

Institut für Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt (Main)

## Die Bestimmung der Bindungsenergien der 1s-Elektronen der leichten Elemente aus ihren Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet\*

Von

HERMANN HARTMANN und HANS-ULRICH CHUN

In dieser Arbeit wird über die Messung der Bindungsenergien der 1s-Elektronen der Elemente Neon, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff aus ihren Röntgenabsorptionsspektren berichtet. Die Absorptionsfrequenzen liegen im ultraweichen Röntgengebiet zwischen 14 und 45 Å. Es wird ein Spektrograph beschrieben, der besonders zur Messung der Absorption von Gasen konstruiert wurde.

Die Bindungsenergien können nicht direkt den Spektren entnommen werden, denn die Absorptionskanten haben eine Struktur, die aus einzelnen Linien und der kontinuierlichen Absorption besteht. Die Linien entstehen durch Übergänge in Niveaus unterhalb der Ionisierungsgrenze. Deshalb wird versucht, die Bindungsenergien als Grenzwerte empirischer Serienformeln zu erhalten. Die Aufstellung der Formeln folgt aus der Vorstellung der Wasserstoffähnlichkeit der Terme, wenn ein 1s-Elektron sich nach der Anregung im Felde des dann einfach positiv geladenen Atom- oder Molekülrumpfes bewegt.

Folgende Werte wurden erhalten:

|                       |          |                         |          |
|-----------------------|----------|-------------------------|----------|
| Neon:                 | 867.8 eV | Sauerstoff in $CO_2$ :  | 543.4 eV |
| Stickstoff:           | 409.9 eV | Kohlenstoff in $CH_4$ : | 289.0 eV |
| Sauerstoff in $O_2$ : | 540.9 eV |                         |          |

Bei Sauerstoff zeigt sich ein deutlicher Einfluß der Bindung auf die Struktur der Röntgenabsorptionskante.

This work deals with the calculation of the bond energies of the 1s-electrons from the measured x-ray absorption of neon, nitrogen, oxygen, and carbon, all in gaseous compounds. The absorption frequencies belong to the ultrasoft x-ray region between 14 and 45 Å. A spectrograph specially constructed for the absorption of gases is described.

The bond energies cannot be taken directly from the spectra because the absorption edges have a structure consisting of single lines and a continuous absorption. The lines arise from transitions to levels below the ionization limit. We tried therefore to calculate the bond energies from an empirical series formula in the case of oxygen and carbon. The idea leading to the formula is that the levels must be hydrogenlike with a former 1s-electron moving in the outer sphere of an atom or molecule the latter bearing one positive charge.

The following values had been calculated from the spectra:

|                   |          |                    |          |
|-------------------|----------|--------------------|----------|
| neon:             | 867.8 eV | oxygen in $CO_2$ : | 543.4 eV |
| nitrogen:         | 409.9 eV | carbon in $CH_4$ : | 289.0 eV |
| oxygen in $O_2$ : | 540.9 eV |                    |          |

Oxygen shows a noticeable influence of the chemical bond on the structure of the x-ray absorption edge.

Nous avons mesuré les spectres d'absorption des rayons X de *Ne*, *N*, *O* et *C*. Les fréquences d'absorption se situent entre 14 et 45 Å, dans la région ultramolle. Le spectrographe construit spécialement pour mesurer l'absorption des gazs est décrit.

Les énergies de liaison ne peuvent pas être tirées directement des spectres, car les limites

\* Auszug aus der Dissertation von H.-U. CHUN, Frankfurt (Main) 1963.

d'absorption se composent de raies discrètes et d'un fond continu. Les raies correspondent aux transitions sur des niveaux audessous de la limite d'ionisation. Pour cette raison nous avons essayé d'obtenir l'énergie de liaison comme limite d'une formule de série empirique. Ces formules dérivent de l'idée que les termes d'un électron excité, dans le champ d'un noyau à une charge positive, ressemblent à ceux de l'hydrogène.

Nous avons obtenu les valeurs suivantes:

|                 |          |                  |          |
|-----------------|----------|------------------|----------|
| $Ne:$           | 867.8 eV | $O$ dans $CO_2:$ | 543.4 eV |
| $N_2:$          | 409.9 eV | $C$ dans $CH_4:$ | 289.0 eV |
| $O$ dans $O_2:$ | 540.9 eV |                  |          |

Une influence sensible de la liaison chimique se voit au cas de l'oxygène.

## 1. Einleitung

Die Bindungsenergien der  $1s$ -Elektronen der Elemente in der ersten Periode sind bisher nur ungenau bekannt. Es gibt zwei Verfahren zu ihrer Messung, einmal die Aufnahme des Augerelektronenspektrums, aus dem die Bindungsenergie errechnet werden kann, wenn die Energie des Auger-Endzustandes bekannt ist, zum anderen die direkte Messung der Absorption eines Strahlungsquanten, das ein  $1s$ -Elektron ablösen kann. Bei den Elementen der ersten Achterperiode betragen die dazu notwendigen Quantenenergien einige hundert Elektronenvolt. Die zugehörigen Frequenzen der  $K$ -Absorptionskanten fallen also in das ultraweiche Röntgengebiet.

Die Augerelektronenspektren von Stickstoff, Sauerstoff und Methan wurden kürzlich von MEHLHORN [15] gemessen. Das Ziel unserer Arbeit war, die Bindungsenergien aus den Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet zu bestimmen und festzustellen, ob und wie sich Einflüsse der chemischen Bindung bemerkbar machen. Das ist zu erwarten, da die Valenzelektronen der ersten Elemente den  $1s$ -Elektronen direkt benachbart sind und eine Änderung der Bindungsverhältnisse sich stärker als bei den schweren Elementen bemerkbar machen muß, bei denen die Valenzelektronen weiter entfernt liegen.

Die Frage der Abhängigkeit der Bindungsenergien der  $1s$ -Elektronen von der Anordnung der Valenzelektronen steht im Zusammenhang mit der Berechnung von Moleküleigenschaften mittels quantenmechanischer Rechnungen [10, 11], bei denen diskutiert werden muß, ob eine Wechselwirkung der  $1s$ -Elektronen mit den Valenzelektronen zu berücksichtigen ist, oder ob sie nur als Abschirmung der Kernladungszahl um zwei Ladungseinheiten zu betrachten sind.

Zu den Absorptionsspektren von Gasen der leichten Elemente im ultraweichen Röntgengebiet wurden erst zwei Arbeiten veröffentlicht. MESSNER [16] stellte einen Bindungseinfluß auf den Absorptionskoeffizienten einiger Kohlenwasserstoffe für die  $K$ -Strahlung von Kohlenstoff und Bor fest, während MAGNUSSON [14] Absorptionsspektren von  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $N_2O$  und  $CO_2$  mitteilte. Die Ergebnisse von MAGNUSSON sind nicht sehr aufschlußreich, da das Auflösungsvermögen seines Spektrographen zu gering war, doch ist seine experimentelle Technik wegweisend für weitere Arbeiten in diesem Gebiet.

## 2. Grundlagen der Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlen

Die konventionellen Röntgenspektrographen beruhen auf der Anwendung der Bragg'schen Gleichung:

$$\sin \varphi = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d},$$

aus der bei Kenntnis der Gitterkonstanten  $d$  des Kristallmonochromators, der Ordnung  $n$  und der Messung des Reflexionswinkels  $\varphi$  Wellenlängen  $\lambda$  berechnet werden können. Da  $n \cdot \lambda$  nicht größer als  $2 \cdot d$  werden kann und es bis jetzt keine geeigneten Kristalle mit größeren doppelten Gitterkonstanten als  $20 \text{ \AA}$  gibt, läßt sich die Bragg'sche Methode für größere Wellenlängen nicht mehr anwenden.

COMPTON und DOAN [5] fanden, daß Strichgitter zur Beugung von Röntgenstrahlen verwendet werden können, wenn die Strahlung unter sehr kleinem Winkel auf das Gitter trifft. Das fokussierende Konkavgitter wurde wenig später von OSGOOD [17] in die Röntgenspektroskopie eingeführt und dann von SIEGBAHN [22, 23] bei den Aufnahmen der Emissionsspektren des ultraweichen Röntgengebietes verwendet.

Die Möglichkeit, Beugungsgitter für weiche Röntgenstrahlen zu verwenden, beruht darauf, daß bei kleinen Glanzwinkeln Totalreflexion stattfinden kann. Für den Grenzwinkel  $\varphi_0$ , bei dem gerade Totalreflexion eintritt, gilt:

$$\sin \varphi_0 = \sqrt{2} \delta .$$

$\delta$ , das Dekrement des Brechungsindex, erhält man aus der klassischen Dispersionstheorie zu

$$\delta = \frac{e^2}{2\pi m} \cdot \sum_i \frac{N_i}{\nu^2 - \nu_i^2} .$$

Darin bedeuten:

$e$  = Elektronenladung =  $4,803 \cdot 10^{-10}$  e. st. E.

$m$  = Elektronenmasse =  $9,108 \cdot 10^{-28}$  g

$\nu_i$  = Eigenfrequenz eines Elektrons

$N_i$  = Zahl der Elektronen/cm<sup>3</sup> mit der Eigenfrequenz  $\nu_i$

$\nu$  = Frequenz der anregenden Strahlung

Für  $\delta$  erhält man, wenn  $\nu_i$  gegen  $\nu$  vernachlässigt und  $\nu$  durch die Wellenlänge  $\lambda$  ersetzt wird:

$$\delta = 1,35 \cdot 10^{10} \rho \lambda^2 ,$$

wobei  $\rho$  in  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  und  $\lambda$  in cm einzusetzen sind. Damit ergibt sich als Beispiel für Kronglas mit  $\rho = 2,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  und  $\lambda = 20 \text{ \AA}$  ein Grenzwinkel der Totalreflexion von  $2^\circ 59'$ , wenn  $\delta$  in die Beziehung  $\sin \varphi_0 = \sqrt{2} \delta$  eingesetzt wird.

Da aber alle Gittermaterialien im ultraweichen Röntgengebiet stark absorbieren, wird die tatsächliche Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Wellenlänge durch die Fresnelschen Gleichungen dargestellt, die ergeben, daß man dann keinen definierten Sprung in der Kurve bei einem bestimmten Winkel  $\varphi_0$  mehr erhält, sondern nur einen kontinuierlichen Anstieg des Reflexionsvermögens zu kleineren Glanzwinkeln hin [24]. Man muß also für die ultraweiche Strahlung kleinere Glanzwinkel als die für den Fall schwacher Absorption berechneten einstellen, um eine ausreichende Intensität zu bekommen.

Die reflektierte Intensität einer Strahlung bestimmter Wellenlänge hängt bei einem Beugungsgitter dann noch von der Verteilung der Gesamtintensität auf die verschiedenen Ordnungen des Spektrums ab. Gitter für streifenden Einfall können noch nicht mit einer Vorzugsrichtung (blaze) hergestellt werden, so daß sich bei ihnen die Intensität über alle Ordnungen verteilt. Wir fanden für die Intensitätsverteilung unseres Beugungsgitters, gemessen an der Sauerstofflinie bei  $23,62 \text{ \AA}$ :

$$I_1 : I_2 : I_3 : I_4 = 100 : 34 : 12 : 3 .$$

Ein Konkavgitter fokussiert bei divergentem Einfall das Gitterspektrum, wenn Eintrittspalt, Gittermittelpunkt und Photoplatte auf einem Kreis liegen, dessen Durchmesser gleich dem Krümmungsradius des Konkavgitters ist [2]. Fig. 1 zeigt die Anordnung der Teile eines Konkavgitterspektrographen in der

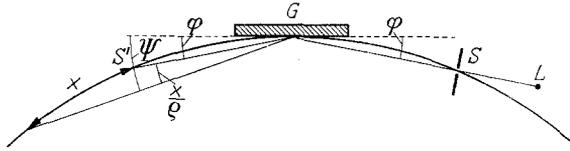


Fig. 1. Rowlandaufstellung eines Konkavgitters bei streifendem Einfall. *G* Gitter, *S* Spalt, *L* Lichtquelle, *S'* direkt reflektiertes Spaltbild

Rowlandschen Aufstellung für streifenden Einfall. Die Gittergleichung lautet:

$$n \cdot \lambda = d \left[ \cos \varphi - \cos \left( \varphi + \frac{x}{\rho} \right) \right]$$

und stellt die Beziehung her zwischen dem Strichabstand  $d$  des Gitters, seinem Krümmungsradius  $\rho$ , der Wellenlänge  $\lambda$ , ihrer Ordnung  $n$  und ihrer Lage auf dem Rowlandkreis als Abstand  $x$  von der Linie 0ter Ordnung. Fig. 2 zeigt die mit  $d = 1/576$  mm,  $\rho = 3036$  mm und  $\varphi = 2,5^\circ$  berechnete Wellenlängenskala unseres Spektrographen.

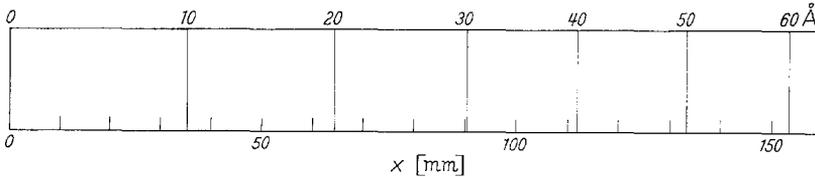


Fig. 2. Wellenlängenskala

Die Dispersion  $\frac{\Delta x}{\Delta \lambda} = \frac{n \cdot \rho}{d \cdot \sin \left( \varphi + \frac{x}{\rho} \right)}$  nimmt zu größeren Wellenlängen hin ab.

Man kann sie durch Verkleinerung des Einfallswinkels  $\varphi$  vergrößern. Einfacher ist es stattdessen, die Linien in höheren Ordnungen zu betrachten, da ja die Dispersion wegen des Faktors  $n$  dort größer ist.

Ein Beugungsgitter hat für das nach RALEIGH als  $\frac{\lambda}{\Delta \lambda}$  definierte Auflösungsvermögen  $A$  den Wert  $A = N \cdot n = B \cdot n/d$ .  $N$  bedeutet die Gesamtzahl der Gitterstriche,  $n$  die Ordnung des Spektrums,  $B$  die Gitterbreite und  $d$  den Strichabstand. Das theoretische Auflösungsvermögen eines Gitters hängt also bei gegebenem Strichabstand nur von der Ordnung des Spektrums und der verwendeten Breite  $B$  der Gitterfläche ab, die sich jedoch in der Rowlandaufstellung nicht beliebig vergrößern läßt, wie MACK, STEHN und EDLÉN zeigten [13]. Sie berechneten, daß man nach folgender Gleichung mit einer bestimmten Breite des Konkavgitters die günstigsten Bedingungen für Auflösungsvermögen und Intensität erhält:

$$B_{\text{opt}} = 2,36 \left[ \frac{4 \lambda \rho^3}{\pi} \cdot \frac{\sin \varphi \cdot \sin \psi}{(1 - \sin \varphi \cdot \sin \psi) \cdot (\sin \varphi + \sin \psi)} \right]^{\frac{1}{4}}$$

Die optimale Gitterbreite unseres Spektrographen wächst danach zwischen 10 und 100 Å von 12,8 auf 24,4 mm an. MACK, STEHN und EDLÉN bestätigten diese Formel experimentell, indem sie nachwiesen, daß an den Spektrallinien bei einer nicht auf den optimalen Wert ausgeblendeten Gitterbreite unscharfe, breite

Ränder auftreten, die bei dem theoretischen Optimalwert verschwinden. Zur Erreichung des durch das Beugungsgitter vorgegebenen theoretischen Auflösungsvermögens muß der Spektrographenspalt die Breite haben:

$$s_{\text{opt}} = \frac{\lambda \cdot \varrho}{B_{\text{opt}}} \quad [18, 6]$$

Sie beträgt für unser Gerät bei  $\lambda = 40 \text{ \AA}$   $6,4 \cdot 10^{-4}$  mm. Die einstellbaren Spaltbreiten betragen aber einige  $10^{-3}$  mm, so daß das praktische Auflösungsvermögen durch die Gleichung

$$A_p = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \lambda \cdot \frac{n \cdot \varrho}{s \cdot d}$$

gegeben ist, worin  $\Delta\lambda$  die durch die endliche Spaltbreite  $s$  bedingte Linienauflösung ist, die der apparativen Linienbreite einer monochromatischen Strahlung gleichgesetzt ist. Der theoretische Wert von  $\Delta\lambda$  beträgt für unseren Spektrographen in der ersten Ordnung  $0,03 \text{ \AA}$ , wenn die Daten  $n=1$ ,  $\varrho=3036$  mm,  $s=6 \cdot 10^{-3}$  mm in die vorige Gleichung eingesetzt werden. Wie Fig. 4 an den *L*-Linien von Kupfer zeigt, beträgt die experimentelle Halbwertsbreite der Linien 9 eV. Sie ist die Summe von natürlicher und apparativer Halbwertsbreite. Für die natürlichen Linienbreiten der *L*-Linien von Kupfer werden im Durchschnitt 7 eV angegeben, so daß für die apparativen Linienbreiten 2 eV übrigbleiben, die als Wellenlängendifferenz in diesen Spektralbereich umgerechnet  $\Delta\lambda=0,03 \text{ \AA}$  ergeben, was mit dem geforderten Wert übereinstimmt.

Die Abbildung des Spaltes durch ein Konkavgitter ist astigmatisch, d. h., ein Punkt des beleuchteten Spaltes erscheint in der Bildebene senkrecht zum Rowlandkreis als vertikaler Strich. Bezeichnet man die Länge der Gitterstriche mit  $l_g$ , so ergibt sich für die Länge  $a$ , mit der ein Spaltpunkt in der Bildebene abgebildet wird:

$$a = l_g \left( \cos^2 \psi + \cos^2 \varphi \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi} \right) \quad [7]$$

Darin bedeuten  $\varphi$  und  $\psi$  die Glanzwinkel in Einfall- bzw. Reflexionsrichtung. Die Abbildung des Spaltes setzt sich aus der Überlagerung der Bildstriche aller Spaltpunkte zusammen und hat deshalb ein trapezförmiges Längsprofil der Intensität. Will man den Bereich gleichförmiger Intensität so groß haben, wie die Längsausdehnung  $l_s \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi}$  der unverzerrten Spektrallinie betragen würde, so gilt:

$$l_g = \frac{2 l_s \cdot \sin \psi}{\sin \varphi \left( \cos^2 \psi + \cos^2 \varphi \cdot \frac{\sin \psi}{\sin \varphi} \right)},$$

worin  $l_s$  die Spaltlänge ist. Für  $l_s = 6,5$  mm,  $\varphi = 2,5^\circ$ ,  $\lambda = 40 \text{ \AA}$  erhalten wir für unseren Spektrographen  $l_g = 8,5$  mm, für den Bereich gleichmäßiger Intensität 12 mm und für die Gesamtlänge der Spektrallinie 36 mm. Der Astigmatismus verkleinert also die ohnehin geringe Intensität der Spektren im ultraweichen Röntgengebiet noch weiter, so daß Methoden zu seiner Korrektur vorteilhaft sind, wie sie z. B. von RENSE und VIOLETT [21] angegeben werden.

### 3. Beschreibung des Spektrographen

Zur Messung der Absorptionskanten der leichten Elemente im ultraweichen Röntgengebiet wurde ein Spektrograph gebaut, in den ein 3 m-Gitter mit 576 Linien/mm eingesetzt ist, das vom Nobelinstitut für Physik in Stockholm hergestellt wurde. Die Arbeitsweise des Gerätes

entspricht der früher von MAGNUSSON beschriebenen [14]. Die Bremsstrahlung einer Röntgenröhre beleuchtet einen Spalt, der durch das Gitter in den verschiedenen Wellenlängen auf eine Photoplatte abgebildet wird, die dem Rowlandkreis anliegt. Der Spektrographenraum dient als Absorptionskammer, in die das Meßgas unter einem Druck von 2 bis 3 Torr eingefüllt wird. Das Bremskontinuum wird von einer Wolframanode erzeugt, sein Spektrum durch die Gasabsorption an bestimmten Stellen geschwächt. Die entwickelten Platten werden dann mit einem Spektrallinienphotometer ausgemessen, dessen Registrierkurven den Schwärzungsverlauf als Funktion der Wellenlänge wiedergeben.

Fig. 3 zeigt den Aufbau des Spektrographen. Eine quadratische Stahlplatte ist auf beiden Seiten mit einem in der Abbildung nicht gezeichneten Gestell verschraubt, das die Schienen zum Bewegen des Kessels enthält, und hat zwei Öffnungen, die eine für den Spaltträger, die andere für die Verbindung mit dem Ventilblock. Die Vakuumdichtung erfolgt bei allen Anflansungen mit O-Ringen aus Neopren oder Viton. Die Röntgenröhre und der Ventilblock sind an die Vorderseite der Trägerplatte angeschraubt. Die Röntgenröhre enthält zwei durch

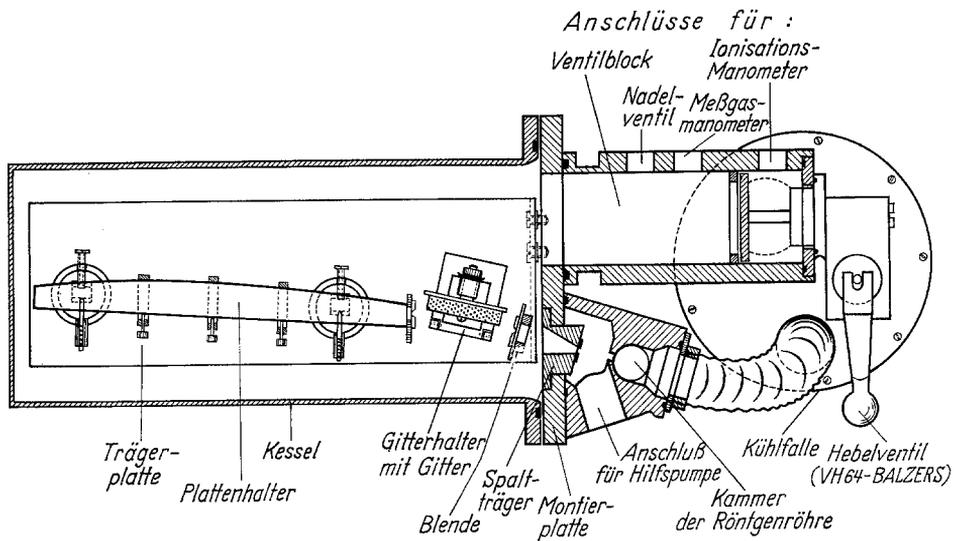


Fig. 3. Spektrograph (Aufsicht). Maßstab 1:8

eine Blende verbundene Kammern, eine Vorkammer und die eigentliche Röntgenkammer, in die die Elektroden eingeführt werden. An die Seite der Vorkammer ist eine Öldiffusionspumpe (Diff 120-Balzers) angeschlossen, die das während der Aufnahme durch den Spalt strömende Gas vor der Röntgenkammer absaugt und in die Vorpumpe (DUO 5-Balzers) befördert. Von der Rückseite der Röntgenröhre führt ein Tombakschlauch zu einer Kühlfalle, in die auch die Pumpleitung vom Kessel durch den Ventilblock mündet. An der Unterseite der Kühlfalle ist eine weitere Öldiffusionspumpe angebracht, die nach Schließen des Ventils zum Kessel und Einlaß des Meßgases den Druck in der Röntgenröhre aufrechterhält. Nach Einfüllen von flüssiger Luft in die Kühlfalle wird ein Enddruck von  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr erreicht. Die Undichtigkeit, gemessen an dem zeitlichen Druckanstieg, ist kleiner als  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr  $\cdot$  l  $\cdot$  sec $^{-1}$ .

Die optische Einrichtung besteht aus Spalt, Blende, Gitterhalter mit Gitter und Plattenhalter (Fig. 3). Der Spalt wird von zwei Backen aus rostfreiem Stahl gebildet, deren Abstand mit Hilfe einer Schraube verändert werden kann, die in eine V-förmige Nut am oberen Ende der Backen eingreift. Den Gegendruck erzeugen zwei Federn. Die Spaltbreite wird mit Folien bekannter Dicke eingestellt. Ein Fenster aus einer Zaponlackfolie kann hinter dem Spalt angebracht werden, um den Gaseintritt in die Röhre weiter zu verkleinern.

Zwischen Spalt und Beugungsgitter befindet sich eine Blende, die die ausgeleuchtete Breite der Gitterfläche bestimmt. Sie kann gedreht werden, um die Backen parallel dem Spektrographenspalt einstellen zu können.

Der Gitterhalter besteht aus einem in Fig. 3 nicht gezeichneten Kreuztisch, auf den die Fassung des Gitters so aufgebaut ist, daß es außerdem um jede seiner drei Achsen gedreht werden kann.

Der Plattenhalter von U-förmigem Querschnitt ist aus Aluminium, seine beiden Stirnflächen haben einen Krümmungsradius von  $(1518 \pm 1)$  mm. Er trägt an der Unterseite an beiden Enden je ein Stahlblöckchen mit zwei V-förmigen Einkerbungen, in die eine Bolzenfeder und eine Verstellerschraube eingreifen. Die Blöckchen gleiten bei der Verschiebung des Plattenhalters auf je einem Aluminiumblock, der auf der Trägerplatte befestigt ist. Die Photoplatten werden mit drei Halteklammern befestigt.

Die Röntgenröhre ist eine offene Röhre mit auswechselbaren Elektroden, von denen die Anode geerdet und wassergekühlt ist, und arbeitet nach dem Strichfokusprinzip. Sie wurde bei den Versuchen mit 5 bis 6 kV und 10 bis 15 mA in Gleichrichtung belastet. Die Belichtungszeiten betragen dann 4 bis 6 Std.

#### 4. Aufnahme und Auswertung der Spektren

Zur Aufnahme der Spektren wurden die SWR-Platten der Eastman Kodak Company, Rochester N.Y., verwendet. Die Spektren wurden mit dem registrierenden Mikrophotometer L 459 von Hilger & Watts photometriert. Um die Kornschwankungen auszugleichen, wurde mindestens viermal an verschiedenen Stellen einer Linie durchgemessen, die Kurven übereinander auf transparentes Millimeterpapier übertragen und daraus die endgültige Photometerkurve entnommen. Die Grenze der Sichtbarmachung von Details in den Photometerkurven stimmt so mit der visuellen überein.

Die Berücksichtigung aller Fehlermöglichkeiten an Hand der Gittergleichung zeigt, daß eine absolute Wellenlängeangabe nur mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,4 \text{ \AA}$  möglich ist, so daß man auf Eichlinien angewiesen ist, an die die Meßlinien im Durchschnitt mit  $\pm 0,03 \text{ \AA}$  angeschlossen werden können. Als Eichlinien verwendeten wir geeignete Röntgenemissionslinien.

#### 5. Meßergebnisse

Fig. 4 bis 7 zeigen die Photometerkurven der *K*-Absorption von *Ne*, *N*<sub>2</sub>, Sauerstoff in *O*<sub>2</sub> und *CO*<sub>2</sub> sowie Kohlenstoff in *CH*<sub>4</sub>. Die Meßgasdrucke lagen zwischen 1,5 bis 2,5 Torr. Als Anodenmaterial wurde Wolfram, bei der Neon-Aufnahme Kupfer verwendet. Die Ordinaten stellen die nach Abschnitt 4 gemittelten Photometerausschläge dar, die gegen die Wellenlängen aufgetragen sind. Die Abszisse wird bei der Photometrierung 25fach gegenüber der Originalaufnahme vergrößert. In allen Kurven, außer bei Neon, treten an der langwelligen Seite der Absorptionskante die zum jeweiligen Element gehörenden Emissionslinien auf, die auf die Reaktion des in die Röhre eingedrungenen Meßgases mit der Anodenoberfläche zurückzuführen sind. Die Emissionslinien von Sauerstoff und Kohlenstoff sind auch ohne Einlaß entsprechender Gase zu finden und entstehen durch Zersetzung von Restgasen auf der Anodenoberfläche schon bei Drucken unter  $10^{-6}$  Torr. Die Wellenlängen der Absorptionsdetails wurden durch quadratische oder lineare Interpolation zwischen bekannten Emissionslinien ermittelt [12]. Da die Absorption immer sehr nahe der Emissionslinie als einer der Bezugslinien liegt, ist der durch die lineare Interpolation bedingte Fehler nicht groß und kann aus der Dispersionskurve berechnet werden.

#### 6. Diskussion der Meßergebnisse und Berechnung der Bindungsenergien

Die Bindungsenergien der 1*s*-Elektronen können nicht ohne weiteres den beobachteten Absorptionsspektren entnommen werden. Die *K*-Kanten haben eine komplexe Struktur, die sich aus diskreten Absorptionslinien und der kontinuierlichen Absorptionsbande zusammensetzt. Die Absorptionslinien können als

Elektronenübergänge  $1S \rightarrow nP$  gedeutet werden, wobei der niedrigste Wert von  $n$  der Hauptquantenzahl des ersten freien Niveaus entspricht [19]. Man kann Atome nach der Anregung eines Elektrons aus dem  $K$ -Niveau als einfach positiv geladene Ionen betrachten, in deren Feld sich ein optisches Elektron bewegt. Dann läßt sich mit mindestens zwei beobachteten Absorptionslinien eine wasserstoffähnliche Serienformel für die optischen Niveaus aufstellen, der die Bindungsenergie als Grenzwert für  $1S \rightarrow \infty P$  entnommen werden kann [25].

WAINSCHEIN, NARBUTT und BARINSKI [25] benutzten diese Theorie der Röntgenabsorptionsspektren einatomiger Gase auch zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse in den Spektren gasförmiger Moleküle, wie  $HCl$ ,  $Cl_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $HBr$ ,  $GeCl_4$  im konventionellen Röntgengebiet. Wir haben den Gedanken der Wasserstoffähnlichkeit der Absorptionsstruktur auch der Analyse der von uns gemessenen Molekülabsorptionsspektren zugrunde gelegt.

### 6.1. Neon

Die Absorptionskante von Neon wurde im Zusammenhang mit der Berechnung der Bindungsenergie des  $1s$ -Elektrons von Kohlenstoff in Methan mit Hilfe des

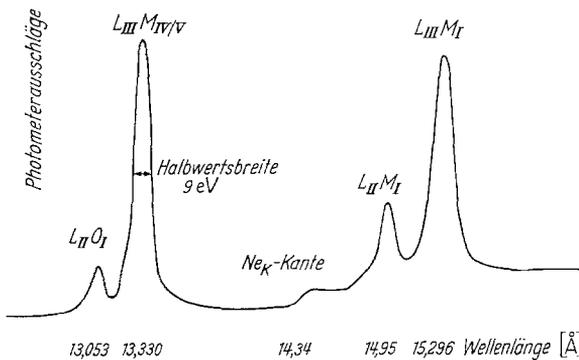


Fig. 4.  $Cu_I$ -Spektrum mit  $Ne_K$ -Kante

Pseudoneonmodells [8] gemessen. Ihr Wert wurde schon früher von BROGREN [3] und BAČKOVSKÝ [1] mit einem Kristallspektrographen ermittelt. Trotzdem war es von Interesse zu sehen, inwieweit die Ergebnisse auch mit einem Gitterspektrographen gewonnen werden können. In Fig. 4 ist zwischen den vier Emissionslinien der Kupferanode die Absorptionsstelle von

Neon im Spektrum zu sehen. Die Wellenlänge des Absorptionssprunges wurde durch quadratische Interpolation mit drei der Kupferlinien bestimmt und ergab  $(14,34 \pm 0,03)$  Å oder, in Energieeinheiten umgerechnet,  $(864,4 \pm 1,8)$  eV. Zur Deutung des Absorptionssprunges benutzten wir die Ergebnisse von BROGREN und sahen, daß die von ihm beobachtete Feinstruktur der Absorption in einen Wellenlängenbereich von  $0,056$  Å fällt; da unsere Linienauflösung aber nur  $0,03$  Å beträgt, kann eine Feinstruktur in unseren Spektren dort nicht erwartet werden. Wir ordneten deshalb den von uns gemessenen Wert dem „inflexion point“ auf der langwelligen Seite der ersten Absorptionslinie zu, die nach BROGREN dem Übergang  $1S \rightarrow 3P$  entspricht. Zur Berechnung der Ionisierungsgrenze muß also zum Energiewert des „inflexion point“ die halbe Halbwertsbreite der Linie  $1S \rightarrow 3P$  und die Energiedifferenz zwischen dieser Linie und der Ionisierungsgrenze addiert werden. Die Summe beträgt:  $0,34 + 3,02 = 3,36$  eV. Wir erhalten also für die Bindungsenergie

$$E_K = (867,8 \pm 1,8) \text{ eV.}$$

BROGREN erhielt:

$$E_K = (870,10 \pm 0,05) \text{ eV.}$$

Die Differenz der beiden Werte von 2,3 eV ist etwas größer als unsere Fehlergrenze, was wohl auf die unterschiedlichen Eichlinien zurückzuführen ist.

### 6.2. Stickstoff

Die *K*-Kante von Stickstoff wurde von F. C. und L. P. CHALKLIN [4] und MAGNUSSON [14] gemessen. Erstere geben einen Wert von  $(400 \pm 2,6)$  eV an, der sich auf den steilen Intensitätsabfall an der kurzwelligen Grenze der Emissionslinie bezieht, der aber nach SIEGBAHN und MAGNUSSON [23] für die Emission selbst charakteristisch ist und nicht als Absorptionserscheinung gedeutet werden kann.

MAGNUSSON dagegen beobachtete eine ausgeprägte Feinstruktur, die nicht mit der kurzwelligen Grenze der Emissionslinie verwechselt werden kann. Man sieht in seiner Photometerkurve die  $N_K$ -Linie bei 31,61 Å, den *K*-Absorptionsbereich zwischen 30 und 31 Å und darin eine deutliche Absorptionslinie bei 30,91 Å. Wir konnten diese Struktur der Stickstoffabsorption bestätigen, wie Fig. 5 zeigt. Die Emissionslinie besteht aus drei Komponenten mit den Wellenlängen 31,23; 31,61 und 31,81 Å, wie wir auf einer Aufnahme feststellten, bei

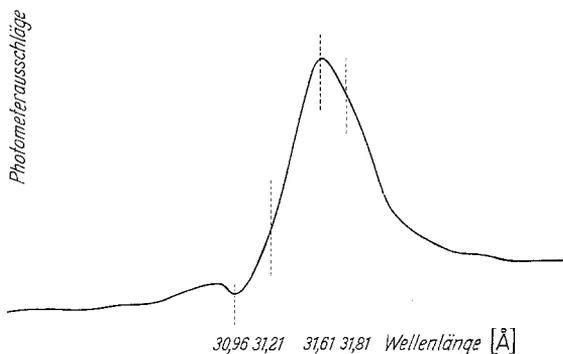


Fig. 5.  $N_K$ -Emissions- und Absorptionsspektrum

der die Stickstofflinie nur sehr schwach war und die Komponenten sich noch nicht vollständig überlagerten. An der kurzwelligen Seite folgt eine Absorptionslinie und dann der Übergang in die kontinuierliche Absorption. Für die Wellenlänge der Absorptionslinie erhielten wir  $(30,96 \pm 0,01)$  Å oder, in Energieeinheiten,  $(400,36 \pm 0,12)$  eV. Bei dieser Absorptionslinie handelt es sich um den Übergang eines 1*s*-Elektrons in ein unbesetztes optisches Niveau des Stickstoffmoleküls, worauf PRINS [20] zuerst hinwies. Folgt man seiner Überlegung, so ist es möglich, aus dem gemessenen Wert der Absorptionslinie die Bindungsenergie  $E_K$  eines 1*s*-Elektron *s* im Stickstoffmolekül zu bestimmen. Die Energie  $E_K$  setzt sich danach aus der Energie des Übergangs 1*S* → optisches Niveau und der Energie des Übergangs optisches Niveau → Kontinuum zusammen. Die Energie des ersten Übergangs hatten wir zu 400,36 eV erhalten. Bei der Absorption wird nun die effektive Kernladungszahl für die *L*-Elektronen des einen Stickstoffatoms um eine Einheit größer, wodurch ein sauerstoffähnliches Atom, mit dem zweiten Stickstoffatom zusammen also ein *NO*-ähnliches Molekül entsteht. Die Energie des Übergangs vom optischen Niveau zum Kontinuum ist somit etwa gleich der Ionisierungsenergie von *NO* mit  $(9,5 \pm 0,1)$  eV [9]. Danach wird die Bindungsenergie des 1*s*-Elektrons

$$E_K = 409,86 \text{ eV.}$$

Dieser Wert stimmt zwar recht gut mit dem von MEHLHORN [15] aus Augerelektronenmessungen errechneten Wert von

$$E_K = (409,4 \pm 1,0) \text{ eV}$$

überein, doch bleibt die Berechtigung der Prinsschen Überlegung fraglich, da bei einer genaueren Betrachtung der Elektronenterm, aus dem bei *NO* die Ionisierung erfolgt, doch nicht gleich dem ersten optischen Term des im *K*-Niveau ionisierten Stickstoffmoleküls gesetzt werden kann.

### 6.3. Sauerstoff

Die Lage der *K*-Absorptionskante von Sauerstoff wurde an *O*<sub>2</sub> und *CO*<sub>2</sub> gemessen. Die Bedingungen für die Aufnahme des Sauerstoffspektrums sind sehr günstig, da einmal die Bremsstrahlung im kurzwelligen Bereich sehr viel stärker als im langwelligen ist, zum anderen die entstehende Emissionslinie schmal ist und

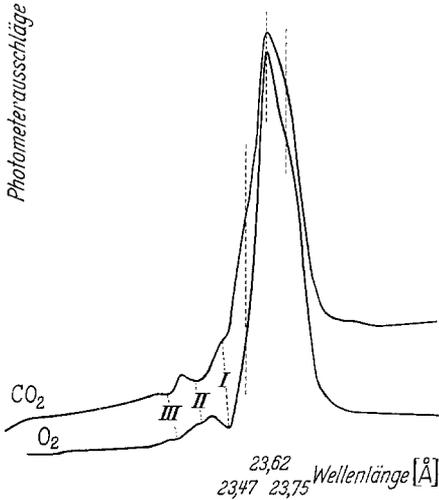


Fig. 6. *O*<sub>K</sub>-Emissionsspektrum und *O*<sub>K</sub>-Absorption von *O*<sub>2</sub> und *CO*<sub>2</sub>

eine Feinstruktur der Absorption an ihrer kurzwelligen Flanke nicht stört. In Fig. 6 ist die *K*-Linie von Sauerstoff zu sehen, deren Form deutlich zeigt, daß sie drei Komponenten enthält, wie sie ja durch die Aufspaltung des *L*-Niveaus in *L*<sub>I</sub>, *L*<sub>II</sub> und *L*<sub>III</sub> auftreten müssen. Nehmen wir für die mittlere, intensivste Komponente den von MAGNUSSON [14] mitgeteilten Wert von 23,62 Å an, so ergibt das Maximum der kurzwelligen Komponente 23,47 Å und die langwellige Komponente 23,75 Å. Die beiden Werte wurden in der zweiten Ordnung ermittelt, wo die Linien deutlich getrennt erscheinen.

An der kurzwelligen Seite der Emissionslinie beginnt der Absorptionsbereich, in dem das Bremsspektrum schwächer als auf der langwelligen Seite ist und in dem eine deutliche Feinstruktur auftritt. Die Möglichkeit, daß selektive Absorption der oxydierten Anodenoberfläche eine des Gases vortäuscht, schlossen wir durch einen Versuch aus, bei dem Sauerstoff nur in die Röntgenröhre und nicht in den Kessel eingelassen wurde, so daß ein Anodeneffekt hätte beobachtet werden müssen, wenn er aufträte.

An der kurzwelligen Seite der Emissionslinie beginnt der Absorptionsbereich, in dem das Bremsspektrum schwächer als auf der langwelligen Seite ist und in dem eine deutliche Feinstruktur auftritt. Die Möglichkeit, daß selektive Absorption der oxydierten Anodenoberfläche eine des Gases vortäuscht, schlossen wir durch einen Versuch aus, bei dem Sauerstoff nur in die Röntgenröhre und nicht in den Kessel eingelassen wurde, so daß ein Anodeneffekt hätte beobachtet werden müssen, wenn er aufträte.

Tabelle. Feinstruktur der *K*-Kante von Sauerstoff in *O*<sub>2</sub> und *CO*<sub>2</sub>

|      | <i>O</i> <sub>2</sub> |           | <i>CO</i> <sub>2</sub> |           |
|------|-----------------------|-----------|------------------------|-----------|
| I.   | 23.37 Å               | 530.38 eV | 23.32 Å                | 531.52 eV |
| II.  | 23.18 Å               | 534.73 eV | 23.16 Å                | 535.19 eV |
| III. | 23.01 Å               | 538.68 eV | 22.92 Å                | 540.79 eV |

Es sind in beiden Kurven drei Absorptionslinien zu sehen, die mit I, II, III bezeichnet sind. Ihre Wellenlängen wurden relativ zur mittleren Komponente der Emissionslinie bei 23,62 Å bestimmt. Die gemessenen Werte für die Absorptionslinien in Wellenlängen- und Energieeinheiten sind in der Tabelle zusammengestellt.

Die für die einzelnen Werte aus mehreren Messungen ermittelte Standardabweichung beträgt  $\pm 0,02 \text{ \AA}$  oder in diesem Wellenlängengebiet  $\mp 0,5 \text{ eV}$ . Vergleicht man die Absorptionsspektren der beiden Gase, so kann man eine Verschiebung aller Linien bei  $\text{CO}_2$  nach kürzeren Wellenlängen hin beobachten. Die Verschiebung der Linie II fällt allerdings in die Standardabweichung, ist also nicht genügend gesichert. Die Intensitätsverhältnisse sind in beiden Fällen verschieden. Während bei  $\text{CO}_2$  die erste Absorptionslinie nur als Schulter zu sehen ist, ist sie bei  $\text{O}_2$  deutlicher ausgeprägt.

Um nun aus den gemessenen Absorptionslinien die Bindungsenergien der 1s-Elektronen von Sauerstoff zu errechnen, versuchten wir, die Linien in einer empirischen Serienformel für die optischen Niveaus zu ordnen

$$E_j - E_0 = R_y \cdot h \cdot \left[ \frac{1}{m^2} - \frac{1}{(m+j)^2} \right] \\ (j = 1, 2, 3, \dots \dots \infty)$$

Darin bedeutet  $E_j - E_0$  die Energiedifferenz zweier Linien,  $R_y$  die Rydbergfrequenz und  $h$  die Plancksche Konstante. Die Nenner in der Klammer sollen sich bei benachbarten Linien um eins unterscheiden. In dem Ansatz steckt die Annahme, daß das Molekül bezüglich seiner effektiven Ladung in den freien Niveaus als einfach positiv geladenes Ion betrachtet werden kann, wenn eines der  $K$ -Elektronen angeregt wird. Abweichungen vom einfachen Modell sollten in der Nichtganzzahligkeit der experimentell zu bestimmenden Werte von  $m$  zum Ausdruck kommen. Für  $j \rightarrow \infty$  erhält man schließlich die Energiedifferenz  $E_\infty - E_0$ , also die Differenz zwischen der Bindungsenergie und der Energie einer Bezugslinie.

Wir versuchten nun zunächst auf die Absorptionslinie I zu beziehen und mit der Energiedifferenz zur Linie II  $m$  zu errechnen. Die so gewonnene Serienformel ergibt aber einen Wert für die Linie III, der außerhalb der Fehlergrenze des Experiments liegt und liefert einen Wert für die Bindungsenergie, der zwischen den Linien II und III liegt. Geht man dagegen von der Linie II aus und bestimmt  $m$  mit der Differenz zur Linie III, so erhält man folgende Serienformeln, wenn man die Zahlenwerte  $R_y = 3,29 \cdot 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ ,  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Watt} \cdot \text{sec}^2$ ,  $1 \text{ Watt} \cdot \text{sec} = 6,24 \cdot 10^{18} \text{ eV}$  einsetzt:

$$\text{O}_2: E_j - E_0 = 13,5906 \left[ \frac{1}{1,4869^2} - \frac{1}{(1,4869 + j)^2} \right] \text{ eV} \\ \text{CO}_2: E_j - E_0 = 13,5906 \left[ \frac{1}{1,2876^2} - \frac{1}{(1,2876 + j)^2} \right] \text{ eV}.$$

Für  $j \rightarrow \infty$  erhält man daraus die Bindungsenergien  $E_\infty = E_K$

$$\text{O}_2: E_K = 540,9 \text{ eV}$$

$$\text{CO}_2: E_K = 543,4 \text{ eV}.$$

Die Bindungsenergie des 1s-Elektrons von Sauerstoff in  $\text{O}_2$  wurde von MEHLHORN [15] aus Augerelektronenmessungen bestimmt zu  $E_K = (540,2 \pm 1,5) \text{ eV}$ .

Die gute Übereinstimmung mit unserem berechneten Wert für  $\text{O}_2$  rechtfertigt die Aufstellung der Serienformel in der beschriebenen Weise. Für  $\text{CO}_2$  gibt es noch keinen Vergleichswert, doch kann man annehmen, daß der angegebene Wert insoweit zutrifft, als die zu dem  $\text{O}_2$ -Wert führenden Überlegungen richtig sind.

## 6.4. Kohlenstoff

Die Lage der  $K$ -Absorptionskante von Kohlenstoff wurde an Methan gemessen. Die Bedingungen für die Aufnahme des Kohlenstoffabsorptionsspektrums sind sehr viel ungünstiger als für Stickstoff oder Sauerstoff, da man stets eine sehr intensive breite Emissionslinie neben der Absorptionsstelle erhält, die durch Zersetzen von kohlenstoffhaltigen Restgasen auf der Anode noch bei Drucken unter  $10^{-6}$  Torr entsteht. Die Struktur der Emissionslinie zeigt, daß auf der Anode Graphit gebildet wird. Die Graphitbildung kann aber durch Zugabe von Sauerstoff unterdrückt werden, so daß wir immer ein Gemisch von 2 Torr Methan und 0,5 Torr Luft als Meßgas verwendeten. Methan liefert, obwohl es während einer Aufnahme in die Röntgenröhre eindringt, keinen Beitrag zur Kohlenstoffbildung. Die Photometerkurve der  $CH_4$ -Absorption in Fig. 7 zeigt an der kurzwelligen Seite der Graphitstrahlung eine Feinstruktur, und zwar zwei

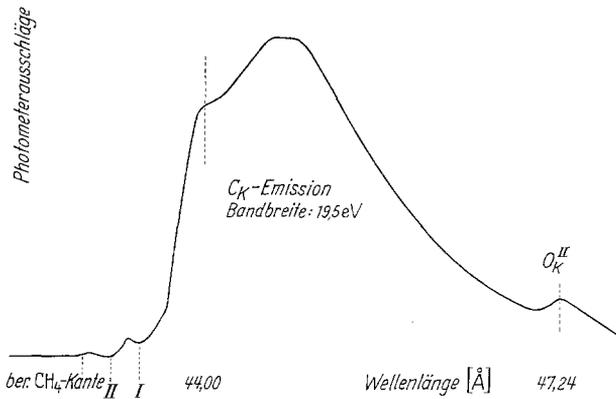


Fig. 7.  $C_K$ -Emission von Graphit und  $C_K$ -Absorption von  $CH_4$

in der Emissionsbande und der Sauerstofflinie in der zweiten Ordnung ergab für die Absorptionsstellen I und II die Wellenlängen  $(43,40 \pm 0,03)$  Å und  $(43,11 \pm 0,02)$  Å, für die entsprechenden Energiewerte  $(285,60 \mp 0,2)$  eV und  $(287,52 \mp 0,1)$  eV. Mit den beiden Energiewerten wurde wie beim Sauerstoff eine Serienformel aufgestellt, um die  $1s$ -Bindungsenergie zu errechnen. Die Energiedifferenz zwischen  $1S \rightarrow 3P$  und  $1S \rightarrow 4P$  beträgt für Neon 1,64 eV [3]. Wir nahmen nun an, daß auch die Differenz der Methanlinien von 1,92 eV einer Änderung der Hauptquantenzahl in den optischen Niveaus des  $1s$ -Elektrons um 1 entspricht. Die Energieabstände müssen bei beiden Gasen etwa gleich sein, denn es handelt sich in beiden Fällen um die Bewegung eines Elektrons um ein einfach positiv geladenes Ion mit gleicher Elektronenzahl um den Kern. Aus der allgemeinen Serienformel erhielten wir durch Einsetzen der Energiedifferenz von  $\Delta E = 1,92$  eV und Berechnung von  $m$

$$E_j - E_0 = 13,5906 \left[ \frac{1}{1,9866^2} - \frac{1}{(1,9866 + j)^2} \right] \text{eV}$$

( $j = 1, 2, 3, \dots, \infty$ )

Für  $j \rightarrow \infty$  liefert diese Formel  $E_\infty - E_0 = 3,44$  eV und, da wir  $E_0 = 285,60$  eV gesetzt hatten,  $E_\infty = 289,04$  eV. Für Neon beträgt die Energiedifferenz  $E_{1S \rightarrow \infty P} -$

Schwärzungsminima, die Absorptionslinien von Methan entsprechen. Daß es sich bei dieser Feinstruktur um einen Absorptionseffekt und nicht um sehr schwache Satellitenlinien von Graphit handelt, zeigten Aufnahmen ohne Methan, bei denen die Struktur nicht auftrat.

Die lineare Extrapolation des Bereiches zwischen dem Maximum der ersten Komponente

$E_{1s \rightarrow 3p}$  3,02 eV [3]. Der Vergleich der beiden Energiedifferenzen zeigt, daß die Annahme der Neonähnlichkeit von Methan, die zu der Aufstellung der Serienformel führte, berechtigt ist. Für die Bindungsenergie eines 1*s*-Elektrons von Kohlenstoff in Methan nehmen wir deshalb den aus der Serienformel berechneten Wert von 289,04 eV an.

Der Metallgesellschaft AG, Frankfurt, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankt der eine von uns (C.) für die Unterstützung während dieser Arbeit, sowie Herrn Dipl.-Ing. FRIEDEL LEHR, Hamburg, für die eingehende Beratung in den vakuumtechnischen Fragen.

### Literatur

- [1] BAČKOVSKÝ, J.: Českosl. Časopis Fysiku **4**, No. 2, 118 (1954).
- [2] BEUTLER, H. G.: J. opt. Soc. Am. **35**, 311 (1945).
- [3] BROGREN, G.: Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups., Ser. IV, **14**, No. 4 (1949).
- [4] CHALKLIN, F. C., and L. P. CHALKLIN: Philos. Mag. **17**, 544 (1934).
- [5] COMPTON, A. H., and R. L. DOAN: Proc. nat. Acad. Sci. USA **11**, 598 (1925).
- [6] EDLÈN, B.: Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups. IV, **9**, No. 6 (1934).
- [7] EKEFORS, E.: Z. Physik **71**, 53 (1931).
- [8] HA, T., u. H. HARTMANN: Theoret. chim. Acta **2**, 14 (1964).
- [9] HAGSTRUM, H. D., and J. T. TATE: Physic. Rev. **59**, 354 (1941).
- [10] HARTMANN, H.: Z. Naturforsch. **2a**, 489 (1947).
- [11] —, u. G. GLEMANN: Z. physikal. Chem. (Frankfurt a. M.) **15**, 108 (1958).
- [12] LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 6. Aufl. 1950, I. Bd., Teil 1, 216—20.
- [13] MACK, J. E., J. R. STEHN, and B. EDLÈN: J. opt. Soc. Am. **22**, 245 (1932).
- [14] MAGNUSSON, T.: Nova Acta Reg. Soc. Sci. Ups. Ser. IV, **11**, No. 3 (1939/40).
- [15] MEHLHORN, W.: Z. Physik **160**, 247 (1960).
- [16] MESSNER, R. H.: Z. Physik **85**, 727 (1933).
- [17] OSGOOD, T. H.: Nature **119**, 817 (1927).
- [18] PASCHEN, F., and J. S. CAMPBELL: Ann. Physik **31**, 29 (1938).
- [19] PARRAT, L. G.: Physic. Rev. **56**, 295 (1939).
- [20] PRINS, J. A.: Physica **1**, 1174 (1934).
- [21] RENSE, W. A., and T. VIOLETT: J. opt. Soc. Am. **49**, 139 (1959).
- [22] SIEGBAHN, M.: Ergebn. exakt. Naturw. **16**, 104 (1937).
- [23] —, u. T. MAGNUSSON: a) Z. Physik **87**, 291 (1934). — b) Z. Physik **88**, 559 (1934). — c) Z. Physik **95**, 133 (1935). — d) Z. Physik **96**, 1 (1935).
- [24] VALOUCH, M. A.: J. Physique Radium **1**, 261 (1930).
- [25] WAINSCHEIN, E. J., u. K. J. NARBUTT: Mehrere Arbeiten zur Theorie der Absorptionsspektren ein- und mehratomiger Gase, zusammengefaßt in M.A. Blochin, Physik der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., Berlin: VEB Verlag Technik 1957.

(Eingegangen am 25. September 1963)