

Quantenmechanische Behandlung der K_{α} -Satellitenstruktur des Phosphors

HERMANN HARTMANN, LOTHAR PAPULA und WOLFGANG STREHL

Institut und Zentrum für Theoretische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 19. Januar 1971

Quantum Mechanical Treatment of the K_{α} -Satellites for Phosphorus

Quantum mechanical STF-calculations are reported for the K_{α} -satellites of phosphorus. The results are in good agreement with the available experimental data.

Für das Element Phosphor wird mit Hilfe eines quantenmechanischen Variationsverfahrens unter Verwendung einer minimalen STF-Basis die K_{α} -Satellitenstruktur berechnet und mit den verfügbaren experimentellen Daten verglichen. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

1. Einleitung

Im Röntgenspektrum der leichten Elemente ist die Hauptlinie K_{α_1/α_2} , die dem Übergang $L_{II/III} \rightarrow K$ entspricht (Röntgenübergang 1. Art), stets von einer Vielzahl wesentlich intensitätsschwächerer Linien, den sog. K_{α} -Satelliten-Linien, begleitet, die alle im kurzwelligen Bereich der Hauptlinie liegen [1—8]. Von allen im Laufe der Jahrzehnte zur Deutung dieser Satellitenstruktur herangezogenen Theorien [9—14] haben sich die (ursprünglich für das Natrium-Atom) entwickelten Vorstellungen von Kennard und Ramberg als äußerst brauchbar erwiesen [13, 14]. In der Modellvorstellung dieser Autoren entstehen die K_{α} -Satelliten durch Dipolübergänge zwischen hochangeregten Zuständen in doppelt ionisierten Atomen, wobei nur Übergänge vom Typ $K^1 L^1 \rightarrow L^2$ (sog. Röntgenübergänge 2. Art) mit hinreichend großer Übergangswahrscheinlichkeit (und damit ausreichender Intensität) in Frage kommen (vgl. hierzu insbesondere Ref. [10, 11]).

Die nach dem Z-Dependence-Modell [15] kürzlich durchgeführten Rechnungen für die Elemente Sauerstoff bis Magnesium bestätigen im wesentlichen die von Kennard und Ramberg getroffene Zuordnung zwischen den Röntgenübergängen 2. Art vom Typ $K^1 L^1 \rightarrow L^2$ und den K_{α} -Satelliten, wobei die Absolutberechnung der energetischen Lage der einzelnen Linien allerdings mit erheblichen Fehlern (ca. 5%) behaftet ist [16].

Die von Hartmann, Papula u. Strehl vor kurzem mit Hilfe eines quantenmechanischen Variationsverfahrens berechnete Struktur des K_{α} -Satelliten-Spektrums für die Elemente Neon, Natrium, Magnesium, Aluminium und Silizium führt zu einer außerordentlich guten Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden [17]: die absolute Lage der einzelnen Linien wird mit einem Fehler von nur höchstens 2%₀₀ berechnet, während die relative Lage der Satelliten zur Hauptlinie K_{α_1/α_2} (bis auf die umgekehrte Reihenfolge der Satelliten α_3 und α'_3

beim freien Neon-Atom) zu guter Übereinstimmung mit dem Experiment führt. Lediglich die Satelliten α'' und α' werden in allen Fällen zu nahe der K_{α_1/α_2} -Hauptlinie berechnet.

In dem vorliegenden Beitrag berichten wir über die nach dem gleichen quantenmechanischen Verfahren bestimmte K_{α} -Satellitenstruktur des freien Phosphor-Atoms und vergleichen sie mit dem von Fichter experimentell bestimmten K_{α} -Spektrum [8].

2. Rechenmethode

Mit einem quantenmechanischen Variationsverfahren werden die Energien für die folgenden Lochzustände des freien Phosphor-Atoms berechnet, wobei den Rechnungen ein *minimaler* Basissatz an Slater-Typ-Funktionen (STF) zugrunde gelegt wird:

$$1s(2S), \quad 2p(2P), \quad 1s\ 2s(3S, 1S), \quad 1s\ 2p(3P, 1P), \\ 2s\ 2p(3P, 1P), \quad 2p^2(3P, 1D, 1S).$$

Für jede der angegebenen Lochkonfigurationen wird die Energie für den Zustand höchster Multiplizität bezüglich der STF-Exponenten ζ optimiert, d.h. die Hund'sche Regel wird auch für die Lochkonfigurationen vom Typ K^1 , L^1 , K^1L^1 , L^2 als gültig vorausgesetzt. Testrechnungen zeigen, daß diese Annahme gerechtfertigt ist. Mit dem so erhaltenen Satz an optimalen STF-Exponenten werden durch sukzessives Lösen von Säkularproblemen die Energien für die zur gleichen Konfiguration gehörenden Lochzustände bestimmt. Anschließend werden die nach den üblichen Auswahlregeln für Dipolstrahlung einzig möglichen Röntgenübergänge vom Typ $K^1L^1 \rightarrow L^2$ berechnet und den Röntgensatelliten α'' bis α_4 zugeordnet. Aus Fig. 1 entnimmt man die in Frage kommenden Röntgenübergänge 2. Art und ihre Zuordnung zu den K_{α} -Satelliten, wie sie von Kennard u. Ramberg [13, 14] sowie Horák [18] getroffen worden ist.

Da das freie Phosphor-Atom eine nicht abgeschlossene äußere Elektronenschale besitzt ($3p^3$), ergeben sich die Gesamtzustände des hochangeregten Phosphor-Atoms als direktes Produkt aus den Lochzuständen und den Zuständen der Außenelektronen. Dies führt zu einem an Zuständen reichen Termschema

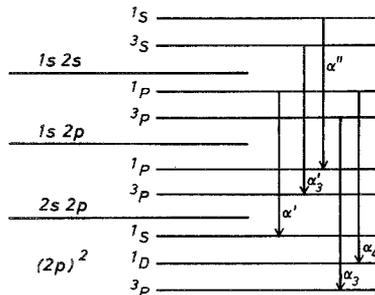


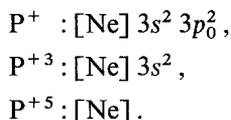
Fig. 1. Röntgenübergänge vom Typ $K^1L^1 \rightarrow L^2$ (Röntgenspektrum 2. Art) und ihre Zuordnung zu den K_{α} -Satelliten-Linien α'' , α' , α_3 , α'_3 und α_4

Tabelle 1. Verschiebung der Hauptlinie K_{α_{1/α₂} und ihrer Satelliten-Linien α'', α', α₃, α'₃ und α₄ für die Phosphor-Ionen P⁺³ und P⁺⁵ relativ zum Phosphor-Ion P⁺}

| | P ⁺ → P ⁺³ (eV) | P ⁺ → P ⁺⁵ (eV) |
|-------------------------------|--|--|
| Δα _{1/α₂} | 2,01 | 4,48 |
| Δα'' | 2,76 | 6,20 |
| Δα' | 2,30 | 5,46 |
| Δα ₃ | 2,28 | 5,44 |
| Δα' ₃ | 2,96 | 5,88 |
| Δα ₄ | 2,84 | 6,06 |

und damit zu einem linienreichen Röntgenspektrum 2. Art. Die Spektroskopiker jedoch klassifizieren infolge der schwachen Wechselwirkung zwischen Loch und Außenelektronen nur nach Lochzuständen, sodaß sich erhebliche (und überflüssige) Zuordnungsschwierigkeiten zwischen den experimentell bestimmten und den theoretisch berechneten Zuständen ergeben. Um dennoch zu einer eindeutigen Zuordnung zwischen Röntgenübergängen 2. Art und den gemessenen Satelliten der K_{α_{1/α₂}-Hauptlinie zu gelangen, werden wir für die Berechnung der K_α-Satelliten des freien Phosphor-Atoms den im folgenden skizzierten Weg einschlagen.}

Mit dem angegebenen quantenmechanischen Verfahren wird das K_α-Satellitenspektrum der Phosphor-Ionen P⁺, P⁺³ und P⁺⁵ berechnet, wobei den Berechnungen die folgenden Konfigurationen zugrunde gelegt werden:



In Tab. 1 ist die Verschiebung des K_α-Satellitenspektrums der freien Ionen P⁺³ und P⁺⁵ relativ zu den entsprechenden Linien des Phosphor-Ions P⁺ angegeben.

Nimmt man nun in 1. Näherung an, daß sich Hauptlinie und Satelliten linear mit der Ionenladung verschieben und extrapoliert die Energiewerte für das ungeladene freie Phosphor-Atom, so erhält man die in Spalte 3 der Tab. 2 angegebenen Werte für das K_α-Satellitenspektrum des Phosphors. Zu den Werten der Spalte 4 gelangt man, wenn man nachträglich die von Clementi angegebenen Elektronenkorrelationsbeiträge mitberücksichtigt [19, 20].

Setzt man dagegen eine quadratische Abhängigkeit der Energie der einzelnen Satelliten-Linien von der Ionenladung voraus, dann erhält man die in Spalte 5 bzw. 6 angegebenen Energiewerte für die K_α-Satelliten des freien Phosphor-Atoms.

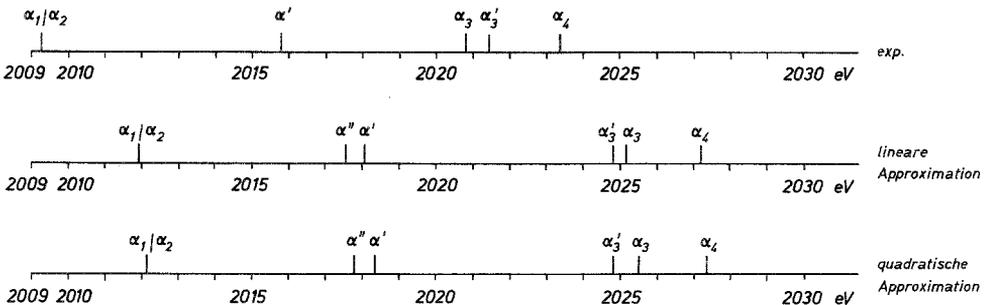
3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 2 enthält die von Fichter [8] experimentell bestimmten und die von uns berechneten Absolutwerte der K_{α_{1/α₂}-Hauptlinie und ihrer Satelliten für Phosphor. Bedenkt man, daß es sich um Rechnungen mit *minimaler* STF-}

Tabelle 2. Absolute energetische Lage der Hauptlinie K_{α_1/α_2} und ihrer Satelliten-Linien α'' , α' , α_3 , α'_3 und α_4 für das Element Phosphor (alle Werte in eV)

| Satellit | Experimenteller Wert ^a Ref. [8] | Theoretischer Wert | | | |
|---------------------|--|-----------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|
| | | lineare Approximation | | quadratische Approximation | |
| | | ohne Korrelation | mit Korrelation | ohne Korrelation | mit Korrelation |
| α_1/α_2 | 2009,26 | 2012,38 | 2011,95 | 2012,56 | 2012,13 |
| α'' | — | 2016,94 | 2017,54 | 2017,03 | 2017,63 |
| α' | 2015,77 | 2016,79 | 2018,04 | 2017,11 | 2018,36 |
| α_3 | 2020,79 | 2025,56 | 2025,16 | 2025,67 | 2025,27 |
| α'_3 | 2021,45 | 2025,19 | 2024,79 | 2025,18 | 2024,78 |
| α_4 | 2023,37 | 2025,96 | 2027,21 | 2026,10 | 2027,35 |

^a Die angegebenen Werte gelten für den „roten Phosphor“ (Ref. [8]).

Fig. 2. Absolute energetische Lage der K_{α} -Linie und ihrer Satelliten-Linien für das freie Phosphor-Atom

Basis handelt, so darf man die Übereinstimmung zwischen unserer Rechnung und dem experimentellen Befund als außerordentlich gut bezeichnen. Die Abweichung der berechneten Werte vom experimentellen Wert beträgt maximal 2‰. Die aus Fig. 1 ersichtliche Zuordnung zwischen Röntgenübergängen 2. Art vom Typ $K^1 L^1 \rightarrow L^2$ und den K_{α} -Satelliten wird lediglich für den α'_3 -Satelliten durchbrochen. Wir erhalten mit unserer quantenmechanischen Variationsmethode die K_{α} -Satelliten des freien Phosphor-Atoms in der energetischen Reihenfolge

$$\alpha_1/\alpha_2 < \alpha'' < \alpha' < \alpha'_3 < \alpha_3 < \alpha_4,$$

während der experimentelle Befund zu einer Vertauschung der Lage der Satelliten α'_3 und α_3 führt. In Fig. 2 sind die absoluten Lagen der K_{α} -Hauptlinie und ihrer Satelliten-Linien α'' , α' , α_3 , α'_3 und α_4 eingezeichnet, wie man sie im Experiment und aus unserer Rechnung erhält.

Der Tab. 3 und der Fig. 3 entnimmt man die relative Lage der K_{α} -Satelliten des freien Phosphor-Atoms bezüglich der Hauptlinie K_{α_1/α_2} . Es zeigt sich deutlich, daß die Satelliten α'' und α' stark benachbart sind, so daß sie wegen des begrenzten Auflösungsvermögens der Spektralapparate höchst wahrscheinlich nicht auflösbar sind.

Tabelle 3. Relative Lage der K_{α} -Satelliten-Linien α'' , α' , α_3 , α'_3 , und α_4 bezüglich der Hauptlinie K_{α_1/α_2} für das Element Phosphor (alle Werte in eV)

| Satellit | Experimenteller Wert ^a Ref. [8] | Theoretischer Wert | | | |
|-------------|--|-----------------------|-----------------|----------------------------|-----------------|
| | | lineare Approximation | | quadratische Approximation | |
| | | ohne Korrelation | mit Korrelation | ohne Korrelation | mit Korrelation |
| α'' | — | 4,56 | 5,59 | 4,47 | 5,50 |
| α' | 6,51 | 4,41 | 6,09 | 4,55 | 6,23 |
| α_3 | 11,53 | 13,18 | 13,21 | 13,11 | 13,14 |
| α'_3 | 12,19 | 12,81 | 12,84 | 12,62 | 12,65 |
| α_4 | 14,11 | 13,58 | 15,26 | 13,54 | 15,22 |

^a Die angegebenen Werte gelten für den „roten Phosphor“ (Ref. [8]).

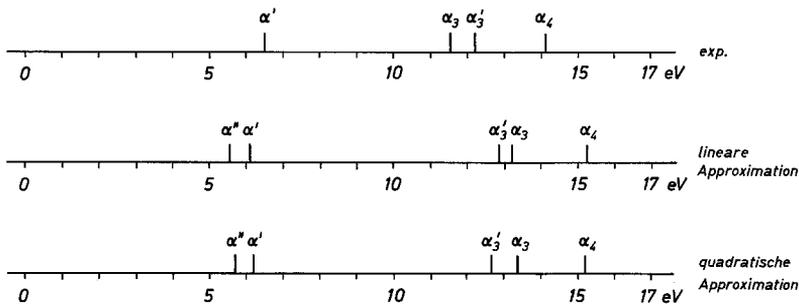


Fig. 3. Relative energetische Lage der K_{α} -Satelliten-Linien des freien Phosphor-Atoms, bezogen auf die Hauptlinie K_{α_1/α_2}

Zusammenfassend können wir sagen, daß unsere quantenmechanische Behandlung der Satellitenstruktur des freien Phosphor-Atoms unter Zugrundelegung einer *minimalen* Basis an STF-Funktionen die in der neueren Literatur angedeutete Zuordnung der K_{α} -Satelliten zu bestimmten Dipolübergängen 2. Art im Röntgenbereich voll und ganz bestätigt. Die relative Lage der Satelliten ist — bis auf die umgekehrte Reihenfolge der Satelliten-Linien α'_3 und α_3 — in guter quantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment; die absolute energetische Lage der Satelliten-Linien wird mit einem maximalen Fehler von nur 2⁰/₁₀₀ ausgezeichnet beschrieben.

Die Rechnungen wurden mit der Rechenanlage UNIVAC 1108 des Zentralen Recheninstituts der Universität Frankfurt am Main durchgeführt.

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 (1940).
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. Fichter, M.: Dissertation, München (1966).
9. Wentzel, G.: Ann. Physik **65**, 437 (1921).
10. Druyvensteyn, M. J.: Z. Physik **43**, 707 (1928).
11. Richtmeyer, F. K.: Philos. Mag. **6**, 64 (1928).
12. Valasek, J.: Physic. Rev. **52**, 250 (1937).
13. Kennard, E. H., Ramberg, E.: Physic. Rev. **46**, 1034 (1934).
14. — — Physic. Rev. **46**, 1040 (1934).
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.) **20**, 243 (1971).
18. Horák, Z.: Proc. physic. Soc. **77**, 980 (1961).
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