

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

## Berechnung der Röntgen- und Auger-Linien des Methans mit Hilfe des Pseudo-Neon-Modells\*

Von

HERMANN HARTMANN und TAE-KYU HA

Mit Hilfe des Pseudoneonmodells wurden die Energien der aus den folgenden Konfigurationen hervorgehenden Terme bzw. Mittelwerte dieser Energien für das Methanmolekül bestimmt:  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^6]$ ,  $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ ,  $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3p)^1]$ ,  $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(4p)^1]$ ,  $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3d)^1]$ ,  $[(1s)^2(2s)^1(2p)^5]$ ,  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$  und  $[(1s)^2(2s)^0(2p)^6]$ .

Die Energien wurden mit Hilfe der Slater-Condonschen Regeln analytisch berechnet und dann mit einer elektronischen Rechenmaschine (Zuse 23) minimisiert.

Aus den erhaltenen Energiewerten wurde die Lage der Röntgen- und Auger-Linien des Methans berechnet. Die von MEHLHORN [8] gemessenen Auger-Elektronenenergien konnten zugeordnet werden.

Die Rechenergebnisse stimmen mit den von CHUN aus Röntgenabsorptionsmessungen ermittelten experimentellen Werten befriedigend überein.

The pseudo neon model is used to calculate the energies of the levels deriving from the following configurations (or their mean values) of the methane molecule:  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^6]$ ,  $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ ,  $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3p)^1]$ ,  $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(4p)^1]$ ,  $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3d)^1]$ ,  $[(1s)^2(2s)^1(2p)^5]$ ,  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$  and  $[(1s)^2(2s)^0(2p)^6]$ .

The energy expressions are given by the Slater-Condon rules; the minimization is done with a digital computer (Zuse 23). From the energy values obtained the X-ray and Auger lines of methane are calculated. An interpretation of the experimental Auger electron energies of MEHLHORN [8] is made.

Calculated and measured (by CHUN) values are in satisfactory agreement with each other.

A l'aide du modèle du pseudo-atome de néon, les énergies des niveaux dérivant des configurations suivantes (ou leurs moyens) ont été calculées:  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^6]$ ,  $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ ,  $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3p)^1]$ ,  $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(4p)^1]$ ,  $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6(3d)^1]$ ,  $[(1s)^2(2s)^1(2p)^5]$ ,  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^4]$  et  $[(1s)^2(2s)^0(2p)^6]$ .

Les énergies sont données par les règles de Slater et Condon et minimisées à l'aide d'une machine à calculer électronique (Zuse 23).

On en dérive les spectres X et d'Auger du méthane. Nous pouvions interpréter les énergies des électrons Auger mesurées par MEHLHORN [8]. Les calculs s'accordent assez bien aux valeurs expérimentales de CHUN.

### 1. Einleitung

Zur Bindung schwerer Atome in Molekülen tragen die *K*-Elektronen sehr wenig bei, weil sie sehr fest an die Atomkerne gebunden sind; die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Moleküle werden durch die sehr viel lockerer gebundenen Valenzelektronen bestimmt.

Auch bei Verbindungen mit Atomen niedrigerer Ordnungszahl ist der Einfluß der Valenzelektronen auf die *K*-Elektronen noch relativ klein. Trotzdem scheint

\* Auszug aus der Dissertation von T. K. HA, Frankfurt am Main, 1963.

aber vor allem für solche Moleküle, die also Atome wie  $C$ ,  $N$ ,  $O$  usw. enthalten, eine theoretische Untersuchung dringend erwünscht, weil neuerdings experimentelle Daten vorliegen, die mit den Aussagen der Theorie verglichen werden können.

Bei der Berechnung der  $K$ -Absorptionskante für  $GeCl_4$  haben HARTREE und PETERSEN [6] die „self-consistent-field“-Methode von HARTREE verwendet. Wegen des beträchtlichen Aufwands an Rechenarbeit beim Hartree-Verfahren wurde in dieser Arbeit, in der das Methanmolekül untersucht werden soll, das einfachere Pseudo-Neon-Modell zugrundegelegt.

H. HARTMANN [3] berechnete die Energie des Grundzustandes und die Atomabstände, indem er die tatsächliche Geometrie des Methans zugrunde legte, wobei aber die Eigenfunktionen nullter Näherung aus den Eigenfunktionen eines Zentralproblems aufgebaut wurden.

Mit diesem Modell wurden auch die Normalfrequenzen für  $CH_4$  und  $NH_4^+$  berechnet [4]. Sämtliche Ergebnisse stimmen mit der Erfahrung gut überein.

Die beiden inneren  $K$ -Elektronen des Kohlenstoffs wurden nur insofern berücksichtigt, als sie die Ladung des  $C$ -Kerns abschirmen; Berechnungen für den Grundzustand unter Berücksichtigung aller 10 Elektronen wurden unter anderen von F. GREIN [2] publiziert; frühere Arbeiten sind dort zitiert.

Mit Hilfe des Pseudo-Neon-Modells werden im folgenden alle für unser Problem interessierenden Energiezustände des Methans berechnet und die Röntgen- und Auger-Linien daraus abgeleitet.

Die Rechenergebnisse wurden mit experimentellen Werten aus dem Absorptionsspektrum im ultraweichen Röntgengebiet und aus dem Augerspektrum verglichen.

Um die Fehler der Rechnung für das Methan, die durch die Verwendung des Pseudo-Neon-Modells auftreten, abschätzen zu können, werden außerdem die entsprechenden Energiezustände des Neon-Atoms berechnet.

## 2. Die Methode

Als Eigenfunktionen verwenden wir antimetrische Produkte wasserstoffähnlicher Einelektroneneigenfunktionen:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\nu=1}^{N!} (-1)^\nu P_\nu (\varphi_{1s} \bar{\varphi}_{1s} \varphi_{2s} \bar{\varphi}_{2s} \dots). \quad (1)$$

Hierbei haben die Ortsfunktionen  $\varphi_{1s}$ ,  $\varphi_{2s}$  ... folgende Form:

$$\begin{aligned} \varphi_{1s} &= n_1 e^{-\alpha r} && \text{(für } 1s\text{-Elektronen)} \\ \varphi_{2s} &= n_2 (r - \beta) e^{-\delta r} && \text{(für } 2s\text{-Elektronen)} \\ \varphi_{2p_0} &= n_3 r e^{-\delta r} \cos \theta && \text{(für } 2p\text{-Elektronen)} \\ \varphi_{2p_-} &= n_3 r e^{-\delta r} \sin \theta \sin \varphi && \\ \varphi_{2p_+} &= n_3 r e^{-\delta r} \sin \theta \cos \varphi && \\ \varphi_{3p_0} &= n_4 r (6 Z_1 - Z_1^2 r) \exp\left(\frac{-Z_1 r}{3}\right) \cdot \cos \theta && \text{(für } 3p_0\text{-Elektronen)} \\ \varphi_{4p_0} &= n_5 r (80 Z_2 - 20 Z_2^2 r + Z_2^3 r^2) \exp\left(\frac{-Z_2 r}{4}\right) \cos \theta && \text{(für } 4p_0\text{-Elektronen)} \\ \varphi_{3d_0} &= n_6 r Z_3^2 \exp\left(\frac{-Z_3 r}{3}\right) \cos \theta && \text{(für } 3d_0\text{-Elektronen)} \end{aligned} \quad (2)$$

wobei  $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\beta$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$  Parameter sind.

$n_1, n_2, \dots, n_6$  sind Normierungskonstanten, die folgende Werte haben:

$$\begin{aligned}
 n_1 &= \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}}; & n_1^R &= 2 \sqrt{\alpha^3} \\
 n_2 &= \sqrt{\frac{\delta^5}{\pi(3-3\beta\delta+\beta^2\delta^2)}}; & n_2^R &= \sqrt{\frac{4\delta^5}{3-3\beta\delta+\beta^2\delta^2}} \\
 n_3 &= \sqrt{\frac{\delta^5}{\pi}}; & n_3^R &= \sqrt{\frac{4\delta^5}{3}} \\
 n_4 &= 1/81 \sqrt{\frac{2Z_1^3}{\pi}}; & n_4^R &= 2/81 \sqrt{\frac{2Z_1^3}{3}} \\
 n_5 &= 1/512 \sqrt{\frac{Z_2^3}{5\pi}}; & n_5^R &= 1/256 \sqrt{\frac{Z_2^3}{15}} \\
 n_6 &= 1/54 \sqrt{\frac{Z_3^3}{45\pi}}; & n_6^R &= 1/81 \sqrt{\frac{Z_3^3}{15}}.
 \end{aligned} \quad (3)$$

$n_1^R, n_2^R, \dots, n_6^R$  sind die Normierungskonstanten für die Radialanteile der Eigenfunktionen.

Der Koeffizient  $\beta$  ist nach der Orthogonalitätsrelation zwischen 1s- und 2s-Zustand leicht zu  $\beta = 3/(\alpha + \delta)$  zu bestimmen.

Die Spinfunktionen sind in üblicher Weise in (1) durch keinen oder einen Querstrich (über  $\varphi$ ) angedeutet.

Nach der Born-Oppenheimerschen Näherung lautet der Hamilton-Operator für Methan (in atomaren Einheiten):

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_i T_i + \sum_i V_i \\
 &= \sum_{i=1}^{10} -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{10} \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j=1}^{10} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{10} \sum_{k=1}^4 \frac{1}{r_{ik}} + \sum_{k=1}^4 \frac{Z}{R_k} + \sum_{k>l=1}^4 \frac{1}{Q_{kl}}.
 \end{aligned} \quad (4)$$

Dabei ist  $T$  die kinetische Energie,  $Z$  die Kernladungszahl,  $R$  der  $C-H$ -Abstand und  $Q$  der Abstand der  $H$ -Atome untereinander. Die Indices  $i, j$  beziehen sich auf die Elektronen,  $k, l$  auf die Protonen. Unter Berücksichtigung der Tetraedersymmetrie kann man den Hamilton-Operator für Methan vereinfachen und erhält, in atomaren Einheiten:

$$H = T - \sum_{i=1}^{10} \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j=1}^{10} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{10} \sum_{k=1}^4 \frac{1}{r_{ik}} + \frac{4}{R} \left( Z + \frac{3\sqrt{6}}{8} \right). \quad (5)$$

Nach Einführung der als Parameter benutzten effektiven Kernladungszahlen  $\alpha, \delta, Z_1, Z_2$  und  $Z_3$  kann man  $H$  in den Anteil  $H_0$  des ungestörten Problems und die Störung  $H'$  aufspalten:

$$H = H_0 + H', \quad (6)$$

wobei  $H_0$  und  $H'$  etwa für den Grundzustand des Methans folgende Form haben:

$$H_0 = \left( T_1 - \sum_{i=1}^2 \frac{\alpha}{r_i} \right) + \left( T_2 - \sum_{i=1}^8 \frac{2\delta}{r_i} \right); \quad (7)$$

$$H' = - \sum_{i=1}^2 \frac{(Z-\alpha)}{r_i} - \sum_{i=1}^8 \frac{(Z-2\delta)}{r_i} + \sum_{i>j=1}^{10} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{10} \sum_{k=1}^4 \frac{1}{r_{ik}} + \frac{4}{R} \left( 6 + \frac{3\sqrt{6}}{8} \right). \quad (8)$$

$H_0 \Psi_0 = \varepsilon_0 \Psi_0$  liefert die Energie  $\varepsilon_0$  des ungestörten Kepler-Problems. Die Störungsenergie  $\varepsilon'$  kann man gemäß der Störungstheorie berechnen:

$$\varepsilon' = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_0^* H' \Psi_0 d\tau. \quad (9)$$

$\varepsilon'$  besteht aus den Wechselwirkungsenergien der Elektronen untereinander ( $\varepsilon_2$ ), der Protonen in tetraedrischer Anordnung untereinander und mit dem Kohlenstoffrumpf ( $\varepsilon_4$ ), der Protonen mit den Elektronen ( $\varepsilon_3$ ) und der Feldkorrektur ( $\varepsilon_1$ ). Diese Feldkorrektur ist eine Wechselwirkung zwischen dem durch effektive Kernladungen charakterisierten Potentialrumpf und den Elektronen.

$$\varepsilon' = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4. \quad (10)$$

Die Energien werden nach der Slaterschen Methode als Funktion der effektiven Kernladungszahl und des *C-H*-Abstandes berechnet. Zunächst ist:

$$\varepsilon_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_0^* \left( - \sum_{i=1}^n \frac{Z - Z_{eff}}{r_i} \right) \Psi_0 d\tau = - (Z - Z_{eff}) \sum_{i=1}^n \int R^2(a_i | i) r_i dr_i \quad (11)$$

wobei  $Z_{eff}$  die effektive Kernladungszahl ist und durch  $a_i$  alle Quantenzahlen ( $n, l, m, s$ ) zusammengefaßt sind.  $R(a_i)$  bedeutet den Radialanteil der Eigenfunktion  $\varphi(a_i)$ .

Die Wechselwirkungsenergien der Elektronen untereinander ( $\varepsilon_2$ ) kann man in ein Coulomb- und ein Austauschintegral aufspalten, und zwar

$$\varepsilon_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_0^* \left( \sum_{i>j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} \right) \Psi_0 d\tau = \sum_{i>j=1}^n \left[ V(a_i, a_j | a_i, a_j) - V(a_i, a_j | a_j, a_i) \right]. \quad (12)$$

Bei diesem Ausdruck wurde die Orthogonalität der verschiedenen Einelektroneneigenfunktionen berücksichtigt, wobei

$$V(a_i, a_j | a_i, a_j) = \sum_{k=0}^{\infty} a^k(a_i, a_j) \cdot F^k(a_i, a_j) \quad (\text{Coulomb-Integral})$$

$$V(a_i, a_j | a_j, a_i) = \sum_{k=0}^{\infty} b^k(a_i, a_j) G^k(a_i, a_j) \cdot \delta(s_i, s_j) \quad (\text{Austausch-Integral}) \quad (13)$$

und

$$a^k(a_i, a_j) = c^k(a_i, a_i) c^k(a_j, a_j)$$

$$b^k(a_i, a_j) = [c^k(a_i, a_j)]^2$$

$$c^k(l_m m_m; l_n m_n) = \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \int_0^{2\pi} Y_{lm}^{m_m}(\theta, \varphi) Y_k^m(\theta, \varphi) Y_{ln}^{m_n}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (14)$$

$$F^k(a_i, a_j) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_{n_i l_i}^2(r_1) R_{n_j l_j}^2(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \cdot r_1^2 \cdot r_2^2 dr_1 dr_2$$

$$G^k(a_i, a_j) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_{n_i l_i}(r_1) R_{n_j l_j}(r_1) R_{n_i l_i}(r_2) R_{n_j l_j}(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} r_1^2 \cdot r_2^2 dr_1 dr_2 \quad (15)$$

ist.

$a^k$ ,  $b^k$  und  $c^k$  sind tabellierte Konstanten [I] und  $Y_l^m$  ist der Winkelanteil der Eigenfunktion. Die  $F^k$  und  $G^k$  wurden für jedes Paar  $i, j$  als Funktion der effektiven Kernladungszahl berechnet.

Da die Elektronendichte in einer abgeschlossenen Schale winkelunabhängig ist, folgt für  $\varepsilon_3$  in diesem Fall aus Symmetriegründen:

$$\varepsilon_3 = -4 \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \cdots \int (\varphi_1^* \varphi_1 + \varphi_2^* \varphi_2 + \cdots + \varphi_{10}^* \varphi_{10}) \frac{1}{r} d\tau. \quad (16)$$

Nach der klassischen Elektrodynamik ist

$$\varepsilon_3 = 4\pi \left[ \frac{1}{R} \int_0^R \mu(\varrho) \varrho^2 d\varrho + \int_R^\infty \mu(\varrho) \varrho d\varrho \right], \quad (17)$$

wobei  $\mu(\varrho)$  die Dichte der Ladungswolke im Abstand  $\varrho$  vom Zentrum und  $R$  der  $C$ - $H$ -Abstand ist.

Allgemein erhält man für

$$\varepsilon_3 = \int \cdots \int \Psi_0^* \left( - \sum_i \sum_k \frac{1}{r_{ik}} \right) \Psi_0 d\tau \quad (18)$$

den folgenden Ausdruck:

$$\varepsilon_3 = - \sum_i \sum_k \left[ \sum_{\nu=0}^{\infty} \left( \frac{4\pi}{2\nu+1} \right)^{\frac{1}{2}} Y_\nu^0(\theta_k, \varphi_k) C^\nu(\alpha_i, \alpha_i) \cdot J(i, \nu) \right] \quad (19)$$

wobei

$$\begin{aligned} J(i, \nu) &= \int_0^\infty R_i^2(r_i) \frac{r_i^\nu}{r_i^{\nu+1}} r_i^2 dr_i \\ &= \frac{1}{r_k^{\nu+1}} \int_0^{r_R} R_i^2(r_i) r_i^{\nu+2} dr_i + r_k^\nu \int_{r_k}^\infty R_i^2(r_i) r_i^{1-\nu} dr_i \end{aligned} \quad (20)$$

ist.

(19) geht für  $S$ -Zustände (abgeschlossene Schalen) in (17) über.

Die Wechselwirkung der Protonen in tetraedrischer Anordnung untereinander und mit dem  $C$ -Rumpf wird einfach zu

$$\varepsilon_4 = \int \cdots \int \Psi_0^* \mathbf{H}_4 \Psi_0 d\tau = H_4. \quad (21)$$

Da die Gesamtenergien, die als Funktionen effektiver Kernladungszahlen dargestellt werden, hohe Mischglieder von  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  bzw.  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$  enthalten, ist es praktisch unmöglich, die entsprechende Kernladung oder den  $C$ - $H$ -Abstand ( $R$ ) mit einer einfachen Minimierung der Energien bezüglich dieser Größen zu berechnen. Mit Hilfe einer programmgesteuerten Rechenmaschine (Zuse 23) wurde daher die Energie in Abhängigkeit von den Parametern für ein zunächst grobmaschiges Netz von Werten berechnet. Um das Energieminimum herum wird dann ein feineres Netz von Parameterwerten gelegt, bis das Minimum und gleichzeitig die optimalen Parameterwerte mit ausreichender Genauigkeit bekannt sind.

### 3. Ergebnisse der Rechnung

#### a) Die Röntgenlinien

Für  $Ne$  und  $CH_4$  sind die Ausdrücke für  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  gleich. Sie lauten für den Grundzustand:

$$\varepsilon_0 = -\alpha^2 - 4\delta^2 \quad (22)$$

$$\varepsilon_1 = 2 \alpha (\alpha - Z) + (2 \delta - Z) \left[ \frac{\delta (3 - 4 \beta \delta + 2 \beta^2 \delta^2)}{A} + 3 \delta \right], \quad (23)$$

wobei  $A = 3 - 3 \beta \delta + \beta^2 \delta^2$  und  $Z = 10$  bzw. 6.

$$\varepsilon_2 = F^0(10, 10) + 4 F^0(10, 20) + 12 F^0(10, 21) + F^0(20, 20) + 12 F^0(20, 21) + 15 F^0(21, 21) - \frac{6}{5} F^2(21, 21) - 2 G^1(10, 21) - 2 G^0(10, 20) - 2 G^1(20, 21). \quad (24)$$

Beim Methan kommen dazu die Glieder

$$\varepsilon_3 = -\frac{32}{R} - \frac{24}{AR} + \frac{24}{AR} \beta \delta - \frac{8}{AR} \beta^2 \delta^2 + 8 e^{-2\alpha R} \left( \alpha + \frac{1}{R} \right) + 4 e^{-2\delta R} \cdot \left[ 9 \delta + 6 \delta^2 R + 2 \delta^3 R^2 + \frac{8}{R} + \frac{1}{A} (9 \delta + 6 \delta^2 R + 2 \delta^3 R^2 - 4 \beta \delta^3 R - 8 \beta \delta^2 + 2 \beta^2 \delta^3) \right] \quad (25)$$

und

$$\varepsilon_4 = \frac{4}{R} \left( 6 + \frac{3\sqrt{6}}{8} \right). \quad (26)$$

Tab. 1 zeigt Parameterwerte, Teil- und Gesamtenergien.

Tabelle 1. Grundzustand von Ne und  $CH_4 [(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6, {}^1S$

für Ne	für $CH_4$
$\alpha = 9,508$	$\alpha = 5,635$
$\delta = 3,111$	$\delta = 1,390$
	$R = 1,990$ a.E.
$\varepsilon_0 = -129,1153$ a.E.	$\varepsilon_0 = -39,4816$ a.E.
$\varepsilon_1 = -54,6651$ a.E.	$\varepsilon_1 = -21,3297$ a.E.
$\varepsilon_2 = -57,4708$ a.E.	$\varepsilon_2 = 26,8028$ a.E.
	$\varepsilon_3 = -18,7031$ a.E.
	$\varepsilon_4 = 13,9067$ a.E.
$E = -126,3096$ a.E.	$E = -38,8050$ a.E.

Die Röntgenionisierung führt zum Term  $[(1s)^1 (2s)^2 (2p)^6, {}^2S]$ , der mit den Parametern  $\alpha = 9,606$ ,  $\delta = 3,602$  für  $Ne^+$  und  $\alpha = 5,864$ ,  $\delta = 1,682$  ( $R = 1,990$  wurde vom Grundzustand übernommen) für  $CH_4^+$  die Energiewerte in Tab. 2 liefert. Beim Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Werten in dieser Tabelle sieht man, daß die berechneten Energiedifferenzen sowohl im Falle des Neons wie dem des Methans nur wenig von den Werten abweichen, die von CHUN [5] durch Extrapolation aus den von ihm beobachteten Linien gewonnen wurden, welche vor den Absorptionskanten liegen.

Nach dem Variationsprinzip sind die berechneten Energien sowohl für den Grundzustand als auch für den ionisierten Zustand höher als die wahren Werte. Die gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten der Differenz läßt sich dann dadurch erklären, daß beide Energiezustände um etwa den gleichen Betrag zu hoch berechnet wurden.

Des weiteren haben wir die Energien von angeregten Zuständen unterhalb der Ionisierungsgrenze berechnet.

Tabelle 2. *Experimentelle und berechnete Energiewerte von Neon und Methan in a.E.*

	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{exp.}}$	$E_{\text{ber.}} - E_{\text{exp.}}$
$Ne^0 [(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6, 1S]$	-126,3096	-129,5 [7]	3,2
$Ne^+ [(1s)^1 (2s)^2 (2p)^6, 2S]$	- 94,8597	—	—
$CH_4^0 [(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6, 1S]$	- 38,8050	- 40,522 [9]	1,717
$CH_4^+ [(1s)^1 (2s)^2 (2p)^6, 2S]$	- 28,2937	—	—
$\Delta E_{Ne}$	31,4499 = 855,745 eV	31,9000 [5] = 868,0 eV	- 0,4501 = -12,255 eV
$\Delta E_{CH_4}$	10,5113 = 286,0 eV	10,6211 [5] = 289,0 eV	-0,1098 = -3,0 eV

Nach der Auswahlregel  $\Delta L = \pm 1$  für Atome ist der Übergang eines  $1s$ -Elektrons nur in  $p$ -Zustände erlaubt; der niedrigste unbesetzte von ihnen ist sowohl bei Neon als auch bei Methan  $3p$ . Wir haben die beiden optischen Übergänge  $(1s) \rightarrow (3p)$  und  $(1s) \rightarrow (4p)$  über die Energien der Zustände  $[(1s^1 (2s)^2 (2p)^6 (\overline{3p})^1]$  und  $[(1s^1 (2s)^2 (2p)^6 (\overline{4p})^1]$  bestimmt.

Dabei haben wir angenommen, daß das angeregte Elektron seinen ursprünglichen Spin beibehält. Wir erhalten so den Mittelwert der Energien von Singulett und Triplett; deren Energiedifferenz liegt in der Größenordnung von  $0,05$  a.E. und wird im folgenden vernachlässigt. Die Parameter  $\alpha$ ,  $\delta$  und  $R$  werden vom Ion übernommen,  $Z$  wird aus der Energievariation erhalten.

Beim Methan sind wegen der niedrigeren Symmetrie (Tetraeder) gegenüber dem Atom weitere Übergänge erlaubt. Als Beispiel haben wir den  $(1s) \rightarrow (3d)$ -Übergang gewählt und die Energie der Konfiguration  $[(1s^1 (2s)^2 (2p)^6 (\overline{3d})^1]$  berechnet.

Tab. 3 faßt die berechneten angeregten Konfigurationen zusammen.

Tabelle 3. *Energien angeregter Konfigurationen von Ne und  $CH_4$ , in a.E.*

Konfiguration	Ne		$CH_4$	
	Energien	$Z$	Energien	$Z$
$[(1s)^1 (2s)^2 (2p)^6 (\overline{3p})^1]$	-95,4793	4,632	-28,6050	2,437
$[(1s)^1 (2s)^2 (2p)^6 (\overline{4p})^1]$	-95,1883	4,295	-28,3743	2,273
$[(1s)^1 (2s)^2 (2p)^6 (\overline{3d})^1]$	—	—	-28,4601	2,357

### b) Die Augerlinien

Ein in einer inneren Schale ionisiertes Atom kann durch zwei verschiedene Prozesse diese Schale wieder voll besetzen:

- Emission eines Röntgenquants und Elektronensprung.
- Strahlungsloser Übergang eines Elektrons aus einer höheren Schale unter gleichzeitiger Emission eines zweiten Elektrons aus einer der höheren Schalen. Dieses zweite Elektron hat eine definierte Energie und wird Auger-Elektron genannt.

W. MEHLHORN [8] hat die Energieverteilung der Auger-Elektronen bei  $CH_4$  gemessen, konnte jedoch keine Angaben über die damit verbundenen Übergänge

machen. Die Elektronenkonfiguration ist für den Anfangszustand  $[(1s)^1(2s)^2(2p)^6]$ ; für den Endzustand gibt es folgende Konfigurationen (jeweils zu  $M_S = 0$ ):

$$[(1s)^2(2s)^0(2p)^6], [(1s)^2(2s)^1(2p)^5] \text{ und } [(1s)^2(2s)^2(2p)^4].$$

Ihre Energien wurden nach dem in A) angegebenen Schema berechnet und in Tab. 4 zusammengefaßt.

Mit diesen Werten wollen wir eine theoretische Deutung des von MEHLHORN gemessenen Auger-Spektrums versuchen. Er zieht folgende Endzustände in Betracht:

$$\text{a) } CH_4^{++}; \text{ b) } (CH_3)^+ + H^+; \text{ c) } (CH_3)^{++} + H; \text{ d) } (CH_2)^{++} + 2H.$$

Da die Meßkurve eher auf sich überlagernde Linien als auf ein bei Dissoziation zu erwartendes Kontinuum zu deuten scheint, betrachten wir a) als Endzustand.

Tabelle 4. *Energiezustände des ein- und zweifach positiv geladenen Methans, in a.E.*

	$E [(1s)^1(2s)^2(2p)^6] = -28,2937 \text{ a.E.}$
A)	$E [(1s)^2(2s)^0(2p)^6] = -36,8646 \text{ a.E.}$
B)	$E [(1s)^2(2s)^1(2p)^5] = -36,9992 \text{ a.E.}$
C)	$E [(1s)^2(2s)^2(2p)^4] = -37,4841 \text{ a.E.}$

Aus Tab. 4 entnehmen wir:

$$\Delta E_A = E [(1s)^1(2s)^2(2p)^6] - E [(1s)^2(2s)^0(2p)^6] = 8,5709 \text{ a.E.} = 233,21 \text{ eV,}$$

$$\Delta E_B = E [(1s)^1(2s)^2(2p)^6] - E [(1s)^2(2s)^1(2p)^5] = 8,7055 \text{ a.E.} = 236,87 \text{ eV,}$$

$$\Delta E_C = E [(1s)^1(2s)^2(2p)^6] - E [(1s)^2(2s)^2(2p)^4] = 9,1904 \text{ a.E.} = 250,07 \text{ eV,}$$

wobei  $\Delta E_A$ ,  $\Delta E_B$  und  $\Delta E_C$  die Auger-Elektron-Energien zu den Endzuständen A), B) und C) sind.

Dabei sollte aus Gründen der Statistik (bei etwa gleicher Wahrscheinlichkeit der Einzelschritte) die Intensität von A über B bis C zunehmen. Tatsächlich beobachtete MEHLHORN eine intensive Linie bei  $246,6 \pm 0,6 \text{ eV}$ , in befriedigender Übereinstimmung mit  $\Delta E_C$ . Um 230 eV fand er eine breite Schulter, die entsprechend den beiden Nebenlinien  $\Delta E_A$  und  $\Delta E_B$  zuzuordnen wäre.

### Literatur

- [1] CONDON, E. U., and G. H. SHORTLEY: *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge: University Press 1959.
- [2] GREIN, F.: *Theoret. chim. Acta* **1**, 52 (1962).
- [3] HARTMANN, H.: *Z. Naturforschung* **2a**, 489 (1947).
- [4] —, u. G. GLIEMANN: *Z. physik. Chemie*, Frankfurt a. M. **15**, 108 (1958).
- [5] —, u. H. U. CHUN: *Theoret. chim. Acta* **2**, 1 (1964).
- [6] HARTREE, D. R., R. DE L. KRONIG und H. PETERSEN: *Physica* **1**, 895 (1934).
- [7] HELLMANN, H.: *Einführung in die Quantenchemie*. S. 178 ff. Leipzig und Wien: Deuticke, 1937.
- [8] MEHLHORN, W.: *Z. Physik* **160**, 247 (1960).
- [9] SATURNO, A. F., u. R. G. PARR: *J. chem. Physics* **33**, 22 (1960).

*(Eingegangen am 2. Oktober/7. November 1963)*