

## Deutung der $K_{\alpha}$ -Satelliten bei leichten Elementen\*

HERMANN HARTMANN und DIETER HENDEL

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 2. Juli 1969

### *Interpretation of the $K_{\alpha}$ -Satellites of the Light Elements*

Starting from the  $KL$ -ionisation the  $K_{\alpha}$ -satellites ( $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha'_3$ ,  $\alpha_4$ ) of the elements  $Z = 8$  to  $Z = 12$  have been assigned to the corresponding transitions. The transitions have been calculated by the  $Z$ -dependence-theory including the second approximation.

Ausgehend von der  $KL$ -Ionisation wurden die  $K_{\alpha}$ -Satelliten ( $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha'_3$ ,  $\alpha_4$ ) der Elemente  $Z = 8$  bis  $Z = 12$  den entsprechenden Übergängen zugeordnet. Die Berechnung der Übergänge wurde nach der  $Z$ -Dependence-Theorie bis einschließlich zweiter Näherung durchgeführt.

Les satellites  $K_{\alpha}$  ( $\alpha'$ ,  $\alpha''$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha'_3$ ,  $\alpha_4$ ) des éléments  $Z = 8$  à  $Z = 12$  ont été attribués aux transitions correspondantes à partir de l'ionisation  $KL$ . Les transitions ont été calculées par la théorie dépendant de  $Z$  en tenant compte de l'approximation seconde.

### Einleitung

Die Struktur der  $K_{\alpha}$ -Spektren des Magnesiums [3], Natriums [3], Neons [4] (in der Gasphase), Fluors [3] und des Sauerstoffs [2] (in polaren Oxiden) zeigt eine auffallende Übereinstimmung. Bei den  $K_{\alpha}$ -Spektren dieser Elemente werden auf der kurzwelligen Seite der Hauptlinie  $K_{\alpha_1/\alpha_2}$  intensive Satelliten sichtbar, die linear mit abnehmender Kernladungszahl  $Z$  zur Hauptlinie hinwandern. Beim Sauerstoff- $K_{\alpha}$ -Spektrum [2] deutet sich außerdem eine langwellige Komponente an.

Zur Entstehung der kurzwelligen Satelliten wurden mehrere Theorien diskutiert [5–8]. Nach den heute vorliegenden experimentellen Befunden [4, 9, 10] herrscht Berechtigung zu der Annahme – und die Rechnung bestätigt es –, daß die kurzwelligen Satelliten dieser Elemente durch eine  $KL$ -Ionisation der vorher abgeschlossenen  $K$ - und  $L$ -Schale hervorgerufen werden.

Kennard und Ramberg [18] sowie Horák [16] gingen ebenfalls von dieser Annahme aus und berechneten die Energien der dann möglichen Übergänge (Russel-Saunders-Kopplung):

$$\begin{aligned} 1s2s2p^6, {}^1S &\rightarrow 1s^22s2p^5, {}^1P & (a) \\ {}^3S &\rightarrow {}^3P & (b) \\ 1s2s^22p^5, {}^1P &\rightarrow 1s^22s^22p^4, {}^1S & (c) \\ {}^1P &\rightarrow {}^1D & (d) \\ {}^3P &\rightarrow {}^3P & (e) \end{aligned} \quad (1)$$

\* Herm Prof. Timm in dankbarer Würdigung der Hilfen, die die BASF für den Aufbau unserer theoretisch-chemischen Arbeitsgruppe geleistet hat, zum 60. Geburtstag gewidmet.

für Natrium bzw. Neon. Sie konnten aber allein aus den berechneten Energien die Satelliten nicht zuordnen, sondern kamen erst nach zusätzlichen Betrachtungen über die Intensitäten zu ihrer Zuordnung.

Theoretische Untersuchungen über die  $O-K_\alpha$ - und  $F-K_\alpha$ -Spektren liegen in der Literatur bisher nicht vor.

In der vorliegenden Arbeit werden die Übergänge (1) für die angegebenen Elemente nach der  $Z$ -Dependence-Theorie (ZD) [12] bis einschließlich zweiter Näherung berechnet, um auch eventuelle energetische Überschneidungen in Abhängigkeit von  $Z$  zu erfassen und um zweitens die Zuordnung nach Kennard und Ramberg [18] sowie nach Horák [16] überprüfen zu können.

### Berechnung und Übergänge

In der ZD-Theorie ist die Schrödinger-Gleichung eines freien  $N$ -Elektronen-Ions mit der Kernladungszahl  $Z$  gegeben zu:

$$\left[ H_0(N, 1) + \frac{1}{Z} V(N) \right] \Psi = e \cdot \Psi \quad (2)$$

mit

$$H_0(N, 1) = - \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{2} A_i + \frac{1}{r_i} \right), \quad V(N) = \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3), (4)$$

und

$$e = E/Z^2 \quad (\text{in atomaren Einheiten}). \quad (5)$$

Die Gesamtenergie  $E$  erhält man nach der Störungsrechnung mit  $1/Z$  als Störparameter zu

$$E = e_0 Z^2 + e_1 Z + e_2 + \dots e_i Z^{2-i} + \dots, \quad (6)$$

wobei die Koeffizienten  $e_i$  nach der Störungsrechnung  $i$ -ter Ordnung bestimmt werden.

Die Eigenfunktionen  $\Psi_0([nl]\gamma pSL)$  des ungestörten Problems (2) sind Heisenberg-Slater-Funktionen bzw. Linearkombinationen von ihnen, die wegen  $Z=1$  in  $H_0(N, Z)$  aus exakten Wasserstoffeigenfunktionen aufgebaut werden können. Bei der Bezeichnung der Eigenfunktionen bedeutet:

- $[nl]$  die Konfiguration  $(n_1 l_1, \dots, n_N l_N)$ ,
- $\gamma$  das Kopplungsschema,
- $p$  die Parität,
- $S$  der Gesamtspin,
- $L$  der Gesamtdrehimpuls.

Die Koeffizienten  $e_0$  ergeben sich zu:

$$e_0 = - \sum_{i=1}^N 1/2n_i^2 \quad (7)$$

und die Koeffizienten  $e_1$  wurden für die in dieser Arbeit auftretenden Konfigurationen von Layzer [15] bzw. Horák [16] berechnet.

Der Koeffizient  $e_2$  zerfällt in mehrere Teile [12]. Layzer [19] konnte zeigen, daß der Hartree-Fock-Anteil  $e_2^{\text{HF}}$ , der den größten Beitrag zu  $e_2$  liefert, in der

ZD-Theorie durch

$$e_2^{\text{HF}}([n'l] \gamma p S L) = \sum_{n'} \frac{[\langle [n'l] \gamma p S L | V(N) | [n'l] \gamma p S L \rangle]^2}{e_0(n) - e_0(n')} \quad (8)$$

gegeben ist, wobei die Zustände  $([n'l] \gamma p S L)$  und  $([n'l'] \gamma p S L)$  sich nur in einer einzigen Hauptquantenzahl  $n_i \neq n'_i$  unterscheiden, und  $\sum_{n'}$  sagt, daß über alle diskreten Zustände mit Ausnahme  $e_0(n) = e_0(n')$  summiert und über die kontinuierlichen integriert wird.

Mit den Funktionen  $\Psi_0([n'l] \gamma p S L)$ , die für verschiedene  $S$  bzw.  $L$  nach dem Gray-Wills-Verfahren bestimmt werden [13], lassen sich die Koeffizienten  $e_2^{\text{HF}}$  nach dem bekannten Verfahren (s. z. B. Condon-Shortley [14]) berechnen. Man erhält sie zu:

$$\begin{aligned} e_2^{\text{HF}}(1s^2 2s^2 2p^4, {}^1S, {}^1D, {}^3P) = & \\ & + \sum_{n \neq 1,2} 2A(n) \cdot [ + R^0(1s 1s n s 1s) + 2R^0(1s 2s n s 2s) - R^0(1s 2s 2s n s) \\ & \quad + 4R^0(1s 2p n s 2p) - \frac{2}{3} R^1(1s 2p 2p n s) ]^2 \\ & + \sum_{n \neq 1,2} 2B(n) \cdot [ + 2R^0(2s 1s n s 1s) - R^0(2s 1s 1s n s) + R^0(2s 2s n s 2s) \\ & \quad + 4R^0(2s 2p n s 2p) - \frac{2}{3} R^1(2s 2p 2p n s) ]^2 \\ & + \sum_{n \neq 1,2} 4B(n) \cdot [ + 2R^0(2p 1s n p 1s) - \frac{1}{3} R^1(2p 1s 1s n p) + 2R^0(2p 2s n p 2s) \\ & \quad - \frac{1}{3} R^1(2p 2s 2s n p) + 3R^0(2p 2p n p 2p) \\ & \quad + \{ 0 \cdot \delta({}^1S, {}^mL) - \frac{9}{50} \delta({}^1D, {}^mL) \\ & \quad - \frac{15}{50} \delta({}^3P, {}^mL) \} \cdot R^2(2p 2p 2p n p) ]^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} e_2^{\text{HF}}(1s 2s 2p^6, {}^1, {}^3S) = & \\ & + \sum_{n \neq 1} A(n) \cdot [ 1 - \frac{1}{2} \delta(n, 2) ] \cdot [ + R^0(1s 2s n s 2s) \pm R^0(1s 2s 2s n s) + 6R^0(1s 2p n s 2p) \\ & \quad - R^1(1s 2p 2p n s) ]^2 \\ & + \sum_{n \neq 2} B(n) \cdot [ 1 - \frac{1}{2} \delta(n, 1) ] \cdot [ + R^0(2s 1s n s 1s) \pm R^0(2s 1s 1s n s) \\ & \quad + 6R^0(2s 2p n s 2p) - R^1(2s 2p 2p n s) ]^2 \\ & + \sum_{n \neq 1,2} 6B(n) \cdot [ + R^0(2p 1s n p 1s) - \frac{1}{6} R^1(2p 1s 1s n p) + R^0(2p 2s n p 2s) \\ & \quad - \frac{1}{6} R^1(2p 2s 2s n p) + 5R^0(2p 2p n p 2p) - \frac{2}{3} R^2(2p 2p 2p n p) ]^2 \end{aligned}$$

(+ -Zeichen für  ${}^1S$  und - -Zeichen für  ${}^3S$ ),

$$\begin{aligned} e_2^{\text{HF}}(1s 2s^2 2p^5, {}^1, {}^3P) = & \\ & + \sum_{n \neq 1,2} A(n) \cdot [ + 2R^0(1s 2s n s 2s) - R^0(1s 2s 2s n s) + 5R^0(1s 2p n s 2p) \\ & \quad - \{ + \frac{1}{3} \delta({}^1P, {}^mP) + \delta({}^3P, {}^mP) \} \cdot R^1(1s 2p 2p n s) ]^2 \\ & + \sum_{n \neq 2} B(n) [ 2 - \delta(n, 1) ] [ + R^0(2s 1s n s 1s) - \{ + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \delta(n, 1) \} \cdot R^0(2s 1s 1s n s) \\ & \quad + R^0(2s 2s n s 2s) + 5R^0(2s 2p n s 2p) \\ & \quad - \{ + \frac{5}{6} + (\frac{3}{6} \delta({}^1P, {}^mP) - \frac{1}{6} \delta({}^3P, {}^mP)) \delta(n, 1) \} \cdot R^1(2s 2p 2p n s) ]^2 \\ & + \sum_{n \neq 1,2} 5B(n) \cdot [ + R^0(2p 1s n p 1s) \\ & \quad - \{ + \frac{1}{15} \delta({}^1P, {}^mP) + \frac{3}{15} \delta({}^3P, {}^mP) \} R^1(2p 1s 1s n p) \\ & \quad + 2R^0(2p 2s n p 2s) - \frac{1}{3} R^1(2p 2s 2s n p) + 4R^0(2p 2p n p 2p) \\ & \quad - \frac{8}{25} R^2(2p 2p 2p n p) ]^2, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
e_2^{\text{HF}}(1s^2 2s 2p^5, {}^1, {}^3P) = & \\
& + \sum_{n \neq 1} A(n) [2 - \delta(n, 2)] \cdot [ + R^0(1s 1s n s 1s) + R^0(1s 2s n s 2s) \\
& \quad + \{ -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \delta(n, 2) \} \cdot R^0(1s 2s 2s n s) + 5 R^0(1s 2p n s 2p) \\
& \quad + \{ -\frac{5}{6} + ( -\frac{3}{6} \delta({}^1P, {}^mP) + \frac{1}{6} \delta({}^3P, {}^mP) ) \delta(n, 2) \} \cdot R^1(1s 2p 2p n s)]^2 \\
& + \sum_{n \neq 1, 2} B(n) \cdot [ + 2 R^0(2s 1s n s 1s) - R^0(2s 1s 1s n s) + 5 R^0(2s 2p n s 2p) \\
& \quad - \{ + \frac{1}{3} \delta({}^1P, {}^mP) + \delta({}^3P, {}^mP) \} \cdot R^1(2s 2p 2p n s)]^2 \\
& + \sum_{n \neq 1, 2} 5 B(n) \cdot [ + 2 R^0(2p 1s n p 1s) - \frac{1}{3} R^1(2p 1s 1s n p) + R^0(2p 2s n p 2s) \\
& \quad - \{ + \frac{1}{15} \delta({}^1P, {}^mP) + \frac{3}{15} \delta({}^3P, {}^mP) \} \cdot R^1(2p 2s 2s n p) \\
& \quad + 4 R^0(2p 2p n p 2p) - \frac{8}{25} R^2(2p 2p 2p n p)]^2 .
\end{aligned}$$

Hierbei ist

$$A(n) = \frac{1}{-\frac{1}{2} + \frac{1}{2n^2}}, \quad B(n) = \frac{1}{-\frac{1}{8} + \frac{1}{2n^2}},$$

$$\delta(n, 2) = \begin{cases} 1 & \text{für } n = 2 \\ 0 & \text{für } n \neq 2 \end{cases} \quad \text{und} \quad \delta({}^1P, {}^mL) = \begin{cases} 1 & \text{für } m = 1 \text{ und } P = L \\ 0 & \text{für } m \neq 1 \text{ oder } P \neq L \end{cases}$$

ebenso für  $\delta({}^1D, {}^mL)$  usw.

Zur Berechnung der Slater-Typ-Integrale  $R^k(n_1 l_1 n_2 l_2 n_3 l_3 n_l)$  siehe Ref. [11, 12].

In der hier durchgeführten Näherung läuft die Hauptquantenzahl  $n$  bis 200 und die Integration über die kontinuierlichen Zustände bleibt unberücksichtigt.<sup>1</sup>

Die Werte für  $e_0$ ,  $e_1$  und  $e_2^{\text{HF}}$  sind in der Tab. 1 und die daraus folgenden Energien für die Übergänge (1) der Elemente Sauerstoff bis Magnesium in der Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Koeffizienten  $e_0$ ,  $e_1$  und  $e_2^{\text{HF}}$  (Gl. 6) in at. E

Zustand	$e_0$	$e_1$	$e_2^{\text{HF}}$
$1s 2s 2p^6$ $\begin{cases} {}^1S \\ {}^3S \end{cases}$	$-\frac{11}{8}$	+5,1413	-6,0351
$1s 2s^2 2p^5$ $\begin{cases} {}^1P \\ {}^3P \end{cases}$	$-\frac{11}{8}$	+4,9658	-5,4582
$1s^2 2s 2p^5$ $\begin{cases} {}^1P \\ {}^3P \end{cases}$	$-\frac{7}{4}$	+5,8928	-6,6650
$1s^2 2s^2 2p^4$ $\begin{cases} {}^1S \\ {}^1D \\ {}^3P \end{cases}$	$-\frac{7}{4}$	+5,7072 <sup>a</sup>	-6,0604 <sup>a</sup>
$1s 2s^2 2p^6$ ${}^2S$	$-\frac{12}{8}$	+5,6830	-5,9790
$1s^2 2s^2 2p^5$ ${}^2P$	$-\frac{15}{8}$	+5,6619	-5,9030
		+6,3424	-8,0209
		+7,1343	-8,7182

<sup>a</sup> Bei Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung innerhalb eines Komplexes; siehe [11, 15].

<sup>1</sup> Die Rechnung wurde auf der IBM 7094 im Deutschen Rechenzentrum Darmstadt durchgeführt.

Tabelle 2. Berechnete Energien der Übergänge (1) in eV für die Kernladungszahlen Z = 8 bis Z = 12

Übergang <sup>a</sup>	Kernladungszahl				
	8	9	10	11	12
(a)	506,59	659,61	833,03	1026,86	1241,10
(b)	510,74	664,16	837,98	1032,21	1246,85
(c)	508,13	661,42	835,12	1029,23	1243,74
(d)	511,09	665,04	839,40	1034,16	1249,33
(e)	509,75	663,29	837,29	1031,70	1246,52
K <sub>α<sub>1</sub>/α<sub>2</sub></sub>	499,63	651,55	823,87	1016,60	1229,74

<sup>a</sup> Siehe Gl. (1).

### Zuordnung der Übergänge

Vergleichen wir die berechnete energetische Reihenfolge der Übergänge (Tab. 2) mit der energetischen Reihenfolge der Satelliten (Tab. 3), so gelangen wir zu folgender Zuordnung:

$$(a) = \alpha'', \quad (b) = \alpha'_3, \quad (c) = \alpha', \quad (d) = \alpha_4, \quad (e) = \alpha_3. \quad (9)$$

Diese Zuordnung stimmt mit der von Kennard und Ramberg [18] für Natrium und der von Horák [16] für Neon gefundenen überein, bis darauf, daß die erst genannten Autoren den Übergang (a) ebenfalls dem  $\alpha'$ -Satelliten zugeordnet haben.

Die Zuordnung (9) ist noch zu diskutieren, denn die berechneten Absolut-Energien der Übergänge sind kleiner und die Abstände der einzelnen Übergänge voneinander größer als die der Satelliten im Spektrum. Das gleiche gilt bezüglich der Hauptlinie.

Diese Abweichungen dürften eine Folge der oben beschriebenen Einschränkungen bei der Rechnung sein. Denn wie die folgende Abschätzung zeigt, stimmen die Absolut-Energien der Übergänge (1) mit den Satelliten-Energien recht gut überein, wenn die Näherung nur weit genug getrieben würde.

Die Abweichungen, mit denen die Endzustände berechnet wurden, sind bekannt (Tab. 4). Nehmen wir in erster Näherung an, daß die Anfangszustände in der hier durchgeführten Näherung mit demselben relativen Fehler behaftet sind wie die Endzustände, so erhält man die in Tabelle 5 angegebenen Energien für die Übergänge (1).

Tabelle 3. Gemessene Energien der K<sub>α</sub>-Linien für die Elemente Sauerstoff bis Magnesium in eV

Linie	Kernladungszahl				
	8 <sup>a</sup>	9 <sup>b</sup>	10 <sup>c</sup>	11 <sup>b</sup>	12 <sup>b</sup>
K <sub>α<sub>1</sub>/α<sub>2</sub></sub>	525,32	676,66	850,04	1040,78	1253,39
α'' <sup>d</sup>	—	—	852,76	—	—
α'	526,19	678,51	853,44	1044,84	1258,66
α <sub>3</sub>	527,42	680,33	855,89	1047,80	1261,96
α' <sub>3</sub> <sup>d</sup>	—	—	856,43	—	—
α <sub>4</sub>	528,35	681,42	856,98	1049,33	1263,87

<sup>a</sup> BaO [2]. — <sup>b</sup> Nach [3]. — <sup>c</sup> Nach [4]. — <sup>d</sup> Für diese Satelliten liegen — außer für Neon — keine genauen Werte vor, da sie mit der Hauptlinie bzw. mit den α<sub>3</sub>, α<sub>4</sub>-Satelliten überlagert sind.

Tabelle 4. Gesamtenergien der Endzustände (1) für  $Z = 8$  in eV

	$1s^2 2s^2 2p^4$			$1s^2 2s 2p^5$	
	$^3P$	$^1D$	$^1S$	$^3P$	$^1P$
Exp. <sup>a</sup>	2043,91	2041,96	2039,74	2028,25	2020,37
Theor.	1975,71	1973,13	1970,17	1955,65	1946,13

<sup>a</sup> Nach [17].Tabelle 5. Korrigierte Absolut-Energien der Übergänge (1) und Satelliten-Energien für  $Z = 8$  in eV

	(a)	(c)	(e)	(b)	(d)
Ber.	525,91	526,07	527,34	529,69	528,92
Exp. <sup>a</sup>	—	526,19	527,42	528,0 <sup>b</sup>	528,35

<sup>a</sup> BaO nach [2]. — <sup>b</sup> Nicht aufgelöst.Tabelle 6. Term aufspaltung  $E(1s^2 2s^2 2p^4, ^1S) - E(1s^2 2s^2 2p^4, ^1D)$  für  $Z = 8$  bis  $Z = 12$  in eV

	Kernladungszahl				
	8	9	10	11	12
Theor.	2,96	3,62	4,28	4,93	5,59
Exp.(opt.) <sup>a</sup>	2,22	2,99	3,71	4,42	5,12
Exp.( $\alpha_4 - \alpha'$ )	2,16 <sup>b</sup>	2,91 <sup>c</sup>	3,54 <sup>c</sup>	4,49 <sup>c</sup>	5,21 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Nach [20]. — <sup>b</sup> BaO [2]. — <sup>c</sup> NaF [3]. — <sup>d</sup> Mg [3]. — <sup>e</sup> Nach [4].

Tab. 5 sagt aber noch nichts über die Zuordnung der Satelliten untereinander aus, denn dazu ist die beschriebene Abschätzung zu grob. Zur Prüfung der Zuordnung der Satelliten untereinander bieten sich die aus den optischen Spektren bekannten Termdifferenzen der Endzustände an [20].

Am einfachsten ist der Abstand des  $\alpha_4$ - vom  $\alpha'$ -Satelliten zu überprüfen. Er ist bei richtiger Zuordnung durch die Energiedifferenz  $E(1s^2 2s^2 2p^4, ^1S) - E(1s^2 2s^2 2p^4, ^1D)$  bestimmt (1). Vergleichen wir hierzu die Werte aus den optischen Spektren mit denen aus den Röntgen-Spektren ( $\alpha_4 - \alpha'$ ), so erhält man ausgezeichnete Übereinstimmung (Tab. 6). Die geringen Abweichungen erklären sich durch den Einfluß des Kristallfeldes und das schlechtere Auflösungsvermögen im Röntgengebiet.

Die Abstände der weiteren Satelliten voneinander, die durch die unterschiedlichen Termdifferenzen der Anfangs- und Endzustände bestimmt sind, diskutieren wir am O- $K_\alpha$ -Spektrum. Nehmen wir zur Korrektur der berechneten Energie-Abstände der Übergänge voneinander an, daß die jeweilige Termdifferenz der Anfangszustände mit demselben relativen Fehler behaftet ist wie die der Endzustände [20], so ergeben sich die in Tab. 7 angegebenen Abstände der Übergänge voneinander, die mit den gemessenen Satelliten-Abständen gut übereinstimmen, was ebenfalls für die Richtigkeit der Zuordnung spricht.

Tabelle 7. Berechnete Abstände der Übergänge und gemessene Satelliten-Abstände der O-K<sub>x</sub>-Linien (BaO) in eV

Differenz der Übergänge	Theor.	korrig. Theor.	Exp.
(d) $\alpha_4 - (e) \alpha_3$	1,34	1,02	0,93
(e) $\alpha_3 - (c) \alpha'$	1,62	1,22	1,23
(d) $\alpha_4 - (c) \alpha'$	2,96	2,22	2,16
(d) $\alpha_4 - (a) \alpha''$	4,50	3,70	3,6 <sup>a</sup>
(d) $\alpha_4 - (b) \alpha'_3$	0,35	0,28	<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nur als langwellige Komponente sichtbar [2]. — <sup>b</sup> Nicht aufgelöst [2].

Hier wird ein weiteres interessantes Ergebnis sichtbar: Es zeigt sich, daß der Übergang (a) beim Sauerstoff langwelliger als die Hauptlinie  $K_{\alpha_1/\alpha_2}$  ist, denn der gemessene Abstand  $\alpha_4 - K_{\alpha_1/\alpha_2}$  beträgt nur 3,03 eV (Tab. 3), der Abstand  $\alpha_4(d) - \alpha''(a)$  jedoch 3,70 eV (nach Korrektur). Damit erklärt sich auch die langwellige Komponente<sup>2</sup>  $\alpha''$  im Sauerstoff-Spektrum.

Nachdem die beteiligten Zustände bezüglich der Satelliten bekannt sind, hat man nun andererseits die Möglichkeit, aus den Satelliten-Energien die Störung von Atomzuständen als Funktion der chemischen Bindung röntgenspektroskopisch zu untersuchen. So hängt z. B. die Aufspaltung  $E(1s^2 2s^2 2p^4, {}^1D) - E(1s^2 2s^2 2p^4, {}^1S)$ , wie die Meßergebnisse von Tyrén [3] zeigen, stark von der chemischen Bindung ab. Woraus man nun umgekehrt Aussagen über das Kristallfeld machen könnte.

Die chemische Verschiebung der Sauerstoff-K<sub>x</sub>-Linien ist der Inhalt der folgenden Arbeit.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankt D. H. für die finanzielle Unterstützung, die die Durchführung dieser Arbeit wesentlich erleichterte.

## Literatur

1. Meisel, A.: Röntgenspektren und chemische Bindung, Symp. Leipzig 1965.
2. Chun, H. U., Hendel, D.: Z. Naturforsch. **22a**, 1401 (1967).
3. Tyrén, F.: Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, 12 (1940).
4. Moore, H. R., Chalklin, F. C.: Proc. phys. Soc. **68A**, 717 (1955).
5. Wentzel, G.: Ann. Physik **65**, 437 (1921).
6. Druyvesteyn, M. J.: Z. Physik **43**, 707 (1928).
7. Richtmyer, F. K.: Philos. Mag. **6**, 64 (1928).
8. Valasek, J.: Physic. Rev. **52**, 250 (1937).
9. Bäcklin, E.: Z. Physik **27**, 30 (1924).
10. Parrat, L.: Physic. Rev. **49**, 132 (1936).
11. Hendel, D.: Dissertation, Frankfurt a. M. 1969.
12. Layzer, D., Horák, Z., Lewis, M. N., Thompson, D. P.: Ann. Physics **29**, 101 (1964).
13. Schläfer, H. L., Gliemann, G.: Einführung in die Ligandenfeldtheorie. Frankfurt a. M.: Akad. Verlagsges. 1967.
14. Condon, E. U., Shortley, G. H.: The theory of atomic spectra, Chap. VI. Cambridge 1964.

<sup>2</sup> In der Arbeit [2] wurde diese Komponente mit  $\beta'$  bezeichnet.

15. Layzer, D.: Ann. Physics **8**, 271 (1959).
16. Horák, Z.: Proc. physic. Soc. **77**, 980 (1961).
17. Slater, J. C.: Quantum theory of atomic structure, Vol. 1, Table 15-2. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1960.
18. Kennard, E. H., Ramberg, L.: Physic. Rev. **46**, 1040 (1934).
19. Layzer, D.: Physic. Rev. **132**, 735 (1963).
20. Moore, C. E.: Atomic energy levels. National Bureau of Standards, Circular 467.

Dr. D. Hendel  
Institut für physikalische Chemie der Universität  
6000 Frankfurt am Main 1  
Robert-Mayer-Str. 11