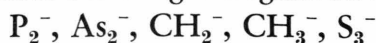


Photodetachment bei einigen negativen Moleküllionen:



D. Feldmann und R. Rackwitz

I. Institut für Experimentalphysik, Universität Hamburg
und

H. J. Kaiser und E. Heinicke

II. Physikalisches Institut, Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **32 a**, 600–603 [1977]; eingegangen am 19. April 1977)

Photodetachment of Some Molecular Negative Ions: P_2^- , As_2^- , CH_2^- , CH_3^- , S_3^-

The cross sections have been measured between 0.5 eV and 3 eV photon energy.

Einleitung

Untersucht wurde die Zerstörung negativer Ionen durch Licht variabler Photonenenergie. Der gleichzeitige Nachweis von freigesetzten Elektronen und Neutralteilchen erlaubt es, Wirkungsquerschnitte für Photodetachment und Photodissoziation zu bestimmen.

Die experimentelle Methode ist in einem früheren Beitrag¹ dargestellt worden, der auch einige einleitende Bemerkungen enthält, daher sollen hier nur die Ergebnisse an diesen Ionen diskutiert werden.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion



Nach Herzberg² besitzt P_2 einen KKLL $(\sigma_g 3s)^2 (\sigma_u 3s)^2 (\sigma_g 3p)^2 (\pi_u 3p)^4 {}^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand. Douglas und Rao³ bevorzugen eine vertauschte Reihenfolge der beiden letzten Molekülorbitale. Spektroskopisch ist ein elektronisch angeregter Molekülzustand $A^1\Pi_g$ mehr als 4 eV über dem Grundzustand gefunden worden⁴, er kann hier außer Betracht bleiben. Carroll und Tully⁵ geben die energetische Lage des $a^3\Sigma$ -Zustandes mit $T_0 = 18686,7 \text{ cm}^{-1}$ an. Das negative Ion P_2^- sollte ein zusätzliches $\pi_g 3p$ -Elektron besitzen und einen ${}^2\Pi_g$ -Grundzustand bilden.

Dieses $\pi_g 3p$ -Elektron hat antibindenden Charakter; man kann also erwarten, daß der Kernabstand im Ion $R_0(\text{P}_2^-)$ größer ist als der des Moleküls $R_0(\text{P}_2)$. Photodetachment-Übergänge vom $v=0$ -Grundzustand des Ions werden daher wahrscheinlich im Franck-Condon-Bereich zu vibrationsangeregten Zuständen $v' > 0$ des Moleküls führen. Eine aus dem Detachmentquerschnitt abgeleitete Schwellenenergie

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

wird demnach eine obere Schranke für die Elektronenaffinität (EA) sein. Eine Voraussetzung für diese letzte Aussage ist jedoch die Annahme, daß der Ionenstrahl keine vibrationsangeregten negativen Ionen P_2^- mit $v > 0$ enthält. Solche Ionenzustände könnten den Weg von der Quelle zum Wechselwirkungsgebiet sehr wohl überleben, da die optische Vibrationsabregung bei homonuklearen Molekülen extrem langsam erfolgt.

Ob diese Voraussetzung experimentell erfüllt war, konnte nicht genau geklärt werden. Der experimentelle Verlauf des Querschnittes, wie ihn die Abb. 1

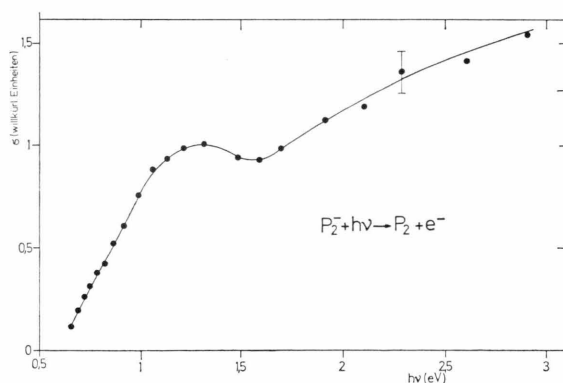


Abb. 1. Photodetachmentquerschnitt von P_2^- .

wiedergibt, zeigt jedoch keine signifikante Abhängigkeit von den Ionenquellenbedingungen. Wenn der erste Anstieg im experimentellen Querschnitt linear extrapoliert wird, ergibt sich eine Schwellenenergie von 0,65 eV, und daraus mit der Unsicherheit, die oben dargelegt ist, die Beziehung $EA(\text{P}_2) \leq 0,65 \text{ eV}$. Es besteht kein Widerspruch zwischen diesem Ergebnis und einer anderen experimentellen Bestimmung der Elektronenaffinität⁶ aus Messungen des Auftrittspotentials für P_2^- aus P_4 mit Messung der



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.

Translationsenergie der Ionen, die zu einem Wert $EA(P_2) = 0,24 \text{ eV} \pm 0,23 \text{ eV}$ führte.

Der weitere Anstieg des Wirkungsquerschnittes bei größeren Photonenenergien könnte durch Übergänge zu dem oben erwähnten elektronisch angeregten Triplett-Zustand $a^3\Sigma$ des P_2 gedeutet werden.

As_2^-

Die meisten Bemerkungen über elektronische Zustände bei P_2 und P_2^- sind auch für As_2 und As_2^- richtig, wenn man bei der Elektronenkonfiguration die Hauptquantenzahl für die äußeren Elektronen erhöht.

Die energetische Lage der niedrigsten elektronisch angeregten Triplett-Zustände des As_2 ist bekannt⁷. Der $^3\Sigma_u^+$ -Zustand liegt etwa rund $T_0 = 1,79 \text{ eV}$ über dem $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand. Die Kernabstände der jeweiligen Potentialminima wurden mit $R_0(^1\Sigma) = 2,104 \text{ \AA}$ und $R_0(^3\Sigma) = 2,305 \text{ \AA}$ bestimmt.

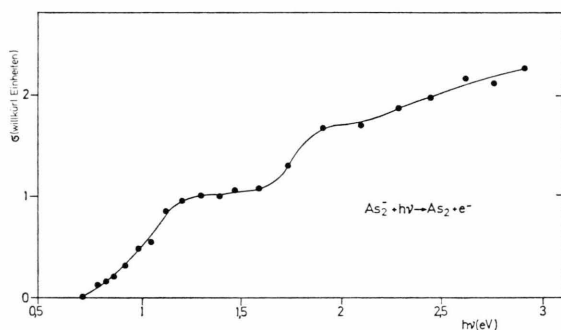


Abb. 2. Photodetachmentquerschnitt von As_2^- .

Die Abb. 2 gibt die gemessene Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes wieder.

Der erste Anstieg ab 0,8 eV (korr.) erfolgt relativ flach; dies könnte ein Hinweis dafür sein, daß auch hier das Potentialminimum von As_2^- bei einem größeren Kernabstand $R_0(As_2^-)$ liegt als beim Molekülgrundzustand, so daß Übergänge im Franck-Condon-Bereich zu vibrationsangeregten Zuständen des Molekülgrundzustandes führen. Daraus folgt dann die Relation $EA(As_2) < 0,8 \text{ eV}$.

Der zweite Anstieg ab 1,75 eV (korr.) könnte durch Übergänge zum $^3\Sigma$ -Zustand des As_2 hervorgehoben werden; da $R_0(^3\Sigma)$ größer als $R_0(^1\Sigma)$ ist, könnten bei diesen Übergängen auch (0,0)-Übergänge dabei sein. Aus der Energiedifferenz $T_0 - E_{Schwelle} (1,75) \approx 0 \text{ eV}$ würde sich unter diesen Voraussetzungen eine Elektronenaffinität $EA(As_2)$

von nahezu 0 eV ergeben, in Übereinstimmung mit dem Wert $0,1 \text{ eV} \pm 0,18 \text{ eV}$, der durch ähnliche Appearance-Potential-Messungen bestimmt wurde wie bei P_2 ⁸.

Die Abb. 3 skizziert einen solchen möglichen Sachverhalt im Potentialkurvenbild.

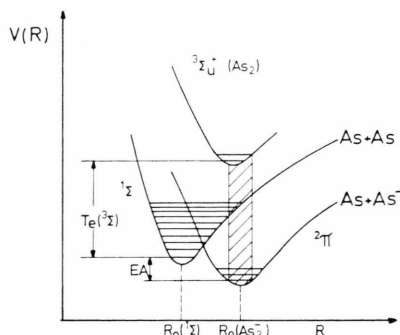


Abb. 3. Schematische Potentialkurven von As_2^- und As_2 zur Veranschaulichung der Deutung des Detachmentquerschnittes.

Zusammenfassend ist zu P_2^- und As_2^- anzumerken, daß durch das im Ion zusätzlich angelagerte, antibindende π_g -Elektron die Bindung des neutralen Moleküls aufgelockert wird. Das Potentialminimum des Ions liegt dann bei einem größeren Kernabstand als das des neutralen Moleküls. Aus dem ersten Anstieg des Detachmentquerschnittes läßt sich daher bestenfalls eine obere Schranke für die Elektronenaffinität angeben.

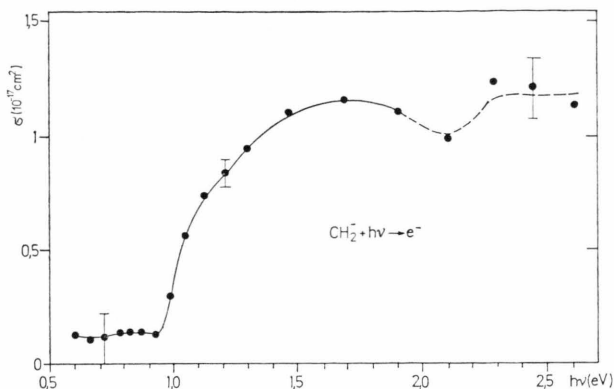
Ein ähnlicher Sachverhalt ergab sich schon früher bei den Messungen an O_2^- (siehe⁹). Dort war auch keine Bestimmung der Elektronenaffinität aus dem Detachmentquerschnitt möglich.

CH_2^-

Bei dreiatomigen Molekülen und ihren Ionen muß außer den Kerngleichgewichtsabständen als typische Variable der Bindungswinkel mitbetrachtet werden.

Die Interpretation unserer Resultate von Messungen an diesem Ion ist nach der Veröffentlichung¹⁰ neuer Laser-Photoelektronen-Spektroskopie-Messungen (LPES) erleichtert. In dieser zitierten Arbeit konnten Potentialkurven sowohl für den Grundzustand des CH_2^- (2B_1), als auch für die CH_2 -Zustände 3B_1 und 1A_1 berechnet und an die Meßergebnisse angepaßt werden.

Einige der dort getroffenen Zuordnungen finden in unseren Ergebnissen (Abb. 4) zusätzliche Absicherung.

Abb. 4. Wirkungsquerschnitt für Photodetachment bei CH_2^- .

1. Der steile Anstieg im Wirkungsquerschnitt bei 1 eV Photonenenergie ist als Einsatz des Überganges $\text{CH}_2^- (^2\text{B}_1) \rightarrow \text{CH}_2 (^1\text{A}_1)$ zu interpretieren. Im Photoelektronen-Energiespektrum¹⁰ erscheint bei der entsprechenden Elektronenenergie ein intensitätsstarker Peak.

2. Die Steilheit dieses Anstieges deutet darauf hin, daß vorwiegend Übergänge zwischen den Schwingungszustandsniveaus dieser beiden Zustände beobachtet werden, daß also Ion und Molekül sehr ähnliche Geometrie (Kernabstände und Bindungswinkel) besitzen. Derselbe Sachverhalt ist aus den LPES-Ergebnissen abgeleitet worden.

3. Auch unter 1 eV ist der von uns gemessene Querschnitt von Null verschieden, was auf einen Beitrag von Übergängen $\text{CH}_2^- (^2\text{B}_1) \rightarrow \text{CH}_2 (^3\text{B}_1)$ zurückgeführt werden kann. Die niederenergetische Schwelle ist bei 0,6 eV noch nicht erreicht, daher können wir zwar keine Bestätigung für den erstaunlich kleinen Wert der Elektronenaffinität $\text{EA}(\text{CH}_2) = 0,210 \text{ eV} \pm 0,030 \text{ eV}$ geben, sondern nur eine obere Grenze von 0,6 eV für diese Größe beziffern.

4. In dem Querschnitt (Abb. 4) deutet sich ab 2,2 eV (trotz relativ geringer Genauigkeit der Meßpunkte) ein Anstieg an, der mit dem Einsetzen von Übergängen $\text{CH}_2^- (^2\text{B}_1) \rightarrow \text{CH}_2 (^1\text{B}_1)$ zu erklären sein könnte. Denn nach Herzberg und John¹¹ sollte dieser $^1\text{B}_1$ -Molekülzustand etwa $T_0 = 1,3 \text{ eV}$ über dem $^3\text{B}_1$ -Grundzustand liegen und einen Bindungswinkel von 140° aufweisen. Da CH_2^- jedoch nur einen Bindungswinkel von 99° ¹⁰ hat, sollte der Übergang $\text{CH}_2^- (^2\text{B}_1) \rightarrow \text{CH}_2 (^1\text{B}_1)$ nicht schon bei der berechneten Minimalenergie $\text{EA} + T_0 = 1,51 \text{ eV}$ einsetzen, sondern erst bei einer größeren Photonenenergie und dann das Molekül angeregt (bezüglich der Knickschwingung) zurücklassen.

Diese erhöhte Schwellenenergie kann erklären, warum dieser Übergang bei den LPES-Messungen nicht beobachtet wurde, denn es würden dort Elektronen mit etwa 0,3 eV kinetischer Energie freigesetzt und diese Energie liegt nach älteren Veröffentlichungen¹² an der unteren Nachweisgrenze der LPES-Apparatur.

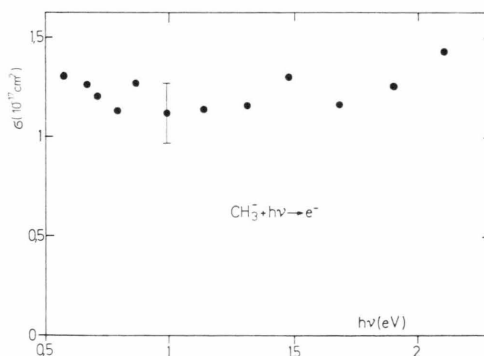
Zusammenfassend ist zu bemerken, daß unsere experimentellen Querschnittsmessungen die Interpretation der LPES-Messungen – soweit es möglich ist – bestätigen.

Der Absolutwert des Wirkungsquerschnittes wurde durch Anschlußmessungen an C^- ¹³ bestimmt.

CH_3^-

Der gemessene Wirkungsquerschnitt ist in Abb. 5 dargestellt.

Es zeigt sich kein signifikanter Anstieg der Querschnittskurve in dem untersuchten Energiebereich, daher wurde auf genauere Messungen verzichtet. Als Vergleichswert liegt ein theoretischer Wert für die

Abb. 5. Wirkungsquerschnitt für Photodetachment bei CH_3^- .

Vertikale Elektronenaffinität $\text{VEA} = -0,24 \text{ eV}$ ¹⁴ vor. Da die VEA die Bindungsenergie für ein zusätzliches Elektron an ein Molekül im Grundzustand bei festgehaltener Geometrie des Moleküls ist, sagt der kleine negative Wert noch nichts über die Stabilität des negativen Ions bei evtl. veränderter Molekülgeometrie aus. Der kleine Zahlenwert mit dem falschen Vorzeichen kann jedoch als Hinweis darauf gewertet werden, daß die Elektronenaffinität auch sehr klein ist, was mit unseren Messungen im Einklang ist, denn die niederenergetische Einsatzschwelle für Photodetachment liegt unter 0,5 eV.

Verträglich mit unseren Messungen ist auch das Ergebnis einer anderen Berechnung¹⁵ $\text{EA}(\text{CH}_3) = 0,3 \text{ eV}$.

S_3^-

Für dieses Molekülion bestand ein besonderes Interesse, da seine Erzeugung durch Elektronenstoß aus S_8 im hiesigen Institut untersucht worden ist¹⁶. Es zeigt sich dabei, daß bei thermischen Elektronenenergien dieses Ion mit einer größeren Wahrscheinlichkeit gebildet wird, als alle anderen Bruchstückionen $S^- \dots S_6^-$. Aus diesen Ergebnissen konnte keine genaue Aussage über die Elektronenaffinität hergeleitet werden, diese erhofften wir aus unseren Messungen ableiten zu können. Die Abb. 6 zeigt die gemessenen Wirkungsquerschnitte.

Ab 1,9 eV (korr.) ist ein Anstieg im Querschnitt zu erkennen, jedoch auch bei kleineren Photonenenergien verschwindet der Querschnitt nicht.

Der Querschnitt für die Erzeugung von Neutralprodukten (Photodetachment + Photodissoziation) war bei unseren Messungen größer als der für die Erzeugung von Elektronen (nur Photodetachment), wenn die beiden relativen Querschnitte bei 2,45 eV angeglichen wurden (s. Abbildung 6). Da jedoch nur die beiden relativen Querschnitte bestimmt werden konnten, ist dies nur als ein Hinweis darauf zu

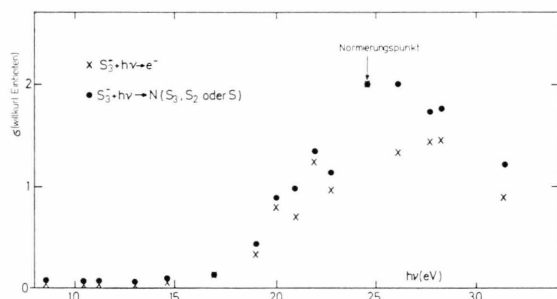


Abb. 6. Wirkungsquerschnitt für die Photoerzeugung von Elektronen (x x x) und Neutralteilchen (● ● ●) bei S_3^- .

verstehen, daß Photodissoziation wahrscheinlich auch eine Rolle spielt. Wenn dies der Fall ist, so ist es erstaunlich, daß die Energieabhängigkeit des Querschnittes für Dissoziation einen sehr ähnlichen Verlauf hat wie die für Photodetachment. Da andere Untersuchungen an S_3^- nicht bekannt sind, liegt es nahe, zum Vergleich solche Experimente an O_3^- heranzuziehen¹⁷⁻¹⁹. Dort wurde ein Anstieg des Vernichtungsquerschnittes ab etwa 2 eV Photonenenergie gefunden, wobei auch Photodissoziation¹⁷ beobachtet wurde. Es handelt sich jedoch um „drift-tube“-Experimente, die den Vorteil haben, daß Vibrationsanregungen der Molekülonen beim Durchlauf der Ionen durch ein Puffergas auf einen thermischen Rest abgeregert werden. In unserem Experiment ist der Vibrationszustand der Ionen unbestimmt; der niederenergetische Anstieg kann also zu kleineren Energien verschoben sein, wenn Übergänge von vibrations-angeregten Ionen zum Vibrations-Grundzustand des Moleküls merkliche Beiträge zum Querschnitt liefern.

Für O_3^- werden Berechnungen zitiert¹⁹, die für O_3 und O_3^- eine sehr ähnliche Molekülgeometrie (Kernabstände, Bindungswinkel) im jeweiligen Grundzustand vorhersagen. Daraus wird dort der Schluß gezogen, daß die gemessene Schwellenenergie gleich der Elektronenaffinität von O_3 ist.

Da für S_3 und S_3^- derartige Berechnungen nicht bekannt sind, hilft hier nur die Annahme weiter, daß ein Analogieschluß erlaubt ist, daß also auch S_3 und S_3^- etwa die gleiche Molekülgeometrie besitzen. Damit läßt sich dann die Elektronenaffinität $EA(S_3) = 2,0 \text{ eV} \pm 0,15 \text{ eV}$ abschätzen. Der niederenergetische Beitrag zum Wirkungsquerschnitt könnte eventuell mit der Existenz elektronisch angeregter S_3^- -Ionen erklärt werden.

¹ R. Rackwitz, D. Feldmann, H. J. Kaiser u. E. Heinicke, Z. Naturforsch. **32a**, 576 [1977]; voranstehende Arbeit.
² G. Herzberg, Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1950.
³ A. E. Douglas u. K. S. Rao, Can. J. Phys. **36**, 565 [1958].
⁴ F. Creutzberg, Can. J. Phys. **44**, 1583 [1966].
⁵ P. K. Carroll u. A. T. Tully, J. Phys. **B 9**, L 427 [1976].
⁶ S. L. Bennett, J. L. Margrave u. J. L. Franklin, J. Chem. Phys. **61**, 1647 [1974].
⁷ P. Perdigan u. J. D'Incan, Can. J. Phys. **48**, 1140 [1970].
⁸ S. L. Bennett, J. L. Margrave, J. L. Franklin u. J. E. Hudson, J. Chem. Phys. **59**, 5814 [1973].
⁹ D. S. Burch, S. J. Smith, L. M. Branscomb u. S. Geltman, Phys. Rev. **111**, 504 [1958].
¹⁰ P. F. Zittel, G. B. Ellison, S. V. O'Neil, E. Herbst, W. C. Lineberger u. W. P. Reinhardt, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 3731 [1976].

¹¹ G. Herzberg u. J. W. C. John, Proc. Roy. Soc. **A 295**, 107 [1966].
¹² M. W. Siegel, R. J. Celotta, J. L. Hall, J. Levine u. R. A. Bennett, Phys. Rev. **A 6**, 607, 631 [1972].
¹³ M. L. Seman u. L. M. Branscomb, Phys. Rev. **125**, 1602 [1962].
¹⁴ L. S. Cederbaum u. W. v. Nissen, Phys. Lett. **47 A**, 199 [1974].
¹⁵ F. Driessler, R. Ahlrichs, V. Staemmler u. W. Kutzelnigg, Theor. Chim. Acta **30**, 315 [1973].
¹⁶ W. Simon, Dissertation, Hamburg 1972, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **12**, 159 [1973].
¹⁷ P. C. Cosby, R. A. Bennett, J. R. Peterson u. J. T. Moseley, J. Chem. Phys. **88**, 1612 [1975].
¹⁸ R. Byerly u. E. C. Beaty, J. Geophys. Res. **76**, 4596 [1971].
¹⁹ S. F. Wong, T. V. Vorburger u. S. B. Woo, Phys. Rev. **A 5**, 2598 [1972].