

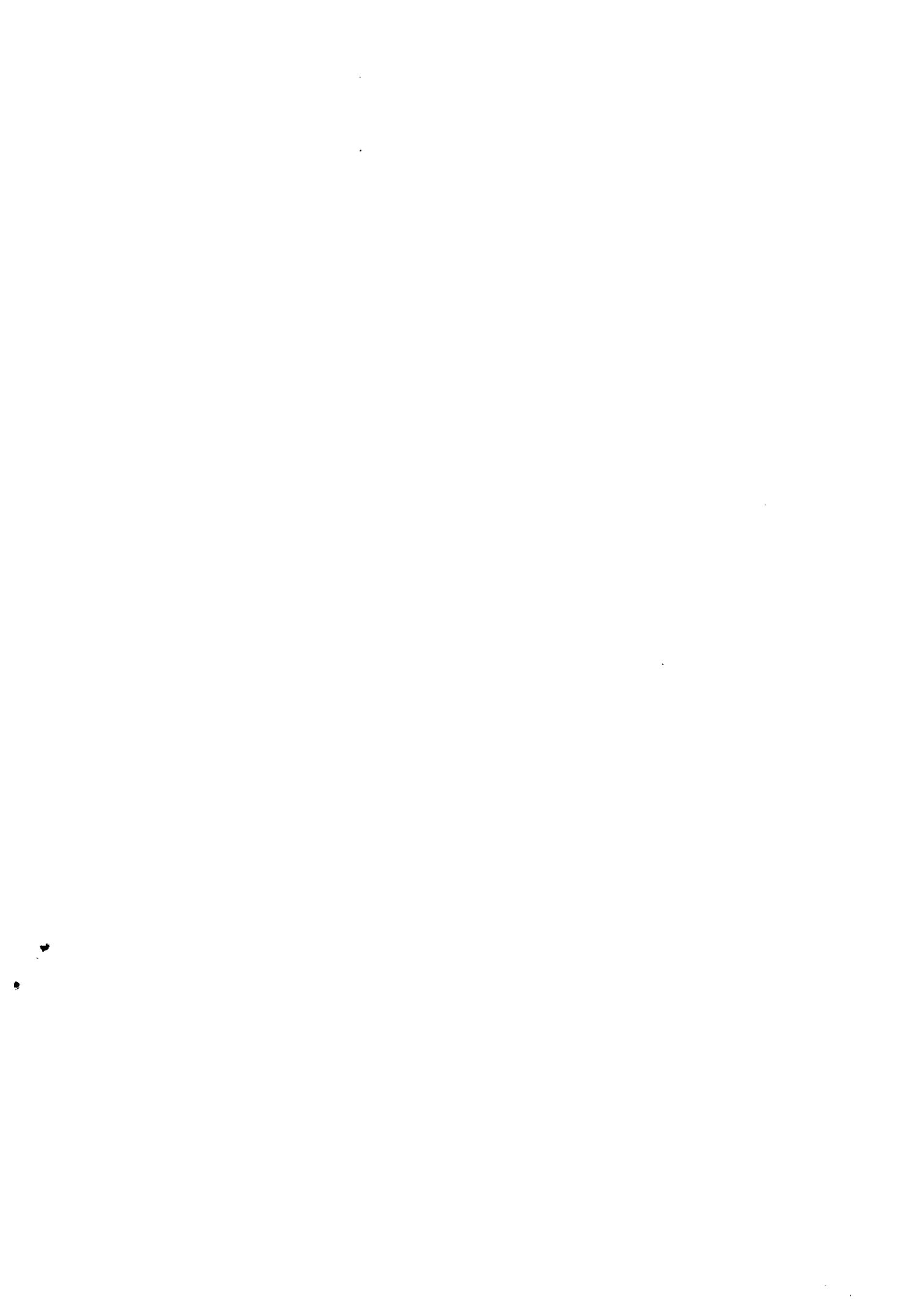
Interner Bericht  
DESY F41-79/02  
Januar 1979

ABSORPTION AN MOLEKOLEN IM WEICHEN RÖNTGENGEBIET

von

A. S. Vinogradov

**DESY-Bibliothek**  
26. MRZ. 1979



Absorption an Molekülen im weichen  
Röntgengebiet

A. S. Vinogradov<sup>†</sup>

*Es wird ein Überblick über die Arbeiten der  
Leningrader Universität auf dem Gebiet der  
Spektroskopie an Molekülen im weichen Röntgen-  
gebiet gegeben.*

<sup>†</sup>Gast am II. Institut für Experimentalphysik der Univer-  
sität Hamburg und am Hamburger Synchrotronstrahlungsla-  
bor am DESY, Herbst 1978

In diesem Vortrag werde ich hauptsächlich über Untersuchungen der Kontinuumabsorptionsspektren an freien Molekülen berichten, die an der Leningrader Universität gemacht wurden. Die Vorgeschichte dieses Problems ist folgende: Im Jahre 1968 untersuchten LaVilla und Deslattes [1] sowie Zimkina und Vomichev [2] K- und L<sub>2,3</sub>-Absorptionsspektren des Schwefels im freien Molekül SF<sub>6</sub>. Sie fanden ein sonderbares Verhalten des Absorptionsquerschnitts im Bereich der Absorptionskanten des Schwefels. Diese Spektren haben folgende charakteristische Eigenschaften:

- 1) Abwesenheit klarer Rydbergserie in den Spektren;
- 2) Auftreten von großen Resonanzen vor und hinter den Absorptionskanten;
- 3) Abwesenheit eines klaren Kontinuumabsorptionssprungs;
- 4) eine anomale Beziehung der Intensitäten der L<sub>3</sub>- und L<sub>2</sub>-Komponenten im Spin-Dublett.

Nefedov (1968) [3] und Dehmer (1972) [4] unternahmen einen Versuch, diese Eigenschaften des Moleküls SF<sub>6</sub> mit Hilfe des Potentialbarrierenmodells zu erklären.

Unsere Arbeiten in dieser Richtung begannen mit der Untersuchung des Fluor K-Absorptionsspektrums von SF<sub>6</sub> (1969) [5-7]. Ich werde hier über unsere experimentellen Möglichkeiten nicht sprechen, weil Prof. Zimkina im vorigen Jahr ausführlich darüber berichtet hat. Deshalb fange ich gleich mit den Ergebnissen an.

In Abb. 1 sind alle Röntgenabsorptionsspektren des freien Moleküls SF<sub>6</sub> über einer linearen Energieskala dargestellt. In allen Spektren gibt die Energie-Null die Lage der Ionisationsschwelle an. Die Ionisationspotentiale sind aus ESCA-Daten übernommen. Es ist sehr interessant, daß die F-K- und S-L<sub>2,3</sub>-Spektren sowohl in der Zahl der Maxima als auch in ihren gegenseitigen Energieabständen ähnlich sind. Es gibt nur Intensitätsunterschiede der entsprechenden Maxima in den F-K- und S-L<sub>2,3</sub>-Spektren. Diese Maxima zeigen sich auch im

S-K-Absorptionsspektrum, jedoch hat das Maximum B eine sehr große Intensität, die anderen Maxima eine sehr kleine. Aus diesem Grunde kann man voraussetzen, daß die Struktur aller Röntgenabsorptionsspektren des Moleküls SF<sub>6</sub> das Resultat von Elektronenübergängen von den inneren Schalen in ein allgemeines System angeregter Zustände des Moleküls ist. Man kann diese angeregten Zustände auch im optischen Spektrum von SF<sub>6</sub> nachweisen. Es ist sehr wichtig, daß die gegenseitigen Energieabstände der Maxima und ihre Energielagen in Bezug auf die Absorptionskanten in den Grenzen von 1 eV identisch sind. Dieses Resultat ist im voraus nicht offensichtlich, weil die verschiedenen inneren Löcher verschiedene Einflüsse auf die Energielagen der angeregten Zustände des Moleküls ausüben.

Folglich müssen diese Zustände sehr lokalisiert sein, und ihre Existenz ist hauptsächlich durch das Molekülpotential bedingt, weniger durch das Coulombpotential des inneren Lochs. Diesen Schluß bestätigen die Ergebnisse von Blechschmidt et al. (1972) [8] bei denen eine große Übereinstimmung in den S-L<sub>2,3</sub>-Spektren des gasförmigen und festen SF<sub>6</sub> Moleküls gefunden wurde.

Wenn die Intensitäten der Maxima in den S-K- und S-L<sub>2,3</sub>-Spektren verglichen werden, ist es offensichtlich, daß der Elektronenübergang zu dem Zustand t<sub>1u</sub> das Maximum B bedingt. Wir wissen, daß durch die Dipolauswahlregeln der Übergang S 1s(a<sub>1g</sub>) → t<sub>1u</sub> erlaubt und der Übergang S 2p(t<sub>1u</sub>) → t<sub>1u</sub> verboten ist (Abb. 2). Auf ähnliche Weise sind die andere Maxima mit den Elektronenübergängen in Zustände a<sub>1g</sub>, t<sub>2g</sub> und e<sub>g</sub> verbunden. Die Ausnutzung der qualitativen Überlegungen, daß

$$a_{1g} \sim 3s \text{ S}; t_{2g}, e_g \sim 3d \text{ S}; \text{ und } E_{3s} < E_{3d}$$

gilt, erlaubt es eine qualitative Interpretation der angeregten Zustände des Moleküls zu geben, und zwar

$$A \leftrightarrow a_{1g}; B \leftrightarrow t_{1u}; C, D \leftrightarrow t_{2g} + e_g.$$

Nefedov (1968) [3], Gianturco (1971) [9] und Dehmer (1972) [4] kamen auf Grund

ihrer Rechnungen zu ähnlichen Zuordnungen.

Es ist sehr interessant, daß sich die großen Maxima (C,D,E) in den F-K- und S-L<sub>2,3</sub>-Spektren im Kontinuum befinden. Der Bereich der Photoelektronenergien erstreckt sich von 0 bis 30 eV. Es ist unmöglich, diese Maxima als Zweielektronenanregungen zu erklären, weil sie im Vergleich zu der diskreten Absorption sehr intensiv sind. Folglich handelt es sich um sehr lokalisierte quasistationäre Zustände.

Weiter ist klar, daß das Potential eines Moleküls mit einem Loch in einer der inneren Schalen für große Abstände vom Molekül ein Coulombpotential sein muß. In diesem Potential müssen Rydbergzustände existieren. Leider konnten wir wegen des kleinen Photonenflusses in unserem Spektrometer ( $\sim 10^3 \frac{\text{Phot}}{\text{s}}, \Delta\lambda \sim 0,3 \text{ \AA}$ ) die Rydbergstruktur im S-L<sub>2,3</sub>-Spektrum nicht nachweisen. Später wurde diese Struktur mit Hilfe der Synchrotronstrahlung erfolgreich untersucht (Nakamura et al. 1971 [10], Gluskin et al. 1976 [11]).

Wir haben auch die Absorptionsquerschnitte des Moleküls SF<sub>6</sub> im Bereich der Photonenenergie 60-1800 eV gemessen (Abb. 3) [10]. Dabei ist interessant, daß die experimentell gefundenen Abhängigkeiten von  $\sigma(\hbar\omega)$  im weichen Röntgenbereich nicht proportional zu  $(\hbar\omega)^{-3}$  verläuft.

In Abb. 4 wird die Feinstruktur in der Nähe der S-L<sub>2,3</sub>-Absorptionskante gezeigt. In diesem Fall ist es offensichtlich, daß der Sprung der Kontinuumabsorption im Bereich der Kante fehlt.

Wie ich schon erwähnte, legte man bei der ersten theoretischen Erklärung der Absorptionsstruktur von SF<sub>6</sub> die Potentialbarrier zu Grunde. Damit erklärt dieses Modell qualitativ:

- 1) die Existenz der Resonanzen im Kontinuum;
- 2) Die Abwesenheit der Kontinuumsabsorption im Bereich der Kante.

Das gilt aber nur für die Absorptionsspektren des Zentralatoms S im Molekül SF<sub>6</sub>. Leider erklärt dieses Modell nicht die Existenz der Resonanzen im F-K-Absorptionsspektrum. Außerdem kann man keine quantitative Rechnungen durchführen.

In den letzten Jahren haben wir die Untersuchung dieser Resonanzenstruktur in zwei Richtungen fortgesetzt:

- 1) die experimentellen Untersuchungen der Röntgenabsorptionsspektren der freien Moleküle wurden ausgedehnt;
- 2) eine theoretische Analyse der Kontinuumsresonanzen mit Hilfe der Streutheorie wurde vorgenommen.

Zunächst werde ich über experimentelle Daten berichten. In Abb. 5 sind die Absorptionsspektren des Moleküls SiF<sub>4</sub> dargestellt [6,7,13]. Man kann auch hier wie im Falle von SF<sub>6</sub> deutlich folgendes sehen:

- 1) eine Ähnlichkeit der FK- und Si-L<sub>2,3</sub>-Spektren (folglich gibt es ein allgemeines System der angeregten Zustände des Moleküls);
- 2) eine schwache Rydbergstruktur;
- 3) eine Resonanzabsorptionsstruktur unterhalb und oberhalb des Ionisationspotentials;
- 4) eine Unterdrückung der Kontinuumsabsorption im Bereich der Kante;
- 5) eine anomale Beziehung der Intensitäten von L<sub>3</sub>- und L<sub>2</sub>-Komponenten im Spin-Dublett.

Ähnliche Si-L<sub>2,3</sub>-Spektren von SiF<sub>4</sub> wurden von Hayes und Brown (1972) [16] und von Friedrich [17] aufgenommen.

Weiterhin haben wir versucht, auf experimentelle Weise die Rolle der Umgebung des Zentralatoms zu analysieren. In Abb. 6 sind S-L<sub>2,3</sub>-Absorptionsspektren von folgenden Verbindungen dargestellt: SF<sub>6</sub>; [SO<sub>4</sub>]<sup>-2</sup>; SO<sub>2</sub>; H<sub>2</sub>S und CS<sub>2</sub> [6,14]. Leicht kann man sehen, daß das Ersetzen der Fluor Atome durch weniger elektronegative

Atome (O und H) oder eine Verkleinerung der Anzahl der elektronegativen Atome in der Umgebung ([SO<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> + SO<sub>2</sub>) eine bemerkbare Schwächung der Resonanzstruktur ergibt.

Analoges finden wir, wenn wir die Si-L<sub>2,3</sub>-Absorptionsspektren in Chlormethylsilanen (CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> SiCl<sub>y-x</sub> (x=0,1,2,3,4) analysieren (Abb. 7) [15]. Die Ergebnisse von Brown und Hayes (1972) und von Friedrich (1976) für das Si-L<sub>2,3</sub> Spektrum von SiH<sub>4</sub> stimmen gut mit unseren Daten für (CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> SiCl<sub>y-x</sub> überein.

Nun vergleichen wir die Intensitäten der Resonanzen in den Spektren des Zentral- und Umgebungsatoms (Abb. 8) [6]. Wir setzen die Kontinuumintensität oberhalb der Resonanzstruktur gleich 1. Man kann sehen, daß die Resonanzstruktur in den Umgebungsatomspektren immer schwächer als in den Zentralatomspektren ist. Auch haben die Resonanzen im Spektrum von SF<sub>6</sub> eine größere Intensität als im Spektrum von Si

Eine Resonanzabsorption wird nicht nur in den Spektren der hochsymmetrischen Moleküle (SF<sub>6</sub>, SiF<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub> usw.) sondern auch in den Spektren der Moleküle niedrigerer Symmetrie die eine elektronegative Umgebung haben, gefunden.

In Abb. 9 sind zum Beispiel das BK-Absorptionsspektrum von BF<sub>3</sub> (Vomichev Hayes, Brown 1971) [18] und das NK-Absorptionsspektrum von NF<sub>3</sub> dargestellt [6,10]. In beiden Spektren gibt es ein großes Resonanzabsorptionsband und schwache Rydbergstruktur. Die F-K-Absorptionsspektren von BF<sub>3</sub> und NF<sub>3</sub> zeigen eine analoge Resonanzstruktur [6,20].

Dagegen gibt es keine Resonanzstruktur in Absorptionsspektren ähnlicher Moleküle ohne elektronegative Liganden, z.B. NH<sub>3</sub> und B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Abb. 10) [6].

In den letzten Jahren haben wir auch die N-K-Absorptionsspektren der Moleküle N<sub>2</sub> [19,20] NO, N<sub>2</sub>O [20], die O-K-Absorptionsspektren der Moleküle O<sub>2</sub> [20], NO, N<sub>2</sub>O [21], H<sub>2</sub>O [22], CO<sub>2</sub> [23], SO<sub>2</sub> [24], CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>-OH [23], C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH

untersucht. Unsere Ergebnisse stimmen gut mit den Daten von Wight und Brion (Elektronenenergieverlustmethode) überein. Unsere N-K-Spektren haben eine gute Auflösung ( $\sim 0,2$  eV) - sie ist besser, als die in der Arbeit von Bianconi et al (1978) [25]. Ferner erhalten wir auch die korrekte Intensitätsverteilung z.B.  $N_2$  (Abb. 11). In den Arbeiten von Nakamura et al. (1969, 1974) [26,27] ist die Intensität des Hauptmaximums zu klein.

In Abb. 12 sind die Absorptionsspektren von  $N_2$ , NO und  $O_2$  dargestellt [21]. Alle Spektren haben große Resonanzen im Bereich der diskreten Absorption, eine schwache Rydbergstruktur und kleine Kontinuumsresonanzen. Nach Dehmer und Dill [28] handelt es sich dabei vielleicht um "shape"-Resonanzen.

Jetzt werde ich noch kurz über die theoretische Analyse der Resonanzstruktur berichten. Im Jahre 1970 schlug Prof. Demkov ein einfaches Modell der Elektronenstreuung für die qualitative Erklärung der Resonanzstruktur in den Molekülspektren vor. Dieses Modell hat 2 starke Vereinfachungen, die die Rechnungen sehr erleichtert haben (Abb. 13):

- 1) das Molekülpotential von  $SF_6$  wurde mit Hilfe des  $\sum \alpha \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_j)$ - Potentials dargestellt.  $\vec{r}_j$  ist der Radiusvektor des j-ten-Fluoratoms,  $\alpha$  kennzeichnet die Stärke des Streuzentrums;
- 2) die Wellenfunktion des Photoelektrons wurde im Unendlichen durch eine ebene Welle  $e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r})}$  dargestellt.

Durch diese Vereinfachungen kann man dieses Modell leicht berechnen [29] (Abb. 13) Trotz seiner Einfachheit erklärt dieses Modell die Existenz der Resonanzen im allgemeinen Falle (S-K-, S-L<sub>2,3</sub>-, F-K-Absorptionsspektren; e +  $SF_6$ -Streuung). Leider gibt dieses Modell keine quantitative Übereinstimmung mit experimentellen Daten, weil es kein reales Potential benutzt.

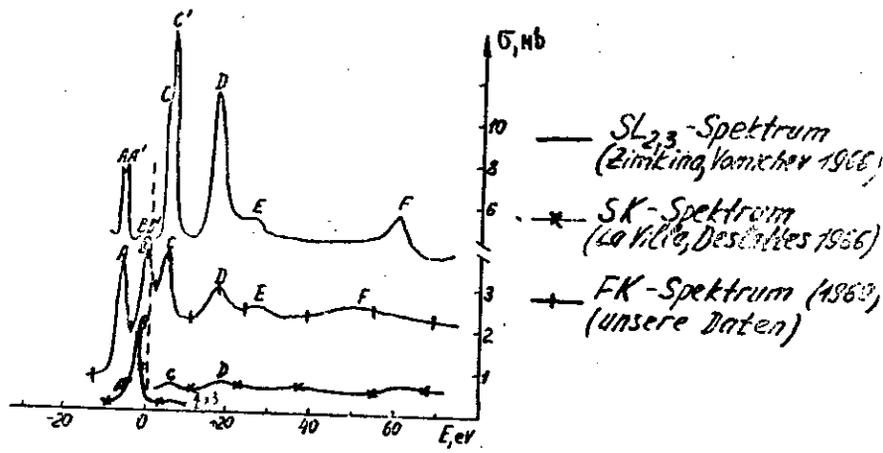
Deshalb verwendeten wir in den letzten Jahren ein realeres Modell für die Berechnung der Kontinuumsresonanzen in molekularen Absorptionsspektren: die vielfach Streuungsmethode  $X_\alpha$ .

In diesem Modell wird zuerst das selbstkonsistente Potential des Moleküls mit dem Loch in einer inneren Schale berechnet. Das Kriterium für die Übereinstimmung der benutzten mit den realen Potentialen war die Übereinstimmung der berechneten und experimentellen (ESCA) Bindungsenergien der besetzten Elektronenzustände. Für die Berechnung der Kontinuumswellenfunktion wurde die Verallgemeinerung der Vielfach-Streuungsmethode  $X_\alpha$  auf den Fall  $\epsilon = \hbar\omega - I > 0$  benutzt (Dehmer und Dill (1974 [28])). Mit Hilfe von dieser Methode berechneten wir die Röntgenabsorptionsspektren einiger Moleküle und Cluster im Kontinuum:  $SiF_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiBr_4$ ,  $GeF_4$ ,  $CeCl_4$  [30],  $[SiF_5]^{-2}$  [31],  $[AlF_6]^{-3}$  [32]. In Abb. 14 werden unsere berechneten Ergebnisse für  $SiF_4$  gezeigt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Energielagen der Resonanzen. Leider ist die Übereinstimmung in Bezug auf Intensität und Breite der Resonanzen nicht sehr gut. In Zukunft wollen wir Vielteilchen-Effekte berücksichtigen, um eine bessere Übereinstimmung der Rechnungen mit den Experimenten zu erreichen. Wir versuchen jetzt auch die Resonanzstruktur im diskreten Spektrum zu berechnen (Max. b).

Literaturverzeichnis

- [1] R.E. LaVilla, R.D. Deslattes, J. Chem. Phys. 44, 4399 (1966)
- [2] T.M. Zimkina, V.A. Vomichev, Doklady ANSSSR 169, 1304 (1966)
- [3] V.I. Nefedov "Röntgen. spektry i elektronnaja struktura veschestva"  
Proceed. of Intern. Conf. Kiev 1968, Institute of Metallphysics,  
Kiev, V.2, p. 220 (1969)  
V.I. Nefedov, Zh. strukturnoi khimii 11, 292 (1970)
- [4] J.L. Dehmer, J. Chem. Phys. 56, 4496 (1972)
- [5] A.S. Vinogradov, T.M. Zimkina, V.A. Vomichev, Zh. strukturnoi khimii  
12, 899 (1971)
- [6] T.M. Zimkina, A.S. Vinogradov, Izvestija ANSSSR, ser. physic 36,  
248 (1972)
- [7] T.M. Zimkina, A.S. Vinogradov, J. de Physique 32, C4-3 (1971)
- [8] D. Blechschmidt et al. Chem. Phys. Lett. 14, 33 (1972)
- [9] P.A. Gianturco et al. J. Chem. Phys. 57, 840 (1972)
- [10] H. Nakamura et al. "Conf. Digest of the III. Int. Conf. on VUV Physics"  
Tokyo, Sept. 1971, p 1 p A1-6
- [11] E.S. Gluskin, A.A. Krasnoperova, L.N. Mazalov, J. Structural Chemistry  
USSR 1, 185 (1976)
- [12] A.S. Vinogradov, T.M. Zimkina, Optika i Spektroskopija, 32, 33 (1972)
- [13] A.S. Vinogradov, T.M. Zimkina, Optika i Spektroskopija, 31, 542 (1971)
- [14] A.S. Vinogradov, T.M. Zimkina, Optika i Spektroskopija, 31, 685 (1971)
- [15] V.A. Vomichev, T.M. Zimkina, A.S. Vinogradov, A.M. Evdokimov, Zh. struk-  
turnoi khimii 11, 676 (1970)
- [16] W. Hayes, F.C. Brown, Phys. Rev. A 6, 21 (1972)
- [17] H. Friedrich, Diplomarbeit Universität Hamburg 1976
- [18] W. Hayes, F.C. Brown, J. Phys. B 4, L85 (1971)
- [19] A.S. Vinogradov, B. Schlarbaum, T.M. Zimkina, Optika i Spektroskopija  
36, 658 (1974)
- [20] A.S. Vinogradov, T.M. Zimkina, V.N. Akimov, B. Schlarbaum,  
Izestija ANSSSR ser. "physik" 38, 508 (1978)
- [21] V.N. Akimov, A.S. Vinogradov, T.M. Zimkina, wird veröffentlicht, 1978
- [22] V.N. Akimov, A.S. Vinogradov, T.M. Zimkina, wird veröffentlicht, 1979
- [23] A.S. Vinogradov, V.N. Akimov, T.M. Zimkina, E.B. Dobrjakova, Izvestija  
SO ANSSSR ser. "chimija" N4, 88 (1975)
- [24] A.S. Vinogradov, V.N. Akimov, T.M. Zimkina, wird veröffentlicht, 1979
- [25] A. Bianconi et al. Phys. Rev. A17, 1907 (1978)
- [26] M. Nakamura et al. Phys. Rev. 178, 80 (1969)
- [27] Y. Morioka et al. J. Chem. Phys. 61, 1426 (1974)
- [28] J.L. Dehmer, Dan Dill, J. Chem. Phys. 61, 693 (1974)
- [29] A.S. Vinogradov, Dissertation, 1971
- [30] A.A. Paulytshev, A.S. Vinogradov, T.M. Zimkina, D.E. Onopko,  
A.S. Titov, Optika i Spektroskopija 1979, wird veröffentlicht
- [31] A.A. Paulytshev, A.S. Vinogradov, D.E. Onopko, A.S. Titov, Phisika  
tverdovo tela, Dezember 1978
- [32] A.A. Paulytshev, A.S. Vinogradov, D.E. Onopko, A.S. Titov, Optika  
i Spektroskopija, wird veröffentlicht 1979

## Die Röntgenabsorptionsspektren SF<sub>6</sub>. [57].



### Die charakteristischen Eigenschaften dieser Spektren

1. die Abwesenheit der klaren Rydbergserien in den Spektren;
2. die Existenz der großen Resonanzen vor und hinter den Absorptionskanten;
3. die Abwesenheit des klaren Kontinuumabsorptionssprungs;
4. die anomale Beziehung der Intensitäten der L<sub>3</sub>- und L<sub>2</sub>-Komponenten in der Spin-Dublette;
5. die Ähnlichkeit der SL<sub>23</sub>- und FK-Spektren

Abb. 1

## Die Interpretation der Maxima in Spektren SF<sub>6</sub>.

Maximum B ist groß in SK-Spektrum und sehr klein in SL<sub>23</sub>-Spektrum.

B — t<sub>1u</sub>,  
weil der Übergang SK(a<sub>1g</sub>) ⇒ t<sub>1u</sub> erlaubt ist und der Übergang SL<sub>23</sub>(t<sub>1u</sub>) ⇒ t<sub>1u</sub> verboten ist (die Dipolauswahlregeln).

Die Ausnutzung der qualitativen Überlegungen, daß

$$a_{1g} \sim 3s S$$

$$t_{2g}, e_g \sim 3d S$$

$$\text{und } E_{3s} < E_{3d},$$

erlaubt die qualitative Interpretation der angeregten Zustände des Moleküls SF<sub>6</sub> zu geben:

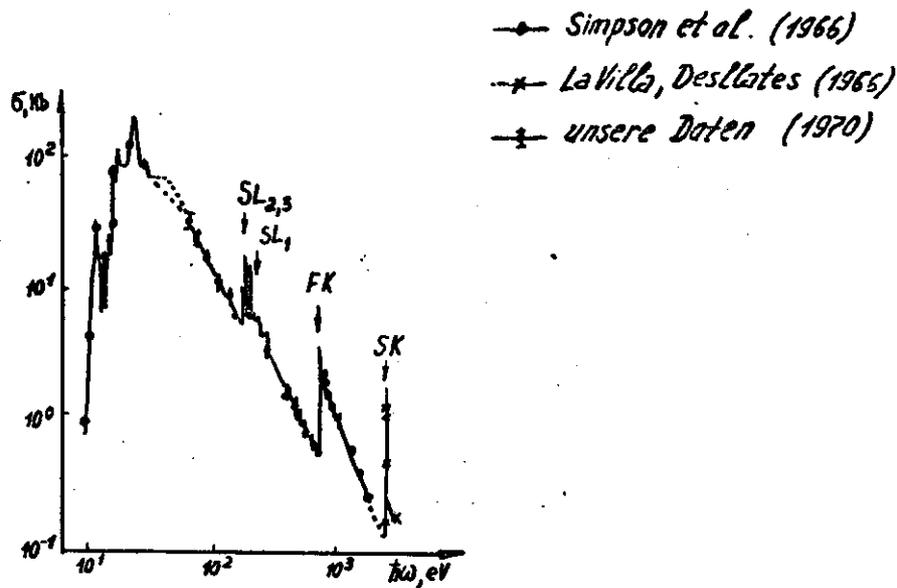
$$A \text{ — } a_{1g}$$

$$B \text{ — } t_{1u}$$

$$C, D \text{ — } t_{2g} + e_g$$

Abb. 2

Die Absorptionskoeffizienten  $SF_6$ . [12]



$$\sigma_{Nb} = 6,1 \cdot 10^4 \cdot (h\nu, \text{eV})^{-1,82}$$

$$60 \text{ eV} < h\nu < 170 \text{ eV}$$

$$\sigma_{Nb} = 1,9 \cdot 10^5 \cdot (h\nu, \text{eV})^{-1,96}$$

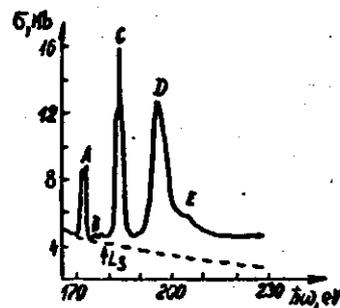
$$280 \text{ eV} < h\nu < 690 \text{ eV}$$

$$\sigma_{Nb} = 13 \cdot 10^7 \cdot (h\nu, \text{eV})^{-2,36}$$

$$770 \text{ eV} < h\nu < 1800 \text{ eV}$$

Abb. 3

Der  $SL_{2,3}$ -Beitrag zur Absorption  $SF_6$   
im Bereich  $SL_{2,3}$ -Kante. [12]

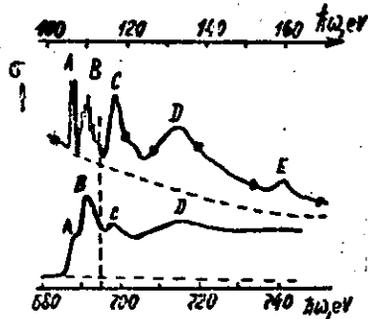


Man kann sehen, daß die Kontinuumsabsorption im Bereich der  $SL_{2,3}$ -Kante unterdrückt wird.

Merkliche Kontinuumsabsorption gibt es nur oberhalb der Resonanzen.

Abb. 4

Die Röntgenabsorptionsspektren  $\text{SiF}_4$  [6,7,13]



—•—  $\text{Si}_{L_{2,3}}$ -Spektrum (1970)

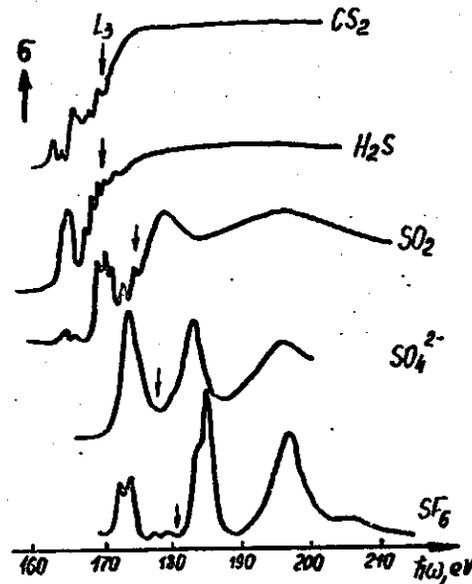
— FK - Spektrum (1970)

Man kann hier auch wie im Falle  $\text{SF}_6$  deutlich sehen:

1. die Ähnlichkeit der FK- und  $\text{Si}_{L_{2,3}}$ -Absorptionsspektren (folglich gibt es ein allgemeines System der angeregten Zustände des Moleküls);
2. die schwache Rydbergstruktur;
3. die Resonanzabsorptionsstruktur unterhalb und oberhalb des Ionisationspotentials;
4. die Unterdrückung der Kontinuumsabsorption im Bereich der Kante;
5. die anomale Beziehung der Intensitäten der  $L_3$ - und  $L_2$ -Komponenten in der Spin-Dublette.

Abb. 5

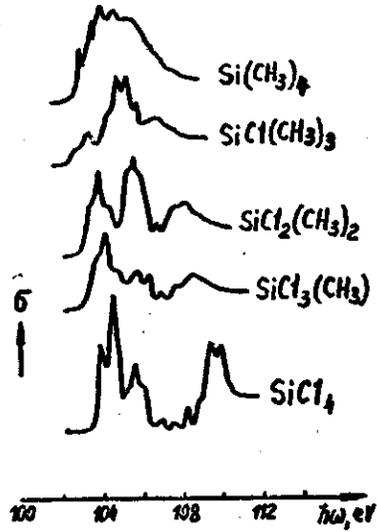
Die  $\text{S}_{L_{2,3}}$ -Absorptionsspektren in einigen Schwefelverbindungen. (1970) [6,14].



Das Ersetzen der F Umgebungsatome durch weniger elektronegative Atome ( $\text{F} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{H}$ ) oder die Abnahme der Zahl der elektronegativen Atome in der Umgebung ( $[\text{SO}_4]^{2-} \rightarrow \text{SO}_2$ ) ergibt die bemerkbare Schwächung der Resonanzstruktur.

Abb. 6

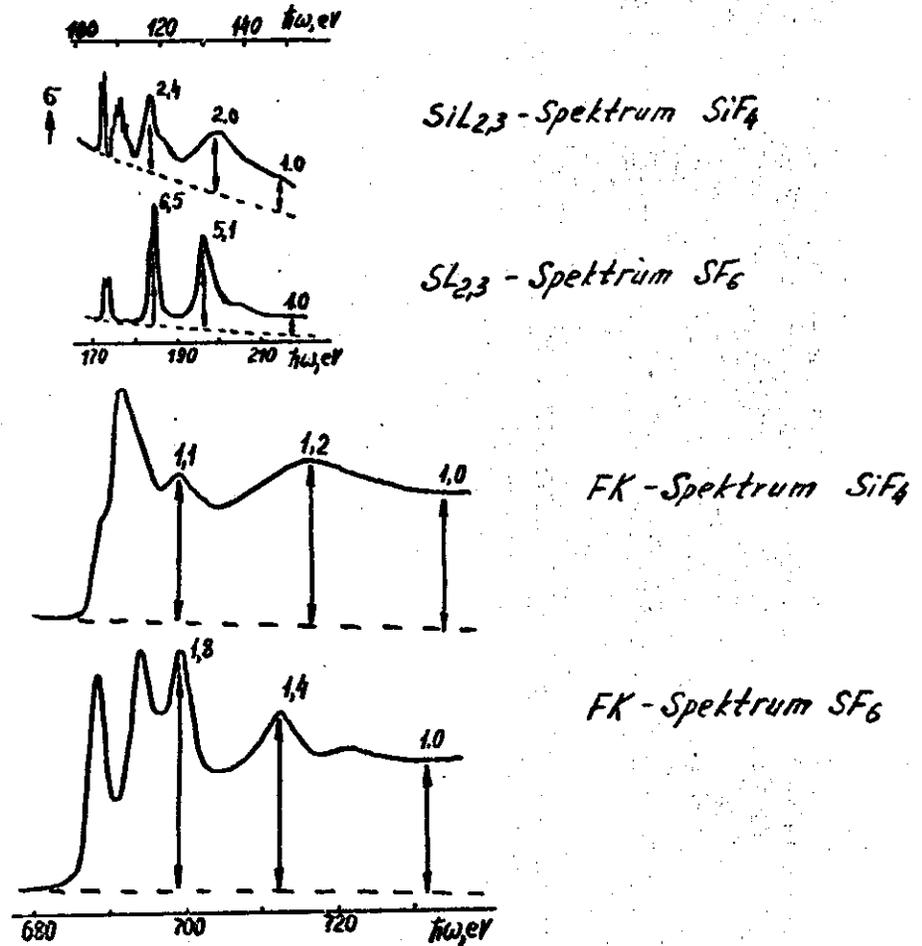
Die  $SiL_{2,3}$  - Absorptionsspektren in  
Chlormethylsilylenen  $(CH_3)_x SiCl_{4-x}$  ( $x=0,1,2,3,4$ ) (1970)  
 [75]



Hier kann man auch sehen,  
 daß die elektronegativen  
 Umgebungsatome die wichtigste  
 Rolle in der Bildung der  
 Resonanzstruktur spielen.

Abb. 7

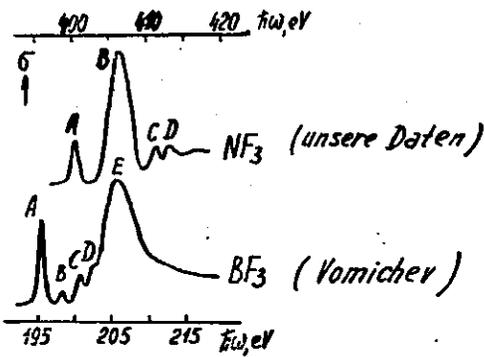
Der Vergleich der Resonanzintensitäten  
in den Spektren der Zentral- und Umgebungsatome.  
 [6]



Die Kontinuumintensität oberhalb der  
 Resonanzstruktur wurde gleich 1 gesetzt.

Abb. 8

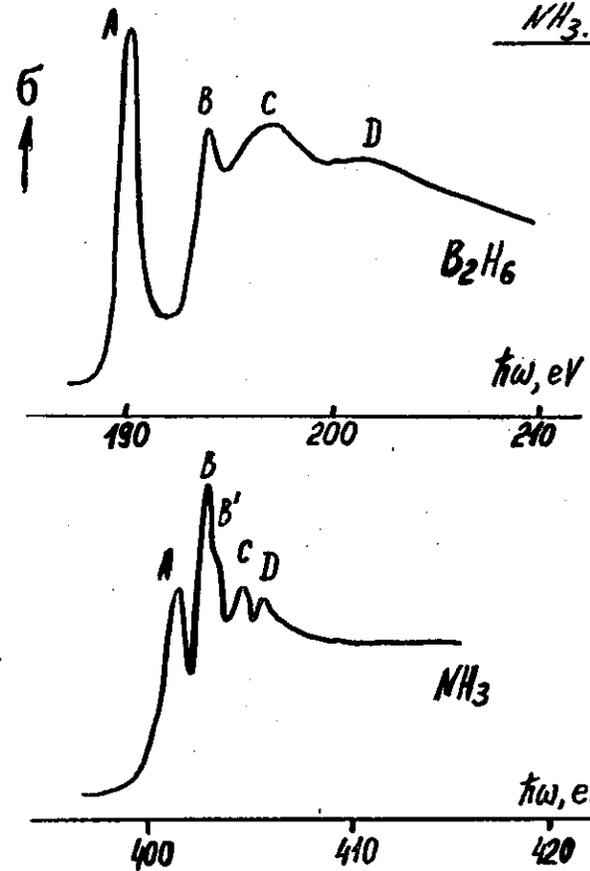
Die Röntgenabsorptionsspektren  $BF_3$  und  $NF_3$ . [6]



In beiden Spektren gibt es ein großes Resonanzabsorption.  
band. Die FK-Absorptionsspektren zeigen die  
analoge Resonanzstruktur.

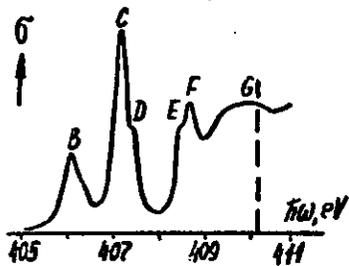
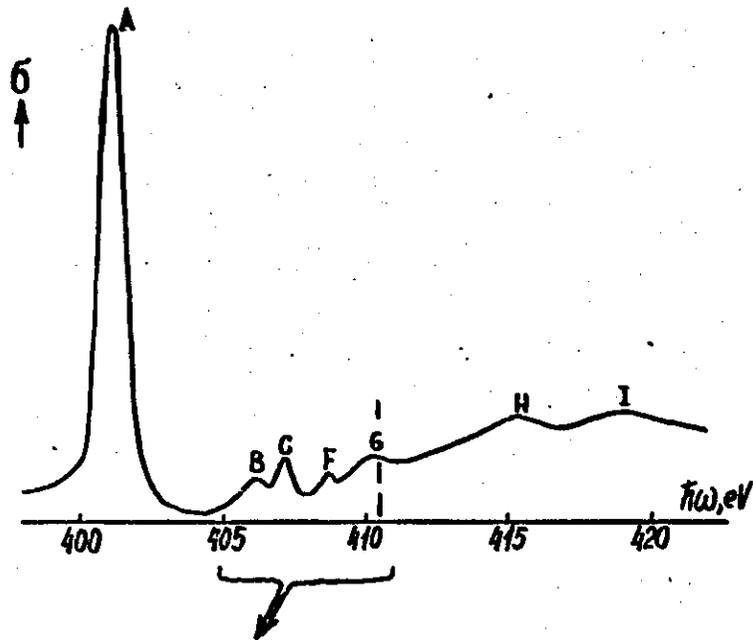
Abb. 9

Die Röntgenabsorptionsspektren  $B_2H_6$  und  $NH_3$ . [22]



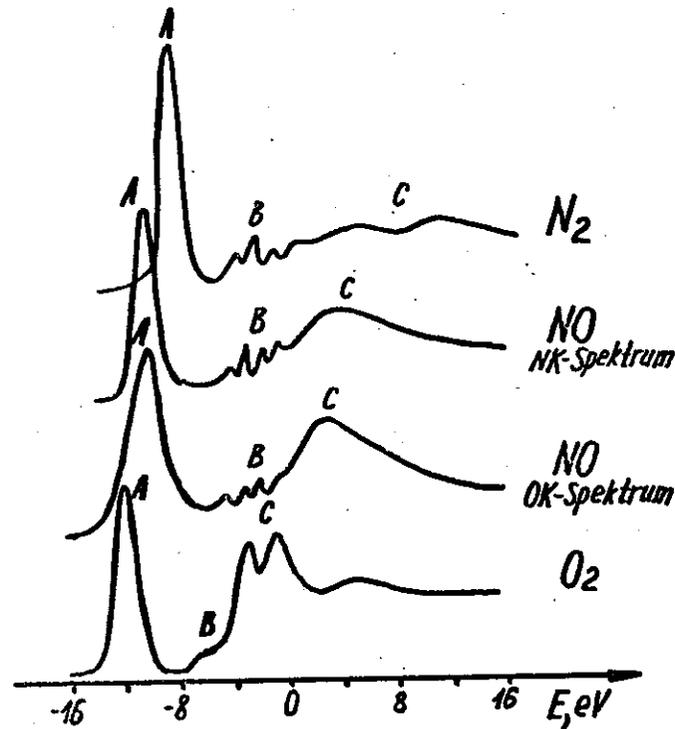
In diesen Spektren gibt es keine Resonanzstruktur.

Abb. 10



Dieses Spektrum hat die gute Auflösung ( $\sim 0,2 \text{ eV}$ ).  
 Sie ist besser als die in der Arbeit von Bianconi et al. (1978)  
 Das Spektrum von Nakamura et al. (1969) hat auch die  
 gute Auflösung, aber die Hauptmaximumsintensität  
 ist zu klein.

Abb. 11

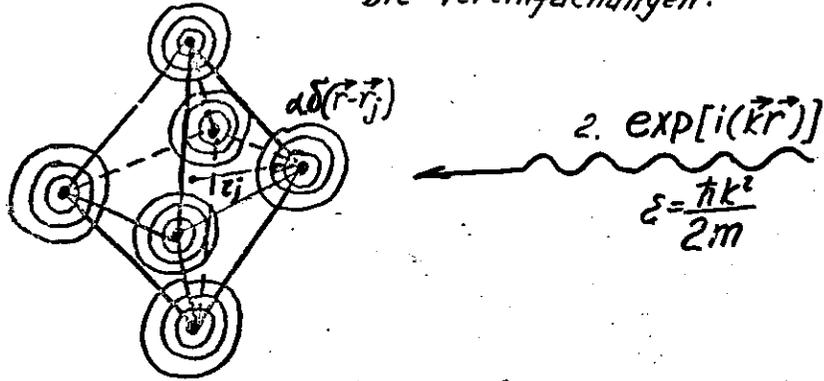


Die Energienull ist die Lage der Absorptionskante.  
 Alle Spektren zeigen die große Resonanz (A) im Bereich  
 der diskreten Absorption, die Rydbergstruktur (B)  
 und die schwache Resonanz (C) im Kontinuum.  
 In der Reihe N<sub>2</sub> → NO → O<sub>2</sub> nimmt die Intensität des Max-  
 mums C zu. Außerdem verschiebt sich diese Resonanz  
 zu kleineren Energien.

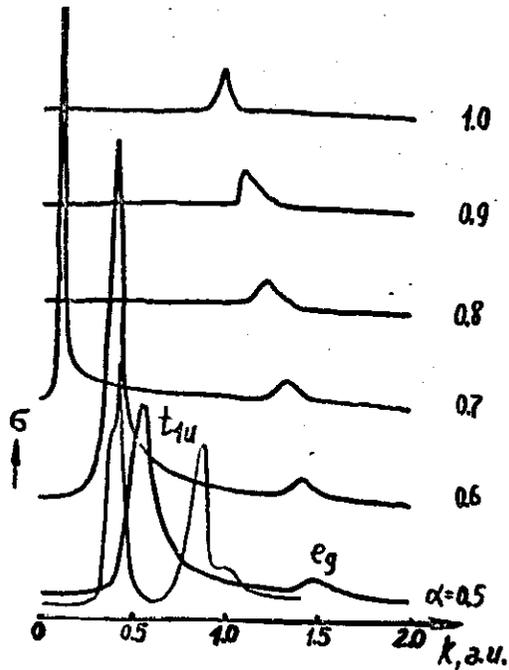
Abb. 12

Das einfache Modell der Elektronenstreuung  
für die qualitative Erklärung der Resonanznatur  
in den Molekülspektren. [29]

Die Vereinfachungen:



Die Ergebnisse:



—  $SL_{2,3}$  - exp.

Schlechte Übereinstimmung der Rechnung mit den experimentellen Daten!

Die Benutzung der vielfachen Streuungsmethode  $X_\alpha$ .

Zuerst wird das selbstkonsistente Potential des Moleküls mit einem Loch in einer inneren Schale in der Cluster- und "muffin-tin" Näherung berechnet.

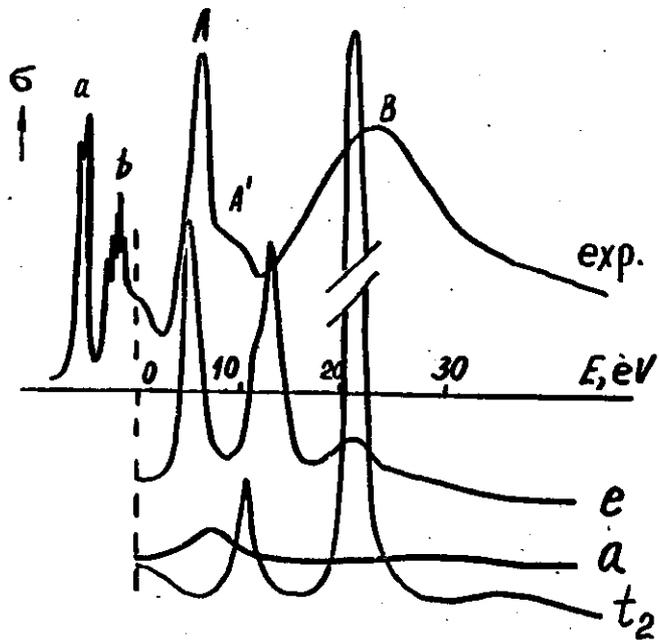
Für die Berechnung der Kontinuumwellenfunktion wurde die Verallgemeinerung der vielfachen Streuungsmethode  $X_\alpha$  auf den Fall  $\epsilon = \hbar\omega - I > 0$  benutzt. (Dehmer und Dill, 1974.)

$$\sigma(\omega) = \frac{4}{3} \alpha^2 \hbar\omega |\langle \psi(r) | r | \chi(\omega, r) \rangle|^2$$

$\alpha = \frac{1}{137}$  - Feinstrukturkonstante  
 $\psi$  und  $\chi$  - Anfangs(Atom)- und Kontinuumwellenfunktionen.

Abb. 14

Die Berechnung der  $\text{SiL}_{2,3}$ -Kontinuumabsorptions-  
spektrums in  $\text{SiF}_4$ . [30]



Die berechneten Energielagen der Resonanzen stimmen gut mit den experimentellen Werten überein.

$$A - 1e$$

$$A' - 1a + 1t_2$$

$$B - 2t_2 \text{ (hauptsächlich)}$$

