

Rotationsstruktur im 21,22 eV-Photoelektronenspektrum von H₂

BURKHARD BREHM und RÜDIGER FREY

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 26 a, 523—526 [1971]; eingegangen am 15. Dezember 1970)

Rotational Structure in the 21.22 eV Photoelectron-Spectrum of H₂: The form of the vibrational steps in the 21.22 eV photoelectron-Spectrum of H₂ was analysed using a retarding field electron energy spectrometer with 10 meV resolution and a computer programme for a least squares fit analysis. Even though the broadening caused by the thermal motion of the H₂ molecules during the photoionization process prevented the complete resolution of the rotational structure, it is possible to conclude from the results that the angular momentum of the nuclear rotation does not change in the photoionization process of H₂ molecules with 21.22 eV photons.

SICHEL¹ hat theoretisch die Frage der Rotationsübergänge bei der Photoionisation von H₂ untersucht. Er kommt zu dem Ergebnis, daß sich bei H₂ der Drehimpuls des Kerngerüsts beim Ionisationsprozeß nur um eine gerade Zahl ändern kann: $\Delta N = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$; N ist die Drehimpulsquantenzahl der Kernrotation. Der Grund liegt darin, daß sich bei der Ionisation der Kernspin nicht ändern kann und sowohl bei H₂ als auch bei H₂⁺ im elektronischen Grundzustand alle Rotationszustände mit geradem N Kernspin-Singulets sind, während die Rotationszustände mit ungeradem N Kernspin-Triplets sind. Die relativen Anteile mit $\Delta N = 0$ (Q-Zweig), $\Delta N = +2$ (S-Zweig), $\Delta N = -2$ (O-Zweig), usw. konnte er verknüpfen mit den Entwicklungskoeffizienten der elektronischen Wellenfunktion des H₂-Grundzustandes nach Kugelfunktionen mit der Molekülachse als Hauptachse. Diese Koeffizienten sind Funktionen des Abstandes der Elektronen vom Schwerpunkt des Moleküls r .

$$u(r, \vartheta) = \sum_{l=0}^{\infty} C_l R_l(r) Y_l^0(\vartheta). \quad (I)$$

ϑ ist der Winkel zwischen dem Ortsvektor des Elektrons und der Molekülachse. Da das H₂-Molekül einen im Vergleich mit der Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktion kleinen Kernabstand hat und die Außenbereiche der elektronischen Wellenfunktion bei optischen Dipolübergängen ins Kontinuum den Hauptbeitrag liefern, ist zu erwarten, daß man für das hier behandelte Problem mit wenigen Gliedern in der Summe von (1) auskommt. Für den Fall, daß die Photoelektronen senkrecht zum unpolarisierten Photonenstrahl gemessen werden und,

daß nur die ersten beiden Glieder in der Reihe (1) berücksichtigt zu werden brauchen, kann man die relativen Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Rotationsübergänge mit Hilfe von Sichel's Resultaten durch einen einzigen Parameter V ausdrücken (siehe Tabelle 1). Dieser Parameter V hängt folgendermaßen mit den Entwicklungskoeffizienten $C_l R_l(r)$ zusammen:

$$V = C_2^2 (x_2 + \frac{1}{4} y_2) C_0^{-2} (x_0 + \frac{1}{4} y_0)^{-1}.$$

Tab. 1. Die relativen Wahrscheinlichkeiten der Rotationsübergänge nach SICHEL¹.

$N''(\text{H}_2)$	$N'(\text{H}_2^+)$	$Q(90^\circ)$
0	0	1
0	2	V
1	1	$1 + \frac{2}{5} V$
1	3	$\frac{3}{5} V$
2	0	$\frac{1}{5} V$
2	2	$1 + \frac{2}{5} V$
2	4	$\frac{1}{5} V$
3	1	$\frac{9}{35} V$
3	3	$1 + \frac{4}{15} V$
3	5	$\frac{1}{21} V$

Für die x_l und y_l gilt als Spezialisierung der Formeln von Sichel:

$$\begin{aligned} x_l &= (2l+1)^{-1} \cdot (l | F_l^{E, l-1} |^2 + (l+1) | F_l^{E, l+1} |^2), \\ y_l &= (2l+1)^{-2} \cdot (l(l-1) | F_l^{E, l-1} |^2 + (l+1) \\ &\quad (l+2) | F_l^{E, l+1} |^2 - 6l(l+1) \text{Re}(F_l^{E, l-1} \cdot F_l^{E, l+1*})). \end{aligned}$$

$\text{Re}(\dots)$ = Realteil von (\dots) . Dabei sind die $F_l^{E, l \pm 1}$ die radialen Dipolmatrixelemente zwischen den Radialfunktionen $R_l(r)$ aus (1) und den Radialteilen der Wellenfunktionen der auslaufenden Elektronenwelle mit der Energie E und dem Bahn-

Sonderdruckanforderungen an Dr. B. BREHM, Physikalisches Institut der Universität Freiburg, D-7800 Freiburg i. Br., Hermann-Herder-Str. 3.

¹ J. M. SICHEL, Mol. Physics 18, 95 [1970].



drehimpuls $l \pm 1$. Über diese Matrixelemente hängt der Parameter V von der Photoelektronenenergie und damit von der Photonenenergie ab.

Eine experimentelle Bestimmung von V gibt daher eine direkte Information über die Abweichung der elektronischen Wellenfunktion des H_2 von der Kugelsymmetrie. Die Abhängigkeit des Parameters V von der Photonenenergie konnte in dieser Arbeit aus Mangel an geeigneten Lichtquellen nicht untersucht werden.

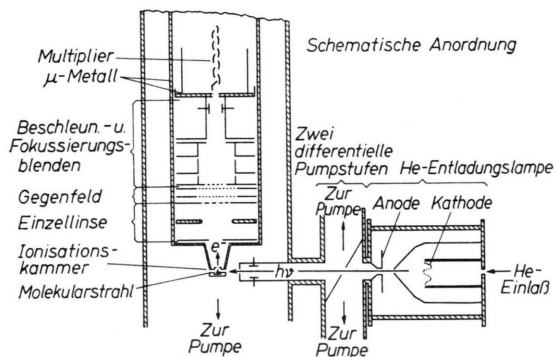


Abb. 1. Das Gegenfeldspektrometer mit Einzellinse.

Apparatur

Abbildung 1 zeigt das Photoelektronenspektrometer, das gegenüber dem früher beschriebenen Gerät^{2,3} die folgenden Verbesserungen aufweist: Der Abstand zwischen dem Zentrum der Einzellinse und dem Eintrittsloch der Photoelektronen wurde von 3,5 cm auf 5,1 cm vergrößert, um die Abbildungsfehler der Linse zu reduzieren. Das Netzsystem des Gegenfeldes wird durch 4 ebene Netze gebildet, wobei 90% der Gegenfeldspannung zwischen dem 1. und dem 2. Netz liegen und 10% zwischen dem 2. und 3. Netz. Das 4. Netz liegt auf +1,5 Volt relativ zum 3. und schirmt das 3. Netz von den Beschleunigungsfeldern ab, die hinter dem 4. Netz die Elektronen auf 500 Volt beschleunigen und auf die Kathode des Multipliers fokussieren.

Die Elektronenimpulse werden in einem 400-Kanal-Analysator gespeichert, der synchron mit einem Treppegenerator für die Gegenfeldspannung digital gesteuert wird. Die verwendete Lichtquelle, eine 6 A-Gleichstromentladung mit geheizter Oxydkathode, ist ebenfalls schon früher beschrieben worden⁴. Sie liefert nur die ersten beiden He-Resonanzlinien, und zwar etwa $2 \cdot 10^{11}$ Photonen/sec von 21,218 eV und 10^{10} Photonen/sec von 23,086 eV in dem ausnutzbaren Strahl von 1 mm \times 1 mm Querschnitt.

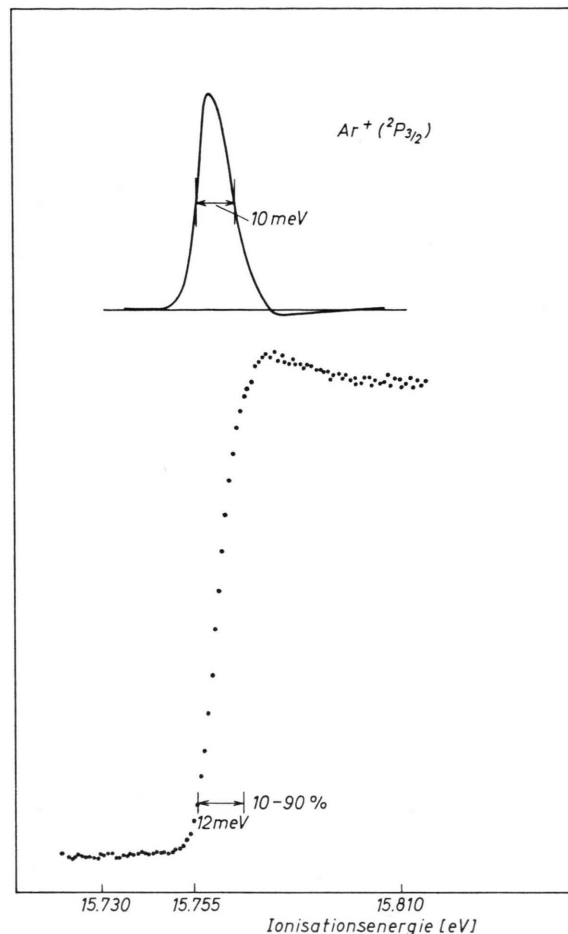


Abb. 2. Die $2P_{3/2}$ -Stufe von Ar^+ . Oben im Bild ist die erste Ableitung nach der Energie eingezeichnet. Ordinate = Impulse pro Kanal, Abszisse = Ionisationsenergie = Photonenenergie minus Elektronenenergie, 21,218 eV-Photonen.

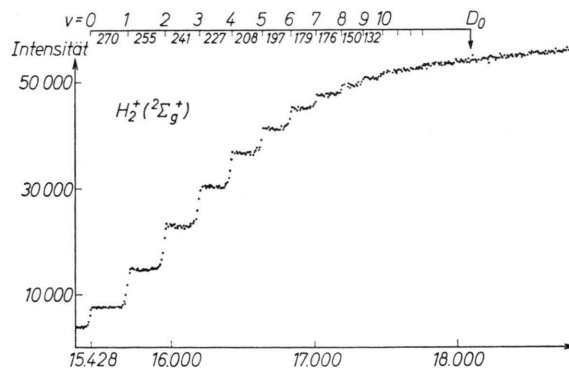


Abb. 3. Photoelektronenspektrum von H_2 . 21,218 eV-Photonen. Abszisse und Ordinate wie in Abb. 2.

² R. SPOHR u. E. VON PUTTKAMER, Z. Naturforsch. **22a**, 705 [1967].

³ B. BREHM u. E. VON PUTTKAMER, Adv. Mass Spectr. **4**, 591 [1967].

⁴ B. BREHM u. H. SIEGERT, Z. Angew. Physik **19**, 244 [1964].

Abbildung 2 gibt ein Spektrum der ersten Ionisierungsstufe von Argon ($^2P_{3/2}$ von A^+) wieder, das die erreichte Auflösung von 10 meV bei 5,5 eV Elektronenenergie zeigt.

Ergebnisse und Auswertung

Abbildung 3 zeigt ein Photoelektronenspektrum von H_2 mit 10 aufgelösten Schwingungsstufen. Die Energieabstände und relativen Stufenhöhen stimmen gut mit früher publizierten Ergebnissen überein^{2, 5, 6}. Abbildung 4 zeigt die erste Stufe, den O–O-Schwingungsübergang, im Detail. Breite und Form der Stufe sind durch die thermisch bedingte Verschmierung der Elektronenenergien beeinflusst, doch ist besonders im niederenergetischen Schwanz (große Elektronenenergien) der Einfluß der Rotationsstruktur gut sichtbar. Der Versuch, mit Hilfe eines durch eine Glasdusche gerichteten H_2 -Strahles die thermische Bewegung der H_2 -Moleküle in Richtung der gemessenen Photoelektronen zu reduzieren, mißlang, da bei einem gut kollimierten Strahl die Dichten im Ionisierungsgebiet zu klein waren und bei ausreichenden Dichten der Strahl zerstört wurde.

Die Analyse der Stufenform zur Bestimmung des Parameters V geschah daher folgendermaßen: Die apparative Stufenform, einschließlich der thermischen Verbreiterung, wurde durch eine Gaußfunktion simuliert mit der Breite D als Parameter. Die energetische Lage der einzelnen Rotationsübergänge wurde aus den Molekülkonstanten von H_2 und H_2^+ (siehe 7) berechnet. Die relativen Gewichte der einzelnen Rotationsstufen wurden aus 3 Faktoren zusammengesetzt: dem Faktor aus der Tabelle mit V als Parameter, einem Faktor für die thermische Besetzung der Rotationszustände von H_2 mit der Besetzungstemperatur T als Parameter und einem Faktor für das statistische Gewicht der Kernspins. Die so aus insgesamt 10 einzelnen Rotationsstufen zusammengesetzte theoretische Kurve wurde mit Hilfe eines Computerprogramms nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate mit den experimentellen Kurven von 14 Einzelmessungen verglichen; 5 davon waren Messungen der 0–0-Stufe, 5 der 0–2-Stufe und 4 der 0–3-Stufe. Dabei

wurde außer den Parametern D , T und V noch die relative energetische Lage der theoretischen zur experimentellen Kurve variiert.

Die beste Anpassung ergab sich in allen Fällen für $V=0$. Für die Besetzungstemperatur T ergaben sich Werte zwischen 300 °K und 325 °K, für die Stufenbreite D Werte zwischen 18,5 meV und 21,5 meV⁸. Die Zahlen für die Stufenbreite D deuten, wie schon oben gesagt, darauf hin, daß es nicht gelungen ist, mit Hilfe der Glasdusche die durch die thermische Bewegung der H_2 -Moleküle bedingte Energiebreite wesentlich zu verringern. Die bei einigen Meßkurven leicht überhöhten Werte für T sind vermutlich auf den systematischen Fehler zurückzuführen, der durch die Abweichung der wahren apparativen Stufenform von der mit Hilfe der Gaußfunktion erzeugten Form in die Anpassung hineinkommt.

Dieser systematische Fehler begrenzt auch die Genauigkeit mit der das Resultat für den Parameter V angegeben werden kann: $0 \leq V \leq 0,08$. Die durchgezogene Kurve in Abb. 4 zeigt die gute Übereinstimmung der am besten angepaßten theoretischen Kurve für $V=0$ mit einer experimentellen Kurve. Abbildung 5 gibt einen Vergleich wieder zwischen einer experimentellen Kurve und einer theoretischen Kurve, bei der $V=0,2$ gesetzt wurde und zur opti-

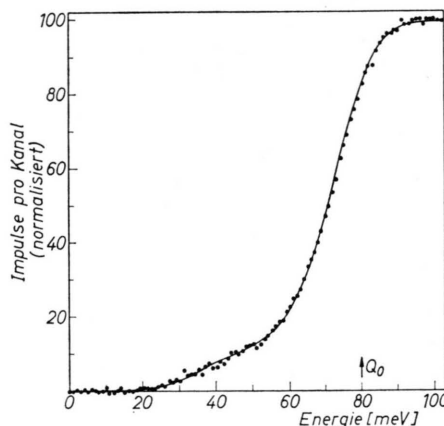


Abb. 4. Die Stufe des 0–0-Schwingungsüberganges im 21,218 eV-Photoelektronenspektrum von H_2 . Die durchgezogene Linie ist die optimal angepaßte theoretische Kurve mit $V=0$.

⁵ D. W. TURNER u. D. P. MAY, J. Chem. Phys. **45**, 471 [1966].

⁶ G. H. DUNN, J. Chem. Phys. **44**, 2592 [1966].

⁷ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules, 2. Ed., D. van Nostrand, Princeton, N. J., USA, 1950, S. 532 u. 534.

⁸ Ohne Strahl wäre eine Breite von 26 meV zu erwarten.

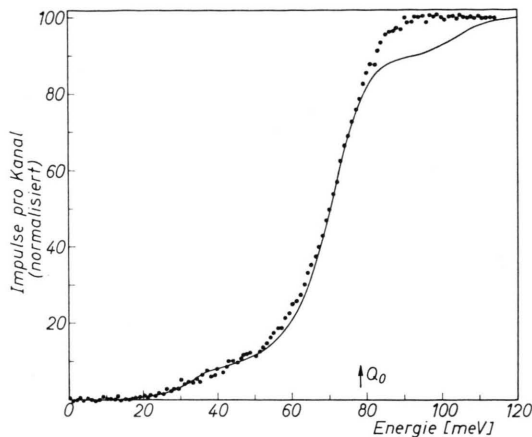


Abb. 5. Der 0–0-Übergang im 21,218 eV-Photoelektronenspektrum von H_2 , verglichen mit der optimal angepaßten theoretischen Kurve für $V=0,2$.

⁹ L. ÅSBRINK, private Mitteilung von E. LINDHOLM, Vortrag auf der EUCHEM Research Conference on Electron Spectroscopy, Uppsala, September 1970.

malen Anpassung nur die übrigen drei Parameter variiert wurden.

Ein Versuch, die Anpassung der theoretischen Kurven durch Hinzunahme eines Beitrages mit $\Delta N = \pm 1$ zu verbessern, ergab in Übereinstimmung mit den Argumenten von SICHEL¹ keinen Beitrag.

ÅSBRINK^{9a} hat das Photoelektronenspektrum von H_2 mit Neon-Resonanzlicht (16,671 eV und 16,848 eV) und einem Kugelkondensator untersucht. Da die von der thermischen Bewegung der H_2 -Moleküle herrührende Verschmierung der Elektronenenergie proportional ist $(E_{el})^{1/2}$, also für Ne-Licht um einen Faktor 2 und mehr kleiner als für He-Licht, konnte er die Rotationsstruktur besser auflösen. Åsbrink konnte einen kleinen Beitrag der $\Delta N = \pm 2$ -Übergänge nachweisen.

^{9a} L. ÅSBRINK, Chem. Phys. Lett. **7**, 549 [1970].

Untersuchung der Wendelinstabilität an einem wandstabilisierten Wasserstoffbogen *

JÜRGEN MENTEL

Elektrophysikalisches Institut der Technischen Hochschule München **

(Z. Naturforsch. **26 a**, 526–538 [1971]; eingegangen am 7. Dezember 1970)

The formation of a steady helical instability in a wall-stabilized hydrogen arc at low currents is investigated experimentally. To determine the onset-point of the instability theoretically the basic equations of electrodynamics and the balance of mass, momentum and energy are solved in the limiting case of vanishing growth-rate of the instability, taking into account the dissipative terms as well as the temperature dependence of the density. It turns out that the destabilizing $\mathbf{j} \times \mathbf{B}$ -forces, which try to deflect the arc by a convective heat-transfer, are balanced by the thermal stabilization of the tube-wall as well as by the unsymmetrical energy-production in the curved arc. Onset-point and pitch of the helix result from the theory in full agreement with the measurements.

1. Einleitung

Die untersuchte Instabilität wurde zuerst am freibrennenden Hochstrom-Kohlebogen beobachtet, dessen Säule sich oberhalb einer Grenzstromstärke in eine Helix mit einer oder auch mehreren Windungen verformt, die um ihre Achse rotiert. Diese Erscheinung wird als Wendeln bezeichnet. GUILLERY¹

und WITKOWSKI² untersuchten experimentell das Wendeln sehr eingehend und unternahmen ebenso wie FINKELNBURG¹ im wesentlichen qualitative Erklärungsversuche.

An wandstabilisierten Bögen tritt für genügend große Gefäßradien die gleiche Instabilität auf^{3–5}, doch unter wesentlich definierteren Verhältnissen, da der Einfluß der Konvektion auf die Entladung

* Auszug aus der von der Fakultät für Maschinenwesen und Elektrotechnik der Technischen Hochschule München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation. Tag der Promotion: 31. 7. 1969.

** Jetzige Adresse: Siemens AG, Forschungslaboratorium, Erlangen, Günther-Scharowsky-Straße 2.

¹ P. GUILLERY'S Untersuchungen werden referiert in: W. FINKELNBURG, Hochstromkohlebogen, Springer-Verlag, Berlin 1948.

² S. WITKOWSKI, Z. Angew. Phys. **11**, 135 [1959].

³ H. MOTSCHMANN, Z. Physik **191**, 10 [1966].

⁴ K. BEHRINGER, W. KOLLMAR u. J. MENTEL, Z. Physik **215**, 127 [1968].

⁵ M. DREUSICKE u. W. NEUMANN, Beitr. Plasmaphys. **6**, 175 [1966].