

Bestimmung der Atomladungen in Molekülen aus der Verschiebung der K_{α_1/α_2} -Hauptlinie und ihrer Satellitenlinien für Elemente der 3. Periode

LOTHAR PAPULA und WOLFGANG STREHL

Institut und Zentrum für Theoretische Chemie der Universität Frankfurt am Main

HANS-ULRICH CHUN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 13. April 1971

Determination of the Atomic Charges of the 3rd Period Elements in Molecules by means of the Displacements of the K_{α} -Satellites

STO-Calculations are reported for X-ray-transitions of the type $K^1L^1 \rightarrow L^2$ for the 3rd period elements Mg, Al, Si, P and some of their ions. Moreover the shift of the K_{α_1/α_2} -satellites as a function of the degree of ionization is compared with the experimental displacements in certain compounds of 3rd period elements. In this way some information results about the electron distribution in the neighbourhood of the emitting atom. We relate the shift to the number of electrons in the outer shell of the atom and determine the effective charges of 3rd period elements in compounds.

Mit einem quantenmechanischen Variationsverfahren werden unter Verwendung eines minimalen Basissatzes an STO-Funktionen für die Elemente der 3. Periode: Mg, Al, Si, P die Verschiebungen der K_{α_1/α_2} -Hauptlinie und ihrer Satellitenlinien α'' , α' , α_3 , α'_3 , α_4 als Funktion des Ionisationsgrades berechnet. Durch Vergleich mit der experimentell bestimmten Verschiebung des K_{α} -Satellitenspektrums in Verbindungen lassen sich Informationen über die Elektronenverteilung in der Umgebung dieser Elemente gewinnen. Aus der Verschiebung werden schließlich die effektiven Atomladungen der Elemente in den betreffenden Verbindungen bestimmt.

Calculs STO pour les transitions du spectre X de type $K^1L^1 \rightarrow L^2$ pour les éléments de la troisième période Mg, Al, Si, P et certains de leurs ions. De plus le déplacement des satellites K_{α_1/α_2} en fonction du degré d'ionisation est comparé avec les déplacements expérimentaux dans certains composés des éléments de la troisième période. De cette manière on obtient une certaine information sur la distribution électronique au voisinage de l'atome émetteur. Nous relierons le déplacement au nombre d'électrons dans la couche externe de l'atome et nous déterminons les charges effectives des éléments de la troisième période dans leurs composés.

1. Einleitung

Röntgenspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Röntgenhauptlinie K_{α_1/α_2} des K_{α} -Spektrums der Elemente der 3. Periode stets von einem Satellitensystem begleitet ist [1–8]. Der Ursprung dieser Satellitenlinien ist durch einige theoretische Untersuchungen aus der letzten Zeit weitgehend aufgeklärt. Auf grundlegenden Arbeiten von Kennard und Ramberg [9, 10] sowie Horák [11] aufbauend, konnten Hartmann u. Hendel [12] sowie Hartmann, Papula u. Strehl [13, 14] die auf Kennard u. Ramberg zurückgehende Zuordnung der K_{α} -Satelliten zu bestimmten Röntgenübergängen 2. Art bestätigen (vgl. Fig. 1).

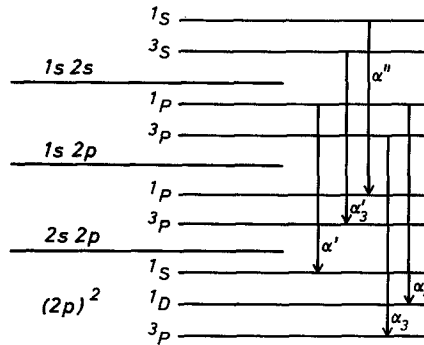


Fig. 1. Die nach den Dipol-Auswahlregeln möglichen Röntgenübergänge 2. Art und ihre Zuordnung zu den Satellitenlinien α'' , α' , α_3 , α'_3 , α_4 der Röntgenhauptlinie K_{α_1/α_2}

Das Experiment zeigt nun, daß sich sowohl die Hauptlinie K_{α_1/α_2} als auch ihre Satellitenlinien α'' , α' , α_3 , α'_3 , α_4 mit der Oxydationszahl verschieben, wenn das betreffende Element der 3. Periode eine Verbindung eingeht. Die Lage des K_{α} -Satellitenspektrums hängt also entscheidend von der Anzahl der Außenelektronen ab, die man dem Element in der Festkörperverbindung zuordnen kann. Deshalb sollte es grundsätzlich möglich sein, aus dem K_{α} -Satellitenspektrum Informationen über die Elektronenverteilung in der Umgebung des emittierenden Atoms zu gewinnen. Wir werden nun im folgenden zeigen, daß man den Atomen der 3. Periode, wenn sie eine Festkörperverbindung eingehen, aus den Röntgenspektren eine „effektive Atomladungszahl“ zuordnen kann, die ein vernünftiges Maß für die Ladungsverschiebung im Atom beim Einbau in die Festkörperverbindung darstellt.

2. Modell

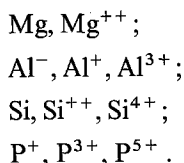
Die Verschiebung der K_{α_1/α_2} -Hauptlinie und ihrer Satellitenlinien beim Einbau der Elemente Mg, Al, Si, P in Festkörperverbindungen (MgO , Al_2O_3 , SiC , SiO_2 , NaH_2PO_2 , Na_2HPO_3 , NaH_2PO_4) beruht im wesentlichen auf dem Einfluß des Kristallfeldes auf die betreffenden Atome [15]¹. Aus der Größe und der Richtung der Linienverschiebung lassen sich somit wertvolle Rückschlüsse auf die Polarität der Bindung und die Elektronenverteilung in der unmittelbaren Umgebung des Atoms ziehen. Die im folgenden näher definierte Größe „effektive Atomladung“ erweist sich als ein geeignetes Maß zur Beschreibung dieses Sachverhalts.

Wir werden zeigen, daß die Verschiebung einer bestimmten Satellitenlinie eines Elements durch die Änderung der Anzahl der Elektronen in der äußeren Schale dieses Elements gedeutet werden kann.

Aus diesem Grunde werden die Energien der Röntgenhauptlinien K_{α_1/α_2} und die ihrer Satellitenlinien α'' , α' , α_3 , α'_3 , α_4 für die folgenden freien Atome und Ionen

¹ Dieser Ligandeneinfluß wirkt in erster Linie auf die äußeren Orbitale, in dem Sinne, daß Elektronen vom Liganden an das Zentralatom abgegeben bzw. von diesem aufgenommen werden. Die Orbitale des Zentralatoms können dabei in erster Näherung als die eines isolierten Atoms betrachtet werden.

berechnet:



Für jede Röntgenlinie eines jeden Elements wird eine quadratische Abhängigkeit der Linienverschiebung vom Ionisationsgrad (bzw. von der Anzahl der Außenelektronen) angenommen². Die Annahme eines solchen funktionalen Zusammenhangs ist sowohl durch *ab initio*- als auch durch semi-empirische Rechnungen von Coulson u. Zauale einerseits [15] und Urusov [16] andererseits gut begründet.

Der experimentell ermittelten Verschiebung einer bestimmten Satellitenlinie eines Elements in einer bestimmten Verbindung entspricht daher ein, im allgemeinen nicht ganzzahliger, Ionisationsgrad bzw. eine, im allgemeinen nicht ganzzahlige, Anzahl von Außenelektronen. Als effektive Atomladungszahl eines Atoms in einer Verbindung definieren wir nun gerade diesen Ionisationsgrad. Diese Zahl kann als ein Maß dafür angesehen werden, wieviel Elektronen vom Atom aufgenommen, bzw. abgegeben werden (im Mittel gesehen), wenn dieses Atom eine Festkörperverbindung eingeht.

3. Rechenverfahren

Für die angegebenen freien Atome und Ionen werden mit Hilfe eines quantenmechanischen Variationsverfahrens [17] die Energien der folgenden Lochzustände berechnet:

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

Anschließend berechnet man die Hauptlinie K_{α_1/α_2} sowie die nach den üblichen Auswahlregeln einzig möglichen Dipolübergänge vom Typ $K^1L^1 \rightarrow L^2$ (Röntgenübergänge 2. Art, vgl. Fig. 1). In allen Fällen besteht die Rechenbasis aus einem *minimalen* Basissatz an STO-Funktionen f_{nlm} , die orthogonalisiert und aus denen schließlich in der üblichen Weise Heisenberg-Slater-Determinanten aufgebaut werden. Die Gesamtenergie wird dann bezüglich der STO-Exponenten als einzigen Variationsparametern optimiert, wobei die Spin-Bahn-Wechselwirkung und die relativistischen Effekte unberücksichtigt bleiben.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Tab. 1–4 enthalten die berechneten Verschiebungen des K_{α} -Satellitenspektrums (einschl. der K_{α_1/α_2} -Hauptlinie) als Funktion des Ionisationsgrades, ferner die experimentell bestimmten Verschiebungen der Linien in Festkörperverbindungen, soweit sie gemessen wurden, sowie die sich daraus ergebenden

² Für Magnesium wird diese quadratische Abhängigkeit in der Verschiebung der Satellitenlinien vom Ionisationsgrad aus rechentechnischen Gründen durch eine lineare approximiert.

effektiven Atomladungszahlen für die Elemente Mg, Al, Si und P in bestimmten Verbindungen. Dabei werden die berechneten effektiven Ladungszahlen für jede der Satellitenlinien getrennt angegeben.

Effektive Ladung des Mg-Atoms in der Verbindung MgO

Nach Tab. 1 erhält man aus der Verschiebung der Röntgenhauptlinie K_{α_1/α_2} für das Magnesiumatom in der Verbindung MgO eine effektive Atomladungszahl von +0,67 L.E.³, während sich aus dem Satellitenspektrum ein mittlerer Wert von +0,87 L.E. ergibt. Von Chun [18] wird aus der Verschiebung der K_{α} -Satelliten ein Wert von +0,94 L.E. berechnet, während Urusov [16] aus der Verschiebung der Hauptlinie eine effektive Atomladung von +1,00 L.E. für das Mg-Atom in MgO bestimmt.

Tabelle 1. *Effektive Atomladung des Magnesiumatoms in MgO, berechnet aus den Röntgenspektren 1. und 2. Art*

Röntgenlinie	Berechnete Verschiebung der Linie beim Übergang von Mg → Mg ⁺⁺ (in eV)	Experimentell bestimmte Verschiebung ^a der Mg-Linie in MgO gegenüber Mg (in eV)	Effektive Atomladungszahl des Magnesiumatoms in MgO (in L.E.)
α_1/α_2	0,86	0,29	+0,67
α''	1,41	—	—
α'	1,45	0,75	+1,03
α_3	1,44	0,60	+0,83
α'_3	1,41	—	—
α_4	1,49	0,55	+0,74
Mittelwert aus den Satelliten:			+0,87

^a Ref. [4].

Effektive Ladung des Si-Atoms in den Verbindungen SiC und SiO₂

Die effektiven Ladungszahlen des Siliziumatoms in den Verbindungen SiC und SiO₂, wie sie sich aus der Verschiebung des K_{α} -Satellitenspektrums bestimmen lassen, entnimmt man der Tab. 2. Die effektive Ladung des Siliziumatoms in der Verbindung SiC bestimmt sich aus der Verschiebung der Hauptlinie K_{α_1/α_2} zu +0,41 L.E.; aus der Verschiebung der Satellitenlinien erhält man einen mittleren Wert von +0,58 L.E.. Zum Vergleich sei der von Chun [18] bestimmte Wert von +0,51 L.E. für die effektive Atomladung des Siliziumatoms in SiC angegeben.

Entsprechend erhält man für die Atomladung des Siliziumatoms in der Verbindung SiO₂ einen Wert von +0,99 L.E. (aus der Verschiebung der Hauptlinie) bzw. einen Wert von +1,36 L.E. (aus der Verschiebung der Satellitenlinien). Chun [18] und Urusov [16] haben die effektive Atomladungszahl des Siliziumatoms in der Verbindung SiO₂ zu +1,26 L.E. bzw. zu +1,45 L.E. bestimmt.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang das Verhältnis der effektiven Ladungszahlen des Siliziumatoms in den Verbindungen SiC und SiO₂. Aus der

³ 1 L.E. = 1 Elementarladung.

Tabelle 2. Effektive Atomladungszahlen des Siliziumatoms in den Verbindungen SiC und SiO₂, berechnet aus den Röntgenspektren 1. und 2. Art

Röntgenlinie	Berechnete Verschiebung der Linie beim Übergang von		Experimentell bestimmte Verschiebung ^a der Si-Linie in der Verbindung		Effektive Atomladungszahl des Siliziumatoms in	
	Si → Si ⁺⁺ (in eV)	Si → Si ⁴⁺ (in eV)	SiC (in eV)	SiO ₂ (in eV)	SiC (in L.E.)	SiO ₂ (in L.E.)
α ₁ /α ₂	1,32	3,23	0,22	0,58	+0,41	+0,99
α''	2,08	4,78	—	—	—	—
α'	1,62	4,19	0,43	1,22	+0,66	+1,60
α ₃	1,61	4,18	0,43	1,09	+0,67	+1,47
α ₃	2,17	4,60	—	—	—	—
α ₄	2,10	4,72	0,39	0,99	+0,41	+1,00
			Mittelwert aus den Satelliten:		+0,58	+1,36

^a Ref. [6, 7]

Verschiebung der K_{α₁/α₂}-Hauptlinie erhält man das Verhältnis 1 : 2,41, aus der Verschiebung der Satellitenlinien das Verhältnis 1 : 2,34. Aus den Chunschen Berechnungen ergibt sich für die effektive Atomladung des Siliziumatoms in der Verbindung SiO₂ ein um den Faktor 2,47 größerer Wert als für die Atomladungszahl des Siliziumatoms in der Verbindung SiC; d. h. daß die nach verschiedenen Methoden berechneten Absolutwerte der effektiven Ladungszahlen erheblich streuen können, während die relativen Ladungszahlen (Verhältnis von effektiven Atomladungszahlen, bezogen auf eine bestimmte Verbindung) sich nur geringfügig voneinander unterscheiden.

Effektive Ladung des Al-Atoms in der Verbindung Al₂O₃

Nach Tab. 3 erhalten wir für das Aluminiumatom in der Verbindung Al₂O₃ aus der Verschiebung der K_α-Hauptlinie eine effektive Atomladungszahl von +1,21 L.E., während aus der Verschiebung des Satellitensystems ein mittlerer

Tabelle 3. Effektive Atomladungszahl des Aluminiumatoms in der Verbindung Al₂O₃, berechnet aus den Röntgenspektren 1. und 2. Art

Röntgenlinie	Berechnete Verschiebung der Linie beim Übergang von		Experimentell bestimmte Verschiebung ^a der Al-Linie in der Verbindung Al ₂ O ₃ (in eV)	Effektive Atomladungszahl des Aluminiumatoms in Al ₂ O ₃ (in L.E.)
	Al ⁺ → Al ⁻ (in eV)	Al ⁺ → Al ³⁺ (in eV)		
α ₁ /α ₂	-0,35	1,37	0,40	+1,21
α''	-1,33	2,06	—	—
α'	-0,56	2,01	—	—
α ₃	-1,41	2,00	0,74	+0,95
α ₃	-1,42	1,93	—	—
α ₄	-1,38	2,05	0,67	+0,88
			Mittelwert aus den Satelliten: +0,92	

^a Ref. [3, 5]

Wert von +0,92 L.E. folgt. Diese Werte sind in Übereinstimmung mit den von Chun [18] und Urusov [16] gefundenen Werten: Chun bestimmt die effektive Ladung des Aluminiumatoms in Al_2O_3 zu +0,95 L.E., Urusov findet einen Wert von +1,15 L.E..

Effektive Ladungen des P-Atoms in den Verbindungen

NaH_2PO_2 , Na_2HPO_3 und NaHPO_4

Aus der Verschiebung des K_z -Satellitensystems erhalten wir gemäß Tab. 4 für das Phosphoratom in der Verbindung NaH_2PO_2 eine effektive Ladung von +0,62 L.E. (Verschiebung der Hauptlinie) bzw. einen Wert von +1,00 L.E. (Verschiebung der Satellitenlinien). Von Chun [18] und Urusov [16] werden dafür Werte von +1,14 L.E. bzw. +1,25 L.E. angegeben.

Die Ladungszahlen des Phosphoratoms in der Verbindung Na_2HPO_3 sind +0,79 L.E. bzw. +1,28 L.E. (zum Vergleich: Chun: +1,48 L.E., Urusov: +1,50 L.E.).

Noch größer sind die effektiven Atomladungszahlen des Phosphoratoms in der Verbindung NaH_2PO_4 . Aus der Verschiebung der Hauptlinie K_{α_1/α_2} erhält man eine Ladungszahl von +0,86 L.E. für das Phosphoratom, während aus der Verschiebung der Satellitenlinien eine wesentlich größere effektive Ladungszahl folgt: +1,36 L.E. Chun bestimmt die Ladungszahl zu +1,56 L.E., Urusov [16] zu +1,65 L.E.

Es zeigt sich, daß die aus der Verschiebung der Hauptlinie K_{α_1/α_2} berechneten effektiven Ladungszahlen des Phosphoratoms in allen drei Verbindungen wesentlich geringer sind als die aus der Verschiebung des Satellitensystems berechneten Werte, geringer auch als die von Chun und Urusov ermittelten Daten. Interessanterweise führen dagegen die relativen Ladungszahlen zu einer guten

Tabelle 4. *Effektive Atomladungszahlen des Phosphoratoms in den Verbindungen NaH_2PO_2 , Na_2HPO_3 und NaH_2PO_4 , berechnet aus den Röntgenspektren 1. und 2. Art*

Röntgenlinie	Berechnete Verschiebung der Linie beim Übergang von		Experimentell bestimmte Verschiebung ^a der P-Linie in der Verbindung			Effektive Atomladungszahl des Phosphoratoms in		
	$\text{P}^+ \rightarrow \text{P}^{3+}$ (in eV)	$\text{P}^+ \rightarrow \text{P}^{5+}$ (in eV)	NaH_2PO_2 (in eV)	Na_2HPO_3 (in eV)	NaH_2PO_4 (in eV)	NaH_2PO_2 (in L.E.)	Na_2HPO_3 (in L.E.)	NaH_2PO_4 (in L.E.)
α_1/α_2	2,01	4,48	0,50	0,65	0,71	+0,62	+0,79	+0,86
α''	2,76	6,20	—	—	—	—	—	—
α'	2,30	5,46	1,02	1,55	1,49	+1,20	+1,71	+1,66
α_3	2,28	5,44	0,92	1,22	1,29	+1,12	+1,43	+1,49
α_3	2,96	5,88	—	—	—	—	—	—
α_4	2,84	6,06	0,89	0,89	1,14	+0,70	+0,70	+0,90
			Mittelwert aus den Satelliten:			+1,00	+1,28	1,35

^a Ref. [8].

Übereinstimmung. Für das Verhältnis der effektiven Atomladungen des Phosphoratoms in den Verbindungen NaH_2PO_2 , Na_2HPO_3 und NaH_2PO_4 erhält man:

1 : 1,27 : 1,39 (aus der Verschiebung der K_{α_1/α_2} -Hauptlinie),

1 : 1,28 : 1,35 (aus der Verschiebung der K_{α} -Satelliten),

1 : 1,30 : 1,37 (nach Chun [18]),

1 : 1,20 : 1,32 (nach Urusov [16]).

Daraus folgt, daß die genannten Autoren ohne Ausnahme zur gleichen Aussage gelangen bezüglich des *relativen* polaren Charakters der einzelnen Verbindungen: die Ladungszahlen des Phosphoratoms nehmen in der Rangfolge NaH_2PO_2 , Na_2HPO_3 , NaH_2PO_4 in einem festen Verhältnis zu. Die Abweichungen zwischen den Absolutwerten, die man aus der Verschiebung der Hauptlinie bzw. der Verschiebung des Satellitensystems erhält, dürfen nicht weiter verwundern: ohne Zweifel haben innere Elektronenumlagerungen auch einen erheblichen Einfluß auf die Elektronenverteilung in der unmittelbaren Nachbarschaft des Atoms. Röntgenübergänge 1. Art entstehen bekanntlich durch bestimmte Übergänge zwischen hoch angeregten Zuständen im *einfach* ionisierten Atom, während die Satellitenlinien als Übergänge zwischen Zuständen im *zweifach* ionisierten Atom entstehen.

5. Zusammenfassung

Mit einem quantenmechanischen Variationsverfahren unter Verwendung einer *minimalen* STO-Basis werden für die Elemente Mg, Al, Si und P und eine Reihe ihrer Ionen die Röntgenhauptlinien K_{α_1/α_2} und ihre Satellitenlinien α'' , α' , α_3 , α'_3 , α_4 berechnet. Unter der Annahme, daß die Verschiebung der Hauptlinie und ihrer Satellitenlinien eine quadratische Funktion des Ionisationsgrades ist, läßt sich aus den experimentell bestimmten Verschiebungen der Linien in Verbindungen die effektive Atomladungszahl des betreffenden Elementes der 3. Periode ermitteln. Die berechneten Werte sind in guter Übereinstimmung mit den von Chun bzw. Urusov bestimmten Daten. Sehr gut stimmen die in der vorliegenden Arbeit berechneten *relativen* Ladungszahlen auch mit den aus der Literatur ermittelten Daten überein [16, 18].

Literatur

1. Moore, H. R., Chalklin, F. C.: Proc. physic. Soc. A **68**, 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 (1956).
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. Kennard, E. H., Ramberg, E.: Physic. Rev. **46**, 1034 (1934).
10. — — Physic. Rev. **46**, 1040 (1934).
11. Horák, Z.: Proc. physic. Soc. **77**, 980 (1961).

12. Hartmann, H., Hendel, D.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **15**, 303 (1969).
13. — Papula, L., Strehl, W.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **20**, 243 (1971).
14. — — — *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **21**, 261 (1971).
15. Coulson, C. A., Zauli, C.: *Molecular Physics* **6**, 525 (1963).
16. Urusov, V. S.: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **166**, 50 (1966) (englische Übersetzung).
17. Hartmann, H., Papula, L., Strehl, W.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **17**, 131 (1970).
18. Chun, H.-U.: *Physics Letters A* **31**, 118 (1970).

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