

Photoablösung von Elektronen der Ionen B^- , Ga^- , In^- , Tl^- , Ge^- , Sn^- und Pb^-

D. Feldmann und R. Rackwitz

I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg

E. Heinicke und H. J. Kaiser

II. Physikalisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **32a**, 302–306 [1977]; eingegangen am 5. Februar 1977)

Photodetachment of Electrons of the Ions B^- , Ga^- , In^- , Tl^- , Ge^- , Sn^- and Pb^-

The photodetachment cross sections have been measured in the photon energy range between 0.5 eV and 3 eV using a crossed beam apparatus with a conventional light source.

Einleitung

In den vergangenen Jahren sind Photoablösungsmessungen an zahlreichen atomaren negativen Ionen durchgeführt worden^{1,2}. Der Einsatz einer leistungsfähigen Penning-Ionenquelle³ ermöglichte es uns, weitere atomare Ionen zu untersuchen, deren Erzeugung früher in einfachen Entladungs- oder Elektronenstoßquellen nur bedingt möglich war.

Ziel der Untersuchungen war die Messung der Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte und die Bestimmung von Elektronenaffinitäten aus Einsatzschwellen. Berechnete Querschnitte sind uns für die hier behandelten Ionen nicht bekannt.

Experimentelles

Die Apparatur, mit der die Messungen ausgeführt wurden, ist an anderer Stelle⁴ ausführlich beschrieben.

Ein Strahl negativer Ionen wird mit einem nach Wellenlänge selektierten Lichtstrahl gekreuzt. Beide Reaktionsprodukte, freigesetzte Elektronen und schnelle Atome, können gleichzeitig nachgewiesen werden.

Aus den meßbaren Größen läßt sich bei Variation der Lichtwellenlänge der relative Verlauf des Wirkungsquerschnittes in Abhängigkeit von der Photenergie berechnen.

Die absolute Größe des Wirkungsquerschnittes wurde durch Vergleichsmessungen an Ionen, deren Wirkungsquerschnitte bekannt sind [z. B. O^- (s. ⁵) und C^- (s. ⁶)], bestimmt. Bei diesen Vergleichsmessungen treten einige Unsicherheitsfaktoren auf, wie etwa veränderte Strahlüberlappungen und Produkt-Nachweiswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit von der Ionensorte; daher sind die angegebenen Ab-

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. Feldmann, I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, Jungiusstraße 9, D-2000 Hamburg 36.

solutwerte mit einer geschätzten Unsicherheit von $\pm 50\%$ behaftet.

Ergebnisse und Diskussion

4) Ionen von Elementen der dritten Hauptgruppe B^- , Ga^- , In^- , Tl^-

Die Atome dieser Gruppe können stabile negative Ionen bilden⁷. Die Elektronenaffinitäten sind jedoch nach isoelektronischen Extrapolationen² kleiner als 0,5 eV. Von Hotop und Lineberger² werden für B und Al Elektronenaffinitäten zitiert, die durch Photoelektronenspektroskopie (LPES) bestimmt wurden. Eine andere experimentelle Abschätzung⁸ ergab für B einen Wert von 0,8 eV.

Die Energieniveaus der Atome sind bekannt⁹. Die Feinstrukturaufspaltung des Grundzustandes nimmt von B zu Tl zu: von 16 cm^{-1} auf $7792,7\text{ cm}^{-1}$. Der erste angeregte Zustand der Atome liegt mehr als 3 eV über dem Grundzustand.

Die Ionen haben nach isoelektronischen Betrachtungen einen 3P -Grundterm. Für seine Feinstrukturaufspaltung gibt es inzwischen extrapolierte Werte². Sie wächst für $\Delta E(^3P_2 - ^3P_0)$ von 4 cm^{-1} bei B^- auf 5100 cm^{-1} bei Tl^- , was zur Folge haben kann, daß bei Tl^- die 3P_2 - und 3P_1 -Zustände nicht mehr stabil sein müssen.

In Abb. 1 sind die Energieniveaus skizziert, die bei Photodetachment-Übergängen in dem untersuchten Photonenenergiebereich wichtig sind. Die Gegenüberstellung der Niveauschemata für leichte und schwere Atome und Ionen zeigt den Einfluß der zunehmenden Feinstrukturaufspaltung.

B^-

Abbildung 2 zeigt den gemessenen Verlauf des Wirkungsquerschnittes. Die niederenergetische Ein-



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 digitized 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.

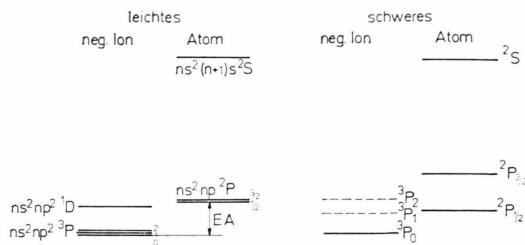


Abb. 1. Niveauschema für Atome und negative Ionen der dritten Hauptgruppe des Periodensystems.

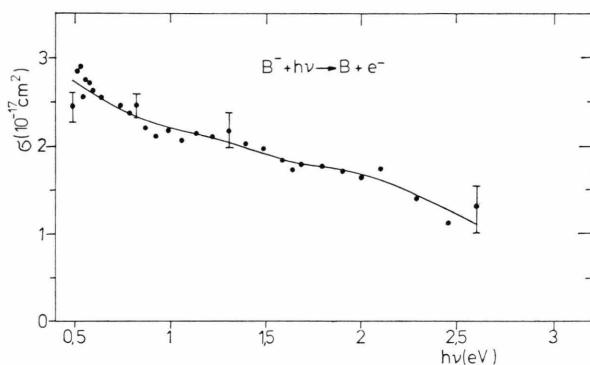


Abb. 2. Photodetachmentquerschnitt von B^-

satzschwelle liegt außerhalb des uns zugänglichen Energiebereiches unter 0,5 eV, und es zeigt sich kein zweiter Anstieg im Querschnitt.

Der erste angeregte Zustand des Atoms sollte in dem untersuchten Energiebereich noch nicht erreicht werden. — Neuere LPES-Messungen² ergaben eine Elektronenaffinität EA(B) = 0,28 eV.

Al⁻

Auf Messungen an Al⁻ verzichteten wir, da Aluminiumdampf in der Penning-Ionenquelle sich sehr schnell auf die Isolatoren setzt und so einen längeren, stabilen Betrieb der Quelle verhindert. LPES ergab eine Elektronenaffinität EA(Al) = 0,46 eV (s. ²) und den Nachweis eines metastabilen ¹D-Ionen niveaus mit einer Bindungsenergie von 0,12 eV, das auch schon bei Feldionisationsmessungen² beobachtet wurde.

Ga⁻

Der gemessene Detachmentquerschnitt ist in Abb. 3 dargestellt.

Diese Meßergebnisse deuten darauf hin, daß die Elektronenaffinität EA(Ga) kleiner als 0,4 eV ist, denn es wurde oberhalb von 0,5 eV keine Einsatz-

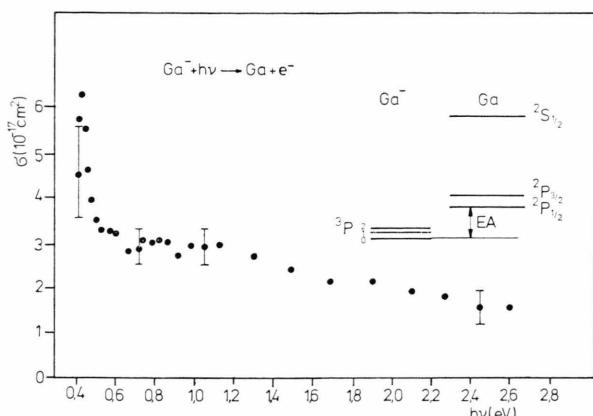


Abb. 3. Niveauschema von Ga und Ga^- und Photodetachmentquerschnitt von Ga^- .

schwelle beobachtet, die bei einem größeren Wert als EA — entsprechend einem Übergang von ³P₀(Ga⁻) nach ²P_{3/2}(Ga) — zu beobachten sein müßte. Der peakartige Verlauf um 0,5 eV Photoenergie müßte vor einem Deutungsversuch mit besserer Fehlerstatistik reproduziert werden.

In⁻

In Abb. 4 sind der gemessene Verlauf des Wirkungsquerschnittes und die möglichen Energieniveaus von In⁻ und In dargestellt, die in diesem Energiebereich an Detachment-Übergängen beteiligt sein können.

Der Anstieg des Wirkungsquerschnittes unter 0,6 eV kann interpretiert werden als Ausläufer des niedrigerenergetischen Anstieges, in welchem sich die Wirkungsquerschnitte für die sechs möglichen Übergänge von den drei Feinstruktur niveaus des Ions zu den zwei Niveaus des Atoms überlagern¹⁰. Nimmt man ferner an, daß die Theorie von Rau und Fano¹¹

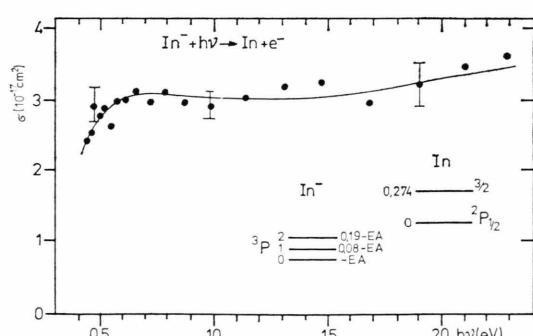


Abb. 4. Detachmentquerschnitt von In^- , Niveauschema von In und In^- .

die partiellen Übergangsstärken auch in diesem Fall richtig vorhersagt und daß die relative Besetzung der Zustände des negativen Ions einer effektiven Quellentemperatur von 2000 K entspricht, so läßt sich die Elektronenaffinität EA(In) zu $0,3 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$ abschätzen, in Übereinstimmung mit dem von Zollweg¹² extrapolierten Wert von $(0,2 \pm 0,2) \text{ eV}$.



Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse der Messungen an Tl^- . Die Messungen wurden erschwert durch instabiles Verhalten der Ionenquelle. Trotz großer statistischer Unsicherheit der einzelnen Meßpunkte scheint ein leichter Anstieg des Querschnittes bei einer korrigierten Photonenergie von 1,1 eV erkennbar zu sein. Es bietet sich an, diesen Anstieg als Schwelle für den Übergang $^3P_0(Tl^-)$ nach $^3P_{3/2}(Tl)$ zu deuten. Daraus ergibt sich eine Elektronenaffinität $EA(Tl) = 0,1 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$. Isoelektronische Extrapolation² ergibt einen Wert von $0,3 \text{ eV} \pm 0,2 \text{ eV}$.

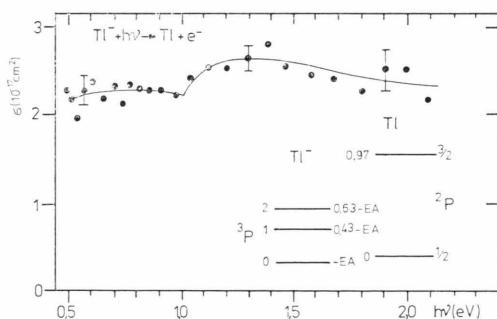


Abb. 5. Detachmentquerschnitt von Tl^- , Niveauschema von Tl^- und Tl .

Die absolute Größe der Wirkungsquerschnitte liegt bei den Ionen dieser Gruppe in dem erfaßten Energiebereich zwischen $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ und $3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Da keine theoretischen Berechnungen dieser Querschnitte bekannt sind, bestehen keine Vergleichsmöglichkeiten für die experimentellen Werte.

B) Ionen von Elementen der vierten Hauptgruppe: Ge^- , Sn^- , Pb^-

Bei den negativen Ionen dieser Gruppe wurden langlebige, gebundene metastabile Zustände aus semiempirischen Betrachtungen vorhergesagt². Frühere Photodetachment-Messungen an C^- (s. ^{6, 13})

und Si^- (s. ^{14, 15}) bestätigen, daß bei diesen beiden Ionen der metastabile 2D -Zustand gebunden ist und bei Si^- außerdem der 2P -Zustand.

Das Niveauschema in Abb. 6 gibt die energetische Lage dieser Zustände für Si^- und der niedrigsten

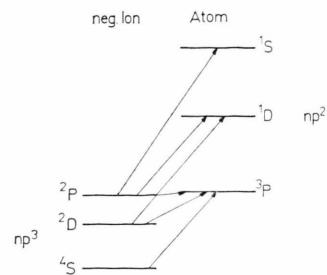


Abb. 6. Niveauschema von Si^- und Si . Die Pfeile kennzeichnen Photodetachmentübergänge.

Zustände des Si wieder und zeigt Photodetachment-Übergänge. Einige Übergänge (4S nach 1D und 1S) sind aus Spinerhaltungsgründen nicht zu erwarten.



In Abb. 7 ist der experimentelle Wirkungsquerschnitt und ein Niveauschema von Ge und Ge^- wiedergegeben. Die Energiedifferenzen im Niveauschema des Ions entsprechen den extrapolierten Werten¹². Die Lage des 2P -Ionenterms relativ zum Grundzustand des Atoms ist jedoch nicht gesichert.

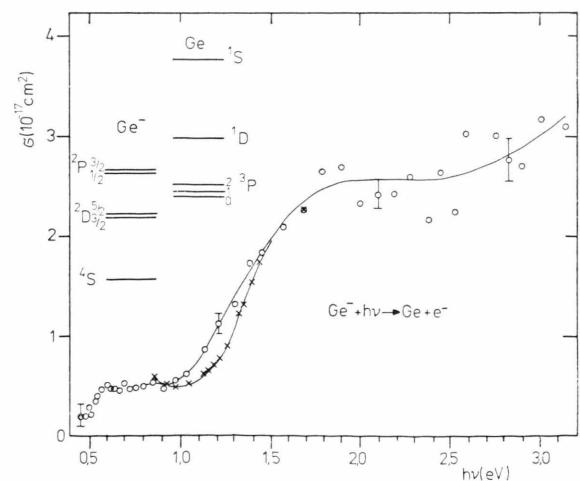


Abb. 7. Photodetachmentquerschnitt von Ge^- , Niveauschema von Ge^- und Ge . ooo Messungen mit großer Energiehalbwertsbreite des eingestrahlten Lichtes (2,5 mm Monochromatorspaltweite), xxx Messungen mit kleinerer Halbwertsbreite (1,5 mm Spaltweite).

Die experimentelle Querschnittskurve zeigt einen Anstieg von unterhalb 0,5 eV bis 0,6 eV und einen zweiten Anstieg um 1,2 eV. Über 2 eV war wegen zu geringer Lichtintensität keine genauere Messung möglich. Wegen der großen Schwankungen der experimentellen Werte kann der Verlauf des Querschnittes in diesem Bereich nicht genau festgelegt werden.

Die plausibelste Deutung des gemessenen Verlaufs erscheint auf folgende Weise möglich: Der erste Anstieg bei 0,5 eV ist mit den Schwellen für die sechs Übergänge 2D nach 3P korreliert. Nach der Theorie von Rau und Fano^{10, 11} sollten die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten W an der Schwelle folgende Werte annehmen für die einzelnen sechs Feinstrukturübergänge:

W	W
3P_0	10
$^2D_{3/2} \rightarrow ^3P_1$	21
3P_2	5
3P_0	0
$^2D_{5/2} \rightarrow ^3P_1$	9
3P_2	45

Da die Differenz von 0,02 eV zwischen $D_{3/2}$ und $D_{5/2}$ in diesem Experiment nicht aufzulösen war, sollten die Übergänge von $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ nach 3P_2 mit 5/9 der Gesamtübergangsstärke bei einer größeren Photonenergie (bezüglich der Übergänge 2D nach $^3P_{0,1}$) beobachtet werden. Der Anstieg zwischen 0,5 eV und 0,6 eV könnte diesem Beitrag von 5/9 entsprechen.

Eine unkorrigierte Schwellenenergie von 0,5 eV zuzüglich einer apparativen Schwellenverschiebung von 0,06 eV durch die Photonenergiebreite, abzüglich der 0,17 eV, die der 3P_2 -Atomzustand über dem 3P_0 -Grundzustand liegt, führt dann zu dem Ergebnis, daß der 2D -Ionenzustand 0,4 eV unter dem 3P_0 -Zustand des Atoms liegt, also mit eben dieser Energie gebunden ist. Der zweite Anstieg ab 1,2 eV kann nach der eben getroffenen Zuordnung eine Überlagerung aus den Schwellen für die Übergänge 4S nach 3P und 2D nach 1D sein, wovon der letztere bei 1,28 eV einsetzen müßte, während der erste sich durch drei Schwellen für die Übergänge 4S nach 3P_0 , 4S nach 3P_1 und 4S nach 3P_2 bemerkbar machen sollte, die mit einer relativen Stärke von 1:3:5 im Abstand von 0,07 eV und 0,17 eV voneinander auftreten sollten.

In der experimentellen Kurve ist eine so detaillierte Struktur nicht zu erkennen.

Hilfreich könnte eine theoretische Information darüber sein, wie groß das Verhältnis der Querschnitte für die Übergänge $^2D \rightarrow ^3P$ und $^2D \rightarrow ^1D$ relativ zueinander sein sollte, da dann aus dem bekannten Querschnitt für den $^2D \rightarrow ^3P$ -Übergang bei kleineren Energien der Beitrag des $^2D \rightarrow ^1D$ -Überganges im Bereich des zweiten Anstieges berechnet und separiert werden könnte. Theoretische Aussagen über dieses Verhältnis sind jedoch bisher nicht bekannt, und so kann man nur aus dem ersten schwachen Anstieg ab 1,1 eV, den man dem Übergang $^4S \rightarrow ^3P_0$ zuordnen kann (er sollte nach den obigen Bemerkungen 1/9 des Gesamtanstieges ausmachen), auf eine korrigierte Elektronenaffinität von etwa $1,2 \text{ eV} \pm 0,1 \text{ eV}$ schließen. Aus dem experimentellen Querschnitt kann man ferner keinen konkreten Hinweis darauf entnehmen, daß auch der 2P -Ionenzustand gebunden sein könnte – in Übereinstimmung mit den skizzierten extrapolierten Energieabständen für diesen Zustand.

Sn⁻

Die obigen Erläuterungen zum Ge^- gelten hier sinngemäß. Abbildung 8 gibt Niveauschema und den gemessenen Querschnitt wieder. Der niederenergetische Teil des Querschnitts unter 1 eV ist den Übergängen $^2D \rightarrow ^3P$ zuzuordnen. Der extrapolierte Wert für die Aufspaltung des 2D -Termes beträgt 0,1 eV (s. 2), die Aufspaltung des 3P -Atomtermes⁹ ist der Skizze zu entnehmen. Die relativen Übergangsstärken sind wie für Germanium (s. oben) theoretisch vorhergesagt. Unter diesen Voraussetzungen könnte man die Schwelle für den Übergang $^2D_{5/2} \rightarrow ^3P_2$ bei ca. 0,75 eV (korr.) annehmen und

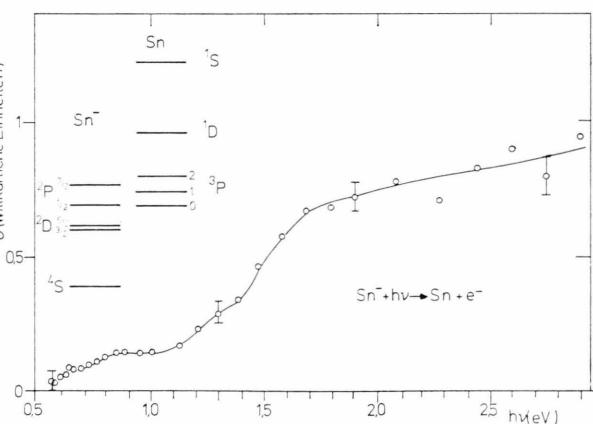


Abb. 8. Photodetachmentquerschnitt bei Sn^- , Niveauschema von Sn^- und Sn .

0,1 eV darunter bei 0,65 eV (korrig.) den $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^3\text{P}_1$ -Einsatz annehmen. Diese Zuordnung hat zur Folge, daß bei 1,39 eV und 1,52 eV die Übergänge $^2\text{D}_{5/2} \rightarrow ^1\text{D}_2$ und $^2\text{D}_{3/2} \rightarrow ^1\text{D}_2$ einsetzen müßten. Der Querschnitt steigt jedoch schon ab 1,2 eV (korrig.) wieder an und hat eine Änderung im Anstieg bei 1,55 eV (korrig.). Diese Anstiege können auch mit den Übergängen $^4\text{S} \rightarrow ^3\text{P}_0$ und $^4\text{S} \rightarrow ^3\text{P}_2$ zusammenhängen, dann müßte dazwischen noch der $^4\text{S} \rightarrow ^3\text{P}_1$ -Übergang einsetzen, der jedoch nicht getrennt zu erkennen ist. Wenn die Zuordnung für den $^4\text{S} \rightarrow ^3\text{P}_0$ -Übergang zutrifft, ergibt sich die Elektronenaffinität $\text{EA}(\text{Sn}) = 1,15 \text{ eV} \pm 0,15 \text{ eV}$. Extrapoliert haben Zollweg¹² 1,03 eV und Politzer¹⁶ 1,47 eV. Die Meßergebnisse bis 3,4 eV ergeben ferner, daß bis zu dieser Energie kein weiterer steiler Anstieg des Querschnittes erfolgt, der mit dem Anstieg bei 1,5 eV vergleichbar wäre.

Daraus ist ein Hinweis zu sehen, daß der spinverbotene Übergang $^4\text{S} \rightarrow ^1\text{D}$, der bei 2,22 eV einsetzen könnte, und der $^2\text{D} \rightarrow ^1\text{S}$ -Übergang ab etwa 2,45 eV keinen merklichen Beitrag zum Gesamtwirkungsquerschnitt liefern.

Pb^-

Die Ergebnisse der Messungen an Pb^- (Abb. 9) sind nicht eindeutig zu interpretieren. Zwischen 0,5 eV und 1,2 eV weist der Querschnitt keine erkennbare Struktur auf. Es folgen zwei Anstiege bei 1,2 eV und 1,6 eV und ab 3 eV scheint sich ein weiterer Anstieg anzudeuten. Eine sinnvolle Zuordnung

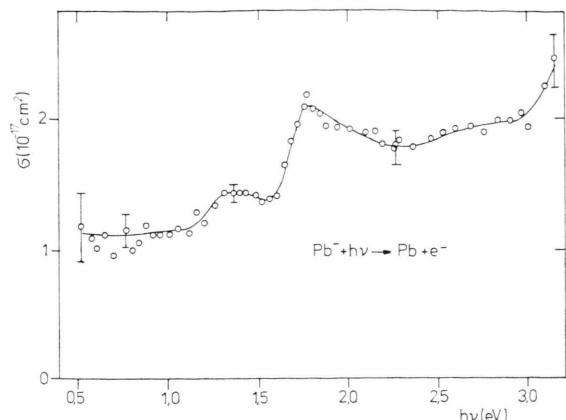


Abb. 9. Photodetachmentquerschnitt bei Pb^- .

dieser Anstiege zu möglichen Übergängen, die von den Pb^- -Zuständen ^4S oder $^2\text{D}_{3/2}$ und $^2\text{D}_{5/2}$ ausgehen und im Einklang mit den vorhersehbaren, relativen Übergangsstärken sind, erscheint nicht möglich.

Zusammenfassend ist zu diesen Ionen der vierten Hauptgruppe zu bemerken: Die absoluten Wirkungsquerschnitte betragen im sichtbaren Spektralbereich etwa $2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.

Bei allen Ionen dieser Gruppe existieren wohl metastabile ^2D -Ionenzustände, die eine positive Bindungsenergie gegenüber dem Atom im Grundzustand aufweisen.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung.

- ¹ H. P. Popp, Phys. Reports, Phys. Lett. **16 C**, 171 [1975].
- ² H. Hotop, W. C. Lineberger, J. Phys. Chem. Ref. Data **4**, 539 [1975].
- ³ E. Heinicke, K. Bethge, H. Baumann, Nucl. Instrum. **58**, 125 [1968].
- ⁴ H. J. Kaiser, E. Heinicke, R. Rackwitz, D. Feldmann, Z. Physik **270**, 259 [1974].
- ⁵ L. M. Branscomb, S. J. Smith u. G. Tisone, J. Chem. Phys. **43**, 2906 [1965].
- ⁶ M. L. Seman u. L. M. Branscomb, Phys. Rev. **125**, 1602 [1962].
- ⁷ H. J. Kaiser, E. Heinicke, H. Baumann u. K. Bethge, Z. Physik **243**, 46 [1971].

- ⁸ K. Bethge u. H. Schmidt-Böcking, J. Chem. Phys. **58**, 3244 [1973].
- ⁹ C. E. Moore, "Atomic Energy Levels" NBS Circular 467 [1949].
- ¹⁰ R. Rackwitz, Dissertation, Hamburg 1975.
- ¹¹ A. R. P. Rau, U. Fano, Phys. Rev. **A 4**, 1751 [1971].
- ¹² R. J. Zollweg, J. Chem. Phys. **50**, 4251 [1969].
- ¹³ D. Feldmann, Z. Naturforsch. **25 a**, 621 [1970].
- ¹⁴ D. Feldmann, Z. Naturforsch. **26 a**, 1100 [1971].
- ¹⁵ A. Kasdan, E. Herbst u. W. C. Lineberger, J. Chem. Phys. **62**, 592 [1975].
- ¹⁶ P. Politzer, Trans. Faraday Soc. **64**, 2241 [1968].