

Energiemessung von Photoelektronen und Franck—Condon-Faktoren der Schwingungsübergänge einiger Molekülonen

REIMAR SPOHR * und EWALD VON PUTTKAMER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 22 a, 705—710 [1967]; eingegangen am 14. Februar 1967)

The energy of photoelectrons ejected by 21.21 eV quanta of the He resonance line is measured with a retarding potential method at a resolution of 40 meV. Vibrational structure of the molecular ions H_2^+ , D_2^+ , O_2^+ , N_2^+ , NO^+ , CO_2^+ , N_2O^+ , H_2O , and $\text{HC} \equiv \text{CH}^+$ is resolved and experimental values of the FRANK—CONDON factors for the transitions into these vibrational levels are given.

In letzter Zeit hat die Messung der Energie der Elektronen, die bei der Photoionisation eines Moleküls entstehen, Interesse gewonnen. Die Energie der Elektronen wird dabei mit einer Gegenfeldanordnung^{1–3} oder mit einem Spektrometer⁴ gemessen. Mit hochauflösenden Geräten lassen sich nicht nur die Schwingungsstufen von Molekülonen bestimmen, sondern aus der Intensitätsverteilung im Elektronenspektrum auch die FRANK—CONDON-Faktoren der Schwingungsübergänge vom Grundzustand des Moleküls in den Ionenzustand.

Hier soll über Gegenfeldmessungen berichtet werden, die mit einem ebenen Gegenfeld und einer vorgeschalteten Elektronenoptik gemacht wurden.

Apparatur

Den Aufbau der Apparatur zeigt Abb. 1: Eine Niederdruckentladung in Helium bei 1 Torr dient als Lichtquelle und liefert im fernen UV nur Licht der Resonanzlinie 584 \AA ⁵, so daß der angeschlossene Seya-Monochromator⁶ in nullter Ordnung betrieben werden kann. Er fokussiert das Licht auf den Eintrittsspalt in die Ionisierungskammer. Die dort entstehenden Photoelektronen, die die vernetzte Öffnung O1 durchfliegen, werden um 2,5 V nachbeschleunigt und treten durch die ebenfalls vernetzte Öffnung O2 in die Elektronenoptik ein. Eine elektrostatische Einzellinse L1 macht das divergente Elektronenbündel parallel, und dieses Parallelbündel wird im Feld zwischen den ebenen Netzen N1 und N2 abgebremst. Beide Netze sind aus Kupfer, haben eine Maschenweite von 35μ und eine Transmission von ca. 80%. Sie haben einen Durchmesser von 40 mm

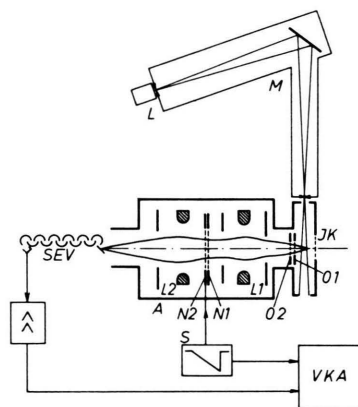


Abb. 1. Skizze der verwendeten Apparatur. L Heliumresonanzlampe; M Seya-Monochromator; IK Ionisierungskammer; L1 erste Einzellinse; L2 zweite beschleunigende Linse; N1, N2 Gegenfeldnetze; A Mumetallabschirmzylinder; S Sägezahn-generator.

und stehen 1 mm voneinander entfernt. Hinter dem Gegenfeld werden die Elektronen mit einer Beschleunigungslinse L2 auf die Kathode eines SEV abgebildet. Gegen das Erdmagnetfeld ist das ganze System durch einen Mantel M aus 2 mm starkem Mumetall geschützt.

Das Gegenfeld wird aufgebaut durch eine Sägezahnspannung, die am zweiten Netz liegt. Synchro mit dem Sägezahn läuft ein Vielkanalanalysator mit 128 Kanälen, geschaltet als Multiscaler, so daß jedem Kanal ein festes Intervall der Gegenspannung zugeordnet ist. Von der Anode des SEV werden die Impulse über einen Kathodenfolger und einen Trennkondensator ausgekoppelt, verstärkt, diskriminiert und in den Multiscaler gegeben. Im Vielkanal baut sich die Gegenfeldkurve der Photoelektronen auf.

* Jetzt Fysiska Institutionen, Uppsala Universitet, Uppsala, Schweden.

¹ D. C. FROST, C. A. McDOWELL u. D. A. VROOM, Phys. Rev. Lett. **15**, 612 [1965].

² D. W. TURNER, M. I. AL-JOUBOURY u. D. P. MAY, J. Chem. Phys. **37**, 3007 [1962]; J. Chem. Soc. **1963**, 5141; **1964**, 4434; **1965**, 616.

³ J. BERKOWITZ u. H. EHRHARDT, Zur Veröffentlichung eingereicht bei Z. Phys.

⁴ D. W. TURNER u. D. P. MAY, J. Chem. Phys. **45**, 471 [1966].

⁵ B. BREHM u. H. SIEGERT, Z. Angew. Phys. **19**, 244 [1964].

⁶ K. L. BATH u. B. BREHM, Z. Angew. Phys. **19**, 39 [1964].



Als Beispiel zeigt Abb. 2 das Gegenfeldspektrum von Argon. Die beiden Niveaus $\text{Ar}^+ 2P_{1/2}$ und $\text{Ar}^+ 2P_{3/2}$ sind deutlich getrennt, und aus der Kurve ergibt sich eine Halbwertsbreite von 40 meV.

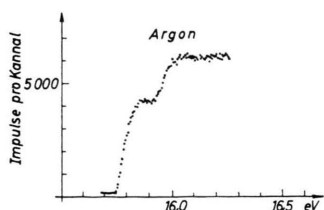


Abb. 2. Gegenfeldkurve von Argon^+ . Aufgetragen ist, wie in allen folgenden Abbildungen, die Zahl der vom Gegenfeld durchgelassenen Elektronen in Abhängigkeit von der Differenz von Quantenenergie ($E = 21,21$ eV) und der Energie der Elektronen.

Meßgenauigkeit und Fehlerquellen

Die Unschärfe der Stufe (Argon, Abb. 2) hat zwei Ursachen: durch die sphärische Aberration der Einzellinse und die räumliche Ausdehnung des Ionisierungsgebietes wird das in die Optik eintretende Bündel von Elektronen nicht genau parallelisiert, die verbleibende Strahldivergenz α führt zu einer Energieunschärfe $\Delta E \sim \sin^2 \alpha$. Zum anderen verursacht die Gitterstruktur der Netze Feldinhomogenitäten in der Umgebung der Netze, die ebenfalls die Auflösung verschlechtern. Bei optimaler Linseneinstellung liegt die Energiehalbwertsbreite bei 40 meV.

Für die Interpretation der Stufenhöhen als FRANCK-CONDON-Faktoren ist Konstanz der Transmission des Gegenfeldes notwendig. Sowohl die Transmission der Anordnung als auch das Auflösungsvermögen hängen ab vom Verhältnis der Einschußenergie der Elektronen zur Linsenspannung. Da die Linsenspannung für einen festen Wert der Einschußenergie eingestellt wird, ist auch das optimale Auflösungsvermögen nur für ein kleines Energieintervall um den Festwert herum realisiert. Das stört so lange nicht, wie der vom Sägezahn durchfahrene Bereich nur 1 bis 2 eV ist. Die Konstanz der Transmission des Gegenfeldes zeigen die unter den Abb. 6 und 8 mit eingezeichneten Gegenfeldkurven von Xe und Kr. Das Ansteigen der Plateaus zu kleinen Elektronenenergien hin rührt vermutlich her von einem Untergrund langsamer Elektronen, abgebremst durch Wandstöße in der Gegenfeldoptik. Dieser kontinuierliche Untergrund steigt zu kleinen Elektronenenergien hin stark an und erschwert Messungen von Elektronen mit Energien unter 2 eV.

Diese Fehlerquellen haben einen Einfluß von etwa 10% auf die Stufenhöhe der Schwingungszustände in den gemessenen Spektren, so daß deren Interpretation

als FRANCK-CONDON-Faktoren mit diesen Fehlergrenzen gemacht wird.

Gasbelegung der Netzoberflächen verschieben nur das Aufttrittspotential der Elektronen. Um das zu eliminieren, wurde die erste Stufe jeder Gegenfeldkurve an die bekannten Aufttrittspotentiale der Ionen angeschlossen, und damit der Nullpunkt der Energieskala festgelegt. Der Hub des Sägezahns legt den vom Gegenfeld durchfahrenen Bereich fest. Er wurde mit einem Digitalvoltmeter gemessen.

Meßergebnisse

Untersucht wurden H_2 , D_2 , N_2 , O_2 , NO, die dreiatomigen Moleküle CO_2 , N_2O , H_2O und Azetylen $\text{HC}\equiv\text{CH}$, – Substanzen, bei denen sich Schwingungsübergänge im Molekülion gut auflösen ließen.

Tab. 1 gibt die Meßwerte für die zweiatomigen Molekülionen an. Zu den aufgefundenen Schwingungszuständen werden die gemessenen Stufenhöhen angegeben und mit Meßwerten von BERKOWITZ und EHRHARDT³ sowie theoretischen Werten von DUNN⁷, HALMANN und LAULICHT⁸, WACKS⁹ und NICOLLS¹⁰ verglichen. Bei Wasserstoff gibt es zusätzliche Meßwerte von FROST, McDOWELL et al.¹, die zum Vergleich mit herangezogen werden. Die Abstände der Schwingungsniveaus werden mit Meßwerten von TURNER^{2,4}, FROST und McDOWELL¹, bei H_2 mit Werten nach HERZBERG¹¹ und bei NO mit Werten von MIESCHER¹² verglichen.

Tab. 2 faßt die Meßergebnisse für die oben angeführten dreiatomigen Moleküle und das Azetylen zusammen.

In den Kurven sind zu den aufgefundenen Schwingungszuständen zu einem elektronischen Zustand des Ions die gemessenen FRANCK-CONDON-Faktoren hinzugezeichnet und auf den jeweils größten gemessenen FCF normiert.

Wasserstoff (Abb. 3)

Es werden 8 Schwingungsstufen des H_2^+ , $X^2\Sigma_g^+$, aufgelöst. Die gemessenen Stufenhöhen stimmen recht gut überein mit den berechneten FRANCK-CONDON-Faktoren.

Deuterium (Abb. 4)

Hier sind 9 Schwingungsstufen aufgelöst. Sie gehören zu D_2^+ , $X^2\Sigma_g^+$. Der 0–0-Übergang fehlt in

⁷ G. H. DUNN, J. Chem. Phys. **44**, 2592 [1966].

⁸ M. HALMANN u. I. LAULICHT, J. Chem. Phys. **43**, 1503 [1965].

⁹ M. E. WACKS, J. Chem. Phys. **41**, 930 [1964].

¹⁰ R. W. NICOLLS, J. Quant. Spectr. Rad. Trans. **2**, 433 [1962].

¹¹ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure I, Van Nostrand, New York 1965.

¹² E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **29**, 135 [1956].

Mole- kulation	elektr. Zu- stand	IP	Autor		Schwingungsübertragung											
					0-0	1-0	2-0	3-0	4-0	5-0	6-0	7-0	8-0	9-0		
H ₂ +	X ² Σ _g ⁺	15,42*	Diese Arbeit	ΔE	0,26	0,25	0,23	0,23	0,22	0,19	0,17					
			FROST, McDOWELL		0,27	0,26	0,24	0,22	0,21							
			TURNER et al.		0,27	0,26	0,23	0,22	0,20	0,18						
			HERZBERG		0,27	0,25	0,24	0,22	0,21	0,19	0,18					
			Diese Arbeit	FCF	0,44	0,88	1,00	0,91	0,75	0,52	0,38	0,29				
			BERKOWITZ, EHR- HARDT, TEKAAT		0,43	0,75	1,00	0,82	0,63							
			FROST, McDOWELL		0,47	0,83	1,00	0,78	0,71							
			DUNN		0,51	0,91	1,00	0,88	0,69	0,51	0,36	0,25				
			HALMANN, LAULICHT	0,47	0,89	1,00	0,87	0,65	0,45	0,29	0,19					
			Diese Arbeit	ΔE	—	0,21	0,18	0,16	0,15	0,17	0,15	0,12	0,11			
DUNN	0,20	0,18	0,17		0,16	0,14	0,13	0,12	0,11	0,10						
	TURNER at al.	0,17	0,17	0,17												
	D ₂ +	X ² Σ _g ⁺	15,47	Diese Arbeit	FCF	—	0,52	0,78	0,97	1,00	0,97	0,84	0,65	0,52	0,45	
DUNN				0,24		0,60	0,89	1,00	0,96	0,84	0,68	0,53	0,40	0,30		
HALMANN, LAULICHT				0,22		0,58	0,89	1,00	0,94	0,78	0,59	0,43	0,29	0,19		
X ² Σ _g ⁺		15,58*	Diese Arbeit	ΔE	0,30	0,30										
			TURNER et al.		0,29											
			Diese Arbeit		FCF	1,00	0,09	<0,04								
			BERKOWITZ, EHR- HARDT, TEKAAT			1,00	<0,2									
			NICHOLLS			1,00	0,10									
HALMANN, LAULICHT		1,00	0,10													
N ₂ +		A ² Π _u	16,71	Diese Arbeit	ΔE	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22						
	TURNER et al.			0,23		0,23	0,22	0,20	0,21							
	A ² Π _u	16,73 ⁴ 16,74 ³	Diese Arbeit	FCF	0,86	1,00	0,78	0,38	0,16	0,07						
			BERKOWITZ, EHR- HARDT, TEKAAT		0,84	1,00	0,73	0,39								
			NICHOLLS		0,78	1,00	0,74	0,39	0,18	0,08						
			HALMANN, LAULICHT		0,79	1,00	0,72	0,40	0,18	0,08						
	B ² Σ _u	18,73 18,78 ⁴	Diese Arbeit	ΔE	0,16											
			TURNER et al.		0,27											
		Diese Arbeit	FCF	1,00	0,18											
		TURNER et al.		1,00	0,11											
O ₂ +	X ² Π _g	12,08*	Diese Arbeit	ΔE	0,22	0,22	0,22	0,21								
			TURNER et al.		0,24	0,22	0,21									
			Diese Arbeit		FCF	0,50	1,00	0,97	0,57	0,09						
			BERKOWITZ, EHR- HARDT, TEKAAT			0,53	1,00	0,98	0,57							
		HALMANN, LAULICHT	0,60	1,00		0,67	0,24	0,04								
		WACHS	0,60	1,00	0,67	0,24	0,05									
			Diese Arbeit	ΔE	0,28	0,28	0,29	0,27								
			MIESCHER		0,29	0,29	0,28	0,28								
			X ¹ Σ ⁺	9,27*	Diese Arbeit	FCF	0,41	1,00	0,88	0,46	0,28					
					BERKOWITZ, EHR- HARDT, TEKAAT		0,50	0,94	1,00	0,71						
HALMANN, LAULICHT	0,48				1,00		0,92	0,48	0,16							
WACHS	0,48				1,00		0,92	0,48	0,16							

Tab. 1. Meßwerte für zweiatomige Molekulationen. Ein Stern * kennzeichnet spektroskopische Werte.

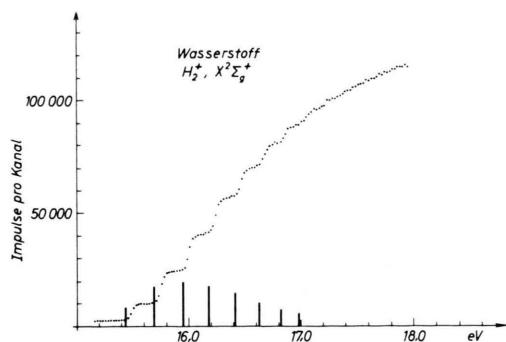


Abb. 3. Spektrum von H_2^+ . Die eingezeichneten Balken repräsentieren die gemessenen Schwingungsniveaus des H_2^+ , und ihre Länge ist proportional zur gemessenen Stufenhöhe. Die höchste Stufe ist auf eins normiert.

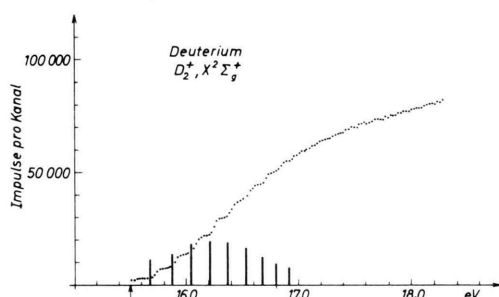


Abb. 4. Spektrum von D_2^+ . Die Lage des in der Kurve fehlenden Schwingungsgrundzustandes des D_2^+ ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

der Kurve. Die gemessenen FCF weichen zu höheren Schwingungszuständen des D_2^+ hin nach oben von den berechneten Werten ab.

Stickstoff (Abb. 5)

Man sieht drei elektronische Zustände, von denen der erste nur schwache, der zweite ausgeprägte Schwingungsstruktur besitzt. Der dritte Zustand hat keine erkennbare Struktur. Die gemessenen Stufen-

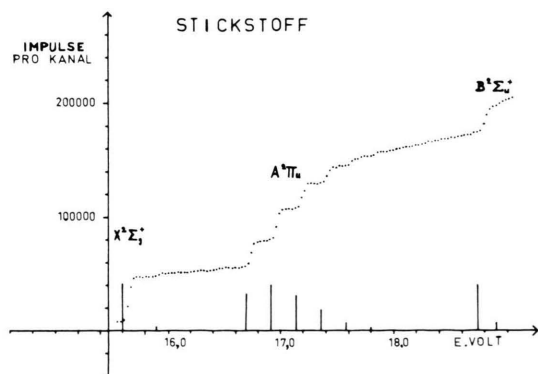


Abb. 5. Spektrum von N_2^+ . Die Stufenhöhen für jeden der drei elektronischen Zustände des N_2^+ sind getrennt normiert.

höhen für den $\text{A}^2\Pi_u$ -Zustand des N_2^+ stimmen befriedigend mit den berechneten Werten überein. Es werden 6 Schwingungsstufen ausgelöst.

Sauerstoff (Abb. 6)

Der erste elektronische Zustand $\text{X}^2\Pi_g$ entsteht durch Ablösen eines Elektrons aus einem antibindenden $\Pi_g 2p$ -Orbital. Es werden 5 Schwingungsstufen aufgelöst. Die gemessenen Stufenhöhen stimmen mit Ausnahme des 1–0-Überganges nicht mit den berechneten FCF überein. Das kann daran liegen, daß hier die Differenzen der Gleichgewichtsabstände von Molekül und Ion relativ groß ist, und damit die FCF sehr empfindlich gegen kleine Verschiebungen.

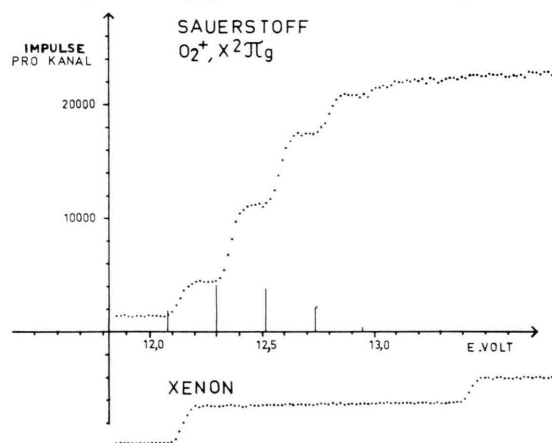


Abb. 6. Spektrum von O_2^+ . Darunter mit eingetragen das Gegenfeldspektrum von Xenon, aufgenommen bei den gleichen Bedingungen.

NO (Abb. 7)

Beim $\text{X}^1\Sigma^+$ -Zustand des NO^+ werden 5 Schwingungsstufen aufgelöst. Die Übereinstimmung der gemessenen Stufenhöhen mit den berechneten FCF ist befriedigend.

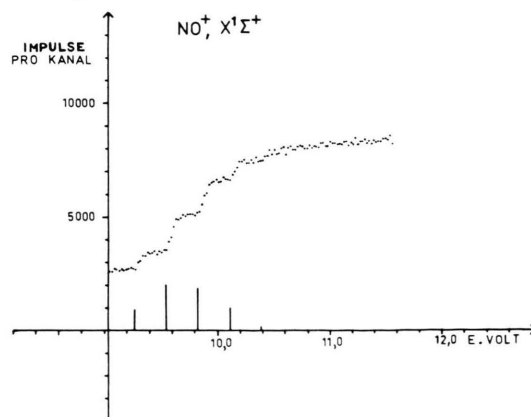


Abb. 7. Spektrum von NO^+ .

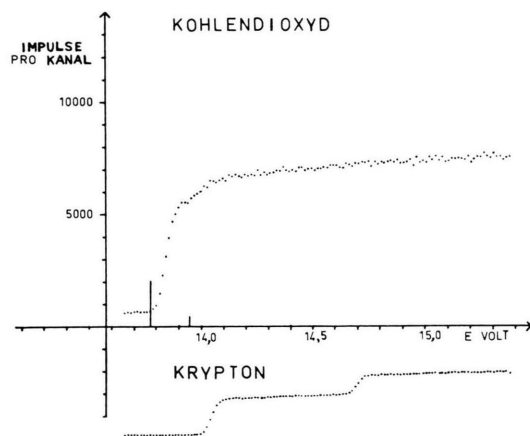
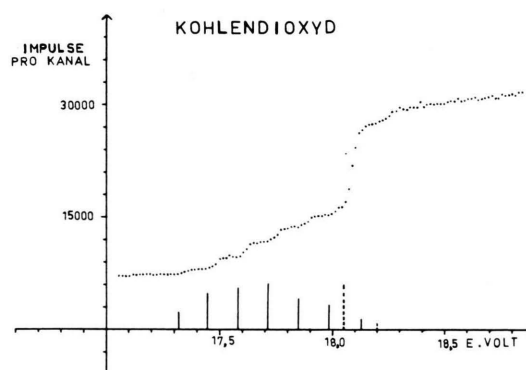
Tabelle 2

Mole- külon	elektr. Zustand	$\nu' =$	0	1	2	3	4	5	6
CO_2^+	13,77 eV Diese Arbeit	$^2\Pi_{3/2}$ E	13,77	13,95					
	13,68 eV TURNER	FCF	1,00	0,22					
	17,32 eV Diese Arbeit	$^2\Pi_u$ E	17,32	17,45	17,58	17,72	17,85	17,99	18,13
	17,23 eV TURNER	FCF	0,38	0,80	0,90	1,00	0,71	0,55	0,20
	18,05 eV Diese Arbeit	$^2\Sigma_u^+$ E	18,05	18,20					
	18,08 eV TURNER	FCF	1,00	0,13					
N_2O^+	12,72 eV*	E	12,72						k. Schwingung zu sehen
		FCF	1,00						
	16,13 eV Diese Arbeit	E	16,13	16,33	16,48				
	16,27 TURNER								
	16,31 BERKOWITZ, EHRHARDT	FCF	1,00	0,15	0,07				
	17,49 Diese Arbeit	E	17,49						sehr weiche Stufe
H_2O^+	17,57 TURNER	FCF	—						k. Struktur erkennbar
	19,95 Diese Arbeit	E	19,95						höchster beobachteter
	20,00 TURNER	FCF	1,00						Zustand
	12,61*	E	12,61	13,01					
		FCF	1,00	0,17					
	14,15 Diese Arbeit								weiche Stufe, keine
C_2H_2^+	14,23 TURNER								Struktur erkennbar
	17,57 Diese Arbeit								weiche Stufe, keine
	18,02 TURNER								Struktur erkennbar
	11,40*	$^1\Pi_u$ E	11,40	11,63	11,85				
		FCF	1,00	0,36	0,11				

Tab. 2. Meßergebnisse für dreiatomige Moleküle und Acetylen. Ein * kennzeichnet spektroskopische Werte.

Kohlendioxyd (Abb. 8, 9)

Man erkennt drei elektronische Zustände, von denen der zweite in 7 Schwingungsstufen aufgelöst ist.

Abb. 8. Spektrum von CO_2^+ , erster elektronischer Zustand. Darunter Spektrum von Krypton.Abb. 9. Spektrum von CO_2^+ , zweiter und dritter elektronischer Zustand. *N_2O (Abb. 10)*

Man findet drei scharf ausgeprägte Stufen, die abgelösten nicht- oder schwachbindenden Elektronen entsprechen, und eine weiche Stufe, die einem abgetrennten bindenden Elektron zuzuordnen ist. Die

zweite Stufe wird in zwei Schwingungsstufen aufgelöst.

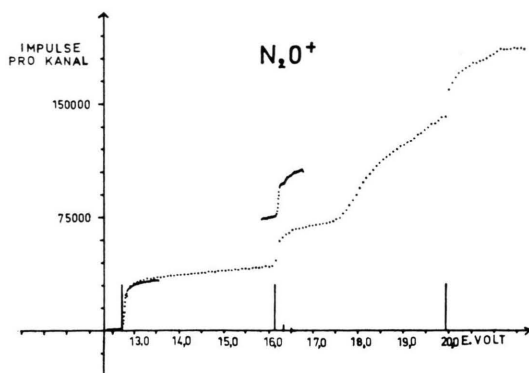


Abb. 10. Spektrum von N_2O^+ , mit eingezeichnet sind zwei höher aufgelöste Spektren zweier elektronischer Zustände.

H_2O (Abb. 11)

Bei dem beobachteten Schwingungsquant des ersten Ionenzustandes handelt es sich nach BREHM¹³ um das

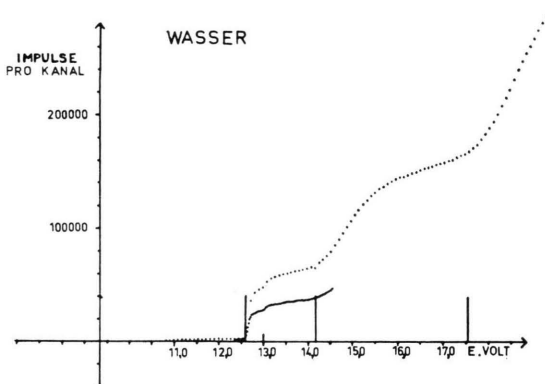


Abb. 11. Spektrum von H_2O^+ , mit eingezeichnet ist ein höher aufgelöstes Spektrum am Einsatzpunkt.

Schwingungsquant der symmetrischen Valenzschwingung des H_2O . Die Auflösung reicht nicht aus, zwei weitere sehr weiche Stufen in feinere Strukturen aufzulösen.

Azetylen (Abb. 12)

Zum Grundzustand des Ions werden zwei Schwingungsquanten beobachtet, die nach BREHM¹³ zur symmetrischen Valenzschwingung des C_2H_2^+ gehören.

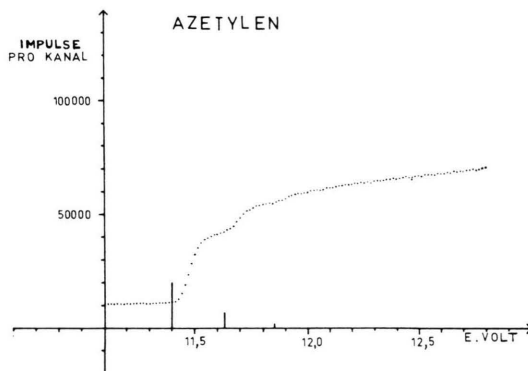


Abb. 12. Spektrum von $\text{HC} \equiv \text{CH}^+$.

Für das Gelingen dieser Arbeit waren die Förderung und das Interesse von Herrn Prof. Dr. O. OSBERGHAUS wesentlich. Wir danken Herrn Dr. H. EHRHARDT für anregende Diskussionen, Herrn Dr. B. BREHM für vielapparative Vorschläge.

¹³ B. BREHM, Z. Naturforschg. **21 a**, 196 [1966].