

Chemische Verschiebung der Röntgen-Sauerstoff- K_α -Linien in den relativ polaren Oxiden BaO, SrO, CaO und MgO

HERMANN HARTMANN und DIETER HENDEL

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 2. Juli 1969

Chemical Shift of the X-Ray-Oxygen- K_α -Lines of the Fairly Ionic Oxides BaO, SrO, CaO, and MgO

The chemical shift of the oxygen- K_α -lines for the oxides BaO, SrO, CaO and MgO have been calculated by the first order perturbation theory with the help of hydrogen like functions. The crystal field has been approximated by a simple electrostatic potential. The results are in good harmony with the experiment.

Die chemische Verschiebung der Sauerstoff- K_α -Linien in den Oxiden BaO, SrO, CaO und MgO wurde nach der Störungsrechnung 1. Näherung mit wasserstoffähnlichen Funktionen berechnet. Das Kristallfeld wurde durch ein einfaches elektrostatisches Potential approximiert. Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

Le déplacement chimique des raies K_α de l'oxygène pour les oxydes BaO, SrO, CaO et MgO a été calculé par la théorie des perturbations au premier ordre à l'aide de fonctions hydrogénoïdes. Le champ cristallin a été approché par un simple potentiel électrostatique. Les résultats sont en bon accord avec l'expérience.

Einleitung

Die Sauerstoff- K_α -Spektren der relativ polaren Oxide BaO, SrO, CaO und MgO zeigen neben der Hauptlinie K_{α_1/α_2} mehrere, unterschiedlich stark ausgeprägte kurzwellige Satelliten (α' , α_3 , α'_3 , α_4). Außerdem deutet sich auf der langwelligen Seite eine weitere Komponente¹ (α'') an [1].

Wie Chun und Hendel [1] nachweisen konnten, werden die O- K_α -Linien mit abnehmender Polarität der Bindung nieder-energetischer, wobei jedoch die Satelliten-Energien stärker abnehmen als die der Hauptlinie, so daß die kurzwelligen Satelliten (α' , α_3 , α'_3 , α_4) mit abnehmender Polarität der Bindung zur K_{α_1/α_2} -Linie hin- und die langwellige Komponente (α'') von ihr wegwandern.

Eine ähnliche unterschiedliche Verschiebung der Satelliten und der Hauptlinie stellten Demjochin und Satschenko bei den K_α -Spektren des Mg, Al und Si bei dem Übergang vom Oxid zum Metall fest [3].

Zur Berechnung der chemischen Verschiebung der O- K_α -Linien gehen wir von den Anfangs- und Endzuständen der Satelliten bzw. der Hauptlinie, die, wie die

¹ In der Arbeit [1] wurde diese Komponente mit β' bezeichnet.

Verfasser zeigen konnten [2], den Übergängen

$$\begin{aligned}
 1s2s2p^6, {}^1S &\rightarrow 1s^22s2p^5, {}^1P & (\alpha'') \\
 & & {}^3S \rightarrow {}^3P & (\alpha'_3) \\
 1s2s^22p^5, {}^1P &\rightarrow 1s^22s^22p^4, {}^1S & (\alpha') \\
 & & {}^1P \rightarrow {}^1D & (\alpha_4) \\
 & & {}^3P \rightarrow {}^3P & (\alpha_3) \\
 1s2s^22p^6, {}^2S &\rightarrow 1s^22s^22p^5, {}^2P & (K_{\alpha_1/\alpha_2})
 \end{aligned} \tag{1}$$

entsprechen, aus. Die Annahme, daß es sich bei der chemischen Verschiebung nur um kleine elektrostatische Störungen der Zustände (1) handelt, ist berechtigt, solange die prinzipielle Struktur der O- K_α -Spektren mit der des Ne- K_α -Spektrums (in der Gasphase!) übereinstimmt².

Das Kristallfeld, in dem sich die Sauerstoff-Ionen befinden, wird hier durch ein einfaches elektrostatisches Störpotential approximiert, und die Energie-Verschiebung wird dann mit wasserstoffähnlichen Funktionen nach der Störungsrechnung 1. Ordnung berechnet.

Berechnung der chemischen Verschiebung

In erster Näherung kann man für das elektrostatische Störpotential der hier betrachteten Oxide Kugelsymmetrie annehmen.

Wir wählen für den Störoperator $V(r)$ den Ansatz

$$V(r) = A \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \exp \left(-b \frac{r}{a_0} \right), \tag{2}$$

wobei a_0 den Bohrschen Radius und A und b Parameter darstellen. Der Parameter b bestimmt den Radius R_0 der positiv geladenen „Kugelschale“, in der sich das Sauerstoff-Ion befindet, und A wird durch das Potential $V(R_0)$ auf der „Kugelschale“, das wir aus den Ionisierungsenergien der Metalle unter Eliminierung des kinetischen Anteils (Virialsatz) bestimmen, festgelegt.

Am Sauerstoff-Kern soll das positive Störpotential, bedingt durch die am Sauerstoff lokalisierten Elektronen, Null sein, und für $r > R_0$ geht es wieder gegen Null. In diesem Ansatz kann die Tatsache berücksichtigt werden, daß die am Sauerstoff lokalisierten Elektronen um so stärker zu den Metall-Atomen hingezogen werden, je größer die Ionisierungsenergie der Metalle ist.

Die Einelektronen-Energieverschiebungen, die man mit dem Störoperator (2) und den wasserstoffähnlichen Funktionen nach der Störungsrechnung 1. Ordnung erhält, sind:

$$\Delta E_{1s} = \langle R(1s) | V(r) | R(1s) \rangle = -96A \cdot \frac{(Z - s_{1s})^3}{[2(Z - s_{1s}) + b]^5}, \tag{3}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{2s} = \langle R(2s) | V(r) | R(2s) \rangle &= -12A(Z - s_{2s})^3 \\
 &\cdot \left[\frac{1}{(Z - s_{2s} + b)^5} - \frac{5(Z - s_{2s})}{(Z - s_{2s} + b)^6} + \frac{15(Z - s_{2s})^2}{2(Z - s_{2s} + b)^7} \right], \tag{4}
 \end{aligned}$$

$$\Delta E_{2p} = \langle R(2p) | V(r) | R(2p) \rangle = -30A \cdot \frac{(Z - s_{2p})^5}{(Z - s_{2p} + b)^6}, \tag{5}$$

² Das ist erst bei den weniger polaren Oxiden nicht mehr der Fall [1].

Tabelle 1. Abschirmungsparameter für die 1s-, 2s- und 2p-Elektronen

| Zustand | s_{1s} | s_{2s} | s_{2p} |
|-----------------------|----------|----------|----------|
| $1s2s^22p^6, {}^2S$ | 0,0 | 1,0973 | 3,8625 |
| $1s^22s^22p^5, {}^2P$ | 0,3125 | 1,8685 | 4,4600 |
| $1s2s2p^6, {}^1S$ | 0,0 | 0,7956 | 3,2949 |
| 3S | 0,0 | 0,7956 | 3,2656 |
| $1s^22s2p^5, {}^1P$ | 0,3125 | 1,5912 | 3,8960 |
| 3P | 0,3125 | 1,5912 | 3,8491 |
| $1s2s^22p^5, {}^1P$ | 0,0 | 1,0973 | 3,5337 |
| 3P | 0,0 | 1,0973 | 3,5064 |
| $1s^22s^22p^4, {}^1S$ | 0,3125 | 1,8685 | 4,1480 |
| 1D | 0,3125 | 1,8685 | 4,1237 |
| 3P | 0,3125 | 1,8685 | 4,1026 |

Tabelle 2. Berechnete Energieabnahme der O- K_{α} -Linien in den angegebenen Oxiden gegenüber dem freien Sauerstoff-Ion in eV

| Linie | BaO | SrO | CaO | MgO |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| K_{α_1/α_2} | -2,16 | -2,35 | -2,53 | -3,16 |
| α'' | -2,19 | -2,39 | -2,57 | -3,21 |
| α' | -2,29 | -2,50 | -2,69 | -3,36 |
| α_3 | -2,43 | -2,66 | -2,86 | -3,57 |
| α'_3 | -2,50 | -2,74 | -2,94 | -3,68 |
| α_4 | -2,57 | -2,82 | -3,02 | -3,78 |

wobei die Abschirmungsparameter s_{nl} (Tab. 1), die neben der Konfiguration noch von den Zuständen abhängen, aus den Koeffizienten e_1 (s. [2], Tab. 1) und den Zweielektronen-Abschirmungsparametern nach Layzer [4] bestimmt werden.

Der Radius der „Kugelschale“ und damit der Parameter b läßt sich so justieren, daß die berechnete Verschiebung der Hauptlinie K_{α_1/α_2} mit der gemessenen beim Übergang vom BaO über SrO zum CaO möglichst gut übereinstimmt. Man erhält $b = 1,1$, was einem Radius R_0 von $0,96 \text{ \AA}$ entspricht.

Die Ergebnisse für die Verschiebungen der Satelliten und der Hauptlinie (1) sind in der Tab. 2 zusammengefaßt.

Diskussion der chemischen Verschiebung

Durch die umgebenden Metall-Ionen werden die Sauerstoff- K_{α} -Linien niederenergetischer. Dies deckt sich mit der Vorstellung, daß man die Wirkung der positiv geladenen „Kugelschale“ formal als Abnahme der Kernladungszahl des Sauerstoffs betrachten kann: die Satelliten-Energien nehmen stärker ab als die der Hauptlinie. Die Satelliten (α' , α_3 , α'_3 , α_4) wandern zur Hauptlinie hin bzw. α'' weg. Analog ist es z. B. beim Übergang vom Fluor- zum Sauerstoff- K_{α} -Spektrum.

Die berechneten Änderungen der Verschiebungen von Oxid zu Oxid zeigen eine relativ gute Übereinstimmung mit dem Experiment (Tab. 3).

Tabelle 3. *Berechnete und gemessene Verschiebungs-Änderung der O- K_α -Linien in eV*

| Linie | | BaO | → | SrO | → | CaO | → | MgO |
|-------------------------|-------------------|-------|---|-------|---|--------------|---|-----|
| K_{α_1/α_2} | exp. ^b | -0,22 | | -0,09 | | +0,22 | | |
| | ber. | -0,19 | | -0,18 | | -0,63 | | |
| α_3 | exp. | -0,40 | | -0,14 | | ^a | | |
| | ber. | -0,23 | | -0,20 | | -0,71 | | |
| α_4 | exp. | -0,35 | | -0,13 | | -0,90 | | |
| | ber. | -0,25 | | -0,20 | | -0,76 | | |

^a Nicht aufgelöst bei MgO.^b Nach [1].

Wie man aus der Tab. 3 ersehen kann, nimmt die Energie der Satelliten von Oxid zu Oxid stärker ab als die der Hauptlinie. Die erste Diskrepanz wird beim MgO sichtbar. Die K_{α_1/α_2} -Linie müßte nach der Rechnung nieder-energetischer als die des CaO sein. Das Experiment sagt das Gegenteil.

Dies kann zwei Ursachen haben: erstens, die Hauptlinie K_{α_1/α_2} ist mit den α'' , α' , α_3 -Satelliten überlagert, so daß das gemessene Maximum [1] nicht der tatsächlichen Lage der K_{α_1/α_2} -Linie entspricht; zweitens ist es möglich, daß durch die $1s$ -Ionisation des Sauerstoffs im MgO die Erhöhung der effektiven Kernladungszahl nicht mehr ausreicht, um den homöopolaren Anteil der Bindung aufzuheben, wogegen es bei der $1s2p$ -Ionisation noch der Fall zu sein scheint (Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Verschiebung des α_4 -Satelliten), so daß der Einfluß der chemischen Bindung nicht mehr als kleine elektrostatische Störung der Atomzustände betrachtet werden kann. Dies wird bei den weniger polaren Oxiden wie z. B. BeO und Al_2O_3 noch stärker der Fall sein, so daß man diese K_α -Spektren nicht mehr mit dem hier verwendeten Verfahren behandeln kann. Dagegen ist es sehr wahrscheinlich, daß man die Verschiebung der Na- und F- K_α -Linien nach diesem Modell deuten kann.

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

Literatur

1. Chun, H. U., Hendel, D.: Z. Naturforsch. **22a**, 1401 (1967).
2. Hartmann, H., Hendel, D.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **15**, 303 (1969).
3. Demjochin, W. F., Satschenko, W. P.: In: Meisel, A.: Röntgenspektren und chemische Bindung, Symp. Leipzig 1965.
4. Layzer, D.: Ann. Physics **8**, 271 (1959).

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