eine glatte Kristallfläche, wohl aber daß die Konfiguration der Atome in diesem Gebiet im wesentlichen die der (411)-Flächen ist.

Die physikalische Ursache für das Phänomen des „abrollenden Teppichs“ ist klar. Die ausgedehnten (111)- und (211)-Flächen dienen als Einfanggebiet für Xenon. Die auf diese Flächen aufprallenden Gasatome werden nur teilweise elastisch reflektiert; soweit sie festgehalten werden, ist ihre Bindung locker, so daß diese Atome sich bei der eingestellten Temperatur rasch über die Flächen bewegen können. Sowie sie dabei über den Rand auf ein (411)-Gebiet geraten, werden sie sofort festgehalten, da die Adsorptionswärme dort höher und die Diffusionsgeschwindigkeit kleiner ist; deshalb werden diese Gebiete vom Rand her besetzt. Solange die (411)-Gebiete noch unvollständig bedeckt sind, wirken sie als „Pumpe“ für Xenon, das auf den benachbarten Flächen locker adsorbiert wird, diese Flächen sind daher vorläufig nur in sehr geringem Maße mit Xenon bedeckt.

Die Richtigkeit dieser Erklärung hat *Ehrlich*^[19] durch Messungen bei 20°K erhärtet. Bei dieser Temperatur ist adsorbiertes Xenon nicht mehr frei beweglich; infolgedessen werden dann die (411)-Gebiete und die (111)-Flächen von Anfang an mit vergleichbarer Geschwindigkeit besetzt (die Geschwindigkeiten brauchen nicht genau gleich zu sein, da die Haftkoeffizienten verschieden sein können), das Phänomen des abrollenden Teppichs tritt also nicht auf.

Sobald die (411)-Gebiete bei 78°K vollständig mit Xenon bedeckt sind, wirken sie nicht mehr als „Pumpen“; nun werden die Flächen mit zweitgrößter Adsorptionswärme gefüllt. Abbildung 7d zeigt zunächst den Zustand, bei dem die (411)-Gebiete gerade etwa vollständig bedeckt sind. Inzwischen hat ihre Emission dermaßen zugenommen, daß die Beschleunigungsspannung verringert werden mußte, um Überstrahlungen des Bildes zu vermeiden. Dadurch erscheinen die übrigen Flächen – also nur eine mittelbare Folge der Adsorption von Xenon – nun dunkel. Das folgende Stadium der Bedeckung der an zweiter Stelle bevorzugten Gebiete [(111)-Flächen und ihre unmittelbare Umgebung] ist in Abbildung 7e gezeigt. Weitere Zufuhr von Xenon ruft keine weitere Änderung der Emissionserscheinungen hervor; die dunkel erscheinenden Flächen werden also, soweit sich visuell feststellen läßt, nicht mit Xenon bedeckt. Leider liegen bisher keine „probe-hole“-Messungen vor, die allein darüber entscheiden könnten, ob die F-N-Parameter der anscheinend unbedeckten Flächen tatsächlich mit denen identisch sind, die vor dem Zutritt des Xenons für die gleichen Flächen gemessen werden. – Aus den F-N-Geraden für die Gesamtemission geht hervor, daß die durchschnittliche Austrittsarbeit des Wolframs durch Xenonadsorption um $1,4\text{ eV}$ herabgesetzt wird.

Temperaturerhöhung der Spitze auf 105°K befreit die (111)-Flächen schnell, die (411)-Gebiete langsamer von Xenon. Aus den Geschwindigkeiten und den Gleichungen (13a) und (11) ergibt sich eine Adsorptionswärme von $7,5\text{ kcal/g-Atom}$ ($8\text{--}9\text{ kcal/g-Atom}$ ^[68]) für die (411)-Gebiete und 5 kcal/g-Atom (5 kcal/g-Atom ^[68]) für die (111)-Flächen.

Als Resultat interessieren wegen ihrer Verallgemeinerungsfähigkeit besonders der Absolutbetrag des Oberflächenpotentials und die Flächenspezifität der Adsorptionswärme.

Daß adsorbiertes Xenon die Austrittsarbeit von Wolfram erniedrigt, war bereits von *Mignolet*^[70] durch Kontaktpotentialmessungen experimentell gesichert worden. Dieser Befund stimmt mit der Auffassung

[70] J. C. P. Mignolet, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 74, 685 (1955).

überein, daß das Vorzeichen des Oberflächenpotentials ($-\Delta\varphi$) mit dem der Differenz ($\varphi-\psi$) identisch sein müsse, wobei φ die Austrittsarbeit des adsorbierenden Metalls und ψ die Mullikensche Elektronegativität des adsorbierten Gases ist^[71, 72]. Unbekannt war jedoch, ob man FE-mikroskopisch den gleichen Betrag messen würde wie mit anderen Methoden. Es wurde nämlich befürchtet, daß das angelegte elektrische Feld die adsorbierten Atome polarisieren und sich dem natürlichen Dipolmoment der Adsorptionsbindung ein induziertes Dipolmoment überlagern könnte. Da beim FE-Mikroskop die Spitze negativ, der Schirm positiv ist, sollte das induzierte Dipolmoment mit dem negativen Pol vom Metall weg nach außen gerichtet sein. Aus Gleichung (8) folgt, daß hierdurch die Austrittsarbeit erhöht würde. Da der Adsorptionsdipol der W-Xe-Bindung diesem Dipol entgegengesetzt gerichtet ist, sollte man erwarten, daß das FE-Mikroskop ein kleineres Oberflächenpotential mißt als z.B. die von *Mignolet*^[70] benutzte Kontaktpotentialmethode. Die Ergebnisse zeigen, daß dies nicht der Fall ist; der FE-mikroskopisch gemessene Wert von 1,4 eV ist sogar noch etwas größer als der von *Mignolet* gefundene Wert 1,14 eV. Der Unterschied läßt sich durch die verschiedenartige Mittelung in den beiden Methoden erklären. Es scheint also, daß der natürliche Bindungsdipol der Adsorptionsbindung durch das Feld von 0,4 V/Å nur unwesentlich geändert wird. Dieser Schluß ist für die Anwendbarkeit der FE-Mikroskopie zur Untersuchung von Adsorptionskomplexen sehr wichtig.

Die gemessenen Adsorptionswärmen zeigen, daß im thermodynamischen Gleichgewicht bei 78 °K und bei geringer Bedeckung (so daß sich die Xe-Atome ihre Plätze frei aussuchen können), das Verhältnis der Bedeckungsgrade auf den beiden interessierenden Flächen $\theta_{411} : \theta_{111} = 107 : 1$ sein sollte, was mit der Beobachtung übereinstimmt, daß die (111)-Flächen praktisch leer bleiben bis die (411)-Gebiete aufgefüllt sind. Die Flächenspezifität der Adsorptionswärme ist offensichtlich nicht in den Unterschieden der lokalen Austrittsarbeit begründet. Im Gegenteil, da die Elektronen des adsorbierten Xenons zum Metall hin polarisiert werden, hätte man erwarten können, daß die Adsorption auf den Gebieten mit höchster Austrittsarbeit energetisch am günstigsten ist, was durch die Versuche nicht bestätigt wird; die Austrittsarbeit ist am größten für die (110)-Flächen.

Die Bevorzugung der (411)-Gebiete läßt sich dagegen verstehen, wenn man die Geometrie der Adsorptionszentren betrachtet. Auf den (411)-Gebieten überwiegen Atom-Konfigurationen des in Abbildung 8 gezeigten Typs. Hierin kommen „Mulden“ vor, in die ein Xenonatom genau hineinpaßt; ein dort befindliches Xenonatom hat gleichzeitig mit sechs Wolfram-Atomen Kontakt. Keine andere Kristallfläche des Wolframs weist Adsorptionszentren mit so hoher

Koordinationszahl auf. Die Ergebnisse stützen daher die These, daß die Stärke der Adsorptionsbindung für die physikalische Adsorption überwiegend von der Zahl der nächsten Nachbarn abhängt, die das adsorbierte Atom auf einem Adsorptionsplatz berührt. Dieses Prinzip läßt sogar eine quantitative Voraussage für die zu erwartende Adsorptionswärme des Xenons auf anderen Kristallflächen zu, die für die (111)-Flächen (die einzigen, für die ein Meßwert zur Verfügung steht) experimentell bestätigt wird.

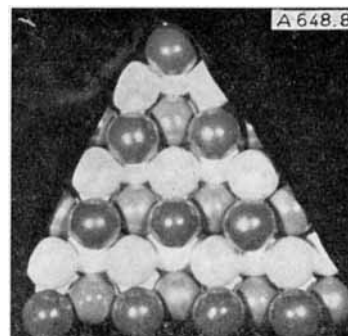


Abb. 8. Geometrie der (411)-Gebiete von Wolfram.

Bekanntlich wird die physikalische Adsorption oft zur Bestimmung der Oberflächengröße von Festkörpern herangezogen. Dabei ist die Kenntnis des Oberflächenbedarfs je adsorbiertes Atom wichtig. Merkwürdigerweise bestehen darüber erhebliche Diskrepanzen in der Literatur. Für Krypton werden beispielsweise Werte von 14,6 bis 21 Å²/Atom angegeben^[73]. Diese Abweichungen nehmen weniger wunder, wenn man die in diesem Abschnitt besprochenen Ergebnisse berücksichtigt. Aus diesen geht ja hervor, daß der scheinbare Oberflächenbedarf je Xe-Atom durch die Anordnung der Adsorptionszentren gegeben ist und somit sowohl für verschiedene Kristallflächen als auch für verschiedene Metalle verschieden sein kann. In diesem Zusammenhang sei auch auf Ergebnisse von *Ricca*^[74] verwiesen.

5.2. Das System Wolfram/Kohlenmonoxid

Wenige Systeme sind so eingehend untersucht worden wie das System W/CO und für wenige Systeme klaffen die Interpretationen beinahe gleicher Meßergebnisse soweit auseinander^[19, 33, 49, 56, 57, 75–83]. Einmütig-

[71] W. M. H. Sachtler u. G. J. H. Dorgelo, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 54, 27 (1957).

[72] J. J. Broeder, L. L. van Reijen, W. M. H. Sachtler u. G. C. A. Schuit, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 838 (1956).

[73] Z. Knor u. V. Ponec, Collect. czechoslov. chem. Commun. 26, 961 (1961).

[74] F. Ricca u. A. Bellardo, Z. physik. Chem. N.F. 52, 318 (1967).

[75] R. Gomer, J. chem. Physics 28, 168 (1958).

[76] L. Swanson u. R. Gomer, J. chem. Physics 39, 2813 (1964).

[77] R. Gomer, Discuss. Faraday Soc. 41, 14 (1966).

[78] A. A. Bell u. R. Gomer, J. chem. Physics 44, 1065 (1966).

[79] J. W. May u. L. H. Germer, J. chem. Physics 44, 2895 (1966).

[80] B. J. Hopkins u. S. Usami, Nuovo Cimento, Suppl. 5, 535 (1967).

[81] T. E. Madey u. J. T. Yates jr., Nuovo Cimento, Suppl. 5, 535 (1967).

[82] J. Anderson u. P. J. Estrup, J. chem. Physics 46, 563, 567 (1967).

[83] G. Ehrlich, Discuss. Faraday Soc. 41, 7 (1966).

keit besteht darüber, daß bei Temperaturen bis zu einigen hundert Grad Celsius keine nennenswerte Dissoziation des CO-Moleküls auftritt und daß sich bei tiefer Temperatur mindestens drei Typen chemisorbierten Kohlenmonoxids unterscheiden lassen, zu denen bei höherem Druck und sehr tiefer Temperatur noch die physikalische Adsorption hinzutritt. Diese Typen sind sowohl durch die Desorptionskinetik als auch durch die Parameter $\Delta\varphi$ und $\Delta\log A$ unterscheidbar.

Unbestritten ist weiterhin, daß zumindestens einige Teilvorgänge dieses Adsorptionsprozesses eine merkbare Aktivierungsenergie haben.

Der Zustand, den man erhält, wenn CO bei 77°K durch reines Wolfram adsorbiert wird, unterscheidet sich deutlich von dem, der sich ergibt, wenn eine bei 300°K mit CO bedeckte Spitze auf 77°K abgekühlt wird. Dagegen ist der Zustand, der bei 300°K beobachtet wird, unabhängig vom Weg, also unabhängig davon, ob man die Adsorption bei 77°K stattfinden läßt und dann erst auf 300°K erwärmt oder bei 300°K die reine Spitze mit CO bedeckt (vgl. Abb. 9).

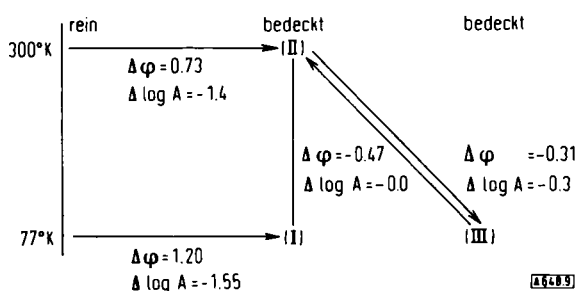


Abb. 9. Ergebnisse der FE-mikroskopischen Untersuchung des Systems W/CO [56]. $\varphi_0 = 4,50$ eV; $\log A_0 = -5,5$.

Wichtige Unterschiede in den Auffassungen treten jedoch bei der Interpretation der Feldionenbilder auf. Nach Ehrlich bleiben alle Wolframatomkerne bei der Chemisorption auf ihren Plätzen und gilt das Postulat, daß chemisorbierte CO-Moleküle, die sich der „promoted field desorption“ entziehen, durch helle Lichtpunkte im Feldionenbild sichtbar werden. Holscher und Sachtler dagegen führen Argumente an, wonach:

1. die überwiegende Mehrheit der an einer ungestörten Oberfläche adsorbierten Moleküle durch „promoted field desorption“ entfernt wird, also im Feldionenbild nicht mehr erscheint;
2. die Chemisorption von CO, zumal bei dichter Bedeckung und höherer Temperatur, zu einer merkbaren Umgruppierung der W-Atome führt;
3. diejenigen CO-Moleküle, die sich der „promoted field desorption“ entziehen können (also insbesondere diejenigen, die nach Umgruppierung in die Oberfläche eingebettet werden), keine hellen Lichtflecke im Feldionenbild erzeugen, sondern, im Gegenteil, die Ionisationswahrscheinlichkeit für aufprallende Heliumatome verringern und den Bildkontrast herabsetzen.

Als Beweis für die erste Behauptung dient die Beobachtung [49, 56], daß bei geringer Bedeckung und niedriger Temperatur das Feldionenbild von dem des reinen Wolframs nicht unterscheidbar ist, obwohl die F-N-Parameter, die für diesen Zustand unmittelbar vor

Aufnahme des Ionenbildes gemessen wurden, eindeutig zeigen, daß die Oberfläche vor dem Anlegen der Bildspannung mit meßbaren Mengen chemisorbierten Kohlenmonoxids bedeckt war. Da nun aber die Adsorptionswärme bekanntlich mit zunehmendem Bedeckungsgrad abnimmt, ist nicht einzusehen, weshalb die stark gebundenen CO-Moleküle bei niedrigem Bedeckungsgrad quantitativ durch „promoted field desorption“ entfernt, die viel schwächer gebundenen CO-Moleküle bei höherem Bedeckungsgrad dagegen unter denselben Bedingungen nicht abgerissen werden sollten.

Wenn die erste Behauptung richtig ist, kann man der zweiten kaum noch ausweichen, da die starke Störung des Feldionenbildes nach CO-Adsorption – namentlich bei hohem Bedeckungsgrad oder Adsorption bei Zimmertemperatur – einen physikalischen Grund haben muß (vgl. Abb. 10a und b).

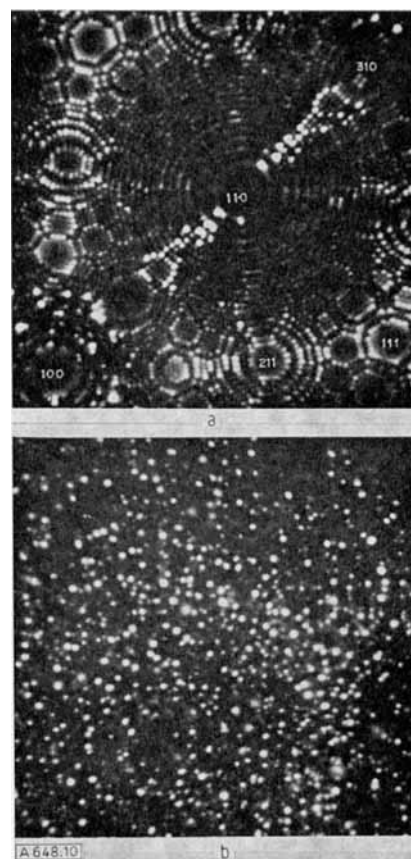


Abb. 10. Wolfram vor (a) und nach (b) Chemisorption von CO bei 300°K. FI-mikroskopische Aufnahmen bei 77°K und 8,05 bzw. 9,6 kV.

Ein unabhängiges Argument für die zweite Behauptung ist die Zunahme der im Ionenbild beobachteten Störung mit zunehmendem Bedeckungsgrad und steigender Temperatur. Genau das ist für einen Umgruppierungsprozeß zu erwarten, dessen Aktivierungsenergie natürlich positiv sein muß und mit zunehmendem Bedeckungsgrad abnimmt, wenn es zutrifft, daß bei fortschreitender Adsorption die Metall-Metall-Bindungen innerhalb der Oberfläche zunehmend geschwächt werden. Wenn dagegen adsorbierte Moleküle unmittelbar für die zusätzlichen Lichtpunkte verantwortlich wären, würde man eher erwarten, daß die Zahl der letzteren mit steigender Temperatur abnähme.

Ein weiterer Beweis für die zweite Behauptung wird durch ein Experiment geliefert, bei dem nach der Chemisorption die oberflächlichen Metallatome durch Feldverdampfung vorsichtig entfernt werden. Wenn es zutrifft, daß bei der Chemisorption Metallatome ihre Plätze in der Oberfläche verlassen, so bleibt dort jeweils eine Fehlstelle zurück. Bei nicht zu tiefer Temperatur kann diese Fehlstelle dadurch ins Kristallinnere wandern, daß ein tiefer gelegenes Atom in den freien Platz springt. Chemisorption müßte demnach Fehlstellen ins Kristallinnere injizieren. Wenn man hinterher die Oberflächenatome durch Feldverdampfung entfernt und so vorsichtig Schicht nach Schicht „abschält“, bis wieder eine ungestörte Oberfläche zutage tritt, kann man abzählen, wieviele Gitterebenen durch die Chemisorption mittelbar gestört wurden.

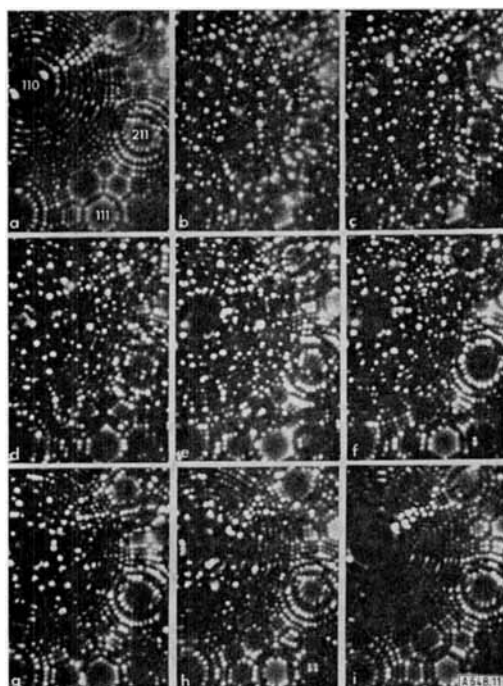


Abb. 11. Felddesorption und Feldverdampfung von Oberflächenschichten nach Chemisorption von CO auf Wolfram bei 300 °K.

In Abbildung 11 zeigt das erste Bild die ursprüngliche Wolframoberfläche, das zweite den Zustand unmittelbar nach der Chemisorption. Danach wurde die Feldstärke stufenweise erhöht (die Photos wurden jedoch bei gleicher Feldstärke aufgenommen). Eine genaue Analyse ergibt, daß vier Wolframschichten „abgeschält“ werden mußten, damit wieder eine ungestörte Oberfläche vorliegt (s. letztes Bild). Die durch Chemisorption injizierten Gitterstörungen sind also bei 300 °K etwa vier Schichten tief ins Kristallinnere gewandert.

Auf die dritte Behauptung – chemisorbierte Moleküle erzeugen keine hellen Bildpunkte, sondern allenfalls diffuse Flecke – soll hier nicht näher eingegangen werden, da über dieses Thema kürzlich an anderer Stelle ausführlich berichtet wurde^[84]. Es genügt anzumerken, daß diese Behauptung aus theoretischen Betrachtungen folgt und insbesondere für das System W/N₂ experimentell bestätigt werden konnte; für dieses Sy-

stem wurden eindeutig diffuse „Nebelflecke“ nachgewiesen, die durch Felddesorption entfernt werden konnten.

Die Gesamtheit der am System W/CO beobachteten Erscheinungen führt zu einer neuen logischen Klassifizierung von Chemisorptionserscheinungen, die an die Stelle der bisherigen Einteilung in Zustände (mit dem griechischen Alphabet als Etikettierungsparameter) tritt. Wir unterscheiden für die Chemisorption:

a) Adsorption auf einer ungestörten Kristalloberfläche und nennen sie Chemi-Adsorption;

b) eine auf (a) folgende Umgruppierung der Atome, wobei ein sehr stabiler Zustand günstiger Koordination entsteht. Wegen der Wesensähnlichkeit dieses Vorganges mit der Korrosion bezeichnen wir ihn als Oberflächenkorrosion oder korrosive Chemisorption^[41];

c) da im Verlaufe des Prozesses (b) Metallatome oder -ionen, die bei (a) zunächst abgedeckt wurden, wieder an die Oberfläche gelangen, tritt erneut Adsorption auf. Die energetische Triebfeder hierfür ist die gleiche wie bei der Adsorption an den Kationen in der Oberfläche eines Oxids oder Chlorids, insbesondere die Tendenz dieser Ionen, durch Aufnahme von Liganden eine optimale Koordinationszahl zu erreichen. Wir bezeichnen diese Adsorption daher als Ligandenadsorption.

Dabei ist wichtig, daß der Übergang (a) → (b) auftreten kann, bevor (a) den Zustand vollständiger Bedeckung erreicht hat. Da die Aktivierungsenergie für diesen Übergang auf verschiedenen Kristallflächen verschiedene Werte hat, klappen verschiedene Kristallflächen im allgemeinen nicht gleichzeitig um. Das Dipolmoment, projiziert auf die Oberflächennormale, ist für (a) größer als für (b), da die Dipole in (b) nicht mehr senkrecht zur Oberfläche orientiert sind, sondern eine erhebliche Tangentialkomponente besitzen. Tatsächlich wurde experimentell festgestellt, daß die Austrittsarbeit beim Übergang (a) → (b) abnimmt.

Im System W/CO entspricht der stabile Endzustand der Oberflächenkorrosion (b) dem β -Zustand der älteren Nomenklatur. Bei 77 °K überwiegen an der Oberfläche der Zustand (a) und physikalisch adsorbiertes Kohlenmonoxid, daneben ist der Zustand (b) bei hohem Bedeckungsgrad eben erkennbar. Bei 300 °K dagegen überwiegen die Zustände (b) und (c).

5.3. Die Systeme Wolfram/Stickstoff und Wolfram/Wasserstoff

Die Chemisorption von Stickstoff auf Wolfram wurde mit verschiedenen Methoden untersucht^[19, 29, 30, 33, 49, 57, 66, 83–86]. FI-mikroskopisch erhält man nach Chemisorption bei Zimmertemperatur wie beim System Wolfram/Kohlenmonoxid stark ungeordnete Ionenbilder, die Störung bei 77 °K ist sogar noch wesentlich

[84] A. A. Holscher u. W. M. H. Sachtler, Proc. Battelle Meeting 1968, im Druck.

[85] T. A. Delchar u. G. Ehrlich, J. chem. Physics 42, 2686 (1965).

[86] T. Oguri, J. physic. Soc. Japan 18, 1280 (1963); ibid. 19, 83 (1964).

ausgeprägter als bei CO und scheint außer vom Bedeckungsgrad auch noch von der Geschwindigkeit abzuhängen, mit der der Stickstoff auf die Wolframoberfläche gebracht wurde. Und wieder werden die praktisch gleichen Ergebnisse von zwei Autoren unterschiedlich gedeutet. *Ehrlich*^[57] nimmt an, daß die chemisorbierten Stickstoffatome selbst als helle Lichtpunkte im Ionenbild erscheinen, *Holscher*^[49] dagegen glaubt zeigen zu können, daß diese Punkte im Ionenbild durch Wolframatome nach Platzwechsel hervorgerufen werden, wobei die Argumentation derjenigen bei der Besprechung des W/CO-Systems analog ist. Wieder entspricht der stabile Zustand, der nach *Holscher* durch Oberflächenkorrosion entsteht, dem β -Zustand der früheren Terminologie.

Der mögliche Eindruck, daß eine Oberflächenkorrosion bei der Chemisorption aller Gase durch alle Metalle bei Zimmertemperatur stattfindet, ist jedoch nicht gerechtfertigt. Dies wird durch das System Wolfram/Wasserstoff demonstriert. Hier bewirkt die Chemisorption keine Änderungen im Ionenbild^[49]. Damit ist der Argwohn entkräftet, daß die für Stickstoff und Kohlenmonoxid gefundenen Effekte möglicherweise gar nicht durch die Chemisorption, sondern vielmehr durch irgendwelche Eigentümlichkeiten der FI-Mikroskopie hervorgerufen würden. Genau genommen ist das Ausbleiben von Umgruppierungen im System W/H₂ sogar ein wichtiges Argument für die Richtigkeit der Annahme, daß bei der Chemisorption von N₂ oder CO eine Oberflächenkorrosion auftritt. Während Wolfram nämlich mit Stickstoff ein stabiles Nitrid, mit Kohlenmonoxid ein stabiles Hexacarbonyl zu bilden vermag, scheint ein Wolframhydrid nicht beständig zu sein; so gesehen ist das Fehlen von Korrosionerscheinungen verständlich. Betrachtet man das dem Wolfram homologe Chrom, von welchem ein wenig stabiles Hydrid Cr₇H₂ bekannt ist, so fällt auf, daß mit der Hydridbildung keine wesentliche Umgruppierung der Metallatome verbunden ist; das Chromgitter wird nur etwas aufgeweitet – ganz ähnlich wie ja auch bei der Wasserstoffaufnahme von Palladium kein Gitterabbruch, sondern nur eine Gitteraufweitung stattfindet. Tatsächlich verdanken diese Hydride ihre Stabilität im Paulingschen Sinne weitgehend den Metall-Metall-Bindungen. Daraus folgt: die gleichen chemischen Argumente, die für die Systeme W/N₂ und W/CO eine Umgruppierung der Wolframatome erwarten lassen, schließen eine solche Umgruppierung für das System W/H₂ aus. Der experimentelle Befund bestätigt also auch für dieses System die Erwartung.

Die Systeme W/H₂ und W/N₂ wurden FE-mikroskopisch untersucht^[29, 30, 42, 86–89], doch nur für das System W/N₂ liegen „probe-hole“-Messungen vor. Diese brachten ein zunächst verblüffendes Resultat: die Austrittsarbeit des Wolframs wird durch Stickstoffchemisorption an manchen Kristallflächen erhöht, an anderen erniedrigt. Übereinstimmend kamen *Oguri*^[86],

Holscher^[30, 49], *van Oostrom*^[29] sowie *Delchar* und *Ehrlich*^[85] zu diesem experimentellen Ergebnis. Während die Angaben über die Größe der verschiedenen $\Delta\varphi_{hkl}$ -Werte bei den Autoren variieren, sind die Vorzeichenunterschiede auf verschiedenen Kristallflächen kein Diskussionspunkt mehr.

Die Deutung dieses Befundes ist noch spekulativ. Im allgemeinen überwiegt die Annahme, daß nicht die Größe des eigentlichen Bindungsdipols, sondern seine Orientierung in Bezug auf die Oberflächennormale verschieden ist. Je nachdem, ob sich der Stickstoff über oder unter der Oberfläche befindet, hat die Komponente dieses Vektors in Richtung der Oberflächennormalen verschiedenes Vorzeichen.

Diese Auffassung wird auch von *Ehrlich*^[85] geteilt, der eine Umgruppierung von Atomen verwirft. Er nimmt an, daß Stickstoffatome auf den rauhen Metalloberflächen in das „Elektronengas“ eindringen können, ohne dabei von den auf ihren Plätzen verharrenden Wolframatomen sterisch gehindert zu werden. Um diese Annahme mit den Ergebnissen in Einklang zu bringen, müssen *Delchar* und *Ehrlich* eine Reihe von Postulaten einführen, z.B. muß die (100)-Fläche zu den glatten, die (211)-Fläche zu den rauhen Flächen gerechnet werden; außerdem muß das Stickstoffatom der positive, das Wolfratom der negative Pol der partiellen Bindungsdipole sein, obgleich man nach Elektronegativitäten genau das Gegenteil erwarten sollte. Darüber hinaus führt dieses Bild zu ernststen Widersprüchen, wenn man es etwa auf die Adsorption von Wasserstoff auf Wolfram oder anderen Metallen anwenden wollte.

Die Meßergebnisse lassen sich nach unserer Auffassung überzeugender deuten, wenn man die Möglichkeit der Oberflächenkorrosion in Betracht zieht. Daß diese zu einer Verringerung der Normalkomponente des Dipolmomentvektors führen kann, wurde bereits beim System W/CO deutlich. Es fällt nicht schwer, sich für N₂ – dessen Chemisorption im Gegensatz zu CO ja dissoziativ ist – vorzustellen, daß bei der Oberflächenkorrosion auch Stickstoffatome Plätze unter Wolframatomen besetzen. Wie schon erwähnt, muß die Aktivierungsenergie für diese Umgruppierungen flächenspezifisch sein. Wenn man als einfachste Annahme voraussetzt, daß die Umgruppierungen am ehesten an denjenigen Kristallflächen geschehen, an denen jedes Wolfratom die kleinste Anzahl arbeitsreicher nächster Nachbarn hat, so ist einzusehen, daß es gerade die (100)-Flächen und die (611)-Gebiete sind, an denen man zuerst die W–N-Bindungsdipole „von hinten“ sieht. Diese Bindungsdipole sind hierbei nach $\overset{+}{W}-\overset{-}{N}$ polarisiert in Übereinstimmung mit der in Abschnitt 5.1. besprochenen Elektronegativitätsregel^[71, 72]: ($-\Delta\varphi \sim (\varphi - \psi)$).

6. Schlußbetrachtung

Untersuchungen mit dem FE- und FI-Mikroskop haben zu grundlegenden Erkenntnissen für das Verständnis von Adsorption und heterogener Katalyse

[87] T. W. Hickmott, J. chem. Physics 32, 810 (1960).

[88] R. Gomer u. R. Wortman, J. chem. Physics 23, 1741 (1955).

[89] R. Wortman, R. Gomer u. R. Lundry, J. chem. Physics 24, 161 (1956).

geführt. Begriffe wie Flächenspezifität, Adsorptionszustände und Atom-Umgruppierungen sind nach jahrzehntelanger qualitativer Spekulation der exakten Messung zugänglich gemacht worden. Bedenkt man dabei, daß das bisher vorliegende experimentelle Material überwiegend auf ein einziges Metall und eine kleine Zahl anorganischer Adsorptive beschränkt ist, so läßt sich unschwer voraussagen, daß bei weiterer Erforschung dieser Probleme noch eine Fülle aufschlußreicher Informationen erwartet werden darf.

Experimentelle Schwierigkeiten treten immer mehr in den Hintergrund. Die Ultrahochvakuumtechnik wurde erst im letzten Jahrzehnt zu einer Standardmethode bei der Untersuchung der Chemisorption an Metallen. Gleichspannungsquellen mit genügender Stabilität sind ebenso wie Bildverstärker – diese als Nebenprodukt der Weltraumforschung – nun im Handel erhältlich. Flüssiger Wasserstoff steht vielerorts zur Verfügung, da er auch für andere Forschungszwecke benötigt wird. (Übrigens sind alle in diesem Aufsatz besprochenen Ergebnisse ohne Bildverstärker erhalten worden, und FI-mikroskopische Bilder können auch bei der Temperatur des festen Stickstoffes mit nur unerheblich verringerter Bildqualität aufgenommen werden.)

Die Weiterentwicklung dieses Forschungsgebietes wird mehr durch theoretische als durch experimentelle Probleme gehemmt. Zur Illustration diene die Tatsache, daß Untersuchungen des gleichen Adsorptionssystems in verschiedenen Arbeitskreisen zu praktisch gleichen experimentellen Ergebnissen führen, die dann jedoch oft sehr verschieden interpretiert werden. Das ist nicht verwunderlich, wenn man die recht dürftige theoretische Basis betrachtet, die diesen Deutungen zugrunde liegt. Eine Übersicht über die Anwendung der FE- und FI-Mikroskopie auf die Erforschung der Chemisorption durch Metalle kann darum kaum anders enden als mit einem Appell an die theoretische Physik. Schon die Theorie der Elektronenausstrittsarbeiten ist höchst unbefriedigend und weit davon entfernt, quantitative Aussagen zu machen. Für die Austrittsarbeiten von Legierungen fehlen sowohl theoretische Ansätze als auch experimentelle Daten^[11].

Wesentlich bedenklicher für die FE-Mikroskopie ist, daß die Austrittsarbeit eine nur makroskopisch definierbare Größe ist, die ebenso wie das Oberflächenpotential und die Helmholtz-Gleichung ihren Sinn verliert, wenn man – wie bei der „probe-hole“-Technik – die Adsorption etwa eines einzelnen Atoms auf einem winzigen, aus wenigen Atomen bestehenden Flächen-

element betrachtet. Zweifelhaft ist auch, ob die Theorie des metallischen Zustandes noch anwendbar ist auf Oberflächen, die weitgehend mit einem nichtmetallischen Adsorbat bedeckt sind. Vieles spricht bekanntlich dafür, daß die Oberflächenatome durch Adsorption entmetallisiert werden^[41, 53, 49, 90].

Für die FI-Mikroskopie, bei der in noch stärkerem Maße als bei der FE-Mikroskopie das individuelle Oberflächenatom in den Vordergrund tritt, wird die Frage aufgeworfen, ob das Bändermodell des metallischen Zustandes noch angewendet werden darf. Sicher ist, daß die Sommerfeldsche Näherung des quasifreien Elektrons einen ungeeigneten Ausgangspunkt darstellt, da in diesem einfachsten Modell die Parameter der Atome zu denen des Bandes verschmiert sind, während die FI-Mikroskopie genau umgekehrt, das metallische Kontinuum wieder in diskrete Atome auflöst. Eine Beschreibung im Rahmen des Bändermodells ist also nur diskutabel, wenn man von Näherungen ausgeht, in denen die in das „Elektronengas“ eingebetteten Atomrümpfe explizit berücksichtigt werden.

Dabei ist zu beachten, daß alle Theorien des metallischen Zustandes primär für das Innere des dreidimensionalen Metalles entworfen wurden. *Dowden*^[91] und *Bond*^[92] vertreten die Ansicht, daß die Extrapolation auf die Metalloberfläche am ehesten erfolgversprechend sei, wenn man von denjenigen Näherungen ausgeht, in denen die räumliche Richtung der Metallbindungen berücksichtigt wird. So gesehen sind insbesondere die von *Goodenough*^[93] und *Trost*^[94] formulierten Modelle von Interesse, bei denen die räumliche Richtung der Bindungen im Metall als Folge des Kristallfeldes einbezogen ist.

Solange die MO-Theorie der Metalloberfläche oder gar die Theorie der durch Chemisorption entmetallisierten Oberfläche noch nicht zur Verfügung steht, muß der Physikochemiker sich notgedrungen mit den ziemlich groben theoretischen Hilfsmitteln behelfen, mit denen die FI-Mikroskopie ihren heutigen Stand erreicht hat.

Eingegangen am 21. März 1968 [A 648]

[90] K. D. Rendulic u. Z. Knor, *Surface Sci.* (Amsterdam) 7, 205 (1967).

[91] D. A. Dowden in: *Coloquio sobre Química Física de Procesos en Superficies Sólidas*. Librería Científica Medinaceli, Madrid 1965, S. 177.

[92] G. C. Bond, *Discuss. Faraday Soc.* 41, 200 (1966).

[93] J. B. Goodenough: *Magnetism and the Chemical Bond*. Interscience, New York 1963.

[94] W. R. Trost, *Canad. J. Chem.* 37, 460 (1959).