

Röntgenkeltésű foto- és Auger-elektron
spektrumok modellezése klaszter
molekulapálya módszerrel

Cserny István

Debrecen, 2005



Röntgenkeltésű foto- és Auger-elektron spektrumok modellezése klaszter molekulapálya módszerrel

doktori (Ph.D.) értekezés

Cserny István

Debreceni Egyetem

Természettudományi Kar

Debrecen, 2005

Tartalomjegyzék

Bevezetés	1
1. Alapjelenségek, vizsgálati módszerek	3
1.1. Fotoelektromos jelenség, Auger-effektus	3
1.2. Kísérleti vizsgálati módszerek	9
1.3. Szilárdtest-felületek elektronszerkezetének elméleti leírása	15
2. Új eredmények	21
2.1. Foszfátvegyületek elektronszerkezetének tanulmányozása	21
2.2. Kéntartalmú oxianionok elektronszerkezetének tanulmányozása . . .	29
2.3. Szilárdtest effektusok polikristályos Cu és Ni minták KLL Auger- spektrumában	39
3. Összefoglalás	45
Summary	49
Köszönetnyilvánítás	53
Irodalomjegyzék	55

Bevezetés

A röntgensugárzással gerjesztett fotoelektronok energiaeloszlásának vizsgálata fontos területe a szilárdtest-felületek kutatásának: a belső héjak ionizációjából származó elektronok spektrumvonalaiból meghatározható a minta felületi (néhány *nm*) rétegeinek összetétele, illetve azonosítható az összetevők kémiai állapota, a vegyértéksáv ionizációjából származó elektronok vizsgálata pedig az anyag kémiai tulajdonságait meghatározó elektronszerkezet tanulmányozását teszi lehetővé.

További fontos, kiegészítő információhoz juthatunk a belsőhéj ionizációját kísérő Auger-átmenetből származó elektronok tanulmányozásával, ami többek között egyértelműbb kémiai azonosítást tesz lehetővé, ezenkívül a vegyértéksáv és a belső héjak közötti átmenetnél az Auger-vonalak alakja az egyes összetevők környezetében a lokális elektronszerkezetet tükrözi. A foto- és Auger-elektronok energiaspektrumának finomszerkezetét vizsgálva a belsőhéj ionizációját kísérő gerjesztési folyamatokat is tanulmányozhatjuk.

Dolgozatom első részében áttekintem a saját vizsgálataimhoz kapcsolódó alapjelenségeket (fotoelektromos és Auger-effektus), s a vizsgálatukhoz használt kísérleti módszereket és eszközöket. Ismertetem továbbá az elméleti modellszámításokhoz általam használt Diszkrét Variációs klaszter molekulapálya módszert is.

A disszertáció második részében ismertetett munkáim során többek között foszfor és kéntartalmú vegyületek röntgensugárzással gerjesztett fotoelektron vegyértéksáv spektrumait, valamint foszfátvegyületek KLV törzs-valencia Auger-spektrumait vizsgáltam. Ezen vegyületek fontos szerepet töltenek be a gyakorlati élet számos területén (a foszfátvegyületek pl. vízlágyító vagy korróziógátló szerek hatóanyagaként, vékonyréteg szigetelőként a félvezető hordozókon, a foszfátüvegekben, a szulfátok és szulfitok pedig pl. az orvosi kémiában és a környezetvédelemben), elektronszerkezetük megértése tehát nagyon lényeges az említett alkalmazási területek számára. A vizsgálatra kiválasztott vegyületek egymástól csak kismértékben eltérő kristálystruktúrája lehetővé tette az elektronszerkezet lokális geometriai szerkezettől való függésének szisztematikus vizsgálatát.

A kísérletekből származó spektrumok értelmezéséhez klaszter molekulapálya módszerrel modellszámításokat végeztem. Az elméleti számításokból kapott állapotösszeállításfüggvényt használtam – a megfelelő átmeneti valószínűségekkel súlyozva – mind a foto-, mind az Auger-elektron spektrum alakjának leírására. A kísérletekből és az elméleti számításokból kapott spektrumok összehasonlításából

az elméleti modell érvényessége megítélhető, s amennyiben az alkalmazott közelítés elfogadható, az elméleti modell segítségével értelmezhetők a spektrumokban megfigyelhető (a lokális kémiai és geometriai környezet megváltozásából eredő) változások.

Munkám másik részében a Cu és Ni fém minták KLL Auger-elektron spektrumainak szatellit szerkezetét tanulmányoztam. Atomi, valamint klaszter molekulapályamódszerrel végzett modellszámításokat végeztem annak igazolására, hogy a kísérő csúcsok jelenléte a belsőhéj ionizációt kísérő gerjesztési folyamatok eredménye, s hogy a fémekben a vezetési sáv elektronjainak a belsőhéj vakanciát árnyékoló hatása is jelentős tényező.

1. fejezet

Alapjelenségek, vizsgálati módszerek

1.1. Fotoelektromos jelenség, Auger-effektus

A fotoelektromos jelenség

Az atomokban kötött állapotban lévő elektronok semleges, vagy elektromosan töltött részecskékkel illetve fotonokkal történő bombázás hatására gerjesztett vagy szabad állapotba kerülhetnek. A gerjesztés során az atom egy elektronja egy magasabb energiájú kötött állapotba kerül, míg az ionizáció során az elektron szabaddá válik. A fotoelektromos effektusnak nevezett jelenséget, melynek során fény hatására az anyagból elektronok lépnek ki, Hertz észlelt elsőként [1]. A jelenség első kvantitatív vizsgálatát végző Lenard [2] eredményeire Einstein adott elméleti magyarázatot [3], aki Max Planck eredeti elgondolását követve feltételezte, hogy a ν frekvenciájú elektromágneses sugárzás a térben $h\nu$ nagyságú (ahol h a Planck konstans, $h = 6.62 \times 10^{-34} J s$) egyes energia-csomagok, úgynevezett fotonok formájában terjed tova, és hogy egy ilyen foton az elektronnal ütközve összes energiáját átadja az elektronnak. Ez a feltevés magyarázatot adott arra a megfigyelt tényre, hogy a fény intenzitásának a növekedése csak a fotoelektronok számát növeli, de nem az energiájukat. A nagyobb intenzitású, erősebb fény ugyanis azt jelenti, hogy másodpercenként több, de ugyanolyan energiájú foton éri a felületet, ezért a kiütött elektronok számának kell növekednie. Másrészt, ha csökken a fény hullámhossza, azaz növekszik a frekvenciája, akkor növekedni fog az egyes fotonokkal szállított energia is, és a fotonok a besugárzott anyag elektronjaival ütközve a megfelelő nagyobb energiát adják át azoknak.

Az elektromágneses sugárzást alkotó és az elektronokkal ütköző egyes energia-csomagok vagy fotonok gondolata felkeltette Compton érdeklődését is, aki felismerte, hogy egy atomban a külső elektronok kötési energiája a látható fény fotonjainak energiájával egyező nagyságrendű. Ezért Compton kísérleteiben szokatlanul

nagy erejű ütközéseket röntgen-sugarakkal (nagyfrekvenciájú, energiagazdag fotonokkal) hozott létre. Kimutatta, hogy a foton-elektron kölcsönhatás során olyan eset is lehetséges, amikor a foton nem nyelődik el az atomban, tehát energiájának csak egy részét adja át. Ennek az ún. Compton-szórásnak a valószínűsége azonban a lágy röntgen tartományban (10-20 keV-nél kisebb fotonenergia esetében) nagyságrendekkel a fotoelektromos jelenség valószínűsége alatt van.

A fotoionizációt leegyszerűsítve egy olyan folyamatnak tekinthetjük, amelynek kiinduló állapotában egy $h\nu$ energiájú foton elnyelődik egy A atomban, s a végállapotban szabaddá válik egy fotoelektron, s ionizált állapotban marad vissza az eredeti atom (ld.: 1.1a ábra).

$$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-. \quad (1.1)$$

Az energiamegmaradás alapján a kezdeti és a végállapot összenergiája megegyezik, azaz:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-). \quad (1.2)$$

Az ionizáció révén szabaddá vált fotoelektron $E(e^-)$ energiája tisztán kinetikus energia, E_k . A fenti egyenletből ezt a tagot kifejezve ezt kapjuk:

$$E_k = h\nu - (E(A) - E(A^+)). \quad (1.3)$$

A zárójeles kifejezést (a semleges és az ionizált atom energiájának különbségét) az elektron vákuumszintre vonatkozó kötési energiájának nevezzük. A gyakorlatban azonban - különösen a fém ill. vezető anyagú szilárdtest minták vizsgálatánál - célszerűbb az elektronok kötési energiáját a Fermi-szintre vonatkoztatni, mivel a minta és az elektronok energiaeloszlásának meghatározására használt spektrométer fémes kapcsolatban vannak egymással, s a Fermi-szintjük kiegyenlítődik.

A 1.3 egyenlet ekkor így módosul:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi_{sp}, \quad (1.4)$$

ahol E_b az elektron kötési energiája a minta Fermi-szintjéhez viszonyítva, ϕ_{sp} pedig a spektrométer kilépési munkája (kilépési munkának nevezzük azt a legkisebb energiát, ami egy elektronnak az adott anyagból történő eltávolításához szükséges).

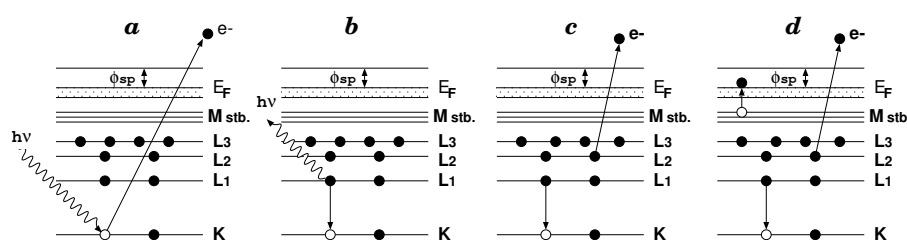
Szigetelő minták esetében a helyzet valamivel bonyolultabb, mivel a fotonokkal kiváltott és a mintából eltávozó fotoelektronok hiánya helyi feltöltődéseket hoz létre, ami a helyi potenciálviszonyok megváltozása révén a további fotoelektronok kinetikus energiáját befolyásolja. Amennyiben a minta feltöltődése homogén és kialakul egy egyensúlyi állapot (amikor az időegységenként eltávozó fotoelektronok és az ugyanazon idő alatt a minta környezetéből befogott kisenergiájú elektronok száma megegyezik) akkor csak egy additív tag jelenik meg a mért elektronenergia értékekben, ami egyszerűen korrigálható. Ha azonban a feltöltődés inhomogén, akkor a feltöltődés mértékét vagy a feltöltődés hatását kell minimálisra

korlátozni. Ez történhet pl. kisfoltú méréssel, amikor a minta felületének csak egy kicsiny, lehetőleg egyenletesen feltöltődött részét vizsgáljuk, vagy feltöltődés-kompenzációval, amikor a minta felületét elárasztjuk kisenergiájú (legfeljebb néhány eV) elektronokkal, ún. „flood gun” elektronágyú segítségével.

A fotoelektronok energiaeloszlását a fotoionizációt kísérő jelenségek is befolyásolhatják. Ilyenek pl. az atomon belül és kívül lezajló gerjesztési folyamatok. A fotoionizáció következtében az atomban hirtelen megváltozó potenciálviszonyok hatására (amikor az atommag töltését korábban leárnyékoló fotoelektron hirtelen eltávozik) az ionizált atom elektronszerkezete is megváltozik, az elektronpályák gyorsan átrendeződnek. Ezt a folyamatot relaxációnak nevezzük. Ez az átrendeződés bizonyos esetekben rendellenes módon megy végbe:

- Előfordulhat, hogy egy elektron nem az ionizált atom alapállapotának megfelelő pályára kerül, hanem egy korábban betöltetlen pályájára, amely csak főkvantumszámában különbözik az eredeti pályától, s így az ion egy gerjesztett állapota jön létre. Ez a *shake up* jelensége, melynek valószínűsége annál nagyobb, minél nagyobb a „hasonlóság” az elektron eredeti pályája és az ion gerjesztett állapotának megfelelő új pálya között.
- Ha a nem relaxálódott elektron kontinuum állapotba kerül, akkor nem gerjesztésről, hanem ionizációról beszélünk. Ez a *shake off* jelenség.
- Egyes elemek, elsősorban a ritka-földfémek (La, Ce, Pr és Nd) esetében a betöltetlen *4f* elektronpálya a fotoionizációt követő potenciál-változások miatt a Fermi-szint alá kerül, s a *4d* pályákkal keveredve a hibridizációs képességtől függő valószínűséggel betöltötté válhat (*shake down* jelenség), megváltoztatva ezzel a magtöltés leárnyékolását.

A fotoelektron spektrumokban ezek az extra jelenségek ún. kísérő vonalak (szatelliták) formájában jelentkeznek, mivel a shake folyamatok eredményeként a fotoionizáció után más energiájú állapotban marad vissza az ion, s az 1.3 egyenletnek megfelelően más lesz az eltávozó fotoelektron energiája is. Kísérő vonalak azonban megjelenhetnek a spektrumban a munkám során nem vizsgált egyéb folyamatok eredményeként is, így pl. multiplet felhasadás vagy az elektronoknak a minta anyagán való áthaladása során elszenvedett rugalmatlan szóródása következtében.



1.1. ábra. A fotoionizáció (a) és a hátrahagyott ionállapot lebomlása során végbe-menő jelenségek vázlatos bemutatása: elektromágneses sugárzás kibocsátásával járó lebomlás (b), Auger-átmenet (c), "szemlélő" Auger-átmenet (d)

Az Auger-effektus

A fotoionizáció következtében kibocsátott fotoelektront további elektron is követheti a hátrahagyott ionállapot lebomlása következtében. A fotoelektron eltávozásakor visszamaradt, a törzsnívón elektronhiányt (vakancia) tartalmazó elektron-szerkezet ugyanis időben nem stabil, s gyorsan ($10^{-16} - 10^{-14}$ s alatt) relaxálódik. A Pierre Auger-által felfedezett [4] jelenség, a később róla elnevezett Auger-effektus során a belső héjon visszamaradt elektronhiányt egy eredetileg külső pályán kötött elektron tölti be, s az átmenet során felszabaduló többletenergia egy másik elektronnak adódik át, ami a kapott energia révén szabaddá válik (ld.: 1.1c ábra). Az eltávozó Auger-elektron kinetikus energiája így a kezdeti, egyszerűen ionizált állapot és a végső, kétszeresen ionizált állapot energiájának különbsége, függetlenül az első ionizáció létrejöttének módjától, illetve az első ionizációt létrehozó bombázó részecske (esetünkben foton, de lehetne töltött részecske is) energiájától. A fotoionizáció keltette vakancia lebomlása más, az Auger-átmenettel versengő folyamattal is végbemehet, melynek során a relaxációban felszabaduló többletenergia közvetlenül, elektromágneses (pl. röntgen) sugárzás formájában távozik (ld.: 1.1b ábra). Ennek a folyamatnak a valószínűsége azonban a kis rendszámú ($Z < 20$) atomok, illetve kis átmeneti energiák ($E < 5$ keV) esetében kicsiny az Auger-átmenet valószínűségéhez képest.

Egy adott elektronhiányból kiindulva sokféle Auger-átmenet mehet végbe. Az emittált Auger-elektront, illetve a hozzátartozó Auger-átmenetet hárombetűs szimbólumokkal szokás jelölni. Tegyük fel pl., hogy az atom ionizációja során a K héjon ($1s$ állapot) keletkezik egy elektronhiány. Ez a vakancia betöltődhet a többi héj valamelyik elektronjával, mondjuk az L_2 héj ($2p_{1/2}$) egy elektronjával. Ha az Auger-átmenet során a felszabaduló energiafőlősleg például egy L_3 héjon ($2p_{3/2}$) kötött állapotban lévő elektront tesz szabaddá, akkor az emittált elektront KL_2L_3 Auger-elektronnak nevezzük. Minden KX_pY_q típusú Auger-elektront röviden K Auger-elektronnak nevezünk. Ha pedig a p és q alhéjindexektől tekintünk el, akkor KXY (konkrétan pl. KLL , KLM stb.) Auger-csoportokról beszélünk. A fentiekhez hasonlóan jelöljük az L , M , N stb. héjakon keltett elektronhiányból kiinduló Auger-átmeneteket is.

Egyes esetekben azonban nem elégséges a hárombetűs jelölés az átmenet egyértelmű jelöléséhez, ezért szokás azt kiegészíteni a végállapotokat az ún. közbenső impulzusmomentum-csatolásban leíró szimbólummal. Azt, hogy egy adott elektronhiányból kiindulva hányféle különböző energiájú Auger-átmenet mehet végbe, nagy mértékben meghatározza az atomi elektronok impulzusmomentumai kölcsönhatásának az erőssége. Ismét a KLL Auger-csoportot tekintve például, a lehetséges végállapotú konfigurációk:

$$2s^0 2p^6, \quad 2s^1 2p^5, \quad 2s^2 2p^4.$$

Kis rendszámú ($Z < 20$) atomok esetében az elektronok saját- és pályaimpulzusmomentumai külön-külön összegződnek, az

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i, \quad \vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad \vec{J} = \vec{S} + \vec{L} \quad (1.5)$$

1.1. táblázat. KLL Auger átmenetek jelölése közbenső csatolás (IC) esetén[5]

átmenet	konfiguráció	L-S	L	S	J	IC
KL_1L_1	$2s^02p^6$	1S	0	0	0	1S_0
$KL_1L_{2,3}$	$2s^12p^5$	1P	1	0	1	1P_1
		3P	1	1	0	3P
		3P	1	1	1	3P_1
		3P	1	1	2	3P_2
$KL_{2,3}L_{2,3}$	$2s^22p^4$	1S	0	0	0	1S_0
		3P	1	1	0	3P_0
		3P	1	1	1	$^3P_1^\dagger$
		3P	1	1	2	3P_2
		1D	2	0	2	1D_2

† Tiltott átmenet

szabályok szerint, ahol $\vec{s}_i$ és $\vec{l}_i$ az egyes elektronok saját- és pályaimpulzusmomentumai. Ebben az esetben L - S csatolásról beszélünk, s a végállapotok jelölésére a ^{2S+1}L jelölést használjuk.

Nagyobb rendszámok ($Z > 75$) esetén a spin-pálya kölcsönhatás dominál, s az egyes elektronok eredő impulzusmomentumai csatolódnak össze az alábbi szabályok szerint:

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i, \quad \vec{j}_i = \vec{s}_i + \vec{l}_i. \quad (1.6)$$

Ebben az esetben j - j csatolásról beszélünk, s a végállapotok jelzésére a fentebb említett hárombetűs jelölést használjuk, az alhéjindexekkel kiegészítve.

A közepes rendszám tartományban az ún. közbenső csatolás modellje szerint az L - S csatolás minden termje a különböző J értékeknek megfelelő multiplettekre hasad fel, így az L - S csatolásnál használt jelölést a J indexszel egészítjük ki $^{2S+1}L_J$ formában. Az 1.1 táblázatban látható, hogy a közbenső csatolás modellje tíz különböző végállapotot jósol a KLL Auger-csoportban, közülük azonban az egyik tiltott átmenet a paritásmegmaradás szabálya miatt.

Az Auger-átmeneteket osztályozhatjuk a résztvevő elektronhéjak helye szerint is. Így megkülönböztethetünk törzs (CCC) átmeneteket (amikor mindhárom résztvevő elektronhéj a törzsnívókhöz tartozik), továbbá törzs-törzs-valencia (CCV) és törzs-valencia-valencia (CVV) átmeneteket (amikor egy vagy két résztvevő elektronhéj a valenciasávba tartozik). Az Auger-átmenetek speciális típusát képezik az úgynevezett Coster-Kronig átmenetek, amelyeknél a kiindulási elektronhiány ugyanazon főkvantumszámú héj valamely alhéjának elektronjával töltődik be. A szuper-Coster-Kronig átmenetben pedig mindhárom résztvevő elektronhéj ugyanazon főkvantumszámhoz tartozik.

A távozó Auger-elektron energiája az Auger-átmenet kezdeti- és végállapotának energiaszintjeivel van kapcsolatban. A Z rendszámú atom ABC Auger-átmenetéből származó elektron energiája általánosan az

$$E_{ABC}(Z) = E(A'_A(Z)) - E(A''_{BC}(Z)), \quad (1.7)$$

alakban írható fel, ahol $E(A'_A(Z))$ az Auger-átmenetben résztvevő $A(Z)$ atom egy elektronhiányt tartalmazó kezdeti állapotának, $E(A''_{BC}(Z))$ pedig a két elektronhiányt tartalmazó végállapotának teljes energiáját jelöli.

Egy, az ABC és ACB átmenet ekvivalenciáját is figyelembevevő közelítő formulát javasolt Chung és Jenkins[6]:

$$E_{ABC}(Z) = E_A(Z) - \frac{1}{2}[E_B(Z) + E_B(Z+1)] - \frac{1}{2}[E_C(Z) + E_C(Z+1)], \quad (1.8)$$

ahol $E_i(Z)$ az i -edik elektronpálya kötési energiája a Z rendszámú atomban, $E_i(Z+1)$ pedig ugyanezen elektronpálya kötési energiája a periódusos rendszerben következő (eggyel nagyobb rendszámú) atomjában. E formula legfőbb előnye az, hogy benne csupán alapállapotú atomok könnyen meghatározható kötési energiái szerepelnek. A 1.8 formula felhasználásával készült az Auger-energiák Coghlan és Clausing által készített kompilációja[7].

Az Auger-energia fizikailag korrekt kifejezése[8, 9, 5] (a jobb áttekinthetőség érdekében a minden tagban egyformán szereplő Z rendszámot elhagytuk):

$$E_{ABC} = E_A - E_B - E_C - S_{BC} + R^{in} + R^{ex}, \quad (1.9)$$

ahol S_{BC} a végállapotú lyukak közötti kölcsönhatás energiája, R^{in} az intra-atomi relaxációs energia (ami az egyedülálló atom relaxációs energiájának felel meg), R^{ex} pedig az extra-atomi relaxációs energia, ami molekulákban vagy szilárdtestekben a szomszédos atomok elektronjai relaxációjának következménye. A relaxációs tagok az elektronburoknak az elektronhiányok megjelenését követő átrendeződéséből adódó járulékok.

A 1.9 egyenlet felhasználásával több szerző közölt félempirikus módon meghatározott Auger-energia táblázatokat [8, 9], amelyekhez a kötési energiákat kísérletekből vették, míg a többi tagot elméleti számításból határozták meg.

Az eddig tárgyalt Auger-átmenetek kezdeti állapota egyetlen elektronhiányt tartalmazott. Az ilyen átmeneteket diagram átmenetnek, a hozzájuk tartozó spektrumvonalat diagramvonalaknak nevezzük. A gyakorlatban azonban mind a kezdeti állapotban, mind az Auger-átmenet végállapotában történhetnek extra gerjesztések, amelyek befolyásolják a kirepülő Auger-elektron energiáját, s az energiaspektrumban a diagramvonalaktól eltérő energiájú kísérő vonalakat (szatellitvonalakat) eredményeznek. Az Auger-átmenet kezdeti állapotában, az ionizáció kísérőjelenségeként végbemenő gerjesztéseket (shake up, shake off) röviden már ismertettük a fotoelektromos jelenség tárgyalásánál. Ugyanígy az Auger-elektron kibocsátásakor bekövetkező lokális töltésváltozás is indukálhat gerjesztéseket, ezért az Auger-átmenet szempontjából megkülönböztethetünk kezdeti és végállapotú shake folyamatokat. Ha az extra gerjesztés mellett lezajló Auger-átmenet

során kibocsátott Auger-elektron egy korábban gerjesztett állapotba került elektron volt, akkor participátoros, egyébként pedig "szemlélő" Auger-átmenetről beszélünk (annak megfelelően, hogy a gerjesztett állapotba kerülő elektron résztvevője, vagy csupán „megfigyelője” az átmenetnek). A "szemlélő" Auger-átmenet vázlatos bemutatása a 1.1d ábrán látható.

1.2. Kísérleti vizsgálati módszerek

A **fotoelektron-spektroszkópia** a fotoionizáció jelenségét és az emittált fotoelektronok energiadisziperzív analízisét alkalmazza a vizsgálandó minták kémiai összetétele, valamint elektronszerkezete tanulmányozása céljából. A fotoelektron-spektroszkópiának hagyományosan két nagy területe alakult ki:

- Röntgen-fotoelektron-spektroszkópia (az angol X-ray Photoelectron Spectroscopy elnevezés alapján az **XPS** rövidítés vált elterjedtté), amely lágy-röntgen (200–2 000 eV) sugárforrást (leggyakrabban Al vagy Mg anódú röntgensöveget) használ a belső héjak tanulmányozására.
- Ultraibolya-fotoelektron-spektroszkópia (az angol Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy elnevezés alapján az **UPS** rövidítés vált elterjedtté), amely ultraibolya (10–45 eV) sugárforrást használ a valenciasáv tanulmányozására.

A szinkrotron sugárforrások megjelenése kibővítette a fotoelektron spektroszkópia lehetőségeit a nagyfelbontású, szélesebb energiatartományú (5–10 keV) vizsgálatok terén, s a hangolható fotonenergiájú sugárforrások lehetővé teszik a gerjesztési küszöbök környékének letapogatását, illetve rezonáns jelenségek szisztematikus tanulmányozását.

A vizsgálataim során általam is alkalmazott röntgen-fotoelektron-spektroszkópiát Siegbahn és munkatársai dolgozták ki [10] a 60-as évek derekán, s megmutatták, hogy nemcsak a valenciasáv, hanem a törzselektronok spektrumvonalainak vizsgálatából is nyerhetünk információt a kémiai kötésiállapotokra vonatkozóan, az ún. kémiai eltolódások révén. A törzselektronjainak kötési energiája ugyanis függ a fotoionizációban résztvevő atom kémiai környezetétől, a lokális töltés és potenciál szomszédos atomok okozta megváltozása révén. A törzselektronok kötési energiájának a kémiai kötések létrejötte, ill. az atomi környezet módosulása okozta megváltozását kémiai eltolódásnak nevezzük. A kémiai eltolódások megfigyelésével azonosítható az atom kémiai állapota, tanulmányozhatók a kémiai kötések illetve az elektronszerkezet.

Az elektronspektroszkópia eszközei

Vákuumrendszer

A szilárdtest-felületek vizsgálatára szolgáló elektronspektrométerek működésének alapfeltétele az ultranagy vákuumot (UHV, $10^{-8} - 10^{-10}$ mbar) biztosító vákuumrendszer, amelyre két okból van szükség:

- A mintából kirepülő elektronnak az energiaanalizátor detektoráig hosszú utat kell megtenni a vákuumban jelenlevő maradékgáz molekuláin történő szóródás nélkül, ezért a maradékgáz koncentrációját egy elfogadható szinten kell tartani.
- Még jelentősebb az a szempont, hogy a mérési módszer felületi érzékenysége miatt a minta vizsgált felületét tisztán kell tartani. Rosszabb vákuumban (pl. 10^{-6} mbar nyomás esetén) akár 1s alatt adszorbeálódhat a minta felületén egy monorétegnyi maradékgáz, s ez túl rövid idő, a méréshez szükséges időhöz képest.

Az UHV körülményeket a mai rendszerekben többnyire ion-getter vagy turbomolekuláris szivattyúkkal érik el. Az alapvákuumot biztosító szivórendszert általában titán szublimációs szivattyúkkal egészítik ki a minél jobb végvákuum elérése céljából.

Gázminták vizsgálata esetén szerényebb követelményeket támasztanak a vákuumrendszerrel szemben, általában nagyvákuum ($10^{-5} - 10^{-8}$ mbar) körülmények között is elvégezhető a mérés.

Minta

Az elektronspektroszkópai módszer jól használható gáz, gőz és folyadék halmazállapotú minták esetében is, mi azonban kizárólag szilárd mintákon végeztünk vizsgálatokat, s a gyakorlati alkalmazások döntő többségében is szilárd mintákat használnak. Fontos szempont, hogy a mintának stabilnak kell lennie az ultranagy vákuumban. Porózus anyagok esetén (porminták, kerámia vagy polimer anyagok) alkalmanként hosszú (több órás vagy napos) vákuumleszívás szükséges a megkötött gázok vagy vízgőz leadásához. Hasonlóan nehézséget okoznak a magas gőztenzíójú anyagok (ultranagy vákuumban pl. a Zn fém is szublimál).

Egyes esetekben az elektronspektroszkópai vizsgálatokhoz szükséges ultranagy vákuum vagy a gerjesztő fotonforrással történő besugárzás hatására megváltozik a minták felületi összetétele ill. kémiai állapota. Skinner és munkatársai[11] például réz(II) hidroxid bevonattal aktivált cinkszulfid részecskék vizsgálata során megfigyelte, hogy a hosszú ideig tartó röntgensugárzás hatására $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO$ dehidratáció, majd $CuO \rightarrow Cu_2O$ fotoredukció megy végbe. Kristályvizet tartalmazó porminták esetében saját vizsgálataink során is tapasztaltunk részleges vagy teljes dehidrációt.

A vizsgálható minták méretét, vastagságát, rögzítését nagymértékben megszabja a mérőberendezés mintabeviteli rendszere. Mivel az ultranagy vákuum elérése általában a vákuumrendszer többnapos kifűtésével érhető el, a vizsgálandó mintákat zsilipkamrákon keresztül szokás bevezetni. A mintákat szélükön vékony lemezekkel lefogatva, vagy vezető anyagú kétoldalas ragasztószalaggal rögzítik a mintatartóhoz. A mérőkamrában a mintatartót precíziós mintamanipulátorral pozicionálják, amely háromirányú translációt, s egy vagy több tengely körüli elforgatást tesz lehetővé.

Gerjesztőforrások

A röntgen-fotoelektron-spektroszkópiai vizsgálatoknál a mintákat monoenergetikus vagy karakterisztikus lágy röntgen forrásokkal sugározzák be. A gerjesztésre legelterjedtebben az $Al\ K\alpha$ ($E = 1486.7\ eV$) és a $Mg\ K\alpha$ ($E = 1253.6\ eV$) karakterisztikus röntgen-vonalakat használják. Az anódanyag megválasztása megszabja a röntgensugárzás E energiáját, s így azt is, hogy egy adott atomból mely elektromhékak gerjeszthetők.

A monokromatikus röntgenforrásoknál görbült kvarc kristályokat alkalmaznak a röntgennyaláb fókuszálására és az energia szűrésére, a jólismert Bragg-egyenlet alapján:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1.10)$$

ahol n a diffrakció rendje, λ a röntgensugárzás hullámhossza, d a kristály rácsállandója és θ a diffrakció szöge (Bragg szög). Elsőrendű reflexióval a kvarckristály jól használható az $Al\ K\alpha$ sugárzáshoz, magasabbrendű diffrakcióval pedig nagyobb energiájú sugárzásokhoz (pl. másodrendű diffrakcióval $Ag\ L\alpha$, harmadrendű diffrakcióval $Ti\ K\alpha$). A monokromátor alkalmazásának számos előnye van a fotoelektron-spektroszkópiában:

- A monokromatizált sugárforrás fő előnye az, hogy a röntgenfotonok energiaeloszlásának saját szélessége jóval kisebb, mint a nem monokromatizált karakterisztikus vonalé (pl. $Al\ K\alpha$ esetén a $0,9\ eV$ félértékszélesség $0,25\ eV$ -re csökken). A keskenyebb röntgeneloszlás keskenyebb fotoelektron vonalakat eredményez, ami pontosabb kémiai állapot meghatározást, illetve az egymáshoz közel eső csúcsok esetében könnyebb szétválasztást jelent.
- A gerjesztő röntgensugárzás nemkívánatos összetevőit (szatellitvonalak, folytonos fékezési sugárzás) kiszűri a monokromátor, így javul a fotoelektron spektrumban a csúcs/háttér arány.
- A nem monokromatizált röntgenforrások esetében a nagyobb határfok érdekében az anódot a mintához minél közelebb kell elhelyezni, így a minta felülete a röntgensugárzáson kívül a röntgenforrásból sugárzó hőnek is ki van téve, ami kényesebb mintákat károsíthatja, megváltoztathatja. Monokromátor esetén a röntgenforrás a mintától távol helyezkedik el, így nem sugároz hőt a mintára.
- A monokromátor segítségével a röntgennyaláb kis foltra fókuszálható, így a kisfoltú vizsgálatok nagy érzékenységgel végezhetők.
- A monokromatizált sugárforrás előnyei közé tartozik az is, hogy kisfoltú vizsgálatoknál a keskenyebb röntgeneloszlás révén könnyebb megtalálni a szigetelő mintákon a homogén feltöltődésű területeket.

Az Auger-elektron spektroszkópiában széleskörűen alkalmaznak elektronforrásokat az Auger-elektronok gerjesztésére, mivel a könnyen fókuszálható, intenzív

elektronnyaláb jó lehetőséget kínál a nagy laterális felbontású ($< 10\text{ nm}$) vizsgálatokra is. A szokásos $5 - 10\text{ keV}$ energiájú gerjesztőforrások azonban – a kis rendszámú elemek kivételével – nem alkalmasak a mélyebben kötött belső héjak ionizálására, mivel az elektronokkal történő besugárzás esetében a kötési energia többszöröse szükséges a hatékony gerjesztéshez. Az általunk tanulmányozott Ni illetve Cu KLL Auger-elektronok gerjesztésére ezért alkalmasabbak a fotonforrások, mivel röntgennel történő lyukkeltés a gerjesztési küszöbnél (amikor a fotonenergia éppen meghaladja a K-héj kötési energiáját) a leghatékonyabb. A röntgensugárzással történő gerjesztés további előnye a jobb csúcs/háttér arány is. A röntgengerjesztéses Auger-elektron spektroszkópiában nemcsak karakterisztikus, hanem folytonos eloszlású röntgensugárzás (fékezési sugárzás) is használható a gerjesztésre, hiszen az Auger-átmenet energiája nem függ a kezdeti ionizációt létrehozó foton energiájától. A fékezési sugárzás keltésére használt röntgenforrás anódja a jó hatásfok érdekében nagy rendszámú (pl. *Mo* vagy *W*), magas olvadáspontú fémből készül. A folytonos eloszlású fékezési sugárzás intenzitásának kb. az alkalmazott anódfeszültség felének megfelelő energiánál van a maximuma.

Energia-analizátor

Az energia-analizátorok feladata az elektronspektroszkópiában az elektronok kinetikus energiájának mérése. A mozgó elektron az analizátorban kölcsönhat az elektrosztatikus mezővel, s befutott pályája kinetikus energiájától függ. Megfelelő térerősség és apertúrák alkalmazásával elérhető, hogy a mintából kilépő elektronok közül csak bizonyos energiájúak jussanak el az elektronokat regisztráló detektorhoz.

A múlt század közepén a béta-spektroszkópiai vizsgálatoknál nagyenergiájú ($> 20\text{ keV}$) elektronok energiaspektrumát mágneses spektrométerekkel mérték. A jóval kisebb energiájú fotoelektronok vizsgálatára azonban alkalmasabbnak bizonyultak az elektrosztatikus analizátorok, mivel a mágneses analizátoroknál a gyenge mágneses tér nagy pontosságú beállítása nehézségekbe ütközik a szórt mágneses terekre való nagyfokú érzékenység miatt. Az elektrosztatikus analizátorokban a zavaró mágneses tér kiküszöbölése viszonylag egyszerűen megoldható a mintakamra és az analizátor nagy mágneses permeabilitású fémrétegekkel történő árnyékolásával. Ez történhet pl. úgy, hogy a vákuumkamra készül ebből az anyagból, vagy pedig a vákuumkamrán belül helyeznek el árnyékoló réteg(ek)et. Az elektrosztatikus elektronspektrométerek főbb típusait és tulajdonságait részletesen ismerteti pl. Gelius [12]. A legelterjedtebb analizátor típusok a hengertükrös típusú, illetve a félgömb típusú.

Az energia-analizátorok legfontosabb paraméterei: az energiafeloldás, az energiadisziperzió és a transzmisszió. Az energiafeloldás a spektrométerbe monoenergetikusan belépő elektronok kilépéskor ill. detektáláskor észlelhető energiaeioszlásának félértékszélessége. Gyakran használt mennyiség a feloldóképesség (R) is, ami a belépő E energia és a ΔE energiafeloldás hányadosa: $R = E/\Delta E$. Az XPS mérések tapasztalatai szerint a kémiai eltolódások tipikus értéke néhány tized eV és néhány eV közé esik, így az ugyancsak tipikusnak tekinthető 1000 eV körüli fotoelektron energiát alapul véve, a kötési energiák megváltozásának kimutatásához $10^3 - 10^4$ feloldóképességű spektrométerre van szükség.

Az energiadisziperzív analizátorok az eltérő energiájú elektronokat a fókuszfelület más-más helyére fókuszálják. A belépő elektron energiája és fókuszhelyzete közötti összefüggést a D diszperziós együttható jellemzi:

$$\Delta s = D \cdot \Delta E / E,$$

ahol Δs az E illetve $E + \Delta E$ energiával beérkező elektronok fókuszhelyzetének távolsága.

Az energiadisziperzió általában az analizátor típusának és geometriai méreteinek függvénye. Az egyik legelterjedtebb típus, a félgömb analizátorok esetében pl. a diszperzió a munkasugár (az elektródok közötti térmentes gömbfelület r_0 sugara) kétszerese: $D = 2r_0$.

Az analizátor relatív energiafeloldása (a feloldóképesség reciproka) a következő képlettel adható meg[12]:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{|M|s_1 + s_2}{D} + \sum_{i,j} \frac{c_{ij}x_i x_j}{D}, \quad (1.11)$$

ahol az s_1 szélességű bemeneti rés M nagyítással képeződik le a fókuszfelületre, s_2 a kimenő rés szélessége. Az összeg az aberrációs tagokat tartalmazza, melyek a belépő elektronok helykoordinátáitól és belépési szögétől (ezek együttes jelölése x_i ill. x_j) másodrendben függő mennyiségek, c_{ij} együtthatókkal.

Egy spektrométer transzmissziója (T) az időegység alatt a detektorba érkező, és ugyanazon idő alatt a mintából (a különböző irányokba izotrópnak feltételezett térbeli eloszlással) kiinduló elektronok számának hányadosa. Pontszerű elektronforrás esetén $T = T' \cdot \Omega$, ahol Ω a bemeneti térszög, T' pedig az apertúrák, rácso, véges detektorméret stb. okozta veszteségeket veszi figyelembe. Kiterjedt minta esetén a transzmisszió pontról pontra változhat, ennek a minta teljes felületére vett integrálja a luminozítás.

Az analizátoroknál a minél nagyobb feloldóképesség és luminozítás elérése a cél. Mivel a luminozítás növelésének egyik módja, a bemeneti térszög növelése, egyúttal az energiafelbontást rontó aberrációk növekedését is előidézi, a jó feloldás és a nagy luminozítás egymásnak némiképp ellentmondó követelmények.

A hengertükör típusú analizátorok esetében a bemeneti térszög tipikus értéke $\sim 0,5 - 1$ sr, az ananalizált mintafelület viszont kicsiny (tipikusan $\sim 0,5 - 1$ mm²), míg a félgömb típusú analizátorok esetében a bemeneti térszög értéke kicsiny (tipikusan $\sim 0,01 - 0,02$ sr), amit azonban a mintafelület növelésével kompenzálni lehet (tipikusan $\sim 10 - 30$ mm²), így tehát azonos felbontás mellett a legelterjedtebb két analizátortípussal közel azonos luminozítás érhető el.

Transzportlencse

Az elektrosztatikus elektronspektrométerek összetett elektronoptikai rendszerek, amelyek általában három fő részből állnak: a transzport lencséből, az analizátorból és a detektorból vagy detektorrendszerből. A transzportlencse feladatai:

- Azzal, hogy transzportálja az elektronokat, megnöveli a minta és az általában terjedelmes analizátor közötti távolságot, s így kényelmesebb hozzáférést biztosít a mintához a gerjesztőforrások és egyéb eszközök számára.
- Maximalizálja a gyűjtési térszöveget, ami jó transzmissziót és érzékenységet jelent.
- Az elektronok fékezése révén javítja az energiafelbontást (adott geometriájú analizátor esetén $\Delta E/E$ állandó, így ha az analizátor bemenetére kerülő elektronenergia (E) csökkentésével ΔE is csökken egy bizonyos, a maradék mágneses tér szabta határig).
- Meghatározza a minta felületén a gyűjtési területet (megfelelően tervezett transzportlencse segítségével kisméretű XPS vizsgálat is megvalósítható). A korszerű, sokkeleemes lencsék „zoom” tulajdonságúak, vagyis a bejövő elektron energiájától függetlenül fókuszálnak az analizátor bemenetére.
- A lencsébe épített apertúrák segítségével korlátozza a belépési szögtartományt az analizátor bemenetén, ami az energiafelbontást, illetve kisméretű vizsgálatoknál a laterális felbontást befolyásolja.

Detektor

A legtöbb elektronspektrométerben a beérkező elektronok számlálása egyenként történik. Ahhoz, hogy elektronikusan feldolgozható impulzusokat kapjunk, elektronsokszorozóra van szükség. Az elektronsokszorozóknak két típusa terjedt el: az ún. csatorna-elektronsokszorozók valamint a helyzetérzékeny detektálásra is alkalmas sokcsatornás elektronsokszorozó lemezek. A detektorok kimenőjele a jelfeldolgozó elektronikus egységbe jut, ami a csatorna-elektronsokszorozók esetében többnyire egy töltésérzékeny előerősítőtől s az azt követő főerősítőtől és integráldiszkriminátorból áll. A helyzetérzékeny detektálásra alkalmas sokcsatornás elektronsokszorozó lemezek esetében vagy rezisztív anódos gyűjtőelektródát használnak, s egy impulzusosztáson alapuló helymeghatározó áramkör értékeli ki a becsapódás helyét, vagy pedig egy CCD kamerával érzékeli az elektronsokszorozó mögött, egy foszforernyőn keltett felvillanásokat. A feldolgozott jelek egy számítógépes adatgyűjtő rendszerbe kerülnek, s ugyanezen rendszer végzi az analizátor tápegységeinek illetve a spektrométer egyéb paramétereinek a beállítását is.

Az általam használt kísérleti berendezések

ESCA 300

Méréseim egy részét a svájci EPFL (*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*) elektronspektroszkópiai laboratóriumának SCIENTA ESCA 300 típusú elektronspektrométerén[13] végeztem. Ez a spektrométer XPS csúcsberendezésnek tekinthető, amelyik jó energiafelbontás mellett nagy érzékenységet biztosít.

Az $Al K\alpha$ sugárzást egy nagyteljesítményű (7,5 kW), forgóanódos röntgencső állítja elő. A monokromátor 7 db kvarckristályból áll, melyek három Rowland-körön

helyezkednek el. A röntgenbesugárzás foltmérete $5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$. A röntgenforrás ugyanezen monokromátorral, negyedrendű diffrakcióval $Cr\ K\beta$ sugárzás keltésére is alkalmas. A kétféle anódanyag (Al ill. Cr) két koncentrikus sávban helyezkedik el, s a bombázó elektronnyaláb átváltásával oldható meg a megfelelő anód kiválasztása.

Az energia-analizátor 300 mm -es munkasugarú, félgömb típusú. A helyzetérzékeny detektor elektronsokszorozó lemezekből illetve egy CCD kamerából áll. A mintahelyzetet 5 tengelyű, számítógéppel távvezérelt precíziós mintamanipulátorral állíthatjuk be. Az analizált mintaterület $4\text{ mm} \times 0,2\text{ mm}$. A felületi feltöltődés kompenzálására egy kisenergiájú elektronágyú áll rendelkezésre.

ESA-31

A mérések másik része az MTA Atommagkutató Intézete ESA-31 típusú elektronspektrométeren történt [14]. Az ESA-31 berendezés többféle mérési technika alkalmazását teszi lehetővé. A kisebb energiájú, XPS vizsgálatokhoz szánt ikeranódos röntgenforrás esetében $Al\ K\alpha$ vagy $Ag\ L\alpha$ karakterisztikus vonalak közül választhatunk. A fékezési sugárzás csökkentésére egy, az anód és a minta közé helyezett vékony ($0,9\ \mu\text{m}$) Al fólia van elhelyezve. A másik ikeranódos röntgenforrás pedig folytonos eloszlású fékezési sugárzás keltésére alkalmas, Mo illetve W anóddal. Ez a röntgenforrás elsősorban nagyenergiájú röntgengerjesztéses Auger-elektron-spektroszkópiai célokra szolgál. Mindkét röntgenforrás 300 W körüli teljesítményű, az anódok vízhűtéssel vannak ellátva. A fotonokkal történő besugárzás és a mintából kirepülő elektronok detektálási iránya 110° -os szöget zár be.

1.3. Szilárdtest-felületek elektronszerkezetének elméleti leírása

A bevezető részben említett atomi jelenségek az atomok elektronszerkezetével kapcsolatosak, melynek leírására a kvantummechanika szolgál. A duális természetű (hullám ill. részecske) elektronok kvantummechanikai leírására hullámfüggvényeket használunk, melyek négyzete megadja az elektron töltéssűrűségét. Egy egyedülálló atom esetében az egyes elektronok hullámfüggvényét az atommag gömbszimmetrikus terére vonatkozó Schrödinger egyenlet megoldásaiként kaphatjuk meg. Több, egymással kölcsönhatásban levő atom (pl. molekula, szilárdtest) estében azonban a megoldás az atomok együttesére felírt többcentrumú Schrödinger-egyenletből kapható, melynek általában nem állítható elő az analitikus megoldása. A legjobb közelítés ilyen esetekben az, hogy a hullámfüggvényeket az egymással átfedő atomi hullámfüggvények lineáris kombinációjaként állítjuk elő. Ezt a módszert molekulapálya módszernek, vagy LCAO (a Linear Combination of Atomic Orbital angol megnevezésből) közelítésnek nevezik. A molekulapálya módszer segítségével egy molekula elektronállapotai leírhatók, ha a molekulát alkotó atomok hullámfüggvényét bevonjuk a számításokba. Az azonban a legnagyobb teljesítményű számítógépekkel sem oldható meg, hogy pl. 6×10^{23} atomból álló anyagra végezzünk hasonló számításokat. Közelítésként ezért

ilyen esetekben kiválaszthatjuk az anyag egy darabját, egy reprezentáns atomfűrtöt (más néven klasztert), amelyre már a molekulapálya módszerrel el tudjuk végezni a számítást. E módszer előnye az, hogy bármilyen geometriai elrendezésű atomfűrt kvantummechanikai leírása előállítható, szemben pl. a sávszerkezeti számításokkal, ahol fel kell tételeznünk a kristályos anyag periodikus szimmetriáját. A sávszerkezeti számítások tehát elsősorban a hibátlan kristályszerkezetű anyagok leírására alkalmasak, míg a klaszter közelítés a periodicitást megtörő kristályhibák vagy lokalizált jelenségek esetében előnyös.

A klaszter molekulapálya módszer alkalmazhatóságát az bizonyítja, hogy az esetek túlnyomó többségében kielégítően leírja a különféle anyagok elektronszerkezetét és az abból származtatható mérhető paramétereket, viszonylag kevés (10–100) atomból álló klaszterek esetén is.

A $DV - X\alpha$ molekulapálya módszer

A munkám során általam használt Diszkrét Variációs $X\alpha$ ($DV-X\alpha$) módszeren alapuló programcsomagot Adachi és munkatársai [15, 16] fejlesztették ki és bocsátották rendelkezésemre. E módszer előzményeihez tartozik a Hartree-Fock-Slater [17] (HFS) egyrészecske modell, ami a kicserélődési és korrelációs potenciált statisztikus közelítésben írja le, továbbá az Ellis és Painter által kidolgozott Diszkrét Variációs (DV) módszer a háromdimenziós többcentrumú integrálok kiszámítására [18], valamint Ellis, Rosén, Adachi és Averill önfenntartó töltés (SCC, Self Consistent Charge) módszere [19].

A $DV-X\alpha$ módszernél a λ sorszámú molekulapálya hullámfüggvénye

$$\psi_\lambda = \sum_i C_{i\lambda} \chi_i \quad (1.12)$$

ahol $C_{i\lambda}$ a lineáris kombináció együtthatóit jelöli, χ_i pedig az atomi hullámfüggvények szimmetrizált lineáris kombinációja, azaz

$$\chi_i(r) = \sum_{\nu, l, m} W_{\nu m}^{il} \phi_{nlm}^\nu(r_\nu). \quad (1.13)$$

A $W_{\nu m}^{il}$ együtthatók csoportelméleti megfontolás alapján kaphatók, a molekula vagy klaszter szimmetriatulajdonságainak figyelembevételével, r_ν a ν sorszámú atomra vonatkoztatott helykoordinátát jelenti, $\phi_{nlm}^\nu(r)$ pedig az atomok helyén centrált atomi hullámfüggvényeket jelöli, amelyek a következő alakban írhatók fel:

$$\phi_{nlm}^\nu(r) = R_{nl}^\nu(r) Y_{lm}(\hat{r}), \quad (1.14)$$

ahol $Y_{lm}(\hat{r})$ a gömbfüggvényeket jelöli, a radiális $R_{nl}(r)$ bázisfüggvények pedig az adott elektronkonfigurációra vonatkozó radiális hullámegyenlet numerikus megoldásaként állíthatók elő:

$$-\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \left[V^\nu(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r), \quad (1.15)$$

ahol $V^\nu(r)$ az atomi potenciál. A numerikus bázisfüggvények használatának egyik előnye az, hogy kisebb báziskészlet is elegendő, szemben azokkal a módszerekkel, ahol a bázisfüggvényeket analitikus függvények lineáris kombinációjaként állítják elő. A klaszter környezetben ciklikusan újraszámolt numerikus bázisfüggvények másik előnye az, hogy flexibilisen alkalmazkodnak a megváltozott kémiai környezethez, vagy lokális jelenségekhez (pl. ionizáció következtében megváltozott helyi potenciál).

A variációs elv az ún. szekuláris sajátérték egyenlethez vezet:

$$\mathbf{HC} = \varepsilon \mathbf{SC}, \quad (1.16)$$

ahol C az 1.12 egyenletben már említett együtthatók mátrixa. A DV módszer alkalmazásával a H Hamilton és az S átfedési mátrix H_{ij} ill. S_{ij} elemeit az integrandusok bizonyos mintavételi pontokban vett súlyozott összegével közelítjük:

$$H_{ij} = \sum_{k=1}^N \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) h(r_k) \chi_j(r_k),$$

$$S_{ij} = \sum_{k=1}^N \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) \chi_j(r_k), \quad (1.17)$$

ahol r_k egyike a háromdimenziós térben felvett N db mintavételi pontnak, $h(r_k)$ az egyrészecske Hamilton operátor, $\omega(r_k)$ az integrálási súlyfaktor, ami nem más, mint az r_k hely környezetében felvett integrálási pontok sűrűségének reciproka. Az 1.17 egyenletekből számolt mennyiségek nagy N esetén a hagyományos módszerrel kapott Rayleigh-Ritz értékekhez közelítenek. Az 1.16 egyenlet a szokásos sajátérték problémákat kezelő módszerrel megoldható, s megkapjuk a molekulapályák energia sajátértékeit és sajátfüggvényeit. A $\rho(r)$ töltéssűrűség a molekulapálya hullámfüggvényekből határozható meg:

$$\rho(r) = \sum_{\lambda ij} f_\lambda C_{i\lambda}^* C_{j\lambda} \chi_i^*(r) \chi_j(r), \quad (1.18)$$

ahol f_λ a λ sorszámú molekulapálya betöltési száma. A molekulán belüli töltésátadás mértékéről illetve a kialakuló kötések természetéről a Mulliken populációs analízis segítségével kaphatunk képet, ami a molekula elektrontöltését az egyes pályák bruttó járulékaire particionálja:

$$n_i = \sum_{\lambda, j} f_\lambda C_{i\lambda}^* C_{j\lambda} \sum_k \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) \chi_j(r_k). \quad (1.19)$$

A két centrumhoz rendelhető töltések (az ún. átfedési populáció) pedig így írható fel:

$$n_{ij} = \sum_{\lambda} f_{\lambda} C_{i\lambda}^* C_{j\lambda} \sum_k \omega(r_k) \chi_i^*(r_k) \chi_j(r_k). \quad (1.20)$$

Az *ab initio* Hartree-Fock számításokhoz képest nagymértékben csökkenti a számításigényt az, hogy a kicserélődési és korrelációs potenciált az elektrongáz statisztikai közelítésével a töltéssűrűségből származtatjuk, Slater közelítését [17] követve:

$$V_{exc}(r) = -3\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right]^{1/3}, \quad (1.21)$$

ahol α variációs paraméter, melynek optimális értéke csak egyes esetekben ismert. Azokban az esetekben, amikor α optimális értéke nem ismert, egy lerögzített, közelítő értéket szokás használni (általában $\alpha = 0,7$).

További egyszerűsítést jelent a számolásban az, hogy a

$$V_c(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_1 \quad (1.22)$$

Coulomb potenciált, melynek kiszámítása rengeteg többcentrumú integrált igényelne, egy könnyebben kiszámítható formulával helyettesítették, amelyikben a molekula töltéssűrűsége egycentrumú töltéssűrűségek lineáris kombinációjaként van kifejtve:

$$\rho(\mathbf{r}) \cong \sum_i a_i \tilde{\rho}_i(\mathbf{r}), \quad [i \equiv (\nu, n, l, m)] \quad (1.23)$$

ahol a $\tilde{\rho}_i$ mennyiségek az egycentrumú sűrűségfüggvényeket jelöli. Az a_i együtthatókat az önfenntartó töltés (SCC) közelítésben [19] az n_i bruttó Mulliken populációval helyettesítik [15].

***Ab initio* számítások**

Néhány esetben összehasonlító számításokat végeztem a **GAMESS** [20] *ab initio* molekulapálya módszert használó programmal, Hartree-Fock illetve egy esetben MC-SCF (multikonfigurációs önfenntartó mező) közelítésben. Ebben a programban az atomi bázisfüggvények Gauss függvények lineáris kombinációjaként kifejtett Slater-típusú determinánsok, s a kicserélődési potenciált kételektron integrálok formájában számoljuk. A multikonfigurációs számításnál gerjesztett állapotokat is tartalmazó kevert állapotokra történik az energiaminimum keresése, így bizonyos mértékben az elektronkorreláció is figyelembe vehető.

A modellezett fotoelektron-spektrumok előállítása

A röntgen-fotoelektron-spektroszkópiának a molekulák és szilárdtest-felületek elektronszerkezetének tanulmányozásában betöltött jelentős szerepének következményeként a röntgen-fotoelektron spektrumok elméleti modellezése a kvantum-kémiai kutatások fontos területévé vált [21, 22, 23, 24, 25, 26]. A fotoionizáció

folymata elméleti leírásának egyik lehetséges módja az, hogy a beérkező elektromágneses sugárzást a molekula (vagy a szilárd testet képviselő klaszter) alapállapotát megzavaró perturbációként vesszük figyelembe [27]. Ezt a módszert azonban bonyolultsága miatt a gyakorlatban kevesen alkalmazták, s mivel ebben a munkában sem használtuk, nem térek ki az ismertetésére. A szerzők többsége inkább az egyszerűsített modelleket használja a fotoelektron-spektrumok modellezéséhez. Az 1.3 egyenletben bevezetett kötési energia elméleti becslésére leg-egyszerűbb esetben a Koopmans-elv [28] alapján az alapállapotra számolt egyré-
szecske energia sajátértékeket is használhatjuk:

$$E_i = E^0 - E^+ \approx \varepsilon_i, \quad (1.24)$$

ahol E_i az i -edik molekulapályáról kilökött fotoelektron vákuumszintre vonatkoztatott kötési energiája, E^0 és E^+ a vizsgált molekula (vagy klaszter) teljes energiája az alapállapotban, illetve a fotoionizáció után, ε_i pedig az i -edik molekulapályához tartozó egyelektron energia-sajátérték. Ennek a közelítésnek az a hátránya, hogy figyelmen kívül hagyja a relaxációs és korrelációs hatásokat.

Pontosabb közelítést ad a Slater [29] által javasolt „átmeneti állapot” módszer, amelyben a kötési energiát közelítő energia-sajátértéket egy közbülső, átmeneti állapotra végzett számolásból határozzuk meg: azon a molekulapályán, amelyikről a fotoelektron távozik, $\frac{1}{2}$ -del csökkentjük a betöltési számot.

A modellezett fotoelektron-spektrumokban az egyes spektrumvonalak intenzitásának meghatározását nehezíti az a körülmény, hogy a fotoionizációs hatáskeresztmetszet molekulákra, illetve vegyületekre általában nem ismert. Gelius [30] egy félempirikus közelítő megoldást javasolt, amely szerint a molekulapálya ismeretlen fotoionizációs hatáskeresztmetszetét a bázisfüggvényként használt atompályákhoz tartozó fotoionizációs hatáskeresztmetszetek súlyozott átlagával közelítjük. A súlyfaktorokat a Mulliken populációs analízisből kapott parciális állapotsűrűségekből vesszük.

$$I_i = \sum_j \sigma_j P_{ij}, \quad (1.25)$$

ahol I_i az i -edik molekulapályáról származó fotoelektronok relatív intenzitása, P_{ij} a j -edik atompálya bruttó Mulliken populációs járuléka, σ_j pedig a j -edik atompálya fotoionizációs hatáskeresztmetszet, melynek értéke szabad atomokra végzett számításokból [31] ismert, de kísérleti úton is meghatározható.

A kísérleti spektrumokkal való összehasonlíthatóság érdekében a véges nívószélesség, valamint a berendezés korlátozott energiefeloldásának modellezésére az elméleti spektrumokban minden molekulapálya energiaszinthez egy-egy Gauss vagy Lorentz típusú eloszlásfüggvényt rendelünk, a kísérleti feloldáshoz igazodó szélességgel. Ha a spektrumvonal természetes szélessége dominál, akkor Lorentz típusú, ha pedig a berendezés véges feloldása szabja meg a vonalszélességet, akkor Gauss típusú eloszlásfüggvény használata célszerű.

2. fejezet

Új eredmények

2.1. Foszfátvegyületek elektronszerkezetének tanulmányozása

A tetrahedrális szerkezetű PO_4^{3-} anion elektronszerkezetét már sokan tanulmányozták különféle analitikai módszerekkel, így pl. nagy energiafelbontású fotelektron- [32, 33, 34, 35], röntgen- [36, 37] és röntgen gerjesztéses Auger [38] spektroszkópia alkalmazásával. A tetraéder szerkezetű oxianionok XPS vegyértéksáv spektrumait sikeresen értelmezték különböző közelítésű molekulapálya (MO) számítások [32, 33, 39] eredményeinek felhasználásával. A Diszkrét Variációs $X\alpha$ (DV- $X\alpha$) módszer alkalmazását és más módszerekkel való összehasonlítását a [40] irodalom mutatja be.

A kondenzált foszfátok (amelyekben különböző számú PO_4 tetraéder kapcsolódik össze) első módszeres vizsgálatát Le Beuze és munkatársai [41] végezték el. Tanulmányukban különféle foszfátok kísérleti XPS vegyértéksáv spektrumát hasonlították össze a kiterjesztett Hückel-módszer alapján, szoros-kötés közelítésben számolt elméleti spektrumokkal. A nem monokromatizált $MgK\alpha$ fotonforrás által korlátozott energiafeloldás ellenére sikeresen tárták fel a vegyértéksáv spektrumának főbb összetevőit. A kondenzált foszfátok esetében pedig egy új sáv megjelenését és vegyülettől függő alakulását figyelték meg, amelyet a PO_4 tetraéderek összekapcsolódásánál áthidaló szerepet játszó $P - O - P$ kötések σ -pályáinak kölcsönhatásaként értelmeztek. A kísérleti eredmények és a választott elméleti modellel végzett számítások között mutatkozó különbség azonban arra sarkallta a szakterület kutatóit, hogy alkalmasabb elméleti modellt találjanak a kondenzált foszfátok elektronszerkezetének leírására, például azokat, amelyeket már sikeresen alkalmaztak a tetrahedrális oxianiononok esetében.[39, 40]

Egy újabb keletű közleményben [42] különféle, foszfátüvegekben feltételezetten megtalálható foszfátokra végzett DV- $X\alpha$ számítások eredményeit ismertették. A közölt energiaszint-diagramok jól egyeznek a korábbi kísérleti eredményekkel,

habár a rendelkezésre álló korlátozott energiefeloldású kísérleti adatok nem tették lehetővé a részletekbe menő összehasonlítást. Ezek a modellszámítások megmutatták, hogy az új sáv, ami a vegyértéksáv úgynevezett $O\ 2s$ ($\sim 20\ eV$ kötési energia) és az $O\ 2p$ ($\sim 0 - 10\ eV$ kötési energia) tartományai között megjelenik, az a $P - O - P$ kötések áthidaló oxigén atomjának (O_b) tulajdonítható, s hogy az ezen sávba eső molekulapályák száma megegyezik az áthidaló oxigénatomok számával. Mivel ezen számítások során a hangsúlyt az elektronszerkezet és a kémiai kötések vizsgálatára helyezték, nem közölték az egyes atompályák járulékát a vegyértéksáv molekulapályáihoz, ami az elméleti XPS vegyértéksáv spektrum összeállítását lehetővé tette volna. Mindezekon túl, a fosztátúvegek modellezése során használt paraméterek (kötéstávolságok, kötésszögek) eltérőek voltak azoktól az adatoktól, amelyeket röntgendiffrakciós kísérletek szolgáltatnak a kristályos formájú kondenzált foszfátokra. Ezek a tények és a jó energiefelbontású kísérleti adatok iránti megnövekedett igények indítottak bennünket e terület további tanulmányozására, az elméleti modellek részletesebb és megbízhatóbb ellenőrzése céljából.

Polikristályos Na_3PO_4 és $(NaPO_4)_n$ porminták XPS vegyértéksáv spektrumát mértük [38] monokromatizált $Al\ K\alpha$ fotonforrással ellátott RIGAKU XPS-7000 típusú berendezés segítségével. További fonton, kiegészítő információt jelentenek a lokális elektronszerkezetre vonatkozóan ugyanezen vegyületek röntgengerjesztéses P és O K Auger-(KLV, KVV) spektrumai, amelyeket az 1.2 fejezetben már ismertetett ATOMKI ESA-31 típusú elektronspektrométerrel vettünk fel [38].

A foszfát oxianionok további módszeres vizsgálatára polikristályos Li_3PO_4 , Na_3PO_4 , Na_4PO_7 és $(NaPO_4)_n$ porminták XPS vegyértéksáv spektrumait mértük, monokromatizált $Al\ K\alpha$ fotonforrással ellátott SCIENTA ESCA-300 berendezés segítségével.

A rendelkezésemre bocsátott illetve általunk mért spektrumok értelmezésére DV- $X\alpha$ klaszter molekulapálya modellszámításokat végeztem, s a számítás eredményeit összehasonlítottam a mért adatokkal.

Mérési körülmények, elméleti modellek, adatfeldolgozás

Az általunk végzett méréseknél polikristályos Li_3PO_4 , Na_3PO_4 , Na_4PO_7 és $(NaPO_4)_n$ pormintákat használtunk ($n > 3$, Guaranteed Reagents, Nacalai Tesque gyártótól beszerezve), amelyeket kimélyített réz mintatartóba tömörítettünk. A mérés megkezdése előtt több órán át vákuumban tartottuk a mintákat a kigázósodás illetve a felületi rétegek dehidratációjának elősegítése érdekében. A mérés során a vákuum értéke jobb volt, mint $10^{-7}\ Pa$. A minták áttekintő XPS spektrumaiiban az ultravákuum rendszerekben is megtalálható szokásos kis mennyiségű ($\sim 1 - 2\%$) hidrokarbon mellett más szennyezőt nem találtunk.

A mérésekhez használt ESCA-300 típusú berendezés monokromátorral és forgó alumínium anóddal rendelkező röntgenforrásának anódfeszültsége $13.8\ kV$, emisszós árama $290\ mA$ volt. Az energia-analizátor állandó átmenő energiájú (FAT) üzemmódban működött, $E_p = 300\ eV$ átmenő energián. A berendezés eredő energiefeloldása így kb. $0,4\ eV$ volt. A spektrométer energiaskálájának hitelesítéséhez

polikristályos réz és ezüst mintákon felvett $Cu2p$, $CuLMM$ és $Ag3d$ spektrumokat használtunk, melyek főbb vonalainak hiteles energiáit az irodalomból vettük. [43]

A porminták spektrumaiban a feltöltődés következtében jelentős energiaeltolódásokat ($\sim 50 - 60 \text{ eV}$) észleltünk. Ezeket az eltolódásokat jelentős mértékben ($\sim 5 - 10 \text{ eV}$ -re) csökkenteni tudtuk egy, a minta felületét kisenergiájú elektronokkal elárasztó elektronágyú (flood gun) alkalmazásával. A feltöltődés hatását a minden minta spektrumában felbukkanó $C 1s$ vonal segítségével korrigáltam, melynek kötési energiáját 284.7 eV -nek vettem.

További problémát jelent, hogy a szigetelő porminták egyes pontjai más-más mértékben töltődnek fel, ami az egyenletes feltöltődéssel szemben kiszélesítő hatással van a spektrumvonalakra, lerontva a berendezés energiafeloldását. Ezen differenciális feltöltődés hatását úgy csökkentettük, hogy a berendezés helyzetfüggő detektálási rendszerének felhasználásával egy egyenletesen feltöltődött kis foltra ($\sim 0,5 \times 0,2 \text{ mm}^2$) korlátoztuk a minták vizsgálatánál figyelembevett területet.

A kísérleti spektrumok értelmezésére nemrelativisztikus DV- $X\alpha$ klaszter molekulapálya számításokat végeztem az 1.3 fejezetben ismertetett módszer segítségével. A kicserélődési potenciál együtthatójának értéke, $\alpha = 0,70$ volt minden esetben. Ebben a modellben az ionizációs energiákat a Slater-féle átmeneti állapot módszerrel [44] kellene meghatározni (egy fél elektrontöltést elvéve arról a molekulapályáról, amelynek ionizációs energiáját meg akarjuk határozni), hogy az ionizációt követő pályaatrendeződéseket (relaxációt) is figyelembe vegyünk. Túl nagy munka volna azonban ezt a feladatot minden molekulapályára vonatkozóan egyenként elvégezni, különösen a nagy atomszámú és szimmetriával nem rendelkező klaszterek esetében. Gyakorlati célokra ezért gyakran az alapállapotú egyrészecske energia sajátértékeket használják az ionizációs energiák közelítésére, s ennek alkalmazhatóságát a tetrahedrális oxianionok esetében már korábban megmutatták [40], ezért én is alapállapotú számítások eredményeit használtam a kísérleti adatokkal való összehasonlításra. Néhány esetben azonban átmeneti állapot számításokat is végeztem, hogy az elhanyagolt relaxáció hatásának mértékéről fogalmat kapjak. Az alapállapotú és az átmeneti állapotú számítások eredményeinek összehasonlítása azt mutatta, hogy a relaxáció hatása néhány elektronvolt eltolódást jelent. Mivel a kísérleti adatokkal történő összehasonlításnál relatív energiaskálán dolgoztam, ez az eltolódás esetünkben elhanyagolható volt, ám ez az eltolódás az egyes molekulapályákon kismértékben eltérő. Ennek elhanyagolása a vizsgált esetekben kb. $\pm 0,3 \text{ eV}$ pontatlanságot eredményezett.

Az atomi numerikus bázisfüggvények közel minimális készletét használtam: $1s - 3d$ a P atom, illetve $1s - 2p$ az O atom és a kationok (Li , Na) esetében. A modellezett fotoelektron-spektrumokat a Mulliken populációs analízisből kapott parciális állapotsűrűségekből állítottam elő a Gelius által javasolt 1.25 képlet segítségével. A képletben szereplő atomi fotoionizációs hatáskeresztmetszeteket Scofield [31] szabad atomokra végzett számításaiból vettem. A kísérleti spektrumokkal való összehasonlíthatóság érdekében a véges nívószélesség valamint a berendezés korlátozott energiafeloldásának modellezésére az elméleti spektrumokban minden molekulapálya energiaszinthez egy-egy Gauss típusú eloszlásfüggvényt rendeltem, a kísérleti feloldáshoz igazodó szélességgel. A kísérleti spektrumokból a mintában

rugalmatlanul szóródó elektronok, valamint a zavaró $Na\ 2p$ vonal járulékát levontam. A szórt elektronok járulékát Tougaard módszerével [45] határoztam meg.

A Li_3PO_4 P KLV törzs-valencia Auger-spektrumának modellezésénél abból a feltevésből indultam ki, hogy a spektrum alakját a végállapotok lokális állapotok eloszlása határozza meg. A számítások egyszerűsítése érdekében azt is feltételeztem, hogy egy-egy Auger-csoporton belül (pl. KL_1V vagy $KL_{2,3}V$) a különböző végállapotokhoz tartozó állapotok eloszlások hasonló alakúak, viszont a végállapotban jelenlévő belsőhéj-vakanciák miatt különböznek az alapállapotra számoltól. A KLV törzs-valencia Auger-spektrumot a következő félempirikus formula [46] segítségével konstruáltam meg:

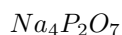
$$A_{KLV}(E) = C_S N'_S(E) + C_P N'_P(E); \quad \frac{1}{3} C_S / C_P = A_{CCS} / A_{CCP}, \quad (2.1)$$

ahol N'_S és N'_P az s és p dominanciájú végállapotok parciális állapotok eloszlásai, az A_{CCS}/A_{CCP} arány pedig a végállapotok elektronkonfigurációjának megfelelő atomi Auger-átmentési valószínűségek aránya. Az általam használt, irodalomból [46] vett értékek: $A_{KL1M1}/A_{KL1M2,3} = 0,75$; $A_{KL2,3M1}/A_{KL2,3M2,3} = 0,35$ voltak. Az N'_S és N'_P végállapotok parciális állapotok eloszlásait a törzs-elektronok megfelelő végállapotok konfigurációjára (KL_1V esetében $1s^1 2s^1 2p^6$, $KL_{2,3}V$ esetében pedig $1s^1 2s^2 2p^5$) végzett $DV - X\alpha$ számításokból határoztam meg. A $KL_1V/KL_{2,3}V$ intenzitásarányt az irodalomból [47] vett (szabad, semleges atomokra számolt) elméleti értékkel (0,385) közelítettem.

Modell klaszterek

Na_3PO_4 , Li_3PO_4

1. A monofoszfátok elektronszerkezetének vizsgálatára használható legegyszerűbb modell a szabályos tetraéder alakú PO_4^{3-} klaszter (a P atom a középpontban, a négy O atom pedig a csúcsokban helyezkedik el). A korábbi munkák [40] eredményének reprodukálásához a következő paramétereket használtam: $P - O$ távolság = $0,153\ nm$, $O - P - O$ kötésszög = $109,5^\circ$ [48].
2. A kristályerők hatására kissé torzult térszerkezet hatásának ellenőrzésére realisztikus (nem szabályos elrendezésű) PO_4^{3-} modell-klaszter felhasználásával is végeztem számításokat, röntgendiffrakciós kísérletekből [49] származó kristályszerkezeti adatok felhasználásával ($P - O$ távolság = $0,154-0,155\ nm$, $O - P - O$ kötésszög = $108,5-110,6^\circ$).
3. A kationok szerepének ellenőrzésére egy $Li_{12}PO_4^{9+}$ klasztert (ez egy P atomot tartalmaz, amelyet a legközelebbi O és Li szomszédai vesznek körül) használtam, melynek paramétereit az előző pontban említett cikkből [49] vettem.



A pirofoszfátra vonatkozó modellszámításoknál egy dimer aniont vettem figyelembe, ami két összekapcsolódó PO_4 tetraéderből áll, amelyek összekapcsolódó csúcsain egy oxigén atom közös (O_b). A PO_4 tetraéderek többi oxigén atomját terminálisnak (O_t) nevezzük.

1. A pirofoszfát kristályvizet tartalmazó módosulatának kristályszerkezetét jellemző adatok [50]: $P - O_b$ távolság = 0,161 nm, $P - O_t$ távolság = 0,152 nm, $P - O_b - P$ kötés-szög = 134°.
2. A kristályvízmentes módosulat kristályszerkezetét jellemző adatok [51]: $P - O_b$ távolság = 0,163 nm, $P - O_t$ távolság = 0,151 nm, $P - O_b - P$ kötésszög = 127,5°.

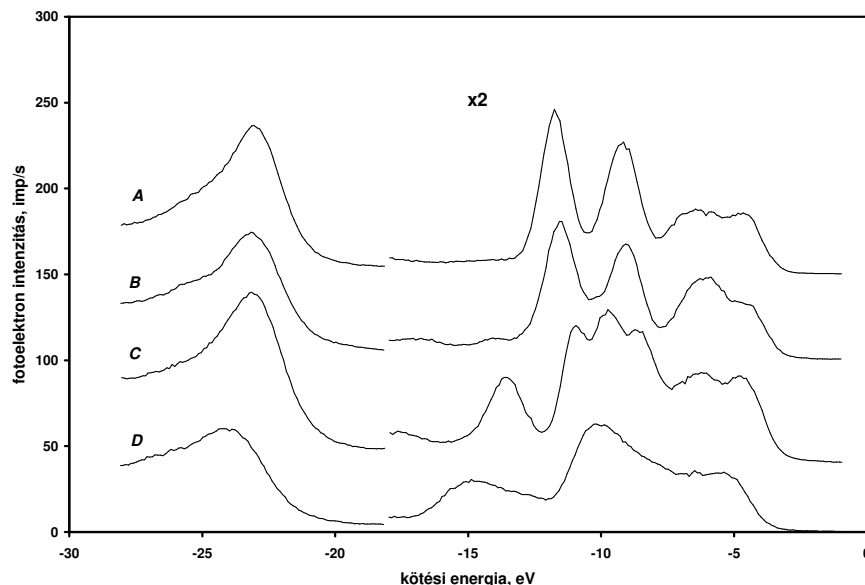


A metafoszfátok esetében minden PO_4 tetraéder két-két oxigén atomot oszt meg a szomszédaival, gyűrűket vagy hosszú láncolatokat képezve. Számításaim során kétféle modell-klasztert használtam:

1. Az első modell egy ciklikus tetrametafoszfát gyűrűt képvisel ($P_4O_{12}^{4-}$), melynek paraméterei $P - O_b$ távolság 0,156 nm, $P - O_t$ távolság = 0,148 nm, s az átlagos $O - O$ távolság 0,25 nm. Ezek az adatok hasonlóak a nem ciklikus Kurrol-sók paramétereihez [52], a különbség csak az, hogy itt gyűrűs elrendezésről van szó.
2. A második modell esetében is ugyanezeket a paramétereket használtam, de a gyűrűs elrendezés helyett spirális láncolatot [52] feltételezve. számításaimban négy tetraédert vettem figyelembe, de a véges méret miatti szélhatások elkerülésére csak a középső tetraéderek járulékát használtam fel az állapotsűrűségek meghatározására.

Eredmények

1. A 2.1. ábrán az ESCA-300 berendezéssel felvett XPS vegyértéksáv spektrumok láthatók. A nagy energiafeloldású spektrumok olyan részleteket tártak fel, amely a korábban közölt [41] mérésekben nem láthatók (pl. a $Na_4P_2O_7$ minta általunk mért spektrumában kétszer annyi csúcs különíthető el, mint a korábban közöltben), így ezek a spektrumok az elméleti eredmények korábbiaknál pontosabb ellenőrzésére adnak lehetőséget.
2. A Li_3PO_4 valamint a Na_3PO_4 spektrumok (2.1. ábra A és B görbéi) hasonló szerkezetet mutatnak, ami arra utal, hogy a kationok nem játszanak jelentős szerepet a vegyértéksáv spektrum szerkezetében. Ezt a feltevést az is alátámasztja, hogy a legyegeyszerűbb, csupán egy PO_4^{3-} anionból álló klaszter



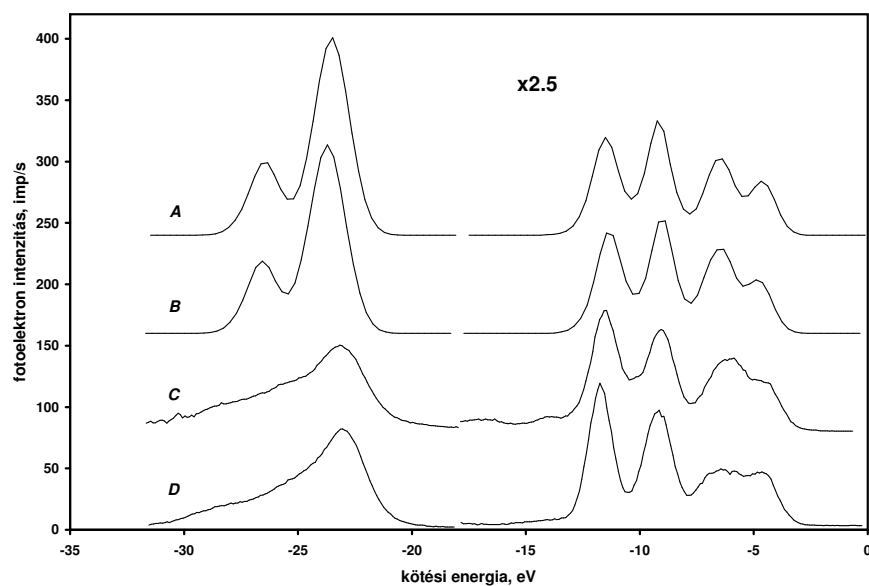
2.1. ábra. A polikristályos porminták ESCA-300 berendezéssel felvett XPS vegyértéksáv spektrumai (A: Li_3PO_4 , B: Na_3PO_4 , C: $Na_4P_2O_7$, D: $(NaPO_3)_n$). A rugalmatlanul szóródott elektronok okozta háttér nincs levonva.

modellezett XPS vegyértéksáv spektruma is kitűnő egyezést mutat a kísérleti adatokkal (lásd a 2.2. ábrán). További megerősítést jelent, hogy a realisztikus (nem szabályos tetraéder szerkezetű) valamint a kationokat is magában foglaló klasztermodellekkel végzett ellenőrző számításaim eredménye sem különbözik a legegyszerűbb modell által adottól (lásd 2.2. ábra), így megállapíthatjuk, hogy a vegyértéksáv spektrumában a PO_4^{3-} anion lokális elektronszerkezete dominál, a kristályerők következtében fellépő kismértékű geometriai torzulások hatása jelentéktelen, s az anion környezetében elhelyezkedő kationokat egyszerű elektrondonorként vehetjük figyelembe.

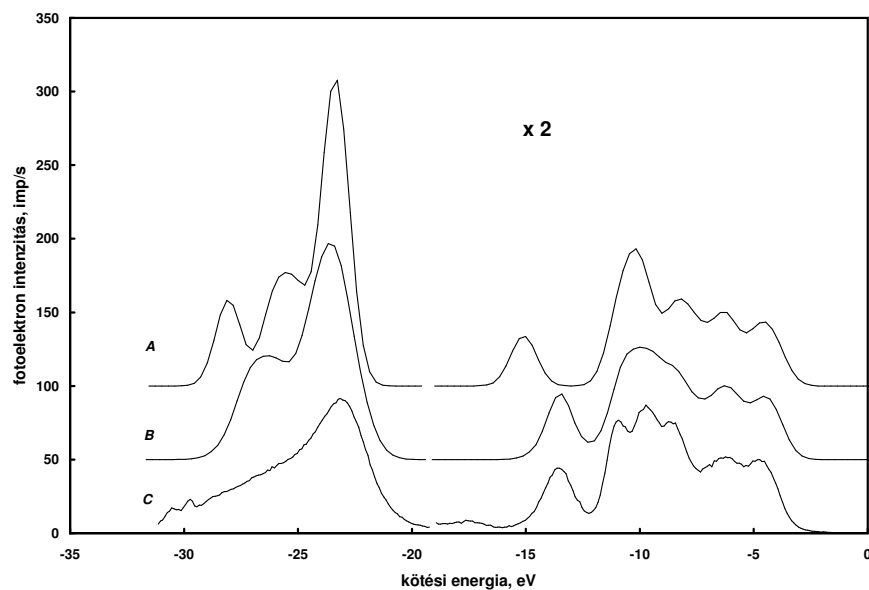
Feltűnő, hogy amíg az ún. $O\ 2p$ ($\sim 0 - 10\ eV$ kötésenergia) tartományban kitűnő az egyezés a kísérleti és a számolt spektrumok között, addig az ún. $O\ 2s$ ($\sim 20 - 30\ eV$ kötésenergia) tartományban jelentős különbség mutatkozik: a kísérleti spektrumokban laposabb, erős aszimmetriát mutató eloszlást tapasztalunk. Ezt az eltérést valószínűleg a vegyértékelektronok közötti soktest-kölcsönhatások okozzák, s így érthető, hogy az általam használt függetlenrészecske-közelítés ebben az energiatartományban, ahol a sekélyebb energianívókkal szemben a soktest hatások dominánssá válnak, [27] nem ad jó egyezést a kísérleti spektrumokkal.

3. A $Na_4P_2O_7$ anionjának kétfajta módosulatára végzett DV- $X\alpha$ számításaim 2.3. ábrán bemutatott eredménye lényeges változásokat mutat a P-O-P kötésszög függvényében:

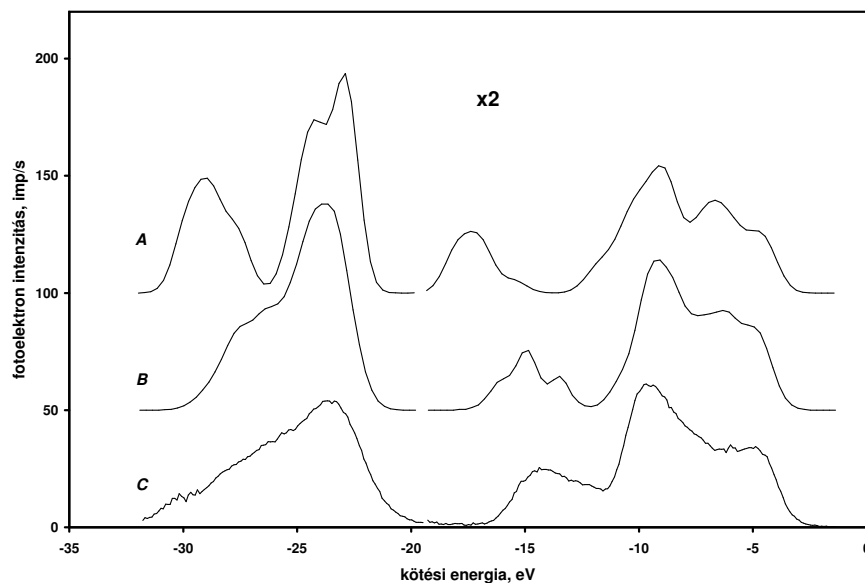
(a) Eltolódik a $Na_4P_2O_7$ spektrumának legjellegzetesebb eleme, a mindkét



2.2. ábra. A DV- $X\alpha$ számításokból kapott PO_4^{3-} XPS vegyértéksáv spektrumok, amelyeket az 1. modell (A) illetve a 3. modell (B) felhasználásával kaptunk, összehasonlítva a Na_3PO_4 (C) és a Li_3PO_4 (D) minta kísérleti spektrumával.



2.3. ábra. A DV- $X\alpha$ számításokból kapott $P_2O_7^{4-}$ XPS vegyértéksáv spektrumok, amelyeket a $Na_4P_2O_7$ kristályvizet tartalmazó módosulatát leíró 1. modell (A) illetve a vízmentes módosulatot leíró 2. modell (B) felhasználásával kaptunk, összehasonlítva a $Na_4P_2O_7$ minta kísérleti spektrumával (C).



2.4. ábra. A DV- $X\alpha$ számításokból kapott $P_4O_{12}^{4-}$ XPS vegyértéksáv spektrumok, amelyeket a $(NaPO_3)_n$ gyűrűs szerkezetű módosulatát leíró 1. modell (A) illetve a spirális módosulatot leíró 2. modell (B) felhasználásával kaptunk, összehasonlítva a $(NaPO_3)_n$ minta kísérleti spektrumával (C).

P atomhoz kötődő, O_b áthidaló atomhoz tartozó ~ 15 eV kötési energia környezetében található sáv.

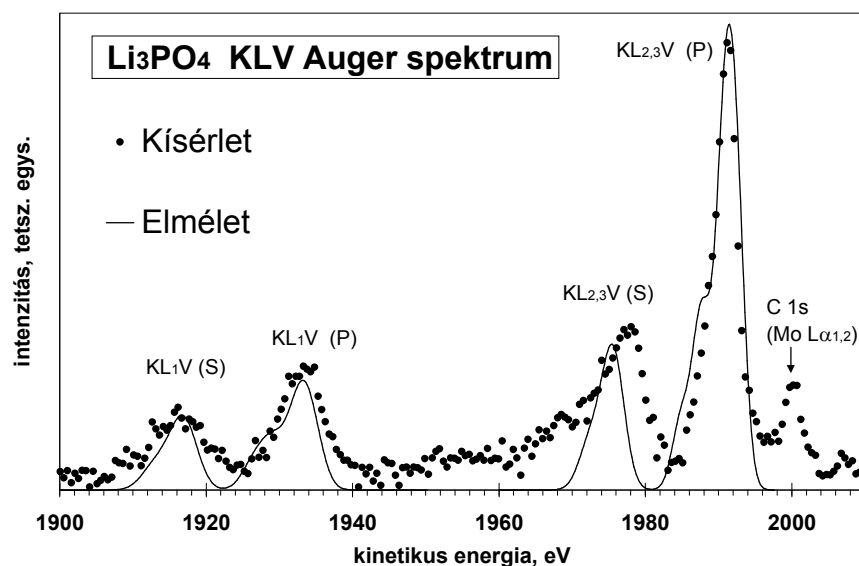
- (b) Jelentős különbség látható a két módosulat elméleti spektrumában az $O\ 2s$ tartományban (~ 25 eV kötési energia környékén).

Ezek a látható különbségek elvi lehetőséget adnak a kétfajta kristálmódosulat egyszerű megkülönböztetésére. Az általunk mért $Na_4P_2O_7$ spektrum a vízmentes módosulatnak megfelelő geometriájú klaszterre végzett számítás eredményével egyezik meg.

4. A $(NaPO_3)_n$ nátrium-metafoszfát minta kísérleti spektrumában (2.4. ábra) nincsenek elkülönülő csúcsok, hanem sávok szerkezet figyelhető meg. A kétfajta modell-klaszterre végzett számításaim eredménye jelentős eltérést mutat:

- (a) Eltolódott a mindkét P atomhoz kötődő, O_b áthidaló atomokhoz tartozó, ~ 15 eV kötési energia környezetében található sáv.
 (b) Jelentős eltolódás látható az ún $O\ 2s$ ($\sim 20 - 30$ eV kötési energia) tartomány nagyobb kötési energiájú komponensében is.

Mivel az atomok kötéstávolsága minkét esetben azonos volt, így az elméleti spektrumokban tapasztalt markáns különbségek az elektronszerkezetnek a kristályszerkezetet jellemző kötésszögektől való érzékeny függésére mutatnak rá. Az általunk mért $(NaPO_3)_n$ minta XPS vegyértéksáv spektruma



2.5. ábra. A Li_3PO_4 minta P KLV Auger spektruma (pontok) és a 2.1 formula felhasználásával kapott modellspektrum (vékony vonal)

a spirális láncolatú kristályszerkezetet modellező klaszter felhasználásával végzett számítás eredményére hasonlít.

5. A Li_3PO_4 minta Mo anódú röntgenforrással keltett P KLV Auger-spektruma és a PO_4^{3-} klaszterre végzett DV- $X\alpha$ számításaimból a 2.1 félempirikus formula felhasználásával konstruált modellspektrum összehasonlítása a 2.5 ábrán látható. Megállapítható, hogy az alkalmazott közelítés kielégítően írja le a spektrum szerkezetét, s ez arra utal, hogy a spektrum alakjában a lokális szimmetria tükröződik.

2.2. Kéntartalmú oxianionok elektronszerkezetének tanulmányozása

A kéntartalmú oxianionok közül az SO_4^{2-} anion elektronszerkezetét már több elméleti tanulmányban vizsgálták, különböző szintű közelítést használva, a szórt hullámú $X\alpha$ közelítéstől kezdve a Hartree-Fock önkonzisztens tér klasztermolekulapálya számításokig. A korai tanulmányokban [53, 54] volt némi bizonytalanság: a molekulapályák sorrendje a bázisfüggvények paramétereinek megválasztásától függött. Azt azonban megállapították, hogy a legfelső betöltött pálya háromszorosan degenerált, s hogy a kén 3d atompályája (amelyik a kén atom alapállapotában betöltetlen) fontos szerepet játszik a szulfát anion kén-oxigén kötésében.

Ab initio HF számításokat közöltek Hillier és Saunders [55], valamint Keeton és Santry [56] is. Mindkét munkában Gauss-függvényekkel közlített, minimális *spd*-bázisú Slater-típusú pályákat használtak, s az ebből fakadó problémákat Gelius és munkatársai [57] így foglalták össze:

- Az *sp* közelítés nagyon polarizált S-O kötést eredményezett, a kén atom töltése +2 körüli értéknek adódott.
- Az *spd* számítás csaknem semleges kén atomot eredményezett.

Mindezek a problémák abból adódtak, hogy *sp* bázisfüggvényeket minimális számú Gauss függvényből konstruálták. Ismeretes, hogy az ilyen számítások túlbecsülik a *3d* pálya szerepét. Gelius és munkatársai számításainak [57] az volt a célja, hogy a kiterjesztett *sp*-bázis használatának a hatását vizsgálják. A kapott energiaértékek hasonlóak voltak a korábbiakhoz [55], ugyanakkor világosan megmutatták, hogy a *3d* pálya szerepe csökkent, és az ionokra realisabb töltések adódtak, ha az *s* és *p* pályákat közelítő Gauss függvények számát megnövelték.

A tetraédes szerkezetű oxianionok tanulmányozásának egy másik megközelítését, numerikus bázisfüggvények és diszkrét variációs DV- $X\alpha$ módszer alkalmazását mutatta be Sasaki és Adachi [40]. Ez a módszer kevésbé számításigényes, mint az előzőekben ismertetettek, így különösen alkalmas a kibővített klaszterekkel történő számításokhoz, bár a fentemlített közleményben csupán egyetlen szabályos tetraéder szerkezetű anionra végeztek számításokat.

Az SO_4^{2-} anionhoz hasonlóan az SO_3^{2-} anion elektronszerkezetének tanulmányozása is hasznos információt szolgáltat a kén-tartalmúvegyületek kötésmechanizmusának megértéséhez, s a szulfát, illetve szulfát anionok összehasonlítása is tanulságos. Az SO_3^{2-} anionnal foglalkozó elméleti munkák közül Hillier és Saunders [55] főntebb már említett tanulmányának eredményeit hasonlítottam össze saját számításaimmal illetve a kísérleti eredményekkel.

A kísérleti fototoelektron-spektroszkópiai vizsgálatok [33, 58, 59, 60, 40] közül Calabrese és Hayes [59] munkája emelkedik ki, akik több más vegyület mellett a Li_2SO_4 és a Li_2SO_3 vegyértéksáv fototoelektron-spektrumait is tanulmányozták. Méréseikhez $Mg K\alpha$ röntgenforrást használtak a minták gerjesztésére, így valamivel jobb energiafeloldást értek el, mint a korábbi szerzők. A kísérleti adataikat összehasonlítva az elméleti számításokkal [55] néhány eltérést találtak: eltérések voltak a relatív csúcshelyzetekben, továbbá az ún. $O 2s$ ($\sim 20 - 35$ eV kötési energia) tartományban található csúcsok relatív intenzitása az $O 2p$ ($\sim 0 - 15$ eV kötési energia) tartomány csúcsaihoz képest nagyobb volt az elmélet által jósolt aránynál.

Saját vizsgálataink célja az volt, hogy nagy energiafeloldású mérések segítségével megbízható, pontos adatokat nyerjünk az elméletek jóságának ellenőrzéséhez az SO_4^{2-} és az SO_3^{2-} anionok elektronszerkezetére vonatkozóan, s tisztázzuk a korábbi vizsgálatok során talált, fentebb említett eltérések eredetét. A kísérleti spektrumok értelmezéshez klaszter molekulapálya számításokat végeztem, különböző közelítésekben. Ezen elméleti számolásokat kiterjedtebb (a kationokat is magában foglaló), illetve reális (diffrakciós kísérletekből meghatározott geometriájú) klaszterekre is elvégezve arra is lehetőség nyílt, hogy a kationok illetve a reális geometria hatását vizsgáljuk.

Mérési körülmények, elméleti modellek, adatfeldolgozás

Az általunk végzett mérésekhez polikristályos Na_2SO_3 , Na_2SO_4 és $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ pormintákat használtunk (Guaranteed Reagents, Nacalai Tesque gyártótól beszerelve), amelyeket kimélyített réz mintatartóba nyomva tömörítettünk. A mérés megkezdése előtt több órán át vákuumban tartottuk a mintákat a kigázosodás illetve a felületi rétegek dehidratációjának elősegítése érdekében.

A mérés körülményei és a mérésekhez használt ESCA-300 berendezés beállításai megegyeznek az előző alfejezetben (22. oldal) leírtakkal, az energiakalibrációt, s a feltöltődés okozta energiakorrekciót is az ott leírtakhoz hasonlóan végeztük. A mért vegyértéksáv fotoelektron-spektrumok a 2.6. és 2.7. ábrákon láthatók. A Na_2SO_3 minta első spektrumában kevert kémiai állapotot találtunk, amit feltehetőleg a hosszú ideig tárolt vegyszer felületi oxidációja okozott. A mintát ezért 20 % H_2 + 80 % Ar gázkeverékben redukáltuk (2.7. ábra).

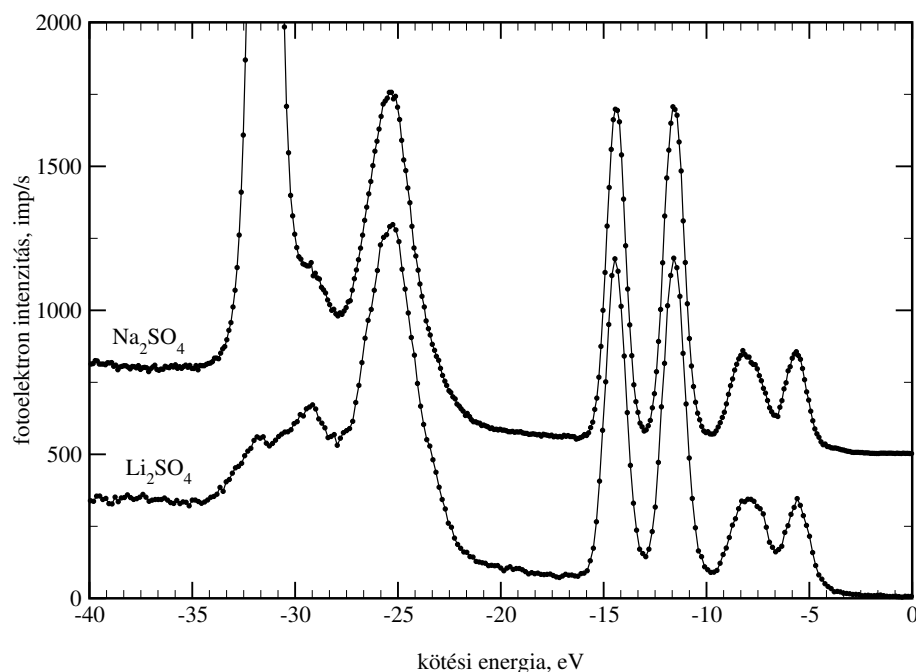
A szulfát minták vegyértéksáv spektrumának kritikai kiértékeléséhez figyelembe kellett venni a rugalmatlanul szóródott elektronok okozta háttérét. A Calabrese és Hayes [59] által alkalmazott lineáris háttérkorrekciónál jobb közelítést kerestem, ezért az ugyanazon minta O 1s spektrumában (2.8. ábra) – ahol csupán egy különálló csúcs található – az ún. fotocsúcs előtti spektrumrészletet használtam fel a mintában energiavesztéséget szenvedett elektronok energiaeloszlásának leírására. A vegyértéksáv ún. O 2p ($\sim 0 - 15$ eV kötési energia) tartományának minden csúcsához tartozik egy-egy ilyen veszteségi eloszlás, melyeknek az egyes csúcsok intenzitásával súlyozott, és a relatív csúcshelyezettel elcsúsztatott összege adja az O 2p tartomány eredő járulékát az O 2s ($\sim 20 - 35$ eV kötési energia) tartomány háttéréhez (2.9. ábra). Ehhez a háttérhez még hozzáadódik az O 2s tartomány saját rugalmatlan háttére, amelyet Tougaard módszerével [45] vettem figyelembe. Amint a 2.9. ábrán látható, a háttér görbült, ezért a korábbi munkában alkalmazott lineáris háttérkorrekció alulbecsüli a háttérét, illetve túlbecsüli az O 2s tartományba eső csúcsok intenzitását. A háttérkorrigált spektrumok kiértékeléséhez az EWA 2.23 programot [61] használtam.

A $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ minta vegyértéksáv spektruma mentes a Na 2p zavaró csúcstól, így ez az általunk mért spektrumok közül a legalkalmasabb az O 2s tartomány tanulmányozására. Ezen a spektrumon feloldásjavító korrekciót hajtottam végre, a mérőberendezés véges feloldása valamint a minta kismértékű differenciális feltöltődéséből, az atomok hőmozgásából stb. adódó spektrumalak torzulások hatásának csökkentésére, hogy az O 2s tartomány strukturált szerkezete jobban látható legyen. A korrekció elvégzéséhez egy dekonvolúciós programot fejlesztettem ki, ami adott eloszlásfüggvény (esetemben egy 1,9 eV félértékszélességű Gauss függvény) kiszélesítő járulékát távolítja el, iterációs módszerrel [62].

A spektrumok értelmezéshez klaszter molekulapálya számításokat végeztem különböző közelítésekben, a következő elméleti modellek felhasználásával:



1. Nemrelativisztikus DV- $X\alpha$ [40] klaszter molekulapálya számítás, SO_4^{2-} anionra, T_d (tetraéderes) szimmetriát feltételezve. ($S - O$ távolság = $0,149 \text{ nm}$, $O - P - O$ kötésszög = $109,5^\circ$ [63]. Az atomi numerikus bázisfüggvények közel minimális készletét használtam: $1s - 3d$ a S atom, illetve $1s - 2p$ az O atom. A modellezett fotoelektron-spektrumot a Mulliken populációs analízis segítségével kapott parciális állapotösszűrűségekből a 1.25 formula (ld.: 19 o.) felhasználásával állítottam elő. A molekulapályákhoz tartozó ionizációs energiákat Slater-féle átmeneti állapot számításokból határoztam meg.
2. Az előzőhöz hasonló DV- $X\alpha$ számítás egy „realisabb” $\text{Li}_8\text{SO}_4^{6+}$ klaszterre, melynek kristályszerkezeti adatait az [64] irodalomból vettem. A számítás-hoz használt 13 atomos klaszter környezetét a Madelung potenciállal (a formális vegyértéknek megfelelő ponttöltéssel reprezentált környező ionok Coulomb tere) vettem figyelembe, három egységcella vastagságú környezetig bezárólag. Az atomi bázisfüggvények alábbi készletét használtam: $1s - 3d$ a S atom, illetve $1s - 2p$ az O és a Li atomok esetében.
3. T_d (tetraéderes) szimmetriájú, SO_4^{2-} anionra végzett Hartree-Fock számítás, a GAMESS [20] programmal, 6-31G* típusú bázisfüggvényeket használva. Az ionizációs energiákat a Koopmans elv felhasználásával az egyrészezske energia-sajátértékekkel közelítettem.
4. Az előző modell Hartree-Fock számításának multikonfigurációs kiterjesztése, ahol a vegyértéksáv elektronjai többféle konfigurációjának keveredését is megengedjük. Az egyes konfigurációkban egyszeresen és kétszeresen gerjesztett állapotokat vettem figyelembe. A multikonfigurációs számításokat is a GAMESS [20] programmal végeztem, SO_4^- klaszterre. Az SO_4^- klaszter legmélyebb energiájú állapota az SO_4^{2-} anion első ionizációs állapotának felel meg (amikor a legfelső betöltött szintről távolítunk el egy elektront), a 20-40 gerjesztett állapotot is magábanfoglaló számítás pedig lehetővé tette a mélyebben fekvő nívók ionizációs energiájának meghatározását is, amelyeket úgy tekintettem, mint az első ionizáció utáni rendszer gerjesztett állapotait. A gerjesztési energiákat a teljes energiák különbségeként állítottam elő, viszonyítási alapnak az első ionizációs állapotot használva, ezért az így kapott értékek az $1t_1$ (legfelső betöltött) molekulapálya energiaszintjéhez viszonyított relatív ionizációs energiákat jelentik.
5. Nemrelativisztikus DV- $X\alpha$ [40] klaszter molekulapálya számítás, amelyben a kristályvizet is tartalmazó $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vegyület modellezéséhez egy $\text{Li}_7\text{SO}_4^{5+} \cdot \text{H}_2\text{O}$ klasztert használtam (ez egy SO_4^{2-} anionból áll, amelyet Li kationok és egy vízmolekula vesznek körbe). A geometriai paramétereket röntgen- és neutrondiffrakciós mérésekből meghatározott krisztallográfiai adatokból [65] vettem.



2.6. ábra. A Li_2SO_4 és Na_2SO_4 minták monokromatikus fotonforrással gerjesztett XPS vegyértéksáv-spektruma

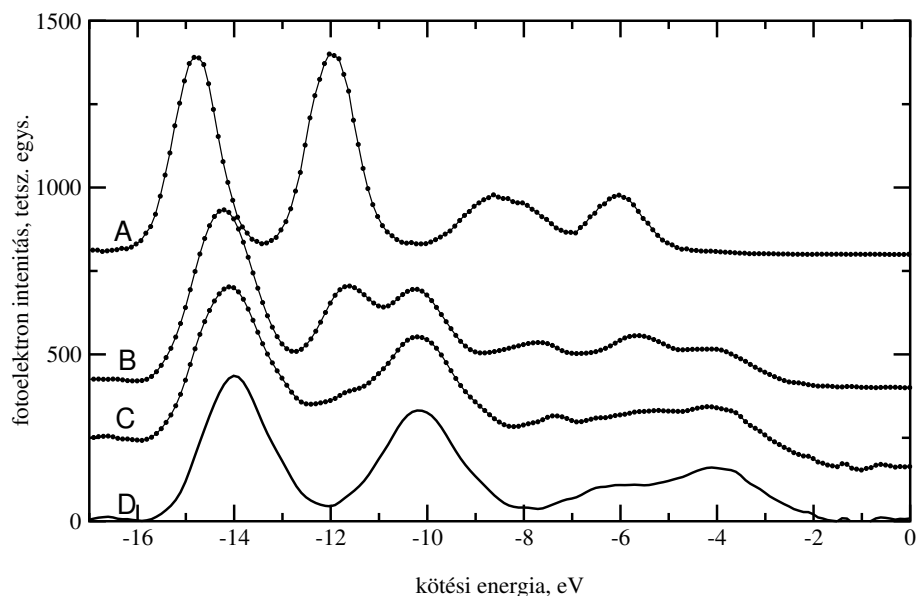
SO_3^{2-}

1. Nemrelativisztikus DV- $X\alpha$ [40] klaszter molekulapálya számítás, SO_3^{2-} anionra, (C_{3v}) szimmetriát feltételezve. ($S - O$ távolság = $0,151 \text{ nm}$, $O - S - O$ kötésszög = 106° [66].
2. Az előzőhöz hasonló DV- $X\alpha$ számítás egy „realisabb”, két Na_2SO_3 egységet magában foglaló klaszterre, melynek kristályszerkezeti adatait az [64] irodalomból vettem. A számításhoz használt 12 atomos klaszter környezetét a Madelung potenciállal (a formális vegyértéknek megfelelő ponttöltéssel reprezentált környező ionok Coulomb tere) vettem figyelembe, három egységcella vastagságú környezetig bezárólag.
3. Az 1. modellben is használt SO_3^{2-} klaszterre végzett Hartree-Fock számítás, a GAMESS [20] programmal, 6-31G* típusú bázisfüggvényeket használva.

Az ionizációs energiákat mindhárom modell esetében a Koopmans-elv felhasználásával, az egyrészcseke energia-sajátértékekkel közelítettem.

Eredmények

1. Az ESCA-300 berendezés nyújtotta lehetőségek (nagyintenzitású, monokromatizált röntgenforrás, kislejtésű mérés technika a differenciális feltöltés



2.7. ábra. A „tisztá” Na_2SO_3 XPS vegyértéksáv spektrumának előállítás: (A) a referenciaként használt Na_2SO_4 spektrum; (B) kereskedelmi minőségű Na_2SO_3 minta spektruma (a jól megfigyelhető Na_2SO_4 járulék feltehetően felületi oxidáció eredménye); (C) $Ar + H_2$ atmoszférán redukált Na_2SO_3 minta spektruma (a Na_2SO_4 járulék jelentősen lecsökkent); (D) az extrapolált „tisztá” spektrum (a C spektrumból az A referenciaspektrum felhasználásával eltávolítottuk az Na_2SO_4 maradék járulékát)

2.1. táblázat. Az SO_4^{2-} oxianion molekulapálya energiaszintjeinek kísérleti és elméleti úton meghatározott értékei (eV egységekben)

Pálya	Saját eredmények						Irodalmi adatok		
	Kísérlet	Kísérlet	Elm. 1	Elm. 2	Elm. 3	Elm. 4	Kís.[59]	Elm.[55]	Elm.[57]
	Na_2SO_4	Li_2SO_4	DV- $X\alpha$	DV- $X\alpha$	GAMESS	MCSCF	Li_2SO_4	STO-3G*	6-31G*
4a1	-29,8	-29,4	-14,5	-28,1	-28,3	-	-30,7	-27,1	-27,6
3t2	-25,7	-25,4	-10,6	-24,0	-23,4	-	-26,0	-21,7	-22,7
5a1	-14,7	-14,5	-0,7	-13,7	-9,6	-15,5	-14,9	-6,2	-8,6
4t2	-11,9	-11,6	1,9	-11,4	-6,1	-12,1	-12,2	-3,8	-5,0
1e	-8,7	-8,6	4,7	-8,5	-2,5	-8,5	-8,7	0,0	-1,4
5t2	-7,9	-7,7	5,2	-8,0	-1,6	-7,7		2,1	-0,3
1t1	-5,9	-5,6	6,9	-6,2	0,5	-5,6	-6,6	4,6	1,4

minimalizálása érdekében) kihasználásával sikerült a korábbi kísérleteknél jobb energiafeloldású és alacsonyabb háttérű, ugyanakkor jó statisztikájú fotoelektron-spektrumokat mérnünk. A 2.6. ábrán bemutatott $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ és Na_2SO_4 fotoelektron-spektrumok O 2p tartományának minden spektrumvonalát szét tudtuk választani (a részben összeolvadó 1e és 5t₂ komponens is biztonságosan szétválasztható az EWA 2.23 kiértékelő program fel-

2.2. táblázat. A Li_2SO_4 minta vegyértéksáv fotoelektron-spektrumának relatív vonalintenzitásai az elméleti számítások eredményeivel összehasonlítva

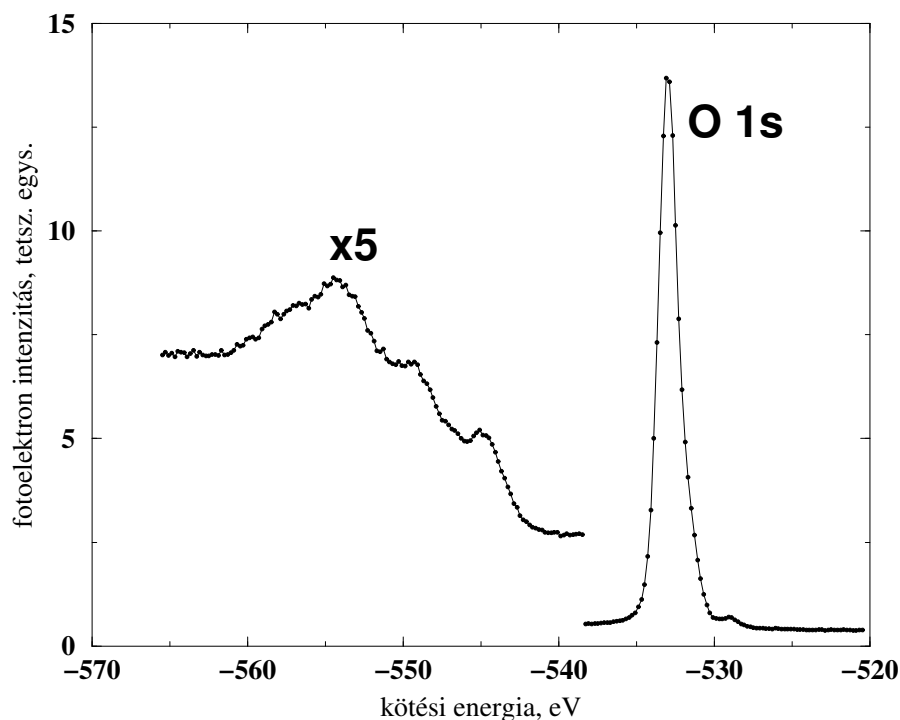
	Saját eredmények		Irodalmi adat	
	Kísérlet	Elmélet 1.	Kísérlet [59]	Elmélet [55]
Pálya	Li_2SO_4	DV- $X\alpha$	Li_2SO_4	STO-3G*
4a1	2,6	2,8	3,7	2,9
3t2	8,6	8,7	9,6	8,2
5a1	2,6	2,0	2,0	2,0
4t2	2,9	2,7	2,8	2,7
1e		0,6		
5t2	1,5	1,0	1,6	1,6
1t1	1,0	1,0	1,0	1,0

2.3. táblázat. Az SO_3^{2-} oxianion molekulapálya energiaszintjeinek kísérleti és elméleti úton meghatározott értékei (eV egységekben)

Pálya	Saját eredmények				Irodalmi adatok	
	Kísérlet	Elm. 1	Elm. 2	Elm. 3	Kís.[59]	Elm.[55]
	Na_2SO_3	DV- $X\alpha$	DV- $X\alpha$	GAMESS	Li_2SO_3	STO-3G*
5a1	-28,3	-10,2	-21,1	-25,2	-28,8	-18,8
3e	-24,3	-7,2	-18,1	-21,4	-24,2	-14,2
6a1	-14,0	1,2	-9,0	-8,8	-13,2	-6,0
7a1		5,0	-5,6	-4,0		-0,6
4e	-10,1	5,1	-5,4	-3,9	-10,7	-3,4
5e		7,8	-3,0	-0,5		6,1
6e	-6,2	9,1	-2,9	0,8		7,2
1a2		9,9	-1,7	1,9	-6,0	8,0
8a1	-4,0	10,1	-0,2	3,6		12,2

2.4. táblázat. A szulfít anion vegyértéksáv fotoelektron-spektrumának relatív vonalintenzitásai

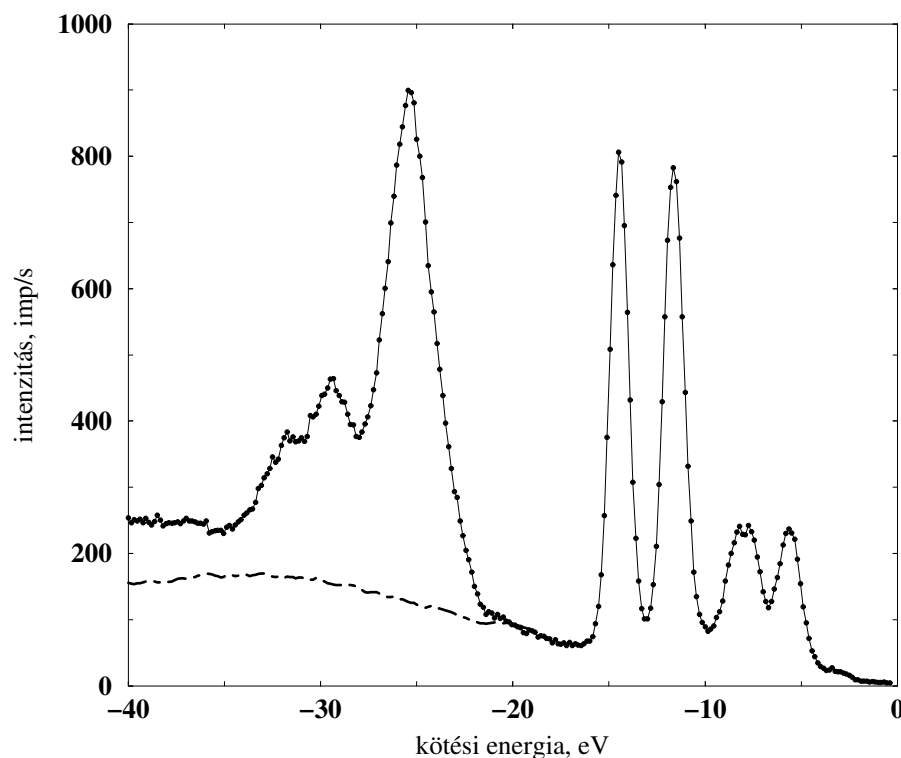
	Saját eredmények		Irodalmi adat	
	Kísérlet	Elmélet 1.	Kísérlet [59]	Elmélet [55]
Pálya	Na_2SO_3	DV- $X\alpha$	Li_2SO_3	STO-3G*
5a1	0,9	1,4	1,4	1,3
3e	2,3	2,6	3,0	3,0
6a1	1,0	1,0	1,0	1,1
7a1				
4e	1,4	1,0	0,8	0,9
5e				
6e	0,6	0,6		
1a2				
8a1	0,4	0,4	1,0	1,0



2.8. ábra. A Li_2SO_4 minta O 1s fotoelektron-spektruma. A csúcsból kiszóródott (energiavesztéséget szenvedett) elektronokat tartalmazó spektrumrészletet felnagyítottam.

használásával). Mind a szulfát minták, mind a Na_2SO_3 minta O 2p spektrumában (2.7. ábra) eggyel több spektrumvonalat tudunk azonosítani, mint a korábbi tanulmány [59] szerzői. A $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ és Na_2SO_4 fotoelektron-spektrumok nagymérvű hasonlósága arra utal, hogy a vegyértéksáv spektrumát az SO_4^{2-} anion lokális elektronszerkezete határozza meg.

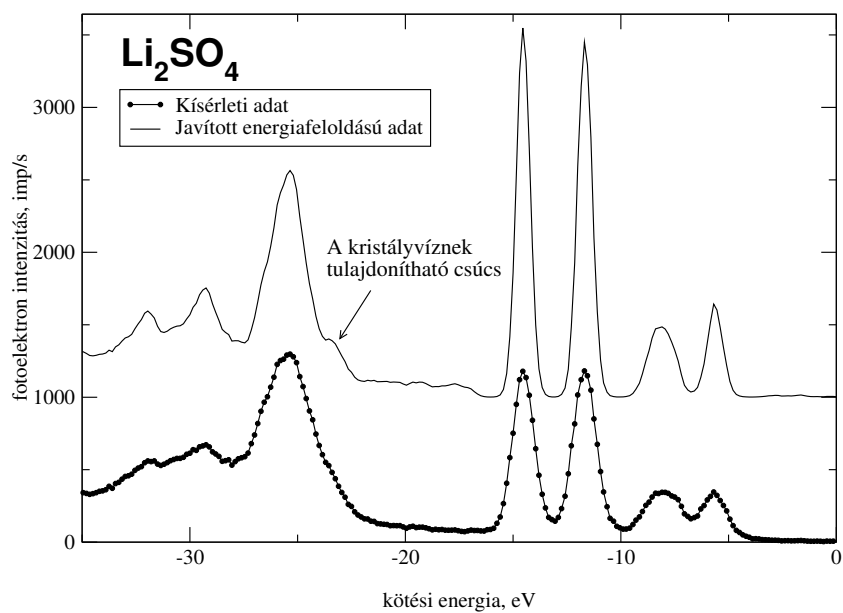
2. Az SO_4^{2-} anionra végzett elméleti számítások közül a kationokat és a kiválasztott klaszter környezetében lévő ionok Coulomb terét is figyelembevevő 2. modell adta a legjobb egyezést a kísérleti úton meghatározott molekulapálya energiaszintekkel (2.1. táblázat), míg a GAMESS programmal számolt eredmény (3. modell) nagyjából Gelius és társai [57] korábbi eredményét reprodukálta. Jól adja vissza a csúcsok relatív helyzetét az O 2p tartományban a multikonfigurációs számítás is (4. modell), sajnos, a mélyebben kötött állapotok (O 2s tartomány) leírása technikai nehézségekbe ütközött. A kapott eredmények szatelliteszerkezetet jósolnak a $\sim 15 - 20 \text{ eV}$ kötési energia tartományban (az ionizációs energiára vonatkozóan ebbe a tartományba eső értékeket is kaptunk), azonban a GAMESS program nem szolgáltat eredményt a spektrumvonalak intenzitására vonatkozóan, így ezzel a módszerrel elméleti spektrumot nem tudtunk előállítani.
3. Az O 1s fotoelektron-spektrumából származtatott veszteségi eloszlás fel-



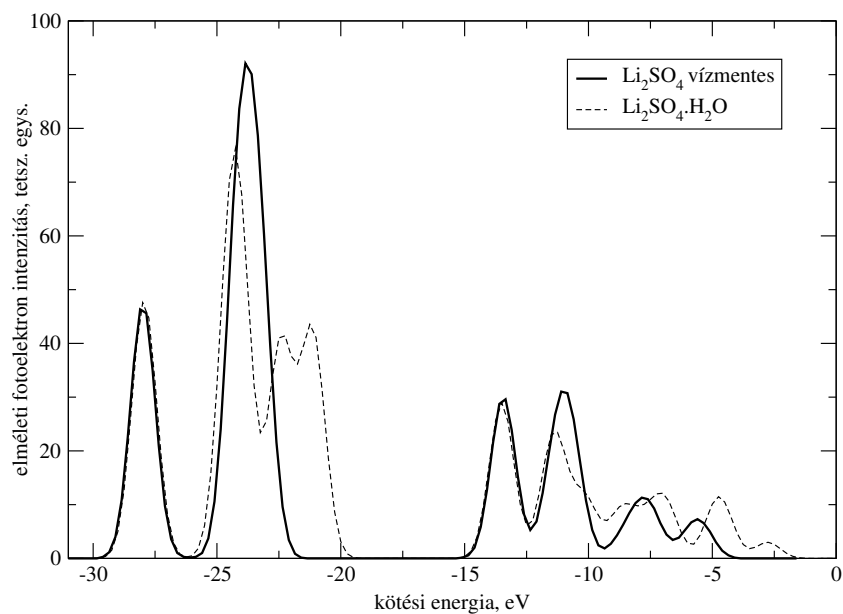
2.9. ábra. A Li_2SO_4 minta vegyértéksávjának fotoelektron-spektruma (pontok) és az O 2p tartomány csúcsainak becsült járuléka (szaggatott vonal) a rugalmatlanul szóródott elektronok okozta háttérhez.

használásával végzett kritikai kiértékelés segítségével kimutattam, hogy a $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ minta vegyértéksáv spektrumából meghatározott fotoelektron csúcsintenzitások jól egyeznek az SO_4^{2-} anionra számolt elméleti intenzitásokkal (2.2. táblázat), s hogy a korábbi tanulmányban [59] feltehetően a nem megfelelő háttérkorrekció miatt tapasztaltak eltérést az elmélettől.

4. Az SO_3^{2-} anionra végzett elméleti számításaim mindegyike jobb egyezést ad a kísérleti eredményekkel (2.3. táblázat) a korábban közölnél [55]. Közülük itt is a Madelung potenciált is figyelembe vevő számítás (2. modell) adta a legjobb eredményt, s a kristálypotenciált figyelmen kívül hagyó számításoknál jelentős eltolódások tapasztalhatók, de a relatív csúcshelyzetekre és a molekulapályák sorrendjére vonatkozóan az egyszerű SO_3^{2-} modell is jó eredményt ad. Jó egyezést kaptam az elméletből számolt relatív csúcsintenzitások és a kísérleti eredmények között is (2.4. táblázat). Kisebb eltéréseket az $5a_1$, $3e$ és $4e$ szimmetriapályákhoz tartozó csúcsoknál tapasztaltam. Az O 2s tartományba eső $5a_1$, $3e$ spektrumvonalak intenzitásának pontos meghatározását azonban nehezítette a Na 2p csúcs zavaró jelenléte.
5. A $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ minta kísérleti spektrumában is látható, de a feloldásjavító korrekció után még szembetűnőbb (2.10. ábra), hogy az O 2s tartomány ta-



2.10. ábra. A $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ minta vegyértéksáv fotoelektron-spektruma és a feloldásjavító korrekcióval (a mérőberendezés és a minta készítés hatását képviselő $1,9 \text{ eV}$ félértékszélességű Gauss eloszlás járulékának eltávolítása iteratív dekonvolúcióval) kapott spektrum.



2.11. ábra. A Li_2SO_4 és a $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mintára számolt (2. ill. 5. modell) elméleti vegyértéksáv fotoelektron-spektrumainak összehasonlítása.

golt szerkezete legalább négy komponenst tartalmaz. A kristályvizet tartalmazó ill. a vízmentes Li_2SO_4 -ra számolt elméleti spektrumok összehasonlításával (2.11. ábra) az egyik komponenst a kristályvíz oxigén atomjának járulékaként azonosítottam. Ez a spektrumvonal láthatóan jóval kisebb intenzitású, mint amit a minta sztöchiometriai összetétele alapján várhatnánk, de ez nem meglepő, ha figyelembe vesszük, hogy a minta, amelynek csupán a felületi (néhány nm vastagságú) rétegeit vizsgáljuk, vákuumban dehidratálódik, különösen a felületi rétegekben. Az O 2s tartomány többi összetevőjének száma (legalább három komponens figyelhető meg) többtest hatás jelenlétére utal, hiszen a függetlenrészecke-közelítés alapján csak két összetevő várható.

2.3. Szilárdtest effektusok polikristályos Cu és Ni minták KLL Auger-spektrumában

A Cu és Ni fém mintákon felvett KLL Auger-spektrumokban a korábbi tanulmányinkban [67, 68, 69] kísérő vonalakat találtunk a legintenzívebb 1D_2 vonal közelében. E kísérő vonalak eredetének értelmezéshez relativisztikus atomi, illetve nemrelativisztikus DV- $X\alpha$ [40] klaszter molekulapálya számításokat végeztem. Az elméleti modellszámítások során abból a feltevésből indultunk ki, hogy a kísérő vonalak a fotoionizáció ill. az Auger-átmenet során történő hirtelen töltésváltozások miatt keletkeznek az ionizált atomon belül lezajló gerjesztési folyamatok eredményeként. Hasonló kísérő vonalakat egyébként már kimutattak és elméleti módszerekkel is tanulmányoztak Ni és Cu minták XPS fotoelektron-spektrumaiban [70, 71, 72, 73], s a kísérő vonalak megjelenését a 3d elektronok fotoionizációt követő monopol gerjesztődésével (shake up) magyarázták.

A mi vizsgálatainknál (fotoionizációt követő Auger-átmenet) két gerjesztési esetet kell megkülönböztetni:

- a *shake up* gerjesztés a fotoionizációval együtt történik, azaz az Auger-bomlás kezdeti állapotában. Ebben az esetben az Auger-átmenet egy „megfigyelő” 3d vakancia jelenlétében megy végbe, ami kismértékben megváltoztatja az Auger-átmenet energiáját.
- a *shake up* gerjesztés az Auger-bomlás végállapotában történik. Ebben az esetben a 3d elektron gerjesztésére fordított energiát a bomlás során távozó Auger-elektron veszíti el.

Az Auger-bomlás átmeneti energiájának az Auger-átmenet kezdeti állapotában történő atomon belüli gerjesztődés okozta megváltozását a következő gondolatmenet [74] alapján becsülhetjük meg. Tekintsünk egy ijk Auger-átmenetet, s jelöljük az átmenetben érintett Z rendszámú fématom teljes energiáját $E(Z; n_i, n_j, n_k, n_l)$ -vel, ahol az i -edik állapot betöltöttségét n_i jelöli ($n_i = 1$ az

alapállapotnak megfelelő betöltés esetén, s $n_i = 0$ ha az i -edik állapotban elektronhiány van), s az l -edik állapotban opcionálisan lehet egy megfigyelő elektronhiány (spektátor vakancia)! Ekkor az ijk Auger-átmenetből (megfigyelő vakancia nélkül) származó, az atomból eltávozó Auger-elektron kinetikus energiája felírható a kezdeti és a végállapot energiájának különbségeként:

$$\varepsilon(Z) = E(Z; 0, 1, 1, 1) - E(Z; 1, 0, 0, 1). \quad (2.2)$$

Abban az esetben, ha az Auger-átmenet egy l állapotbeli megfigyelő vakancia jelenléte mellett megy végbe, az átmeneti energia (a szatellitvonalhoz tartozó elektron kinetikus energiája) így írható fel:

$$\varepsilon_{sat}(Z) = E(Z; 0, 1, 1, 0) - E(Z; 1, 0, 0, 0), \quad (2.3)$$

tehát a szatellitvonalhoz tartozó Auger-átmenet az $il \rightarrow jkl$ vakanciaállapot átmenetnek felel meg.

Az ijk Auger-átmenetnek megfelelő diagramvonal és az l állapotbeli megfigyelő vakancia jelenléte miatt létrejövő szatellitvonal relatív energiátávolsága:

$$\Delta\varepsilon_{sat}(Z) = E(Z; 0, 1, 1, 1) - E(Z; 1, 0, 0, 1) - E(Z; 0, 1, 1, 0) + E(Z; 1, 0, 0, 0). \quad (2.4)$$

A tagokat átrendezve ezt kapjuk:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{sat}(Z) &= [E(Z; 0, 1, 1, 1) - E(Z; 0, 1, 1, 0)] - [E(Z; 1, 0, 0, 1) - E(Z; 1, 0, 0, 0)] \\ &= B_l^{(j,k)} - B_l^{(i)}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

ahol $B_l^{(i)}$ az l állapotbeli vakancia keltéséhez szükséges energiát jelöli, az Auger-átmenet kezdeti állapotának megfelelő, az i -edik belső héjon keltett elektronhiány megléte mellett. Hasonlóan, $B_l^{(j,k)}$ is az l állapotbeli vakancia keltéséhez szükséges energiát jelöli, de az Auger-átmenet végállapotának megfelelő, a j -edik és k -adik belső héjon egyidejűleg fennálló elektronhiány megléte mellett.

Egyszerű modellünk szerint tehát ha meg tudjuk határozni a megfigyelő vakancia keltéséhez szükséges energiát az Auger-átmenet kezdeti illetve végállapotában, akkor a két tag különbsége megadja a szatellitvonal távolságát a diagramvonalától.

Hasonló gondolatmenet alapján levezethető, hogy az Auger-átmenet végállapotában bekövetkező gerjesztés esetén a kísérő spektrumvonal és a diagramvonal távolságát a 2.5 egyenletben szereplő $B_l^{(j,k)}$ tag adja meg, azaz:

$$\Delta\varepsilon_{sat}(Z) = [E(Z; 1, 0, 0, 1) - E(Z; 1, 0, 0, 0)] = B_l^{(j,k)}. \quad (2.6)$$

Elméleti modellek és számítási módszerek

Abból a feltevésből kiindulva, hogy a Cu ill. Ni fém minták KLL Auger-spektrumában a legintezívebb csúcs (az 1D_2 diagram vonal) közelében megfigyelt kísérő vonal egy, a K héj fotoionizációja során végbemenő, atomon belüli $3d \rightarrow 4d$ shake up eredményeként létrejövő megfigyelő vakancia következménye, a 2.5 egyenlet alapján meghatároztam a szatellitvonal energiatávolságát a diagram-vonaltól. A $B_l^{(i)}$ és a $B_l^{(j,k)}$ mennyiségeket Cu és Ni atomokra végzett Slater-féle átmeneti állapot [44] módszerrel határoztam meg, relativisztikus Dirac-Fock-Slater atomi számításokból. Az így kapott értékek tehát szabad atomokra érvényesek.

A szilárdtest hatások (pl. a belső héjon keltett elektronhiányok okozta többlettöltés leárnyékolása a vezetési elektronok által) figyelembevétele legegyszerűbb esetben az ún. „gerjesztett-atom modell” [74] felhasználásával történhet, amikor a belső héjon keltett elektronhiányokat protontöbbletként vesszük figyelembe. Ekkor a (2.5) egyenlet így módosul [75]:

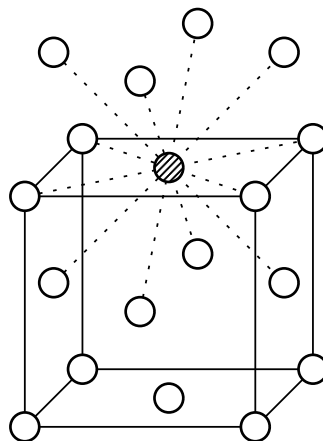
$$\Delta\varepsilon_{sat}(Z) \simeq B_l(Z+2) - B_l(Z+1) \quad (2.7)$$

ahol $B_l(Z+1)$ és $B_l(Z+2)$ az l -edik állapotbeli vakancia keltéséhez szükséges energiát jelentik, a $Z+1$ illetve $Z+2$ rendszámú alapállapotú atomban. Ezeket a mennyiségeket szintén relativisztikus Dirac-Fock-Slater atomi számításokból határoztam meg, a Slater-féle átmeneti állapot módszer [44] felhasználásával.

A szilárdtest hatások (extra-atomi relaxáció, leárnyékolás) szélesebb körű figyelembevételére nemrelativisztikus klaszter MO számításokat végeztem a DV- $X\alpha$ [15] módszer segítségével. A DV- $X\alpha$ módszer egyik fő előnye az, hogy a bázisfüggvényként használt numerikus atomi hullámfüggvényeket minden iterációban újragenerálja a Schrödinger egyenlet radiális részének megoldásával, így a bázisfüggvények alkalmazkodnak a gerjesztés vagy ionizáció következtében kialakuló helyi potenciálváltozásokhoz. Továbbá, mivel össz-elektron számítást végzünk, a belső héj gerjesztések következtében létrejövő relaxációt is figyelembe vesszük.

A Cu és Ni fém kristályszerkezete egyaránt szabályos, lapcentrált, az atomok koordinációs száma 12. A rácsállandó réz esetén 0.361 nm, a nikkal esetén pedig 0.352 nm. számításaimat 13 atomos klaszterre végeztem, melyben az Auger-átmenetben érintett atomot 12 legközelebbi szomszédja vett körül (2.12 ábra). A szimmetriapályákat a SymOrb [76] program segítségével állítottam össze. Az atomi bázisfüggvényekből közel minimális készletet használtam: a központi atom esetében az $1s$ – $4d$ atompályákat, míg a többi atom esetén az $1s$ – $4p$ pályákat.

A 2.5 egyenletbeli $B_l^{(i)}$ ill. $B_l^{(j,k)}$ mennyiségeket Slater-féle átmeneti állapot módszerrel [44] határoztam meg, $3d \rightarrow 4d$ monopol gerjesztést feltételezve, a felső indexben jelzett ionállapotokra vonatkozóan. Ehhez először meg kellett határozni, hogy mely molekulapályák érintettek a központi atom $3d \rightarrow 4d$ átmeneteiben. A megfelelő ionállapotra vonatkozó (az Auger-átmenet kezdeti állapotát 1 db elektronhiány jellemzi az $1s$ állapotnak megfelelő $1a_{1g}$ szimmetriapályán, a végállapotot pedig 2 db elektronhiány a $2p$ állapothoz tartozó $3t_{1u}$ szimmetriapályán) Mulliken populációs analízisből megállapítottam, hogy a központi atom $3d$ atompályája



2.12. ábra. A szabályos FCC kristályrács elemi cellája (folytonos vonal) és a központi atomból (vonalkázott) illetve annak 12 szomszédjából (szaggatott vonallal összekötve) álló modell klaszter

(ami egyike a felhasznált bázisfüggvényeknek) legnagyobb mértékben a $8t_{2g}$ valamint a $8e_g$ szimmetriapályákhoz ad járulékot, míg a $4d$ atompálya a $15e_g$ valamint a $16t_{2g}$ molekulapályákban dominál. Ennek megfelelően a $B_l(Z)$ mennyiségre két-féle értéket kapunk: egyet a $8e_g \rightarrow 15e_g$ átmenetre, egyet pedig a $8t_{2g} \rightarrow 16t_{2g}$ átmenetre vonatkozóan.

A Slater-féle átmeneti állapot számítást tehát úgy végeztem, hogy fél elektrontöltést elvettem a $8e_g$ (ill. $8t_{2g}$) szimmetriapályáról, egy fél elektrontöltést hozzáadtam a $15e_g$ (ill. $16t_{2g}$) pályához, miközben az $1s$ ill. $2p$ ionállapotnak megfelelően egy vagy két elektrontöltést ugyancsak elvettem az $1a_{1g}$ illetve $3t_{1u}$ pályáról.

Természetesen, ilyen kisméretű klaszterek csak korlátozott mértékben alkalmasak a fémkristályok tulajdonságainak leírására, így a számítások során figyelembe kellett venni, hogy az ionállapot létrejöttekor (a fotoionizáció során a fotoelektron eltávozásakor, illetve az Auger-bomlás során az Auger-elektron távozásakor) fellépő lokális többlettöltés hatására gyorsan megindul a környezetben a vezetési elektronok odaáramlása, s ez a legközelebbi szomszédoknál távolabb eső atomokat is érintheti.

Ezt a töltésáramlást a 13 atomos klaszter esetében úgy vettem figyelembe, hogy az eltávozó fotoelektron, ill. Auger-elektron miatt hiányzó töltést visszapótoltam (a klaszter össz-elektronszámát eggyel illetve kettővel megnövelve), azaz a klaszter eredő töltését semlegesítettem.

A töltéskompenzáláson alapuló korrekció helyességét 43 atomos klaszterekre végzett számításokkal ellenőriztem. Ezekben a klaszterekben a központi és a legközelebbi szomszédos atomokon kívül egy újabb „réteg” atom szerepel.

2.5. táblázat. A Dirac-Fock-Slater atomi számításokból meghatározott energiaszeparáció a Cu illetve Ni KLL Auger spektrumában talált szatellitvonal és a főcsúcs között (eV egységekben).

minta	kísérleti	Atomi Dirac-Fock-Slater modell		
	adat[67, 68]	átmenet	árnyékolatlan	árnyékolt
Cu	$11,9 \pm 0,5$	$3d_{5/2} \rightarrow 4d_{5/2}$	15,8	10,5
Ni	$6,4 \pm 1,0$	$3d_{5/2} \rightarrow 4d_{5/2}$	15,4	6,9

2.6. táblázat. A DV- $X\alpha$ számításokból meghatározott energiaszeparáció a Cu illetve Ni KLL Auger spektrumában kezdeti állapotú shake up gerjesztésnek tulajdonított szatellitvonal és a főcsúcs között (eV egységekben).

minta	kísérlet	13 atom			43 atom
	Ref. [67, 68]	átmenet	árnyékolatlan	árnyékolt	árnyékolatlan
Cu	$11,9 \pm 0,5$	$8e_g \rightarrow 16e_g$	12,9	10,2	10,9
		$8t_{2g} \rightarrow 16t_{2g}$	13,8	10,6	
Ni	$6,4 \pm 1,0$	$8e_g \rightarrow 15e_g$	10,2	5,7	5,9
		$8t_{2g} \rightarrow 16t_{2g}$	11,6	6,4	

Eredmények

1. A szabad atomokra érvényes, leárnyékolódást figyelmen kívül hagyó atomi számítások eredménye (2.5. táblázat) jelentős mértékben eltér a kísérleti eredményektől, ami szilárdtest hatásra utal, s nem képes visszaadni a Cu és Ni között tapasztalt jelentős különbséget sem (a szabad atomra számolt energiatávolságok csaknem azonosak a két elemre, míg a fém mintákon mért értékek között csaknem kétszeres az arány). Ugyanakkor az egyszerű „gerjesztett-atom” modell meglepően jó eredményt adott, ami arra utal, hogy

2.7. táblázat. A DV- $X\alpha$ számításokból meghatározott energiaszeparáció a Cu illetve Ni KLL Auger spektrumában végállapotú shake up gerjesztésnek tulajdonított szatellitvonal és a főcsúcs között (eV egységekben).

minta	kísérlet	13 atom		
	Ref. [67, 68]	átmenet	árnyékolatlan	árnyékolt
Cu	$39 \pm 1,5$	$8e_g \rightarrow 16e_g$	40,2	37,6
		$8t_{2g} \rightarrow 16t_{2g}$	39,6	36,5
Ni	$31,7 \pm 3,1$	$8e_g \rightarrow 15e_g$	32,6	26,9
		$8t_{2g} \rightarrow 16t_{2g}$	32,5	21,8

a szilárdtest effektus elsősorban az ionállapotban jelenlévő többlettöltések leárnyékolódásával magyarázható.

2. A DV- $X\alpha$ [40] módszer segítségével 13 atomos klaszterekre végzett számítások az árnyékolatlan esetben ugyan jobb eredményt (2.6. táblázat) adnak mint a szabad atomokra végzett atomi számítások, ám rosszabbak, mint a „gerjesztett-atom” modellből kapottak. Ez arra utal, hogy a 13 atomos klaszterben nincs elegendő szabad töltés a keltett vakanciák teljes leárnyékolásához, s a valóságban a távolabbi atomok szabad töltéshordozói is szerepet játszanak a leárnyékolásban. Ennek figyelembevételére eredményes módszernek bizonyult a klaszter eredő töltésének semlegesítése, mivel az árnyékolt esetre már a kísérleti adatokkal jó egyezést mutató eltolódásokat kaptunk. Ugyancsak erre utal a 43 atomos Cu ill. Ni klaszterre végzett ellenőrző számítások (2.6. táblázat utolsó oszlopa).
3. Abból a feltevésből kiindulva, hogy a Cu ill. Ni fém minták KLL Auger-spektrumában a legintenzívebb csúcstól (az 1D_2 diagram vonaltól) távolabb eső kísérő vonal megjelenése egy, a KLL Auger-átmenet végállapotában történő, atomon belüli $3d \rightarrow 4d$ shake up eredményének tulajdonítható, az előző pontban említett, DV- $X\alpha$ [40] módszer segítségével 13 atomos klaszterekre végzett számításokból ezen kísérő vonal energiatávolságát is meghatároztam, a 2.6 összefüggés alapján (ld.: 2.7 táblázat). Látható, hogy a leárnyékolódást csak részlegesen figyelembevevő modell eredménye jobban egyezik ad a kísérletből kapott értékekkel, mint a teljes leárnyékolódást feltételező modell. Ez valószínűleg azzal magyarázható, hogy a nagyenergiájú Auger-elektron eltávozásakor a többlettöltés leárnyékolása még csak részlegesen megy végbe.

3. fejezet

Összefoglalás

1. Tetraéderes szerkezetű mono- és polifoszfát vegyületek röntgenkeltésű fotoelektron vegyértéksáv spektrumait vizsgáltam. A polikristályos Li_3PO_4 , Na_3PO_4 , Na_4PO_7 és $(NaPO_4)_n$ minták nagy energiafelbontású kísérleti spektrumait Diszkrét Variációs $X\alpha$ klaszter molekulapálya módszerrel végzett számításokból az irodalomból vett, szabad atomokra vonatkozó fotoionizációs hatáskeresztmetszetek felhasználásával előállított modell spektrumokkal hasonlítottam össze. Megállapítottam, hogy az alkalmazott közelítés kielégítően leírja a vizsgált spektrumokat, s hogy vizsgált vegyületek kísérleti spektrumaiban tapasztalt különbségek jól értelmezhetők a lokális kristályszerkezet változásainak figyelembevételével.
 - (a) A Li_3PO_4 valamint a Na_3PO_4 kísérleti XPS vegyértéksáv spektrumainak hasonló szerkezetéből arra következtettem, hogy a kationok nem játszanak jelentős szerepet a vegyértéksáv spektrum szerkezetében. Ezt a feltevést az is alátámasztja, hogy a legegyszerűbb, csupán egy PO_4^{3-} anionból álló klaszter modellezett XPS vegyértéksáv spektruma is kitűnő egyezést mutat a polikristályos minták esetében kapott kísérleti adatokkal. Mivel a realisztikus (nem szabályos tetraéder szerkezetű) valamint a kationokat is magában foglaló klasztermodellekkel végzett ellenőrző számításaim eredménye sem különbözött a legegyszerűbb modell által adottól, megállapítottam, hogy a vegyértéksáv spektrumában a PO_4^{3-} anion lokális elektronszerkezete dominál, a kristályerők következtében fellépő kismértékű geometriai torzulások hatása jelentéktelen, s az anion környezetében elhelyezkedő kationokat egyszerű elektrondonorként vehetjük figyelembe.
 - (b) A $Na_4P_2O_7$ anionjának kétfajta (vízmentes, ill. monohidrát) módosulatára végzett DV- $X\alpha$ számításaimból meghatároztam a kétfajta módosulat modellezett XPS valenciasáv spektrumát. A modellezett spektrumok lényeges változásokat mutatnak a P-O-P kötésszög függvényében. Ezek a jól látható különbségek elvi lehetőséget adnak a kétfajta kristálymódosulat egyszerű megkülönböztetésére. A vízmentes módo-

sulatnak megfelelő geometriájú klaszterre végzett számításból kapott modell spektrum jó egyezést mutat a polikristályos $Na_4P_2O_7$ minta kísérleti XPS vegyértéksáv spektrumával.

- (c) A $(NaPO_3)_n$ nátrium-metafoszfát esetében kétféle (gyűrűs és spirális kristályszerkezetnek megfelelő) klaszter modellezett XPS vegyértéksáv spektrumát határoztam meg. A modellezett XPS vegyértéksáv spektrumokban jelentős különbségeket tapasztaltam: más energiánál jelentkezik az áthidaló szerepű O atomokhoz tartozó sáv, s különbség mutatkozik az $O\ 2s$ ($\sim 20 - 30\ eV$ kötési energia) tartomány komponenseiben is. Mivel az atomok kötéstávolsága mindkét esetben azonos volt, az elméleti spektrumokban tapasztalt markáns különbségek az elektronszerkezetnek a kristályszerkezetet jellemző kötésszögektől való érzékeny függését bizonyítják. Megállapítottam, hogy a polikristályos $(NaPO_3)_n$ minta kísérleti XPS vegyértéksáv spektruma a spirális láncolatú kristályszerkezetet modellező klaszter felhasználásával végzett számítás eredményével mutat egyezést, vagyis a vegyértéksáv spektrumok alapján a megfelelő szerkezet egyértelműen azonosítható.
2. Diszkrét Variációs $X\alpha$ klaszter molekulapálya módszerrel PO_4^{3+} anionra végzett számításokból, az irodalomból vett, szabad atomokra vonatkozó, Auger-átmeneti valószínűségek felhasználásával meghatároztam a P modellezett KLV (törzs-valencia) Auger-spektrumát, ami jó egyezést mutatott a polikristályos Li_3PO_4 minta kísérleti röntgenkeltésű P KLV Auger-spektrumával. Ebből arra következtettem, hogy az alkalmazott modell jó közelítést adja az átmenetnek.
 3. Polikristályos Na_2SO_4 , $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ és Na_2SO_3 minták röntgenkeltésű fotoelektron valenciasáv spektrumait vizsgáltam, s a nagy energiafelbontású kísérleti spektrumok kiértékelésével meghatároztam a jellemző paramétereket (spektrumvonalak energiája, relatív intenzitása valamely kiszemelt vonalhoz képest), amelyeket klaszter molekulapálya módszerrel, többfajta közelítésben végzett modellszámításaim eredményével hasonlítottam össze.
 - (a) A polikristályos $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ és Na_2SO_4 minták kísérleti XPS valenciasáv spektrumainak nagymérvű hasonlóságából arra következtettem, hogy a vegyértéksáv spektrumát elsősorban az SO_4^{2-} anion lokális elektronszerkezete határozza meg. Ezt a következtetést alátámasztották a klaszter molekulapálya számításaim eredményei, amelyek jó egyezést mutattak a kísérleti adatokkal.
 - (b) Az $O\ 1s$ fotoelektron-spektrumából származtatott energiaveszteségi eloszlás felhasználásával végzett kritikai kiértékelés segítségével jó egyezést kaptam a $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ minta kísérleti XPS vegyértéksáv spektrumából meghatározott fotoelektron csúcsintenzitások és az SO_4^{2-} anionra számolt elméleti intenzitások között. Kimutattam, hogy egy korábbi munkában az eltérést a kísérlet és elmélet között a mintában rugalmatlanul szóródott elektronok okozta háttér nem megfelelő figyelembevétele okozta.

- (c) Az SO_3^{2-} anionra végzett elméleti számításaim mindegyike jobb egyezést ad a kísérleti XPS vegyértéksáv spektrumból meghatározott relatív kötési energia értékekkel a korábban közölnél. Közülük a Madelung potenciált is figyelembe vevő számítás adta a legjobb eredményt. Jó egyezést kaptam az elméletből számolt relatív csúcsintenzitások és a kísérleti eredmények között is.
- (d) A polikristályos $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ minta kísérleti XPS vegyértéksáv spektrumának $O\ 2s$ tartományában az egyik spektrumvonalat a kristályvíz oxigén atomjának járulékaként azonosítottam a kristályvizet tartalmazó ill. a vízmentes Li_2SO_4 -ra számolt elméleti spektrumok összehasonlításával. Ez a spektrumvonal kisebb intenzitású, mint ami a minta sztöchiometriai összetétele alapján várható, s ez a minta felületi rétegeinek vákuumban történő dehidratációját jelzi. Az $O\ 2s$ tartomány többi összetevőjének számát (legalább három komponens figyelhető meg) többtest hatás jelenlétével értelmeztem, mivel a függetlenrészcseke-közelítés alapján csak két spektrumvonal várható.
4. Polikristályos Cu és Ni fém minták KLL Auger-spektrumainak szatellit szerkezetét tanulmányoztam. Atomi és klaszter molekulapálya módszerrel végzett modellszámításokat végeztem annak igazolására, hogy a kísérő csúcsok jelenléte a belsőhéj ionizációt kísérő gerjesztési folyamatok eredménye. Abból a feltételezésből kiindulva, hogy a spektrumban megfigyelhető szatellitok a legintenzívebb 1D_2 Auger-átmenet kezdeti és végállapotában történt *shake up* gerjesztések (elsősorban $3d \rightarrow 4d$ átmenet) következtében fellépő "szemlélő" Auger-átmenetekként azonosíthatók, Slater féle átmeneti állapot számítással meghatároztam a diagram és a szatellit spektrumvonalak energiatávolságát. A szabad atomokra végzett relativisztikus Dirac-Fock-Slater számításokon kívül a „gerjesztett-atom” modell alkalmazásával (amelyben az egy ill. két vakanciát tartalmazó állapotra vonatkozó $3d \rightarrow 4d$ átmeneti energiát az eggyel ill. kettővel magasabb rendszámú atomra számolt értékkel helyettesítjük) valamint Diszkrét Variációs $X\alpha$ klaszter molekulapálya módszerrel is meghatároztam az energiatávolságokat.
- (a) A szabad atomokra érvényes, valamint a „gerjesztett-atom” modell alkalmazásával végzett atomi számítások eredményeinek eltéréséből arra következtettem, hogy a szilárdtest környezet hatása jelentős, és ezt az ion állapotban jelenlévő többlettöltés leárnýékolódása okozza.
- (b) A DV- $X\alpha$ módszer segítségével 13 atomos klaszterekre végzett számításaim eredménye jobb egyezést mutat a kísérleti adatokkal, mint a szabad atomokra végzett atomi számításoké, de rosszabbat, mint a „gerjesztett-atom” modellből kaptak. Ebből arra következtettem, hogy a távolabbi atomok szabad töltéshordozói is szerepet játszanak a leárnýékolásban. Kimutattam, hogy ennek figyelembevételére kielégítő megoldás a klaszter eredő töltésének semlegesítése, ami a kísérleti adatokkal ugyanolyan jó egyezést ad, mint a klaszter méretének megnövekedése (43 atomos klaszterre végeztem összehasonlító számítást).

Summary

The investigation of the energy distribution of X-ray excited photoelectrons is an important field of the surface analysis of solids. From the spectral lines of electrons originated from the inner shells the composition of the surface layers (few nanometers thickness) can be determined and the chemical state of the constituents can be identified as well. The investigation of the electrons originated from the ionization of the valence band makes possible to study the electronic band structure which determines the chemical properties of the materials.

Additional important information can be obtained from the investigation of the electrons originated from the Auger transitions accompanying the inner shell ionization, which helps to identify the chemical states more unambiguously. Furthermore, the core-valence Auger spectra contain information on the local electronic structure: the lineshapes reflect the site specific local density of valence electron states surrounding the core-ionized atom. Examining the fine structure of photo- and Auger electron spectra, the excitations accompanying the inner shell ionization can be studied as well.

In this work the X-ray excited valence band photoelectron spectra of different phosphorous and sulphurous compounds and the KLV core-valence Auger spectrum of lithium-orthophosphate were studied. These compounds play an important role in many practical fields (the phosphates are used as water softening agents, corrosion inhibitors, thin-film insulators on semiconductor substrates, in phosphate glasses etc., while the sulphates and sulphites are of high account in the medical and environmental chemistry). The understanding of their electronic structure is therefore relevant from the point of view of these applications. For the interpretation of the experimental spectra model calculations were performed by using the cluster molecular orbital method. The density of states obtained from the theoretical calculations were weighted by the corresponding transition probabilities in order to describe the shape of the respective photo- or Auger electron spectra. From the comparison of the experimental spectra and those obtained from the model calculations the validity of the theoretical model was evaluated. When the applied theoretical approximation proved to be sufficient, the observable changes in the spectra (due to the changes in the chemical environment or in the local geometry) were interpreted by the help of the theoretical model.

Another part of this work is the study of the satellite structure of the KLL Auger spectra of polycrystalline Cu and Ni metallic samples. Atomic and cluster MO cal-

culations were performed in order to justify that the satellite peaks were caused by excitation processes accompanying the inner shell ionizations and that in these metals the screening effect of the initial (final) core holes by the conduction electrons is significant.

1. The electronic structure of mono- and polyphosphate compounds were studied. Monochromated X-ray excited Valence Band (XPS VB) spectra of polycrystalline Li_3PO_4 , Na_3PO_4 , Na_4PO_7 and $(NaPO_4)_n$ samples measured by using Scienta ESCA 300 instrument were compared to model spectra obtained from Discrete Variational $X\alpha$ (DV- $X\alpha$) cluster molecular orbital calculations. The model spectra were constructed by using Scofield's atomic photoionization cross-sections calculated for neutral free atoms. It was found that the agreement between the experimental and model spectra is satisfactory, and the differences observed in the experimental spectra of different compounds were successfully interpreted as the consequences of changes in the local crystal structure.
 - (a) From the similarity in the structure of the experimental XPS VB spectra of Li_3PO_4 and Na_3PO_4 I concluded that the cations are playing only a minor role. This assumption was confirmed by the fact that the model spectrum obtained even for a simple PO_4^{3-} cluster agreed well with these experimental spectra. The results of the model calculations performed for a realistic (irregular tetrahedron structure) and extended (including the nearest cations) clusters were not differing significantly from the one obtained for the simplest model cluster, thus proving the validity of the earlier supposition, that in the XPS VB spectra the local electronic structure of the PO_4^{3-} anion is dominant, the neighboring cations and the small distortions in the structure caused by crystal forces play only a minor role.
 - (b) Theoretical XPS VB spectra based on two different cluster models corresponding to the anhydrous and monohydrated crystal form of Na_4PO_7 were calculated. Considerable changes were observed in the model spectra as a function of the P-O-P bonding angle. These clearly visible changes in the spectra provide an opportunity to distinguish between the two different crystal forms. The model spectrum obtained for the cluster corresponding to the anhydrous crystal form was in a good agreement with the experimental XPS VB spectrum of polycrystalline Na_4PO_7 sample.
 - (c) In the case of the $(NaPO_4)_n$ metaphosphate two different cluster geometry – corresponding to ring and spiral shaped crystal structures – were used to obtain the model XPS VB spectra. Significant differences were found between these model spectra: the energy levels attributable to the bridging oxygen atoms were shifted, and there were differences in the O 2s region ($\sim 20 - 30$ eV) as well. In both cases the inter-atomic distances were identical, therefore the remarkable differences seen in the theoretical spectra prove the strong dependence of the electronic

structure on the bonding angles. The experimental spectrum of polycrystalline $(NaPO_4)_n$ sample was in a good agreement with the model spectrum obtained for the cluster corresponding to the spiral crystal structure.

2. DV- $X\alpha$ calculations were performed for a PO_4^{3-} cluster and the P KLV (core-valence) Auger spectrum was constructed by using atomic Auger transition probabilities taken from the literature. The model spectrum agreed well with the experimental data obtained from polycrystalline Li_3PO_4 sample by Mo X-ray excitation. I concluded, that the applied model can provide a satisfactory description of the transition.
3. Monochromated X-ray excited Valence Band (XPS VB) spectra of polycrystalline Na_2SO_3 , Na_2SO_4 and $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ samples were measured. The characteristic parameters (line energies, relative intensities) determined from the evaluation of these spectra were compared to the results obtained from cluster molecular orbital calculations.
 - (a) From the similarity of the experimental XPS VB spectra of polycrystalline $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ and Na_2SO_4 I concluded that in the XPS VB spectra the local electronic structure of the SO_4^{2-} anion is dominant. The good agreement between the results of the cluster calculations and the experimental data also supports this conclusions.
 - (b) The critical evaluation of the VB spectrum of the $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ sample (where the energy loss distribution derived from the $O\ 1s$ photoelectron spectrum was utilized) resulted in a good agreement between the theoretical and experimentally determined line intensities, demonstrating that the discrepancy found earlier was caused by the inappropriate treatment of the inelastic background.
 - (c) The theoretical relative binding energies obtained by cluster MO calculations for the SO_3^{2-} cluster are in a better agreement with the experimental data than the earlier results proving the validity of the applied model.
 - (d) In the XPS VB spectrum of the polycrystalline $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ sample one spectral component of the $O\ 2s$ region was identified as the contribution of the O atom of the crystalline water by comparing the model spectra obtained from DV- $X\alpha$ calculations performed for two clusters corresponding to the anhydrous and monohydrated crystal forms of the Li_2SO_4 compound. The relative intensity of this spectral component is smaller than what could be expected from the stoichiometric ratio, indicating the dehydration of the surface layers of the sample in vacuum. The number of the remaining components of the $O\ 2s$ region (at least three component were observable, though the independent particle theoretical approach predicts only two lines) were attributed to many-body effects.
4. The satellite structure of the KLL Auger spectra of polycrystalline Cu and Ni metallic samples were studied. Atomic and cluster MO calculations were

performed in order to justify that the satellite peaks were caused by excitation processes accompanying the inner shell ionizations. Assuming that the observed satellites are attributable to the shake up excitations in the initial and the final state of the most intensive 1D_2 Auger transitions, the energy separations between the satellites and the diagram line were determined from Slater-type transition state calculations. In addition to the relativistic Dirac-Fock-Slater atomic calculations performed for free atoms, the energy separations were determined by using the „excited atom” model (in which the $3d \rightarrow 4d$ transition energy in the presence of additional core vacancies is substituted by the transition energies determined for the ground state of the neighboring atoms) and by the DV- $X\alpha$ cluster MO method as well.

- (a) The results valid for free atoms and those obtained by applying the “excited atom” model were different. This shows that the effect of the solid state environment is significant, and it is caused by the screening of the excess charge in the ionic state.
- (b) The results of the DV- $X\alpha$ MO calculations performed for 13 atom clusters fall between those of the excited and free atomic models, leading to the conclusion that conduction electrons of other atoms (outside of the 13 atom cluster) are playing a role in the screening of the core hole(s). I demonstrated, that this effect can be taken into account quite satisfactorily by neutralizing of the total charge of the cluster of 13 atoms, and in this case the agreement between the experimental and the theoretical values was as good as in the case of the cluster of increased (43 atoms) size.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok az ATOMKI Atomfizikai Főosztálya minden munkatársának, akik a doktori munkám során segítségemre voltak.

Megköszönöm témavezetőmnek, Dr. Kövér Lászlónak, hogy a doktori disszertáció elkészítése során mindvégig figyelemmel kísérte munkámat, s hogy segítséget nyújtott az eredményeim értelmezésében, megfogalmazásában és publikálásában.

Köszönettel tartozom Dr. Varga Dezsőnek, Dr. Tóth Józsefnek, Bene Lászlónénak, Dr. Végh Jánosnak és Dr. Tőkési Károlynak a kutatómunkám elvégzésében nyújtott segítségéért.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Nagy Ágnesnek, Dr. Ricz Sándornak és Dr. Vad Kálmánnak a hasznos diskuszióikért.

Irodalomjegyzék

- [1] H. Hertz, Ann. Physik u. Chem. **31**, 983 (1887).
- [2] L. P., Ann. Physik **8**, 149 (1902).
- [3] A. Einstein, Ann. Physik **17**, 132 (1905).
- [4] P. Auger and A. Dauvillier, A. Comp. Rend. **176**, 1297 (1923).
- [5] D. Briggs and M. P. Seah, eds., *Practical Surface Analysis, Vol. I.* (John Wiley and Sons, 1990).
- [6] M. F. Chung and L. H. Jenkins, Surface Sci. **21**, 253 (1970).
- [7] W. A. Coghlan and R. E. Clausing, Surf. Sci. **33**, 733 (1972).
- [8] D. A. Shirley, Phys. Rev. A. **7**, 1520 (1973).
- [9] F. P. Larkins, At. Data, Nucl. Data Tables **20**, 311 (1977).
- [10] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, et al., Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsalensis, Ser. IV **20**, 225 (1967).
- [11] W. M. Skinner, C. A. Prestidge, and R. S. C. Smart, Surf. Interface Anal. **24**, 620 (1996).
- [12] U. Gelius, H. Fellner-Feldegg, B. Wannberg, A. Nilsson, E. Basilier, and K. Siegbahn, *New Developments in ESCA Instrumentation* (Uppsala Univ. Inst. of Phys., 1974).
- [13] S. Gamdata (<http://www.gamdata.se/scienta/>, 1994).
- [14] L. Kövér, D. Varga, I. Cserny, J. Tóth, and K. Tókesi, Surf. Interface Anal. **19**, 9 (1992).
- [15] H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, J. Phys. Soc. Jpn. **45**, 875 (1978).
- [16] Y. Owada, I. Tanaka, H. Nakamatsu, and M. Mizuno, *Electronic State calculation by the DV-Xa molecular calculation method - the programs and operation manual* (Sankyo Shuppan Co. Ltd., 1998).

- [17] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids* (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [18] D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev. B* **B2**, 2887 (1970).
- [19] A. Rosen, D. E. Ellis, H. Adachi, and F. W. Averill, *J. Chem. Phys.* **65**, 3629 (1976).
- [20] M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Hensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. N. S. Su, T. L. Windus, et al., *J. Comp. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [21] B. T. Pickup and O. Goscinski, *Mol. Phys.* **26**, 1013 (1973).
- [22] J. Lindberg and Y. Öhrn, *Propagators in Quantum Chemistry* (Academic, London, 1973).
- [23] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, and W. von Niessen, *Phys. Scr.* **21**, 481 (1980).
- [24] L. S. Cederbaum and W. Domcke, *Adv. Chem. Phys.* **36**, 205 (1977).
- [25] G. Wendin, *Breakdown of the One-Electron Pictures in Photoelectron Spectra, Structure and Bonding, Vol. 45* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1981).
- [26] L. S. Cederbaum, W. Domcke, J. Schirmer, and W. von Niessen, *Adv. Chem. Phys.* **65**, 115 (1986).
- [27] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1995).
- [28] T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1933).
- [29] J. C. Slater, *Adv. Quant. Chem.* **6**, 1 (1972).
- [30] U. Gelius, in *Electron Spectroscopy* (North-Holland, Amsterdam, 1972, p. 311).
- [31] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **8**, 129 (1976).
- [32] J. A. Connor, I. H. Hillier, V. R. Saunders, and M. Baber, *Mol. Phys.* **23**, 81 (1972).
- [33] R. Prins, *J. Chem. Phys.* **61**, 2580 (1974).
- [34] V. I. Nefedov and V. A. Fomichev, *J. Struct. Chem. USSR* **9**, 107 (1968).
- [35] M. K. Bennett, J. S. Murday, and N. H. Turner, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **12**, 375 (1977).
- [36] N. Kosuch, E. Tegeler, G. Wiech, and A. Faessler, *Chem. Phys. Lett.* **47**, 96 (1977).
- [37] K. Taniguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 909 (1984).

- [38] L. Kövér, A. Némethy, I. Cserny, A. Nisawa, Y. Ito, and H. Adachi, *Surf. Interface Anal.* **22**, 45 (1994).
- [39] H. Johansen, *Theor. Chim. Acta* **32**, 273 (1974).
- [40] T. Sasaki and H. Adachi, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **19**, 261 (1980).
- [41] A. Le Beuze, R. Lissillour, A. Quemerais, D. Agliz, R. Marchard, and H. Chermette, *Phys. Rev. B* **39**, 11055 (1989).
- [42] Y. Kowada, H. Adachi, and T. Minami, *J. Phys. Chem.* **97**, 8989 (1993).
- [43] M. P. Seah, G. C. Smith, and M. T. Antony, *Surf. Interface Anal.* **15**, 293 (1990).
- [44] J. C. Slater, *The Calculation of Molecular Orbitals* (John Wiley, New York, 1979).
- [45] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.* **11**, 453 (1988).
- [46] D. E. Ramaker, F. L. Hutson, N. H. Turner, and W. N. Mei, *Phys. Rev. B* **33**, 2574 (1986).
- [47] S. T. Perkins, D. E. Cullen, M. H. Chen, J. H. Hubbel, J. Rathkopf, and J. H. Scofield, *Tables and Graphs of Atomic Subshells and Realation Data Derived form the LLNL Evaluated Atomic Data Library (EADL), Z=1–100, Vol. 30* (Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA. UCRL-50400, 1991).
- [48] W. H. Baur, *Acta Crystallogr. Sect. B* **30**, 1195 (1974).
- [49] C. Keffer, A. Mighell, F. Mauer, H. Swanson, and S. Block, *Inorg. Chem.* **6**, 119 (1967).
- [50] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry, 5th Ed. p. 689* (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- [51] K. Y. Leung and C. Calvo, *Can. J. Chem.* **50**, 2519 (1972).
- [52] K. H. Jost, *Acta Crystallogr.* **16**, 640 (1963).
- [53] D. M. Bishop, M. Randic, and J. R. Morton, *J. Chem. Phys.* **45**, 1880; 48 (1968) 1878 (1966).
- [54] D. M. Bishop, *Theor. Chim. Acta* **8**, 285 (1967).
- [55] H. Hillier and V. R. Saunders, *Int. J. Quantum Chem.* **4**, 203 (1970).
- [56] M. Keeton and D. P. Santry, *Chem. Phys. Lett.* **7**, 105 (1970).
- [57] U. Gelius, B. Roos, and P. Siegbahn., *Theor. Chim. Acta* **23**, 59 (1971).
- [58] P. W. Atkins and M. C. R. Symons (1967).
- [59] A. Calabrese and R. G. Hayes, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **6**, 1 (1975).
- [60] V. I. Nefedov, Y. A. Buslaev, N. P. Sergushin, Y. V. Kokunov, V. V. Kovalev, and L. Bayer, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **6**, 221 (1975).

- [61] J. Végh, *Proceedings of the 6th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis (ECASIA'95). Montreux, Switzerland, October 9-13, 1995.*, p.679 (John Wiley and Sons, 1996).
- [62] A. F. Carley and R. W. Joyner, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **16**, 1 (1979).
- [63] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry, 5th Ed.* p. 724 (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- [64] A. G. Nord, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 982 (1976).
- [65] J.-O. Lundgren, A. Kvik, M. Karppinen, R. Liminaga, and S. Abraham, *J. Chem. Phys.* **80**, 423 (1984).
- [66] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry, 5th Ed.* p. 721 (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- [67] L. Kövér, D. Varga, I. Cserny, J. Tóth, and Z. Kovács, *J. of Surface Anal.* **5**, 77 (1999).
- [68] L. Kövér, Z. Kovács, J. Tóth, I. Cserny, D. Varga, P. Weightman, and S. Thurgate, *Surface Sci.* **433-435**, 833 (1999).
- [69] L. Kövér, I. Cserny, J. Tóth, D. Varga, and T. Mukoyama, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **114-116**, 55 (2001).
- [70] A. Kotani and Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **37**, 912 (1974).
- [71] S. Hüfner and G. Werner, *Phys. Lett.* **51A**, 299 (1975).
- [72] N. Martensson, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 482 (1980).
- [73] N. Martensson, R. Nyholm, and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **29**, 4800 (1984).
- [74] A. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 954 (1978).
- [75] C. Kleiman, S. Castro, and R. Landers, *Phys. Rev. B* **49**, 2753 (1994).
- [76] H. Nakamatsu, T. Mukoyama, and H. Adachi, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **69**, 342 (1991).