

Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren.

Von **R. de L. Kronig** in Groningen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1931.)

Das Auftreten einer ausgedehnten Sekundärstruktur in den *K*-Absorptionsbanden von Kristallen und namentlich von Metallen im festen Zustand wird in Verbindung gebracht mit der Tatsache, daß das Energiespektrum eines Elektrons, welches sich durch ein periodisches Potentialfeld in einer bestimmten Richtung bewegt, aus erlaubten und verbotenen Zonen endlicher Breite besteht. Man erhält hiermit auch eine Deutung der von Hanawalt untersuchten Beeinflussung dieser Sekundärstruktur durch Temperaturerhöhung. Mit Hilfe eines einfachen Modells wird gezeigt, warum nicht nur bei den aus einer großen Zahl von Atomen bestehenden Kristallen sondern auch schon bei mehratomigen Molekülen häufig eine ausgedehnte Sekundärstruktur auftritt, während sie beim isolierten Atom fehlt.

Die Sekundärstruktur der Röntgenabsorptionsbanden, wie sie namentlich an der kurzwelligen Seite der *K*-Kante vieler Elemente beobachtet wurde, ist Gegenstand zahlreicher experimenteller Untersuchungen gewesen. Während die älteren Arbeiten sich hauptsächlich auf die Sekundärstruktur in unmittelbarer Nähe der Hauptkanten bezogen, sind durch die Messungen von Lindsay und Voorhees¹⁾, Coster und Wolf²⁾, Kievit und Lindsay³⁾, Hanawalt⁴⁾ und Coster und Veldkamp⁵⁾ wichtige neue Tatsachen ans Licht gekommen. Für Eisen hat Hanawalt auch den Einfluß der Temperatur auf die Sekundärstruktur in der Nähe der *K*-Kante eingehend verfolgt, was zur Klärung der Verhältnisse wesentlich beigetragen hat. Ehe wir eine Deutung des vorliegenden Materials versuchen, seien die experimentellen Resultate über die Sekundärstruktur noch einmal kurz zusammengefaßt:

1. Die einatomigen Gase und Dämpfe zeigen nach Coster und van der Tuuk⁶⁾ und nach Hanawalt (l. c.) keine Sekundärstruktur der Röntgenabsorptionsbanden oder eine solche, die sich nur über einen Abstand von einigen Volt von der Hauptkante aus erstreckt.

¹⁾ G. A. Lindsay u. H. R. Voorhees, *Phil. Mag.* **6**, 910, 1928.

²⁾ D. Coster u. M. Wolf, *Nature* **124**, 652, 1929.

³⁾ B. Kievit u. G. A. Lindsay, *Phys. Rev.* **36**, 648, 1930.

⁴⁾ J. D. Hanawalt, *Phys. Rev.* **37**, 715, 1931; *ZS. f. Phys.* 1931 (vorangehende Arbeit).

⁵⁾ D. Coster u. J. Veldkamp, *ZS. f. Phys.* 1931 (vorangehende Arbeit).

⁶⁾ D. Coster u. J. H. van der Tuuk, *ZS. f. Phys.* **37**, 367, 1926.

2. Bei mehratomigen Gasen und Dämpfen ist nach Hanawalt (l. c.) in manchen Fällen (Se_8 , AsH_3) nur eine Sekundärstruktur von derselben Art wie unter 1. beobachtet, während sie in anderen Fällen bis zu einigen Hundert Volt von der Hauptkante aus reicht.

3. Wie die Untersuchungen der oben genannten Verfasser zeigen, wird eine derartig ausgebreitete Sekundärstruktur im allgemeinen auch bei kristallisierten Stoffen und namentlich bei Metallen im festen Zustand gefunden. Je weiter man sich von der Hauptkante entfernt, um so größer werden die Abstände zwischen aufeinanderfolgenden Unstetigkeiten im Absorptionsverlauf.

4. Die Messungen von Hanawalt (l. c.) an Eisen ergaben, daß diese Unregelmäßigkeiten sich bei Temperaturerhöhung nach der K -Kante zu verschieben. Gleichzeitig werden sie ausgeglättet, und zwar macht sich diese Ausglättung zuerst in größerem Abstand von der K -Kante geltend und erst bei höheren Temperaturen in der Nähe derselben.

5. Nach Coster und Veldkamp (l. c.) sind die prozentualen Schwankungen in der K -Absorption von Kupfer etwa doppelt so groß wie in der von Zink.

Die Ergebnisse im Falle der einatomigen Gase und Dämpfe hat man bekanntlich auf Grund der Kosselschen Vorstellung gedeutet, daß das aus der inneren Bahn entfernte Elektron auch auf eine der unbesetzten äußeren Bahnen gebracht werden kann, anstatt das Atom mit endlicher Geschwindigkeit zu verlassen. Die Größenordnung der Abstände der beobachteten Sekundärstrukturen von den Hauptkanten ist hiermit im Einklang.

Wenn wir es nun statt mit isolierten Atomen mit Atomen zu tun haben, die im Kristallgitter eines Metalls gebunden sind, so tritt die Frage nach der Natur der Endzustände auf, in denen sich das Elektron nach Ablauf des Absorptionsprozesses befinden wird. Bekanntlich hat Bloch¹⁾ bei der Deutung der elektrischen Eigenschaften von Metallen mit Erfolg die Vorstellung eingeführt, daß man den Einfluß des Kristallgitters auf die am schwächsten gebundenen Elektronen (die Leitungselektronen) durch ein periodisches Potentialfeld mit denselben Perioden wie das Gitter ersetzen kann. Es sei hier nun zunächst betont, daß es zweckmäßig ist, diese Betrachtungsweise auf alle Elektronen, auch die im Atominnern befindlichen, auszudehnen. Im isolierten Atom kann eine einheitliche Behandlung des Verhaltens aller Elektronen, was die angenäherte Lage ihrer Energieniveaus betrifft, bekanntlich nach der Methode von Thomas oder von

¹⁾ F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

Hartree erzielt werden, indem man die Wechselwirkung der Elektronen durch eine geeignete zentrale Abschirmung des Kernfeldes ersetzt. In Fig. 1 a ist der Feldverlauf schematisch angedeutet. Das Energiespektrum eines Elektrons in einem solchen Felde besteht aus den diskreten stationären Zuständen unterhalb der Linie AA , von denen die tieferen die Röntgen-terme, die höheren die optischen Terme darstellen, und dem kontinuierlichen Gebiet aller Zustände mit Energien oberhalb AA , die ein mit endlicher kinetischer Energie aus dem Atom austretendes Elektron bedeuten. Im Kristallgitter ist dieser Potentialverlauf der einzelnen Atome in geeigneter Weise zusammenzufügen, wie in Fig. 1 b angedeutet ist.

Bloch (l. c.) hat gezeigt, daß ein Elektron sich durch ein solches Gitter in beliebiger Richtung fortbewegen kann. Beschränken wir uns zunächst

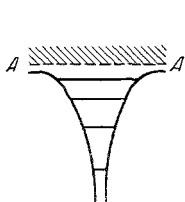


Fig. 1 a.

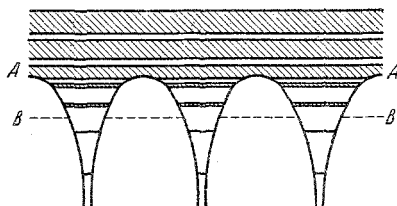


Fig. 1 b.

auf diejenigen Bewegungen, bei denen der mittlere Impuls parallel mit einer der kristallographischen Achsen liegt, so ist eine solche Bewegung nicht mit jedem Werte der Energie möglich. Vielmehr besteht das Energiespektrum abwechselnd aus erlaubten und verbotenen Zonen endlicher Breite, wie sie von verschiedenen Verfassern¹⁾ für besonders einfache Potentialformen quantitativ untersucht worden sind. Die tiefsten der erlaubten Zonen sind sehr schmal und fallen praktisch mit den Röntgen-terminen des isolierten Atoms von Fig. 1 a zusammen. Je höher wir kommen, um so breiter werden die erlaubten Zonen gegenüber den verbotenen Zonen. Wichtig ist nun, daß sich dieser Wechsel von erlaubten und verbotenen Zonen auch in das beim isolierten Atom gänzlich kontinuierliche Gebiet erstreckt. Allerdings werden die verbotenen Zonen dort sehr schmal. Führen wir noch ein Nullniveau BB des Potentials ein, welches so definiert ist, daß das mittlere Potential im Kristall in bezug auf dieses Nullniveau

¹⁾ M. J. O. Strutt, Ann. d. Phys. **86**, 319, 1928; P. M. Morse, Phys. Rev. **35**, 1310, 1930; R. de L. Kronig u. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 499, 1931; siehe auch B. van der Pol u. M. J. O. Strutt, Phil. Mag. **5**, 18, 1928.

verschwindet, so fallen die höheren der verbotenen Zonen praktisch zusammen mit den Energiewerten

$$W_n = \frac{n^2 h^2}{8m a^2}, \quad (1)$$

wobei n eine ganze Zahl, a den Abstand benachbarter Atome, h die Plancksche Konstante und m die Elektronenmasse bedeuten. Daß sich die verbotenen Zonen auch noch im Abstände einiger Hundert Volt oberhalb der Linie AA sehr wohl geltend machen, ist durch die Versuche von Davisson und Germer¹⁾ und von Rupp²⁾ direkt bewiesen. Elektronen mit Geschwindigkeiten bis zu einigen Hundert Volt, die auf einen Metallkristall fallen, zeigen ja ausgeprägte Maxima der Reflexion, wenn ihre Energie gerade einer der im Kristall verbotenen Energiezonen entspricht.

Im Kristall sind alle unteren Energieniveaus durch Elektronen besetzt. Um ein K -Elektron anzuregen, ist also auch im Kristallgitter ebenso wie im isolierten Atom eine Minimalfrequenz des Röntgenlichtes notwendig, die gerade hinreicht, um das Elektron nach der tiefsten nichtbesetzten Energiezone zu bringen. Könnte das Elektron durch den Absorptionsprozeß nur in einen Zustand mit Impuls parallel einer der kristallographischen Achsen gebracht werden, so sollte sich nach den obigen Betrachtungen an der kurzwelligen Seite der Minimalfrequenz eine Absorptionsbande anschließen, die entsprechend den verbotenen Zonen durch endliche Intervalle unterbrochen ist, in denen der Absorptionskoeffizient verschwindet. Nach der Gleichung (1) sollten die Unterbrechungen der Absorptionsbande an ihrem langwelligen Ende nahe beieinander liegen, während ihre Abstände nach kurzen Wellen zu stets größer werden. Dies ist im Einklang mit den eingangs unter 3. erwähnten Beobachtungen. Auch die Größenordnung der Abstände benachbarter Unstetigkeiten ergibt sich im Einklang mit der Erfahrung, wenn man in (1) die Gitterkonstanten der Metalle einsetzt, oder auch direkt durch Vergleich mit den Rupp'schen Messungen über die selektive Reflexion.

In Wirklichkeit kann sich natürlich am Ende des Absorptionsprozesses das aus der K -Schale entfernte Elektron auch in schiefer Richtung durch den Kristall bewegen. Was früher über das Zerfallen des Energiespektrums in erlaubte und verbotene Zonen gesagt wurde, gilt auch in diesem allgemeineren Fall. Auch hier werden die tiefsten erlaubten Zonen sehr schmal

¹⁾ C. Davisson u. L. H. Germer, Phys. Rev. **30**, 705, 1927; Proc. Nat. Acad. **14**, 317, 619, 1928.

²⁾ E. Rupp, Ann. d. Phys. **85**, 981, 1928; **1**, 801, 1929; **3**, 494, 1929; **5**, 453, 1930; ZS. f. Phys. **61**, 587, 1930.

sein und mit den Röntgentermen praktisch zusammenfallen. Dagegen werden im oberen Teil des Energiespektrums, wo die verbotenen Zonen schmal sind, diese jetzt anders liegen wie bei Bewegung des Elektrons parallel einer kristallographischen Achse. Die Richtungsabhängigkeit der Lage der verbotenen Zonen bringt es mit sich, daß die K -Absorptionsbande nicht aus Stücken besteht, in denen der Absorptionskoeffizient abwechselnd endlich und Null ist, sondern daß nur Schwankungen auftreten, wie sie auch experimentell gefunden wurden.

Wegen des durch Gleichung (1) ausgedrückten angenäherten Zusammenhanges zwischen der Lage der höheren verbotenen Zonen und der Gitterkonstanten a muß bei der Vergrößerung der letzteren durch thermische Ausdehnung ein Zusammenrücken der Minima im Absorptionskoeffizienten stattfinden, der ja auch, wie unter 4. erwähnt, bei Eisen von Hanawalt festgestellt wurde. Ferner werden die Stöße zwischen den Elektronen und dem Gitter bei höheren Temperaturen wegen der größeren Störung der Periodizität häufiger werden, was eine Verwischung der scharfen Grenzen zwischen erlaubten und verbotenen Energiezonen zur Folge haben wird. Im Absorptionskoeffizienten äußert sich dies durch die unter 4. erwähnte, von Hanawalt beobachtete Ausglättung der Sekundärstruktur. Daß diese Ausglättung zuerst bei denjenigen Unstetigkeiten auftritt, die am weitesten von der Hauptkante wegliegen, ist auch begreiflich, denn die höheren verbotenen Zonen, die sie verursachen, sind schmaler und darum leichter zu verwischen als die tieferen. Wie von Coster und Veldkamp erwähnt, ist wohl auch der unter 5. hervorgerufene Unterschied im Verhalten von Kupfer und Zink so zu verstehen, daß bei Zn wegen des tieferen Schmelzpunktes die Periodizität schon mehr gestört ist, was eine größere Diffusität der Energiezonen zur Folge hat.

Es bleibt noch übrig, die unter 2. erwähnten Eigenschaften mehratomiger Gase und Dämpfe zu besprechen. Offenbar bildet ein mehratomiges Molekül eine Zwischenstufe zwischen dem isolierten Atom und dem unendlich großen Molekül des Kristalls. Wir wollen den Übergang kurz an einem einfachen Modell erläutern. Als isoliertes Atom nehmen wir ein Elektron, das sich eindimensional in einer rechteckigen Potentialmulde bewegen kann (Fig. 2a). Das Energiespektrum dieses Modells besteht aus einer endlichen Anzahl diskreter Niveaus unterhalb AA und einem kontinuierlichen Bereich oberhalb AA . Da wir unser Modell dazu benutzen wollen, um die K -Absorption bei einem schwereren Element, sagen wir mit der Atomnummer 30, zu deuten, werden wir die Abmessungen der Mulde so wählen, daß ihre Breite Δ etwa gleich dem Durchmesser der

K-Bahn, der Abstand vom tiefsten diskreten Niveau zur Grenze des kontinuierlichen Spektrums etwa gleich der *K*-Anregungsenergie eines solchen Elements ist. Rechnen wir nach den gewöhnlichen Methoden der Quantenmechanik die Matrixelemente des Dipolmoments und damit die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem tiefsten diskreten Niveau nach dem unteren Teil des kontinuierlichen Spektrums aus, so erhalten wir für den Absorptionskoeffizienten α den in Fig. 3a gezeichneten Verlauf. Die Frequenz ν der absorbierten Strahlung ist dabei als Abszisse aufgetragen. Die Absorption beginnt bei einer Minimalfrequenz entsprechend dem Energieunterschied des tiefsten Niveaus und der unteren Grenze des kontinuierlichen Spektrums.

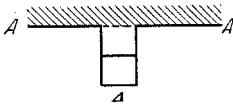


Fig. 2 a.

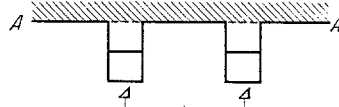


Fig. 2 b.

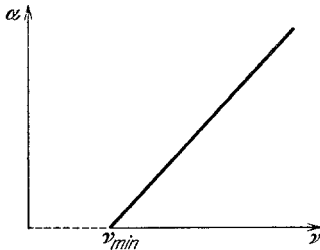


Fig. 3 a.

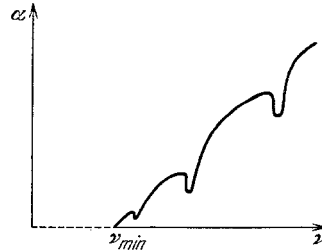


Fig. 3 b.

Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten ist nur für das hier in Betracht kommende Gebiet von einigen Hundert Volt jenseits der Minimalfrequenz eingetragen und zeigt dort keine Unregelmäßigkeiten.

Als einfachstes Modell eines zweiatomigen Moleküls nehmen wir zwei rechteckige Potentialmulden in einem Abstand a von der Größenordnung der Atomabstände (siehe Fig. 2b). Wiederholen wir hiermit die Berechnung des Absorptionskoeffizienten, so erhalten wir eine Kurve vom Typus der Fig. 3b. Wie man sieht, treten jetzt charakteristische Schwankungen im Absorptionskoeffizienten auf. Beim Aneinanderfügen von vielen der betrachteten eindimensionalen Atome zu einem linearen Kristall muß diese Kurve dann in die der Zonenstruktur entsprechende übergehen, bei der abwechselnd der Absorptionskoeffizient endlich und Null ist. Auf diese Weise ist also der beobachtete Unterschied zwischen einatomigen

und mehratomigen Gasen qualitativ zu verstehen. Daß einige mehratomige Verbindungen keine Struktur der Absorptionsbanden zeigen, liegt vielleicht daran, daß entweder die Kernladungen sehr verschieden sind (AsH_3) oder daß die starke Temperaturbewegung auch hier die Struktur verwischt (Sc_2).

Von mehreren Verfassern, namentlich von Kievit und Lindsay (l.c.) sind gleichzeitige Übergänge von zwei oder mehr Elektronen zur Deutung ihrer Resultate herangezogen worden. Obwohl vielleicht in manchen Fällen ein Teil der Sekundärstruktur von dieser Ursache herrührt, dürften doch die in der vorangehenden Arbeit von Hanawalt aufgeführten Gründe dafür sprechen, daß sie im allgemeinen nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Herr Hanawalt und die Herren Coster und Veldkamp gaben mir Gelegenheit, von ihren in den vorangehenden Arbeiten veröffentlichten Resultaten vor der Drucklegung Kenntnis zu nehmen, wofür ich ihnen bestens danken möchte. Herr Groenewold unterstützte mich in freundlicher Weise bei der Berechnung der Absorptionskurven von Fig. 3.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.
