

# Zusammenhang zwischen den $K_\alpha$ -Satelliten-Linien und den Röntgenübergängen vom Typ $K^1L^1 \rightarrow L^2$ bei den Elementen Neon, Natrium, Magnesium, Aluminium und Silizium

HERMANN HARTMANN, LOTHAR PAPULA und WOLFGANG STREHL  
Institut und Zentrum für Theoretische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 10. September 1970

## *Relation between $K_\alpha$ -Satellites and X-Ray-Transitions of the Type $K^1L^1 \rightarrow L^2$ for Ne, Na, Mg, Al and Si*

STF-Calculations are reported for X-ray-transitions of the type  $K^1L^1 \rightarrow L^2$  for Ne, Na, Mg, Al and Si. It is shown that these transitions are correlated with the  $K_\alpha$ -satellites  $\alpha''$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha'_3$  and  $\alpha_4$ .

Für die Elemente Neon, Natrium, Magnesium, Aluminium und Silizium werden mit einem quantenmechanischen Variationsverfahren unter Verwendung einer minimalen STF-Funktionenbasis Röntgenübergänge vom Typ  $K^1L^1 \rightarrow L^2$  berechnet und den  $K_\alpha$ -Satellit-Linien  $\alpha''$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha_3$ ,  $\alpha'_3$  und  $\alpha_4$  zugeordnet.

### 1. Einleitung

Eine genaue Analyse der  $K_\alpha$ -Röntgenspektren der Elemente Neon, Natrium, Magnesium, Aluminium und Silizium läßt auf der kurzwelligen Seite der Hauptlinie  $K_{\alpha_1/\alpha_2}$  eine intensive Satellitenstruktur erkennen [1–7]. Der Abstand der Satelliten-Linien relativ zur  $K_{\alpha_1/\alpha_2}$ -Linie wird dabei mit zunehmender Kernladungszahl  $Z$  größer. Zur Deutung der Satellitenstruktur wurden verschiedene Theorien [8–14] entwickelt, wobei sich die von Kennard und Ramberg [12, 13] sowie von Horák [14] entwickelten Vorstellungen als äußerst fruchtbar erwiesen. Nach diesen Autoren entstehen die  $K_\alpha$ -Satelliten durch Röntgenübergänge vom Typ  $K^1L^1 \rightarrow L^2$ , wobei vor der Doppelionisation abgeschlossene  $K$ - und  $L$ -Schalen vorliegen. Die vor kurzem für die Elemente O, F, Ne, Na und Mg nach der  $Z$ -Dependence-Theorie [15] durchgeführten Rechnungen bestätigen ebenfalls die Zuordnung der  $K_\alpha$ -Satelliten-Linien zu Übergängen vom weiter oben genannten Typ [16].

In dieser Arbeit werden mit Hilfe eines quantenmechanischen Variationsverfahrens unter Zugrundelegung einer *minimalen* STF-Basis die Energien der Lochzustände<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} 1s(2S), \quad 2s(2S), \quad 2p(2P), \quad 1s2s(1S, 3S), \\ 1s2p(1P, 3P), \quad 2s2p(1P, 3P), \quad 2p^2(3P, 1D, 1S) \end{aligned} \quad (1)$$

<sup>1</sup> Die Klassifikation der Zustände erfolgt nach den in der vollen Schale fehlenden Elektronen.

und damit anschließend die nach den üblichen Auswahlregeln einzig möglichen Röntgenübergänge

$$\begin{aligned}
 1s\ 2s\ 2p^6, {}^1S &\rightarrow 1s^2\ 2s\ 2p^5, {}^1P & (\alpha'') \\
 {}^3S &\rightarrow {}^3P & (\alpha'_3) \\
 1s\ 2s^2\ 2p^5, {}^1P &\rightarrow 1s^2\ 2s^2\ 2p^4, {}^1S & (\alpha') \\
 {}^1P &\rightarrow {}^1D & (\alpha_4) \\
 {}^3P &\rightarrow {}^3P & (\alpha_3)
 \end{aligned} \tag{2}$$

berechnet, wobei die von Kennard und Ramberg [12, 13] und Horák [14] getroffene Zuordnung zunächst übernommen und anschließend verifiziert wird.

## 2. Rechenverfahren

Mit einem in Ref. [17, 18] ausführlich beschriebenen quantenmechanischen Variationsverfahren werden die Energien der in Gl. (1) angegebenen einfach und doppelt ionisierten Lochzustände berechnet, wobei den Rechnungen eine *minimale* Rechenbasis an STF-Funktionen zugrunde liegt und die Optimierung nach den Orbitalexponenten  $\zeta$  erfolgt.

Um eine eindeutige Zuordnung zwischen den experimentell bestimmten Lochzuständen und den theoretisch berechneten Gesamtzuständen zu erhalten, werden für die Elemente Neon, Magnesium und Silizium die folgenden Konfigurationen angenommen:

$$\begin{aligned}
 \text{Ne: } &1s^2\ 2s^2\ 2p^6, \\
 \text{Mg: } &1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2, \\
 \text{Si: } &1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p_0^2.
 \end{aligned}$$

Für Natrium und Aluminium werden die einfach positiv geladenen Ionen (mit abgeschlossenen Schalen) zum Vergleich herangezogen. Durch diese vereinfachenden Annahmen wird die Kompliziertheit und Vielfalt einer Multiplettstruktur und die damit verbundenen Zuordnungsschwierigkeiten bezüglich der (experimentell bestimmten) Übergänge zwischen Lochzuständen behoben. Diese Vereinfachung wird vom physikalischen Standpunkt aus dadurch gerechtfertigt, daß der Beitrag der Außenelektronen zur Gesamtenergie nur geringfügig und näherungsweise für alle Lochzustände der Gleiche ist. Da nur Energiedifferenzen zwischen Lochzuständen interessieren, macht sich dieser Fehler kaum bemerkbar. Unsere Argumentation wird durch die Ergebnisse und an Silizium durchgeführten Vergleichsrechnungen bestätigt.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse unserer Rechnung sind – nach Elementen getrennt – in den Tabellen 1–5 zusammengestellt. Ihnen entnimmt man in Spalte 1 die Art des Röntgenüberganges, in Spalte 2 die experimentell bestimmten Werte für die  $K_{\alpha_1/\alpha_2}$ -Hauptlinie und ihre Satelliten, während die dritte Spalte die nach der

Tabelle 1. K<sub>α</sub>-Satelliten-Linien für das Element Neon (Energiewerte in eV)

Übergang	Experimenteller Wert Ref. [1]	Theoretischer Wert		
		Ref. [16]	vorliegende Arbeit	
			ohne Korrelation	mit Korrelation
K <sub>α<sub>1</sub>/α<sub>2</sub></sub>	850,04	823,87	852,56	851,86
α''	852,76	833,03	853,10	852,41
α'	853,44	835,12	851,46	852,71
α <sub>3</sub>	855,89	837,29	857,32	856,63
α' <sub>3</sub>	856,43	837,98	859,22	858,53
α <sub>4</sub>	856,98	839,40	857,11	858,37

Tabelle 2. K<sub>α</sub>-Satelliten-Linien für das Element Natrium (Energiewerte in eV)

Übergang	Experimenteller Wert Ref. [2]	Theoretischer Wert		
		Ref. [16]	vorliegende Arbeit	
			ohne Korrelation	mit Korrelation
K <sub>α<sub>1</sub>/α<sub>2</sub></sub>	1040,78	1016,60	1044,54	1043,96
α''	—	1026,86	1046,32	1045,73
α'	1044,84	1029,23	1044,83	1046,07
α <sub>3</sub>	1047,80	1031,70	1051,31	1050,73
α' <sub>3</sub>	—	1032,21	1052,91	1052,32
α <sub>4</sub>	1049,33	1034,16	1051,36	1052,60

Tabelle 3. K<sub>α</sub>-Satelliten-Linien für das Element Magnesium (Energiewerte in eV)

Übergang	Experimenteller Wert Ref. [2]	Theoretischer Wert		
		Ref. [16]	vorliegende Arbeit	
			ohne Korrelation	mit Korrelation
K <sub>α<sub>1</sub>/α<sub>2</sub></sub>	1253,39	1229,74	1256,24	1255,72
α''	—	1241,10	1258,70	1258,17
α'	1258,66	1243,74	1257,28	1258,53
α <sub>3</sub>	1261,96	1246,52	1264,37	1263,85
α' <sub>3</sub>	—	1246,85	1265,69	1265,16
α <sub>4</sub>	1263,87	1249,33	1264,66	1265,91

Tabelle 4. K<sub>α</sub>-Satelliten-Linien für das Element Aluminium (Energiewerte in eV)

Übergang	Experimenteller Wert Ref. [3]	Theoretischer Wert	
		ohne Korrelation	mit Korrelation
K <sub>α<sub>1</sub>/α<sub>2</sub></sub>	1486,70	1488,83	1488,36
α''	—	1492,36	1491,89
α'	1492,30	1491,14	1492,39
α <sub>3</sub>	1496,37	1498,80	1498,33
α' <sub>3</sub>	—	1499,86	1499,39
α <sub>4</sub>	1498,36	1499,39	1500,64

Tabelle 5.  $K_x$ -Satelliten-Linien für das Element Silizium (Energiewerte in eV)

Übergang	Experimenteller Wert Ref. [6]	Theoretischer Wert	
		ohne Korrelation	mit Korrelation
$K_{\alpha_1/\alpha_2}$	1739,40	1740,57	1739,72
$\alpha''$	—	1744,45	1743,61
$\alpha'$	1746,00	1743,85	1745,10
$\alpha_3$	1750,50	1752,06	1751,21
$\alpha'_3$	—	1752,34	1751,49
$\alpha_4$	1752,40	1752,49	1753,68

Z-Dependence-Theorie von Ref. [16] berechneten Energien enthält. In der vierten Spalte werden die Ergebnisse dieser Arbeit mitgeteilt. Eine nachträgliche Berücksichtigung der Elektronenkorrelation<sup>2</sup> führt zu den in Spalte 5 aufgeführten Energiewerten.

Eine genaue Analyse dieser Tabellen zeigt, daß das diesen Rechnungen zugrunde liegende quantenmechanische Variationsverfahren unter Verwendung einer *minimalen* STF-Basis zu wesentlich besseren Absolutwerten für die Röntgenübergänge Gl. (2) führt als etwa das Z-Dependence-Modell. Die Abweichung vom experimentell bestimmten Wert beträgt maximal 2‰. Setzt man die von Kennard und Ramberg [12, 13] sowie von Horák [14] vorgeschlagene Zuordnung zwischen den  $K^1 L^1 \rightarrow L^2$ -Übergängen und den Satelliten-Linien als gültig voraus, so liegen allerdings beim Neon die Satelliten  $\alpha''$  und  $\alpha'$  sowie  $\alpha'_3$  und  $\alpha_4$  vertauscht. Die nachträgliche Berücksichtigung der Elektronenkorrelation führt jedoch zur „richtigen“ Reihenfolge (bis auf die dicht benachbarten Satelliten-Linien  $\alpha'_3$  und  $\alpha_4$ ). Für die übrigen Elemente werden die Satelliten  $\alpha''$  und  $\alpha'_3$  nicht gemessen, da das Auflösungsvermögen der Spektralapparate nicht ausreicht und/oder diese Linien mit Nachbarlinien zusammenfallen. Unsere Rechnung (unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation) zeigt nun eindeutig, daß die Hauptlinie  $K_{\alpha_1/\alpha_2}$  und ihre Satelliten in der folgenden energetischen Reihenfolge liegen:

$$K_{\alpha_1/\alpha_2} < \alpha'' < \alpha' < \alpha_3 < \alpha'_3 < \alpha_4 .$$

Ferner sind die Linien  $\alpha''$  und  $\alpha'$  sowie  $\alpha'_3$  und  $\alpha_4$  (bei Ne bis Mg) bzw.  $\alpha'_3$  und  $\alpha_3$  (bei Al, Si) energetisch stark benachbart, womit erklärt wäre, warum diese Linien nur schwer auflösbar sind.

Einen Überblick über die relative Lage der  $K_x$ -Satelliten bezüglich der Hauptlinie  $K_{\alpha_1/\alpha_2}$  vermittelt Tabelle 6. Die energetische Reihenfolge der Satelliten-Linien wird klar erkennbar. Ferner entnimmt man dieser Tabelle, daß die von uns berechneten Satelliten  $\alpha''$  und  $\alpha'$  zu nahe an der Hauptlinie liegen. Für die Satelliten  $\alpha_3$ ,  $\alpha'_3$  und  $\alpha_4$  jedoch ergibt sich eine erstaunlich gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

<sup>2</sup> Es werden die von Clementi [19, 20] angegebenen Werte für die Korrelationsenergien zugrunde gelegt.

Tabelle 6. Relative Lage der  $K_{\alpha}$ -Satelliten in bezug auf die Hauptlinie  $K_{\alpha_{1/2}}$  für die Elemente Neon, Natrium, Magnesium, Aluminium und Silizium

Element	Satellit	Experimenteller Wert	Theoretischer Wert		
			Ref. [16]	vorliegende Arbeit	
				ohne Korrelation	mit Korrelation
Ne	$\alpha''$	2,72	9,16	0,53	0,52
	$\alpha'$	3,40	11,25	-1,11	0,81
	$\alpha_3$	5,85	13,42	4,75	4,75
	$\alpha'_3$	6,39	14,11	6,65	6,65
	$\alpha_4$	6,94	15,53	4,54	6,48
Na	$\alpha''$	—	10,26	1,78	1,77
	$\alpha'$	4,06	12,63	0,39	2,11
	$\alpha_3$	7,02	15,10	6,77	6,77
	$\alpha'_3$	—	15,61	8,37	8,37
	$\alpha_4$	8,55	17,56	6,82	8,64
Mg	$\alpha''$	—	11,36	2,46	2,45
	$\alpha'$	5,27	14,00	1,04	2,81
	$\alpha_3$	8,57	16,78	8,13	8,13
	$\alpha'_3$	—	17,11	9,45	9,44
	$\alpha_4$	10,48	19,59	8,42	10,19
Al	$\alpha''$	—	—	3,53	3,53
	$\alpha'$	5,60	—	2,31	4,03
	$\alpha_3$	9,67	—	9,97	9,97
	$\alpha'_3$	—	—	11,03	11,03
	$\alpha_4$	11,66	—	10,56	12,28
Si	$\alpha''$	—	—	3,88	3,89
	$\alpha'$	6,60	—	3,28	5,38
	$\alpha_3$	11,10	—	11,49	11,49
	$\alpha'_3$	—	—	11,77	11,77
	$\alpha_4$	13,00	—	11,92	13,96

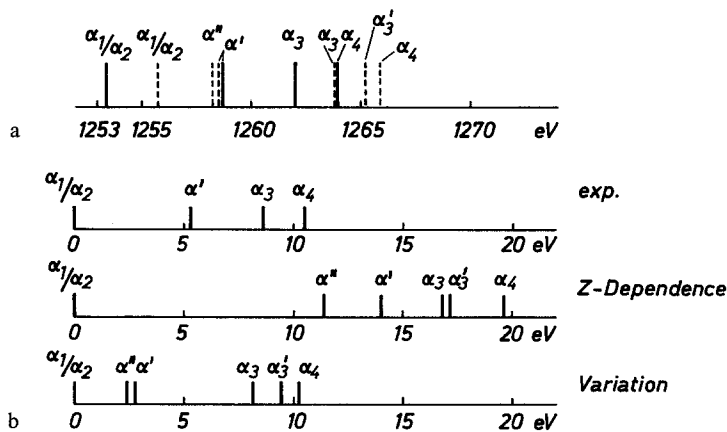


Fig. 1. a Absolute Lage der  $K_{\alpha_{1/2}}$ -Hauptlinie und der Röntgensatelliten  $\alpha''$  bis  $\alpha_4$  für das Element Magnesium ——— experimentelle Werte nach Ref. [2] - - - - - nach dem Variationsverfahren berechnete Werte (vorliegende Arbeit). b Relative Lage der Röntgensatelliten-Linien  $\alpha''$  bis  $\alpha_4$  bezüglich der Hauptlinie  $K_{\alpha_{1/2}}$  nach dem experimentellen Befund [2], der Z-Dependence-Theorie [16] und der Variationsmethode (vorliegende Arbeit) für das Element Magnesium

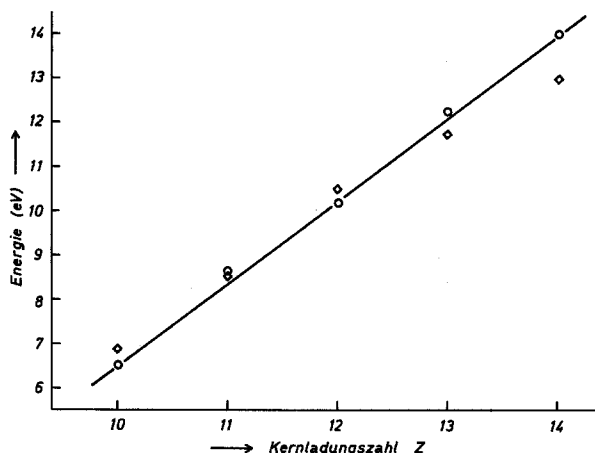


Fig. 2.  $E(\alpha_4) - E(\alpha_1/\alpha_2)$  als Funktion der Kernladungszahl  $Z$ .  $\circ$  theoretisch berechnete Energiewerte.  
 $\square$  experimentell bestimmte Energiewerte

In Fig. 1 wird der Sachverhalt am Beispiel des Elementes Magnesium erläutert. Fig. 1 a vergleicht das experimentell gefundene Satellitenspektrum des Magnesiums mit dem von uns nach dem quantenmechanischen Variationsverfahren gefundenen Spektrum. Fig. 1 b enthält die relativen Lagen der Satelliten  $\alpha''$  bis  $\alpha_4$  bezüglich der Hauptlinie  $K_{\alpha_1/\alpha_2}$ , wie sie sich aus dem experimentellen Befund, der  $Z$ -Dependence-Theorie und unserem Verfahren ergeben. Der Vergleich zeigt deutlich, daß das von uns angewandte Variationsverfahren offenbar wesentlich geeigneter für die Berechnung von Röntgenspektren 1. und 2. Art ist als das  $Z$ -Dependence-Modell, in dem offensichtlich große Konvergenzschwierigkeiten der nach der Kernladungszahl  $Z$  entwickelten Energieeigenwerte bestehen.

In der Fig. 2 sind die berechneten Werte für die Satelliten-Linie  $\alpha_4$  relativ zur Hauptlinie  $K_{\alpha_1/\alpha_2}$  gegen die Kernladungszahl  $Z$  aufgetragen. Es zeigt sich eine fast lineare  $Z$ -Abhängigkeit. Einen ganz ähnlichen Verlauf erhält man für die übrigen Satelliten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß unsere Rechnungen mit *minimaler* STF-Basis die in der modernen Literatur vorgeschlagene Zuordnung der  $K_{\alpha}$ -Satelliten zu bestimmten Übergängen zwischen doppelt ionisierten Zuständen für die Elemente Neon, Natrium, Magnesium, Aluminium und Silizium bestätigen. Die berechneten Übergänge weichen um maximal 2% von den experimentellen Werten ab und liegen in der richtigen Reihenfolge.

Die Wellenfunktionen können auf Anfrage zur Verfügung gestellt werden.

### Literatur

1. Moore, H. R., Chalklin, F. C.: Proc. physic. Soc. **68** A, 717 (1955).
2. Tyrén, F.: Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, 12 (1941).
3. Baun, W. L., Fischer, D. W.: Advances X-Ray Anal. **8**, 371 (1965).
4. Fischer, D. W., Baun, W. L.: Spectrochim. Acta **21**, 443 (1965).

5. Nordfors, B.: Arkiv för Fysik **10**, 279 (1955).
6. Baun, W. L., Fischer, D. W.: Spectrochim. Acta **21**, 1471 (1965).
7. Flemberg, H. K.: Z. Physik **96**, 167 (1935).
8. Wentzel, G.: Ann. Physik **66**, 437 (1921).
9. Druyvesteyn, M. J.: Z. Physik **43**, 707 (1927).
10. Richtmyer, F. K.: Philos. Mag. **6**, 64 (1928).
11. Valasek, J.: Physic. Rev. **52**, 250 (1937).
12. Kennard, E. H., Ramberg, E.: Physic. Rev. **46**, 1034 (1934).
13. — — Physic. Rev. **46**, 1040 (1934).
14. Horák, Z.: Proc. physic. Soc. **77**, 980 (1961).
15. Layzer, D., Horák, Z., Lewis, M. N., Thompson, D. P.: Ann. Physics **29**, 101 (1964).
16. Hartmann, H., Hendel, D.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **15**, 303 (1969).
17. — Papula, L., Strehl, W.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **17**, 131 (1970).
18. Strehl, W.: Dissertation, Frankfurt a. M. 1970.
19. Clementi, E.: J. chem. Physics **38**, 2248 (1963).
20. — J. chem. Physics **39**, 175 (1963).

Dr. Lothar Papula und Wolfgang Strehl  
Institut und Zentrum für Theoretische Chemie  
der Universität Frankfurt am Main  
Robert-Mayer-Straße 11  
BRD-6000 Frankfurt am Main, Deutschland