

Über die Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms

Von H. Schüler und W. Bingel

Forschungsstelle für Spektroskopie in der
Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **10a**, 250–251 [1955]; eingeg. am 15. Februar 1955)

Für die Elektronenaffinität (E. A.) des Sauerstoffatoms wird ein Wert 2,2–2,3 eV angegeben¹. Demgegenüber möchten wir nun auf Grund spektroskopischer Beobachtungen einen Wert von etwa 1 eV zur Diskussion stellen.

Vor einiger Zeit wurde von einem der Verfasser gemeinsam mit Reinebeck und Michel beim Wasserdampf in der Glimmentladung ein neues Spektrum beobachtet und analysiert², dessen Träger nur OH, OH⁺ oder OH⁻ sein kann. Da OH⁺ mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte, kamen nur noch OH und OH⁻ in Frage. In der oben zitierten Arbeit² wurde das Spektrum als OH⁻-Spektrum gedeutet. Inzwischen ist die andere Alternative (OH) von Frl. Benoist diskutiert worden³. Sie kommt zu dieser Annahme auf Grund der Tatsache, daß die Extrapolation des beobachteten Überganges auf die Dissoziationsgrenzen zu einem Abstand derselben führt, der recht gut mit dem Abstand der Atomterme O(¹S)–O(¹D)=2,23 eV übereinstimmt.

Daraufhin sind von uns weitere Untersuchungen über das Verhalten des erwähnten Spektrums in verschiedenen Lichtquellen durchgeführt worden. Die Befunde dieser Untersuchungen ließen sich jedoch nicht mit der Deutung als neutrales OH-Spektrum in Einklang bringen. Wir sind daher nach wie vor der Auffassung, daß der Träger des beobachteten Spektrums das OH⁻-Molekül ist.

Unter der Voraussetzung, daß die Deutung als OH⁻-Spektrum richtig ist, läßt sich daraus der oben erwähnte Wert von etwa 1 eV für die Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms auf die folgende Weise bestimmen:

Abb. 1 zeigt schematisch den Auslauf der beiden Potentialkurven des OH⁻-Moleküls, zwischen denen der beobachtete Übergang stattfindet. Es handelt sich um einen ¹Σ⁺–¹Σ⁺-Übergang, bei dem in beiden Zuständen sehr hochliegende Schwingungsniveaus angeregt sind. Die Extrapolation der Schwingungen auf die Dissoziationsgrenzen zeigt, daß man sich bei dem beobachteten Übergang nur 0,15 bzw. 0,74 eV unterhalb der Dissoziationsgrenzen befindet (s. Abb. 1).

Der obere Term A¹Σ⁺ des OH⁻-Moleküls zerfällt in O(¹D)+H(¹S) und der untere Term X¹Σ⁺ in O(²P)+H(²S). Andere Zerfallsmöglichkeiten lassen sich auf Grund der Symmetrie und Multiplizität der Molekülterme ausschließen*. Der Abstand der Dissoziations-

grenzen ergibt sich einerseits aus dem beobachteten Übergang, der bei 23045 cm⁻¹=2,86 eV liegt, zu

$$2,86 + 0,15 - 0,74 = 2,27 \text{ eV.} \quad (1)$$

Andererseits ist er gleich dem Abstand der Terme der getrennten Atome

$$\begin{aligned} & (O(^1D) + H(^1S)) - (O(^2P) + H(^2S)) = \\ & (O(^1D) - O(^3P)) + (O(^3P) - O(^2P)) - (H(^2S) - H(^1S)) = 1,97 \text{ eV} + \text{E. A. (O)} - 0,75 \text{ eV.} \end{aligned} \quad (2)$$

Die erste Klammer auf der rechten Seite von (2) ist der Abstand des ¹D-Terms vom Grundzustand ³P des Sauerstoffatoms, die letzte Klammer ist gleich E. A. (H), die von Henrich zu 0,748 eV berechnet wurde⁴. Gleichsetzen von (1) und (2) gibt

$$\text{E. A. (O)} = 2,27 - 1,97 + 0,75 = 1,05 \text{ eV.}$$

Nach diesen Betrachtungen ergibt sich also ein Wert von 1,05 eV für die Elektronenaffinität des O-Atoms. Zur Beurteilung der Genauigkeit dieses Wertes ist folgendes zu sagen: Der beobachtete Übergang $\nu = 23045 \text{ cm}^{-1} = 2,86 \text{ eV}$ ist bis auf wenige cm⁻¹ genau bekannt. Ebenso sicher ist auch die Differenz O(¹D)–O(³P). Die Elektronenaffinität des H-Atoms, E. A. (H), ist mit einer elfparametrischen Variationsfunktion berechnet⁴ und dürfte daher recht zuverlässig sein.

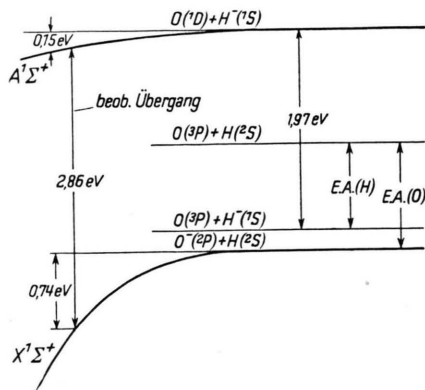


Abb. 1. Potentialkurven des OH⁻-Moleküls.

Die relativ ungenaueren der zur Berechnung benutzten Werte sind die Abstände 0,15 und 0,74 eV von den Dissoziationsgrenzen.

Diese wurden aus den in Abb. 2 wiedergegebenen Schwingungen für OH⁻ berechnet bzw. abgeschätzt. Aus den in Abb. 2 ebenfalls enthaltenen Schwingungen für OD⁻ erhält man auf die gleiche Weise für E. A. (O) einen Wert von 0,95 eV [Gl. (1) lautet jetzt 2,81 + 0,13

¹ H. D. Hagstrum, Rev. Mod. Phys. **23**, 185 [1951].
H. S. W. Massey, Negative Ions, Cambridge 1950.

² H. Schüler, L. Reinebeck u. A. Michel, Z. Naturforschg. **9a**, 279 [1954].

³ S. Benoist, C. R. Acad. Sci. **238**, 883 [1954].

* Die prinzipiell noch bestehende Zerfallsmöglichkeit O⁻(X)+H(²S) für OH⁻-A¹Σ⁺, wo X ein angeregter Zustand des O⁻-Ions ist, ist recht unwahrscheinlich.

lich. Die ersten angeregten Zustände sollten, in Analogie zu dem isoelektronischen F 2p⁴3s ⁴P, ²P und ²D sein. Davon kann nur der beim F am höchsten liegende ²D-Term mit H(²S)) einen ¹Σ⁺-Term geben.

Übrigens ist bisher noch bei keinem negativen Atomion ein stabiler angeregter Term beobachtet worden.

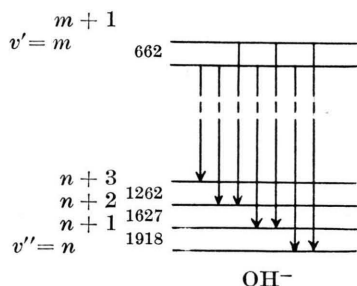
⁴ L. R. Henrich, Astrophys. J. **99**, 59 [1943].



— 0,77 = 2,17 eV]. Dieser Wert ist wohl etwas zuverlässiger als der beim OH^- erhaltene Wert, da beim OD^- sowohl im oberen wie im unteren Zustand je eine Schwingung mehr bekannt ist als beim OH^- . Als gewogenes Mittel dieser beiden Werte ergibt sich für die Elektronenaffinität des Sauerstoffs der Wert

$$E. A. (\text{O}) = 0,98 \pm 0,05 \text{ eV.}$$

Es liegen nun noch eine Reihe von anderen Bestimmungen vor, die ebenfalls auf einen niedrigen Wert von $E. A. (\text{O})$ in der Gegend von 1 eV führen.



3. Margrave⁷ bestimmt aus den experimentellen Werten für O I bis O IV einen Wert von 0,97 eV für $E. A. (\text{O})$. Einen Hinweis für die Zuverlässigkeit dieser zuerst von Hellmann und Mamotenko⁸ vorgeschlagenen Methode kann man in der folgenden Bestimmung der Elektronenaffinität von O^- sehen. Nimmt man die Formel von Margrave auch für das O^- in Anspruch, so erhält man einen Wert von

$$E. A. (\text{O}^-) = -196 \text{ Kcal/Mol,}$$

während der experimentelle Wert zu -210 Kcal/Mol angegeben wird. Wenn man jedoch, wie Pritchard

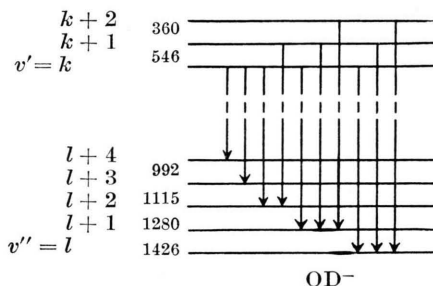


Abb. 2. Schema der OH^- - und OD^- -Schwingungsniveaus mit den beobachteten Übergängen.

1. Mit der Methode von Glockler⁵, der die Elektronenaffinität eines Atoms durch quadratische Extrapolation der Ionisierungsspannungen aus isoelektronischen Reihen bestimmt, ergibt sich ein Wert von 0,97 eV. Dabei ist in dieser Reihe die nicht genau bekannte Ionisierungsspannung (I. P.) von Ne^+ aus den I. P.s von F, Na^{2+} , Mg^{3+} interpoliert⁶.

2. Moiseiwitsch⁶ gibt einen Wert von 1,12 eV an, den er mittels des Ritzschen Variationsverfahrens in Verbindung mit einer Extrapolation in isoelektronischen Reihen gewonnen hat.

und Skinner⁹ es getan haben, den Wert $E. A. (\text{O}) = 2,2 \text{ eV}$ mit zur Bestimmung der Konstanten in der Margraveschen Formel heranzieht, erhält man für $E. A. (\text{O}^-)$ einen Wert von -114 Kcal/Mol, der von dem experimentellen Wert von -210 Kcal/Mol viel stärker abweicht.

Diese gute Übereinstimmung zwischen diesen Werten und unserem Wert mag vielleicht zufällig sein. Immerhin sind doch durch die obigen Betrachtungen Hinweise für einen niedrigeren Wert der Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms gegeben.

⁵ G. Glockler, Phys. Rev. **46**, 111 [1934].

⁶ B. L. Moiseiwitsch, Proc. Phys. Soc. (Lond.) A **67**, 25 [1954].

⁷ J. L. Margrave, J. Chem. Phys. **22**, 1937 [1954].

⁸ H. Hellmann u. M. Mamotenko, Acta Physicochim. U.S.S.R. **7**, 127 [1937].

⁹ H. O. Pritchard u. H. A. Skinner, J. Chem. Phys. **22**, 1936 [1954].

Bestrahlungsfehlordnung und Diffusionsvorgänge in Edelmetallen

Von A. Seeger

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart,
und Institut für theoretische und angewandte
Physik der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. **10a**, 251—253 [1955]; eingeg. am 18. Februar 1955)

In der vorliegenden Notiz werden neuere, durch vergleichendes Studium der experimentellen Daten gewonnene Ergebnisse über die durch Bestrahlung fester Körper mit Teilchenstrahlen hervorgerufene Fehlordnung, die Deutung von Erholungserscheinungen nach plastischer Verformung und nach Abschrecken von

Metallen und Legierungen sowie einige theoretische Erkenntnisse über die Aktivierungsenergien von atomaren Fehlstellen in Edelmetallen mitgeteilt. Eine ausführliche Begründung und Darstellung der einzelnen Resultate wird später veröffentlicht werden.

a) Bestrahlungs-Fehlordnung („radiation — damage“)

Brinkmann¹ hat die Existenz von „Schmelz-zonen“ („displacement-spikes“) in schweren Elementen, die mit schweren Teilchen bestrahlt worden sind, theoretisch begründet. Die im Temperaturbereich 30°

¹ J. A. Brinkmann, J. Appl. Phys. **25**, 961 [1954].