

Photoablösung von Elektronen bei einigen stabilen negativen Ionen *

D. FELDMANN

I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 25 a, 621—626 [1970] ; eingegangen am 10. Februar 1970)

Photodetachment of electrons from some stable negative ions has been measured. Cross sections of about 10^{-17} cm², and the following minimal detachment energies were found: H⁻: 0.776 eV, C⁻: < 0.5 eV, CH⁻: 0.74 eV, C₂⁻: 3.54 eV, C₂H⁻: 3.73 eV, SO⁻: 1.09 eV, and SO₂⁻: 1.0 eV with an accuracy better than ± 0.05 eV.

Die Größe und Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte für Photoablösungen ist immer dann von Interesse, wenn Photonen und negative Ionen in ausreichender Zahl an physikalischen Erscheinungen beteiligt sind; z. B. in Sternatmosphären, in der äußeren Erdatmosphäre und in einigen Plasmen. Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozeß ist bisher nur für wenige Ionensorten experimentell¹⁻⁹ oder theoretisch¹⁰⁻¹³ bestimmt worden.

Als eine wichtige Größe für negative Ionen kann man die Elektronenaffinität EA aus der niederenergetischen Einsatzschwelle für Photoablösung bei atomaren Ionen und in günstigen Fällen auch bei molekularen Ionen bestimmen.

Meßmethode

Für die hier beschriebenen Messungen wurde dasselbe Prinzip verwendet, das SMITH und BRANSCOMB¹ bei ihren Messungen angewendet haben: Es wird ein Licht mit einem Ionenstrahl gekreuzt, und die freigesetzten Elektronen werden nachgewiesen.

Der Wirkungsquerschnitt $\sigma(h\nu)$ ergibt sich bei einem solchen Versuch aus den Größen: Elektronenstrom i_e , Ionenstrom i_I , Ionengeschwindigkeit v_I , Lichtintensität $I(h\nu)$, Photonenenergie $h\nu$, einem geometrischen Überlappungsfaktor K und der Nachweiswahrscheinlichkeit $W(E_k)$ für ein abgelöstes Elektron der Anfangsenergie E_k nach der Formel:

$$\sigma(h\nu) = \frac{v_I}{i_I} \frac{h\nu}{I(h\nu)} \frac{i_e}{W(E_k) K} \quad (1)$$

Eine Absolutmessung der Größen i_e , K und $W(E_k)$ ist kompliziert. Man kann sie vermeiden, wenn man nur Relativmessungen ausführt. Als Normierungsstandard bietet sich der Wirkungsquerschnitt bei H⁻-Ionen an, der von sehr vielen Autoren theoretisch^{10, 11} auf verschiedene Arten mit guter Übereinstimmung untereinander und mit dem experimentell bestimmten Wert¹ festgelegt wird.

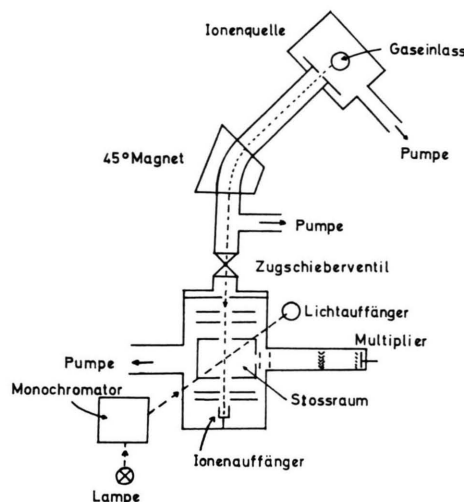


Abb. 1. Schematischer Aufbau der Apparatur.

Sonderdruckanforderungen an D. FELDMANN, I. Institut für Experimentalphysik, D-2000 Hamburg 36, Jungiusstr. 9.

* Auszug aus einer Dissertation, Universität Hamburg 1969.

¹ S. J. SMITH u. L. M. BRANSCOMB, J. Res. Nat. Bureau Standards 55, 165 [1955].

² L. M. BRANSCOMB, D. S. BURCH, S. J. SMITH u. S. GELTMAN, Phys. Rev. 111, 504 [1958].

³ L. M. BRANSCOMB u. S. J. SMITH, J. Chem. Phys. 25, 598 [1956].

⁴ D. S. BURCH, S. J. SMITH u. L. M. BRANSCOMB, Phys. Rev. 112, 171 [1958].

⁵ L. M. BRANSCOMB, Phys. Rev. 148, 11 [1966].

⁶ B. STEINER, M. L. SEMAN u. L. M. BRANSCOMB, J. Chem. Phys. 37, 1200 [1962].

⁷ M. L. SEMAN u. L. M. BRANSCOMB, Phys. Rev. 125, 1602 [1962].

⁸ B. STEINER, J. Chem. Phys. 49, 5097 [1968].

⁹ R. S. BERRY, C. W. DAVID u. J. C. MACKIE, J. Chem. Phys. 42, 1541 [1965].

¹⁰ S. GELTMAN, Astrophys. J. 136, 940 [1962].

¹¹ K. L. BELL u. A. E. KINGSTON, Proc. Phys. Soc. London 90, 895 [1967].

¹² E. J. ROBINSON u. S. GELTMAN, Phys. Rev. 153, 4 [1967].

¹³ W. R. GARRETT u. H. T. JACKSON, Phys. Rev. 153, 28 [1967].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Apparatur

Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau der Apparatur. Die negativen Ionen werden in einer Elektronenstoßquelle¹⁴ erzeugt, in einem Magnetfeld massengefiltert, vor dem Stoßraum gebremst und dahinter in einem Faraday-Becher aufgefangen und als Strom nachgewiesen. — Als Lichtquelle dient eine Xenon-Hochdrucklampe, deren Licht in einem Prismenmonochromator (Fa. Leiss) spektral zerlegt und durch Spiegel auf den Ionenstrom im Stoßraum fokussiert wird. Danach wird die Lichtintensität mit einem geeichten Empfänger¹⁵ gemessen.

Die freigesetzten Elektronen werden durch ein elektrisches Feld aus dem Stoßraum gezogen und auf die erste Dynode eines Multipliers beschleunigt. Da der Lichtstrahl mit einer Frequenz von 2400 Hz unterbrochen wird, kann die Messung des Elektronenstromes über einen Lock-In-Verstärker erfolgen.

Mit dieser Apparatur können bis auf $W(E_k)$ und K alle zur Bestimmung von $\sigma(h\nu)$ nötigen Größen der Formel (1) gemessen werden. Die Energieabhängigkeit des Faktors $W(E_k)$ K wurde untersucht, indem der relative Wirkungsquerschnitt bei H^- -Ionen gemessen und mit dem theoretisch und experimentell bekannten Verlauf verglichen wurde (Abb. 2). Der Absolutwert der hiesigen Resultate wurde im Maximum von σ an die Messungen von SMITH und BRANSCOMB¹ angeglichen. Man erkennt eine Übereinstimmung innerhalb der hier erreichten Meßgenauigkeit von $\pm 10\%$. Diese Genauigkeit für die Bestimmung von σ sollte also auch bei Relativmessungen an anderen Ionensorten erreicht werden.

Der absolute Maßstab der Wirkungsquerschnitte für andere Ionen A^- wurde festgelegt durch Messungen des Verhältnisses $\sigma(H^-)/\sigma(A^-)$ für mindestens drei Photonenenergien. Eine mögliche Abhängigkeit des Faktors K von der Ionenmasse wurde außer Betracht gelassen. Durch die spektrale Breite des zu den Messungen verwendeten Lichtes tritt an steilen Anstiegen des Wirkungsquerschnittes eine Verschiebung der Schwellenenergie auf. Diese Verschiebung, die bei der Bestimmung der Elektronenaffinitäten zu berücksichtigen ist, wurde experimentell ermittelt durch Vergleich der bei O^- , S^- und Cl^- gemessenen Schwellenenergien mit den bekannten Werten^{2, 3, 9} für die Elektronenaffinitäten und als Korrektur bei den im folgenden angegebenen Schwellenenergien berücksichtigt.

Messungen und Diskussion der Ergebnisse

Die Elektronenaffinität von H

SMITH und BRANSCOMB haben den Wirkungsquerschnitt für Photoablösung bei H^- nur bis zu

Lichtwellenlängen von $1,3 \mu m$ gemessen. Wenn man die hier gewonnenen Meßpunkte (Abb. 2) an eine Energieabhängigkeit $\sigma \sim h\nu(h\nu - EA)^{3/2}$ nahe der Schwelle¹⁶ anpaßt, indem man $(\sigma/h\nu)^{2/3}$ gegen $h\nu$ aufträgt (Abb. 3), so erhält man für die Elektronenaffinität $EA(H)$ den Wert $0,776 \text{ eV}$. Der Fehler ist kleiner als $0,02 \text{ eV}$, wie man aus den zwei möglichen Geraden durch die Meßpunkte erkennt.

Die bisher veröffentlichten Zahlenwerte liegen zwischen $0,8 \text{ eV}$ ¹⁷ und $0,754 \text{ eV}$ ¹⁸.

Messungen an C^- -Ionen

Die Messungen von SEMAN und BRANSCOMB⁷ ergaben eine Elektronenaffinität $EA(C) = 1,25 \text{ eV}$. Die Autoren fanden außerdem ein schwaches Signal bei kleineren Photonenenergien. Dieses und theoretische Abschätzungen^{19, 20} waren erste, schwache Hinweise dafür, daß das C^- -Ion außer dem 4S -Grundzustand mit einer Bindungsenergie von $1,25 \text{ eV}$ noch einen metastabilen 2D -Zustand besitzt, der ebenfalls gebunden ist. Diese Vermutung wird durch die hier vorliegenden Resultate bestärkt. Abb. 4 zeigt die hier gemessenen Wirkungsquerschnitte für Photoablösung bei C^- .

Die C^- -Ionen wurden einmal aus CO und zum anderen aus C_2H_2 mit einer Stromstärke von 10^{-9} A erzeugt. Bei den C^- -Ionen aus CO konnte unterhalb der Schwelle ($1,25 \text{ eV}$) kein meßbares Signal beobachtet werden. Während bei den Ionen aus C_2H_2 der Wirkungsquerschnitt bei $1,25 \text{ eV}$ (korrigiert) nur um etwa 50% abnimmt und zu kleineren Energien wieder ansteigt. Da die Lichtintensität der Xenonlampe nicht ausreicht, um bei Photonenenergien unter $0,5 \text{ eV}$ bei dem kleinen Ionenstrom von 10^{-9} A eine meßbare Anzahl von Elektronen zu erzeugen, konnte die niederenergetische Schwelle für diesen Anteil nicht bestimmt werden. Der gefundene Verlauf von σ kann, wie oben angedeutet, durch die Annahme erklärt werden, daß sich ein großer Teil der C^- -Ionen in dem angeregten, metastabilen 2D -Zustand befindet, bei dem eine Photonenenergie unter $0,5 \text{ eV}$ ausreicht, um ein Elektron abzulösen. Theoretische Abschätzungen^{19, 20} ergaben für diesen Zustand eine Bindungsenergie nahe 0 eV . HALL und SIEGEL²¹ geben einen vorläufigen experimentellen

¹⁴ H. DODECK u. H. NEUERT, Z. Naturforsch. **21 a**, 780 [1966].

¹⁵ H. KRÖGER, Diplomarbeit, Hamburg 1969.

¹⁶ L. M. BRANSCOMB, in: BATES, Atomic and Molecular Processes, Academic Press, New York 1962.

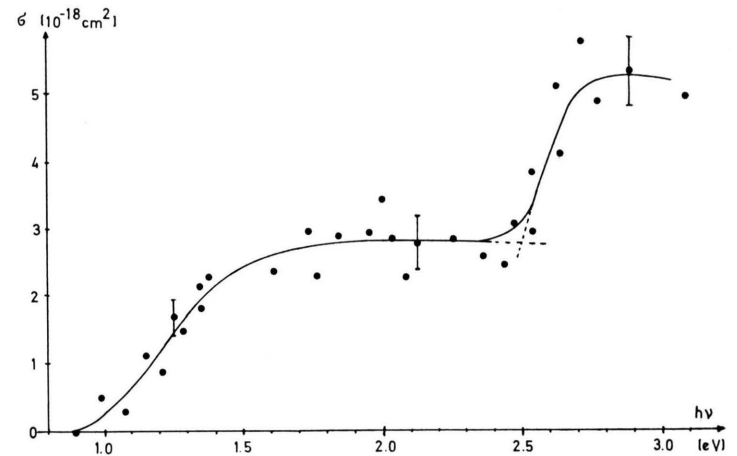
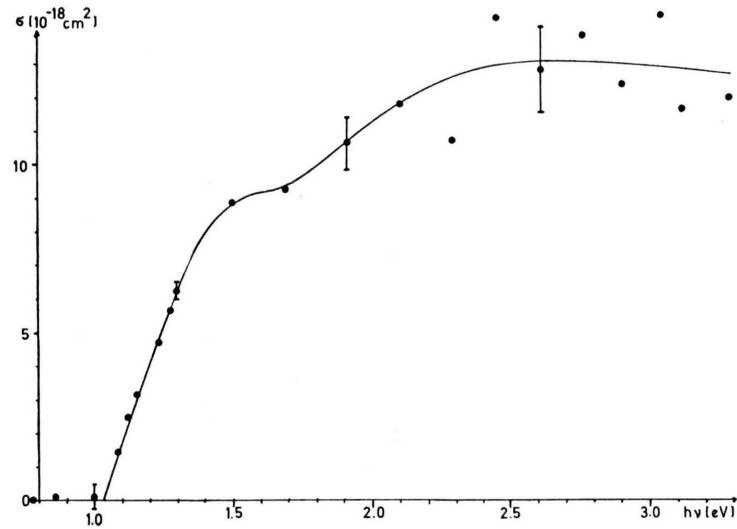
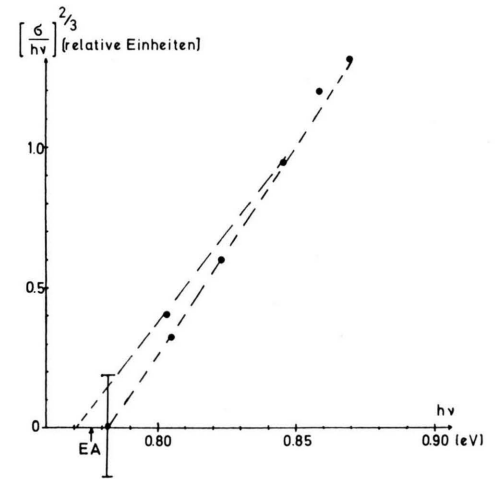
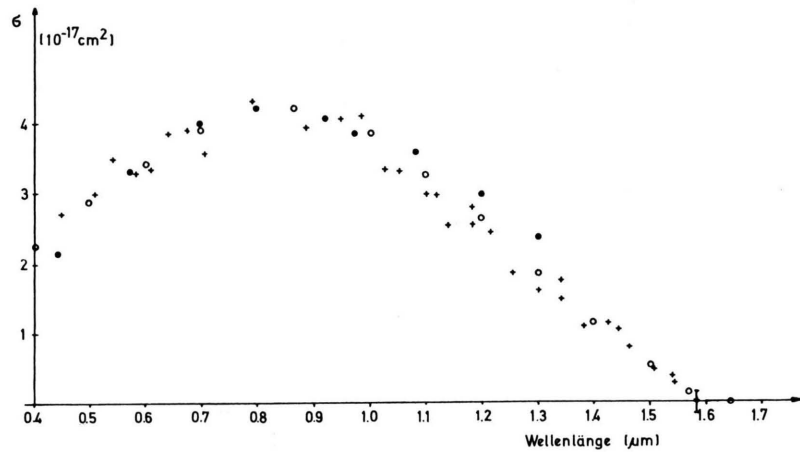
¹⁷ V. I. KHVOSTENKO u. V. M. DUKELSKIJ, JETP **10**, 465 [1960].

¹⁸ C. L. PEKERIS, Phys. Rev. **112**, 1649 [1958].

¹⁹ E. CLEMENTI, A. D. MCLEAN, D. L. RAIMONDI u. M. YOSHIMINE, Phys. Rev. **133**, 423, 1279 [1964].

²⁰ B. L. MOISEWITSCH, in: Advances in Atomic and Molecular Processes, Band 1, Academic Press, New York 1965.

²¹ J. L. HALL u. M. W. SIEGEL, J. Chem. Phys. **48**, 943 [1968].



Wert von 0,02 eV an. — Eine nähere Untersuchung der Frage, warum nur bei der Bildung aus C_2H_2 metastabile Ionen beobachtet wurden, konnte wegen der geringen Ionenstromstärken nicht durchgeführt werden. Die absolute Größe von σ wurde aus Messungen relativ zu H^- bestimmt. Sie ist in guter Übereinstimmung mit berechneten Werten von ROBINSON und GELTMAN¹².

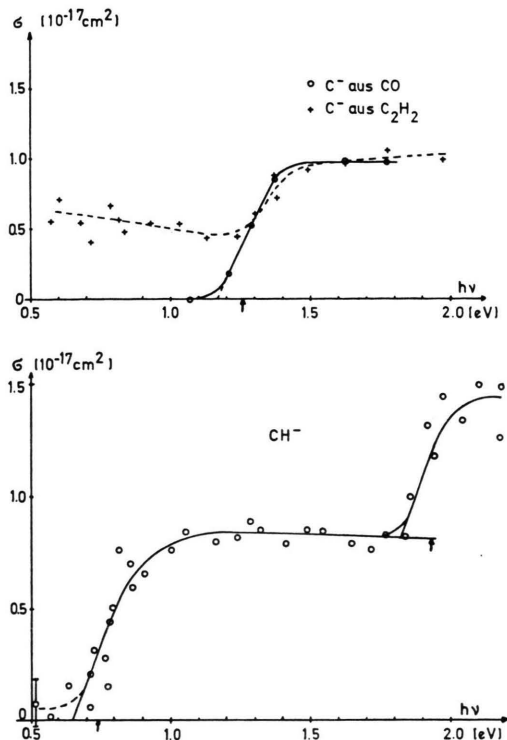


Abb. 4. Wirkungsquerschnitte für Photoablösung bei C^- und CH^- .

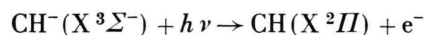
Messungen an CH^- -Ionen

Ein CH^- -Ionenstrom von 10^{-9} A wurde aus C_2H_2 erzeugt. Der gemessene Verlauf von $\sigma(h\nu)$ — in Abb. 4 unten dargestellt — zeigt zwei steile Anstiege bei korrigierten Energien von 0,74 eV und 1,94 eV. Der Absolutwert wurde wiederum durch Vergleichsmessungen an H^- erhalten.

Eine Deutung dieser Ergebnisse ist möglich, wenn man einmal annimmt, daß die Elektronenkonfiguration des CH^- -Ions im Grundzustand dieselbe ist wie die des NH -Moleküls, das die gleiche Anzahl von

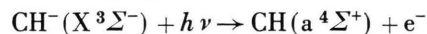
Elektronen enthält, und zum anderen die theoretischen Berechnungen von HUO²² über angeregte Zustände des CH -Moleküls als genau genug ansieht. Nach HERZBERG²³ und HUO²² hat das NH und damit wohl auch das CH^- einen $X^3\Sigma^-$ -Grundzustand, der sich aus der Elektronenkonfiguration $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^2$ ergibt, sowie einen Kernabstand von 1,038 Å. Nach HUO²² hat das neutrale CH -Molekül einen $X^2\Pi$ -Grundzustand mit der Konfiguration $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)$ und 1,126 Å Kernabstand. Es hat aber außerdem einen bisher nur berechneten $a^4\Sigma^+$ -Zustand mit der Elektronenanordnung $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^1(1\pi)^2$ und etwa 1,1 Å Kernabstand. Dieser zweite Zustand liegt 1,2 eV über dem $X^2\Pi$ -Grundzustand²².

Bei dem Übergang



wird ein π -Elektron abgelöst.

Bei dem Übergang



wird jedoch ein σ -Elektron emittiert.

Die beobachtete Energiedifferenz von 1,2 eV zwischen den Schwellen ist ein Hinweis dafür, daß wahrscheinlich diese beiden Übergänge beobachtet wurden.

Nach den von GELTMAN²⁴ hergeleiteten Schwellenverhalten von σ für zweiatomige Moleküle ist für diese beiden Übergänge in erster Näherung eine Abhängigkeit $\sigma(h\nu) \sim E_k^{1/2}$ zu erwarten. Die gefundenen steilen Anstiege bestätigen diese Erwartung.

Da sich bei den beiden Übergängen der Kernabstand nur wenig ändert, ist auch nicht zu erwarten, daß in den Endzuständen Vibrationsanregung vorhanden ist.

Daher kann man auch die untere Schwelle zur Bestimmung der Elektronenaffinität nehmen und erhält daraus $EA(CH) = 0,74$ eV. Dieser Wert stimmt überein mit den von GAINES und PAGE²⁵ angegebenen 0,7 eV. Er weicht ab von den 1,6 eV, die CADE²⁶ aus einer theoretischen Abschätzung erhielt.

Messungen an C_2^- - und C_2H^- -Ionen

C_2^- -Ionen und C_2H^- -Ionen wurden mit Stromstärken von 10^{-7} A und $8 \cdot 10^{-8}$ A aus C_2H_2 her-

²² W. HUO, J. Chem. Phys. **49**, 1482 [1968].

²³ G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand Comp., London 1950.

²⁴ S. GELTMAN, Phys. Rev. **112**, 176 [1958].

²⁵ A. F. GAINES u. F. M. PAGE, Trans. Faraday Soc. **62**, 3086 [1966].

²⁶ P. E. CADE, Proc. Phys. Soc. London **91**, 842 [1967].

gestellt. Die Abb. 5 zeigt die gemessenen Wirkungsquerschnitte $\sigma(h\nu)$ für diese beiden Ionen.

Messungen bei Photonenenergien über 4 eV sind bisher mit der benutzten Apparatur nicht möglich, denn das an den Quarzglasscheiben gestreute und reflektierte Licht erzeugt durch Photoeffekt bei so hohen Energien mehr freie Elektronen aus den Blenden als der direkte Lichtstrahl durch Photoablösung bei den Ionen.

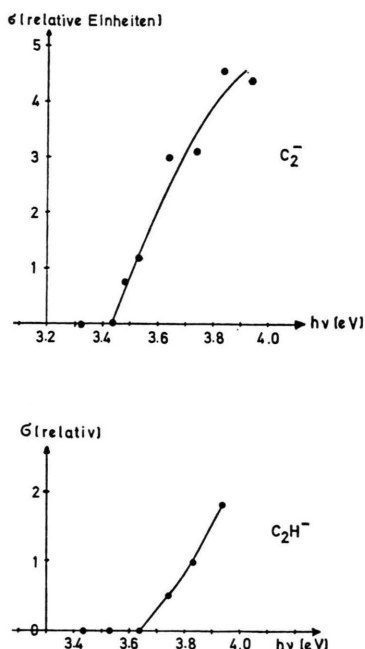


Abb. 5. Wirkungsquerschnitte für Photoablösung bei C_2^- und C_2H^- .

Aus der gemessenen Schwelle ist nicht zu ersehen, zu welchem Endzustand des C_2 -Moleküls ein Übergang erfolgt und ob Schwingungsanregung vorhanden ist. Wenn sich jedoch der Kernabstand im Ausgangsion und Endmolekül nicht allzu stark unterscheidet, liegt der Wert für die Elektronenaffinität des C_2 wohl in der Nähe der korrigierten Schwellenenergie von 3,54 eV.

HONIG²⁷ bestimmte experimentell aus der Sublimation von Kohlenstoff einen Wert von 3,2 eV, und v. TREPKA²⁸ fand aus Elektronenstoßuntersuchungen die Beziehung $EA(C_2) \geq 2,9$ eV.

Beim C_2H^- kann man aus der gemessenen Kurve ablesen, daß Photoablösung bei Energien über 3,73 eV möglich ist.

GAINES und PAGE²⁵ geben für die Elektronenaffinität des C_2H einen Wert von 3,35 eV an, v. TREPKA²⁸ fand die Beziehung: $EA(C_2H) \geq 2,7$ eV.

Messungen an SO^- -Ionen

Ein SO^- -Ionenstrom von $4 \cdot 10^{-8}$ A wurde aus SO_2 hergestellt. Bei dieser großen Stromstärke konnte die spektrale Breite des eingestrahnten Lichtes auf etwa die Hälfte gegenüber den zuvor beschriebenen Messungen an C^- , CH^- , C_2^- und C_2H^- verkleinert werden. Daher verschieben sich die Schwellenenergien nur um 0,05 eV.

Abbildung 6 zeigt den gemessenen Wirkungsquerschnitt $\sigma(h\nu)$ (s. S. 623). Man kann daraus eine Schwellenenergie von 1,09 eV (korrigiert) ablesen. Der Absolutwert wurde durch Vergleichsmessungen an H^- bestimmt. Die Elektronenkonfiguration von SO^- im Grundzustand ist wahrscheinlich $\dots(x\sigma)^2(v\pi)^3$, denn die von SO ist nach COLIN²⁹ $\dots(x\sigma)^2(v\pi)^2$. Die erste führt zu einem ${}^2\Pi$ -Grundzustand des SO^- und die zweite ermöglicht die Zustände $X^3\Sigma^-$, $a^1\Delta$ und $b^1\Sigma^+$ beim SO -Molekül. Nach COLIN²⁹ liegt bei SO der $a^1\Delta$ -Zustand etwa 0,79 eV und der $b^1\Sigma^+$ -Zustand 1,3 eV über dem $X^3\Sigma^-$ -Grundzustand.

Da bei O_2^- und SO^- Elektronen in ähnlichen Zuständen die Bindung bewirken, liegt es nahe, auch beim SO^- einen Schwellenanstieg $\sigma \sim E_k^{3/2}$ zu erwarten, wie er bei dem homonuklearen O_2^- und der Emission eines π -Elektrons nach den Überlegungen von GELTMAN²⁴ vorliegen soll. Betrachtet man SO^- jedoch als heteronukleares Molekül, so sollte der Anstieg von σ steiler sein: $\sigma \sim E_k^{1/2}$. Der gemessene Anstieg ist mit der zweiten Betrachtungsweise verträglicher.

Die Voraussetzungen für die obige Betrachtungsweise, nämlich, daß eine kleine Änderung des Kernabstandes beim Übergang von SO^- zu SO und keine Schwingungsanregung, sowie wenig Rotationsanregung vorliegen, lassen sich nicht nachprüfen, da für SO^- keine Angaben über den Kernabstand vorliegen. Unter der Annahme, daß diese Voraussetzungen einigermaßen erfüllt sind, erhält man für SO eine Elektronenaffinität von 1,09 eV und der erneute Anstieg von $\sigma(h\nu)$ bei 1,9 eV kann als Schwelle für den Übergang von dem Grundzustand des SO^- in den ersten angeregten $a^1\Delta$ -Zustand des

²⁷ R. E. HONIG, J. Chem. Phys. **22**, 126 [1954].

²⁸ L. V. TREPKA, Diplomarbeit, Hamburg 1963.

²⁹ R. COLIN, Canadian J. Phys. **47**, 979 [1969]; **46**, 1539 [1968].

SO angesehen werden. Der so bestimmte Wert der Elektronenaffinität ist in Übereinstimmung mit den von KRAUS³⁰ bestimmten Appearance-Potentialen: $O^-(SO_2)$ zu $4,21 \text{ eV} + 0,1 \text{ eV}$ und $SO^-(SO_2)$ zu $4,58 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$. Legt man nämlich die von DIBELER und LISTON³¹ gefundenen Werte für die Dissoziationsenergie $D(OS-O) = 5,55 \text{ eV}$ zugrunde, so führt die Energiebilanz für den Prozeß der Bildung von O^- bzw. SO^- aus Elektronenresonanzeinfang zu dem Wert für $EA(SO)$ von $1,0 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$.

Messungen an SO_2^-

Ein SO_2^- -Ionenstrom von $9 \cdot 10^{-8} \text{ A}$ wurde aus der mit SO_2 gefüllten Ionenquelle gezogen. Diese Ionen entstehen, wie KRAUS³⁰ fand, sekundär durch Ladungsübertragung in der Quelle.

Die Abb. 7 zeigt die gemessene Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes. Der absolute Maßstab wurde durch Vergleichsmessungen an H^- bestimmt. σ steigt bei $1,0 \text{ eV}$ (korr.) flach an und hat bei $2,6 \text{ eV}$ einen zweiten steilen Anstieg (s. S. 623).

SO_2^- besitzt gegenüber SO_2 ein zusätzliches 19-tes äußeres Elektron, wenn je zwei innere Elektronen bei den O-Kernen und 10 innere Elektronen bei dem S-Kern lokalisiert sind. Der Bindungswinkel $\angle(OSO)$ von 119° wird nach dem Walsh-Diagramm³² durch dieses zusätzliche Elektron nur unwesentlich verändert, da dieses Elektron eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei dem S-Kern besitzt. Deshalb kann man im Aufbau und im Niveauschema eine starke Ähnlichkeit zwischen SO_2^- und ClO_2 annehmen. Im Niveauschema des ClO_2 ist jedoch keine Termdifferenz von $(2,6 - 1,0) \text{ eV} = 1,6 \text{ eV}$ (die gemessene Energiedifferenz zwischen den Schwellen) zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand gefunden worden³². Auch im SO_2^- -Niveauschema ist die Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand we-

sentlich größer. Daher sind ähnliche Deutungen wie bei SO und CH hier nicht möglich.

Den vorliegenden Messungen kann nicht zuverlässig entnommen werden, ob die Elektronenaffinität des SO größer oder kleiner als die des SO_2 ist. KRAUS³⁰ fand durch Messung der Appearance-Potentiale, daß die SO_2^- -Ionen vorwiegend durch Ladungsübertragung von SO^- auf SO_2 entstehen. Dieser Befund legt es nahe, die Elektronenaffinität von SO_2 als nicht kleiner als die von SO anzunehmen.

Der gemessene flache Kurvenverlauf von σ an der niederenergetischen Schwelle kann durch Schwingungsanregung von Anfangs- und (oder) Endzustand bewirkt werden, und die Schwellenenergie von $1,0 \text{ eV}$ braucht daher nicht im Widerspruch zu einem Wert von $1,1 \text{ eV}$ für die Elektronenaffinität von SO_2 zu stehen.

Genauigkeit der Meßergebnisse

Die gemessenen Kurven für die Wirkungsquerschnitte sind Resultate von jeweils mindestens drei Messungen an verschiedenen Tagen. In der Nähe steiler Anstiege der Wirkungsquerschnitte wurden die Messungen jeweils fünf- oder sechsmal wiederholt. Die eingezeichneten Fehlerbalken geben die Streuung der Werte von verschiedenen Messungen wieder.

Die Fehler der Schwellenenergien liegen, wie man aus der Streuung der Meßwerte und der Energiebreite des eingestrahlt Lichtes abschätzen kann, bei etwa $\pm 0,05 \text{ eV}$. Bei den Messungen an H^- beträgt der Fehler, wie man aus Abb. 3 ersehen kann, weniger als $\pm 0,02 \text{ eV}$.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. NEUERT für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse während ihrer Durchführung. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Bereitstellung der finanziellen Mittel.

³⁰ K. KRAUS, Diplomarbeit, Hamburg 1961.

³¹ V. H. DIBELER u. S. K. LISTON, J. Chem. Phys. **49**, 482 [1968].

³² G. HERZBERG, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Comp., London 1966.