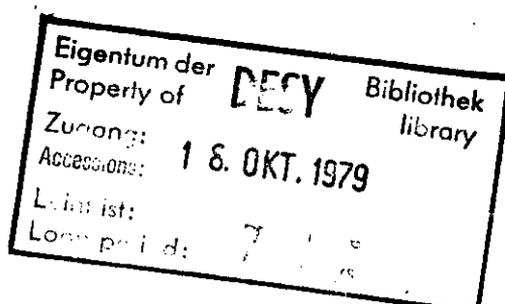


Interner Bericht
DESY F41-79/08
Oktober 1979



EINFLUSS DES SUPER-COSTER-KRONIG-ZERFALLS AUF DIE
ABSORPTION DER 3p-SCHALE DER ATOMAREN 3d-OBERGANGSELEMENTE
CHROM, MANGAN, EISEN, KOBALT, NICKEL UND KUPFER

von

Rainer Bruhn

"DIE VERANTWORTUNG FÜR DEN INHALT
DIESES INTERNEN BERICHTES LIEGT
AUSSCHLIESSLICH BEIM VERFASSER."

EINFLUSS DES SUPER-COSTER-KRONIG-ZERFALLS AUF DIE
ABSORPTION DER 3p-SCHALE DER ATOMAREN 3d-ÜBERGANGSELEMENTE
CHROM, MANGAN, EISEN, KOBALT, NICKEL UND KUPFER

DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DES FACHBEREICHES PHYSIK
DER UNIVERSITÄT HAMBURG

VORGELEGT VON
RAINER BRUHN
AUS HAMBURG

HAMBURG 1979

Gutachter der Dissertation:	Prof. Dr. H.-H. Duhm Prof. Dr. B. Sonntag
Gutachter der Disputation:	Prof. Dr. H.-H. Duhm Prof. Dr. C. Kunz
Datum der Disputation:	27.4.1979
Prof. Dr. H.V. von Geramb Vorsitzender des Promotionsausschusses	Prof. Dr. H.V. von Geramb Sprecher des Fachbereiches Physik

Inhaltsverzeichnis

<u>Kapitel</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	- 1 -
II. Theoretische Grundlagen	- 4 -
II.1 Hamilton-Operator eines N-Elektronen-Atoms	- 4 -
II.2 Zentralfeldnäherung, Methode selbstkonsistenter Felder	- 5 -
II.3 Vektorkopplung	- 8 -
II.4 Berechnung der Matrixelemente in der Zentralfeldnäherung	- 10 -
II.4.1 Rückführung der N-Teilchen-Matrixelemente auf Ein- oder Zwei-Teilchen-Matrixelemente	- 11 -
II.4.1.1 Berechnung der Ein-Teilchen-Matrixelemente	- 12 -
II.4.1.2 Berechnung der Zwei-Teilchen-Matrixelemente	- 13 -
II.4.2 Multipliettaufspaltung	- 15 -
II.4.2.1 Elektrostatische Wechselwirkung in der LS-Kopplung	- 15 -
II.4.2.2 Spin-Bahn-Wechselwirkung in der LS-Kopplung	- 16 -
II.4.2.3 Spin-Bahn-Wechselwirkung in der jj-Kopplung	- 17 -
II.4.2.4 Intermediäre Kopplung	- 18 -
II.5 Dipol-Übergänge	- 19 -
II.6 Auswahlregeln für die Dipol-Übergänge	- 21 -
II.7 Photoabsorption im VUV-Bereich	- 22 -
II.7.1 Korrelationseffekte	- 23 -
II.7.2 Modelle zur Berücksichtigung der Korrelationseffekte	- 24 -
II.7.2.1 Konfigurationswechselwirkungen	- 24 -
II.7.2.2 RPAE	- 25 -
II.7.2.3 MBPT	- 27 -
II.7.2.4 R-Matrix-Theorie	- 29 -
II.7.2.5 RPAE, MBPT, RMT: Vergleich zum Experiment	- 32 -
II.8 Auger-Zerfälle	- 33 -
II.9 "Auger"-Zerfall und Autoionisation	- 37 -
II.10 Wechselwirkung zwischen diskreten und Kontinuumsanregungen	- 37 -
II.11 Atomare Übergänge in Festkörpern	- 39 -
III. Experimentelle Durchführung	- 43 -
III.1 Experimentelle Anordnung	- 43 -
III.2 Der Hochtemperatur-Absorptionsofen	- 45 -
III.2.1 Materialauswahl und Legierungsprobleme	- 45 -
III.2.2 Der konstruktive Aufbau des Ofens	- 46 -

<u>Kapitel</u>	<u>Seite</u>
III.2.3 Stabilität der Dampfsäule	- 50 -
III.3 Spektrograph und photographische Registrierung	- 54 -
III.4 Auswertung der Energielagen	- 56 -
III.4.1 Bestimmung der Wellenlängen der Strukturen	- 56 -
III.4.2 Fehlerbetrachtung	- 57 -
III.4.3 Unterdrückung höherer Ordnungen	- 58 -
III.5 Auswertung des Absorptionsverlaufs	- 61 -
III.5.1 Absorption der Strahlung	- 61 -
III.5.2 Bestimmung des relativen Spektralverlaufs	- 64 -
III.6 Probensubstanzen	- 66 -
III.7 Beispiel einer Densitometerkurve	- 67 -
IV. Meßergebnisse	- 69 -
IV.1 Darstellung der Dampfspektren	- 69 -
IV.2 Vergleich mit der Mn-Messung von Connerade et al.	- 81 -
V. Diskussion der Spektren Mn bis Cu	- 82 -
V.1 Atomare Spektren	- 82 -
V.1.1 Mangan	- 84 -
V.1.2 Eisen	- 90 -
V.1.3 Kobalt	- 94 -
V.1.4 Nickel	- 96 -
V.1.5 Kupfer	- 97 -
V.1.6 Wertung des atomaren Modells	- 99 -
V.2 Vergleich mit den Metallspektren	- 100 -
VI. Chrom	- 104 -
VI.1 Absorptionsspektrum von Chrom-Dampf	- 104 -
VI.2 Vergleich mit der Messung von Mansfield	- 104 -
VI.3 Diskussion des Cr-Spektrums	- 110 -
VI.3.1 Das atomare Spektrum	- 110 -
VI.3.2 Vergleich zum Metall	- 116 -
VII. Weiterführende Untersuchungen	- 118 -
VIII. Zusammenfassung	- 120 -
Literaturverzeichnis	- 124 -
Danksagung	- 131 -

1. Einleitung

Photoabsorptionsexperimente im VUV-Bereich, bei denen Anregungen aus inneren Schalen stattfinden, zeigen im Absorptionsverlauf eine starke Abweichung von einem wasserstoffähnlichen Verhalten. Während sowohl bei der Anregung der äußeren Valenzelektronen im nahen UV-Bereich als auch der innersten Elektronen im Röntgenbereich Coulomb-artige Potentiale die Absorption bestimmen, geben die völlig anders gearteten Potentiale bei Innerschalen-Anregungen Anlaß zu charakteristischen Merkmalen der VUV-Spektren, wie z.B. verzögerter Einsatz, großer Energiebereich des Spektrums, starkes Resonanzband und Cooper-Minimum.

Ein solches Absorptionsverhalten kann nicht mehr in der Zentralfeldnäherung (HF-Verfahren) befriedigend beschrieben werden. Modellrechnungen, die voneinander unabhängige Elektronenbewegungen voraussetzen, müssen durch Viel-Teilchen-Theorien ersetzt werden, die die momentane Korrelation der Elektronenbahnen im Ausgangszustand, während der Anregung und im Endzustand berücksichtigen (RPAE, MBPT, R-Matrix-Theorie) (Comb77/1).

Eine interessante Gruppe von Elementen, von der solche Korrelationseffekte zu erwarten sind, bilden die 3d-Übergangselemente (Sc - Ni), die neben der gefüllten oder teilgefüllten 4s-Schale eine offene 3d-Schale aufweisen. Bei ihnen konkurriert im VUV-Bereich die diskrete Anregung $3p \rightarrow 3d$ mit der Ionisation $3d \rightarrow \infty$. Relaxationsprozesse, Wechselwirkungen zwischen diskreten und Kontinuumszuständen und gegenseitige Beeinflussung von verschiedenen Zerfallskanälen sollten an den Spektren dieser Elemente studiert werden können.

Um diese intra-atomaren Effekte frei von Störungen durch Nachbaratome untersuchen zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit Absorptionsmessungen an den Dämpfen der 3d-Übergangselemente Chrom bis Nickel und an Kupfer durchgeführt (BSW78/1, BSW78/2). In den Dämpfen können die Atome als isoliert betrachtet werden, soweit kein wesentlicher Molekülanteil vorhanden ist und der Dampfdruck eine kritische Grenze nicht

überschreitet. Die Atome Mn - Ni haben alle eine ähnliche Konfiguration im Grundzustand: $3p^6 3d^n 4s^2$, $n = 5 - 8$; Cr hat die Konfiguration $3p^6 3d^5 4s^1$, während in Cu die 3d-Schale gefüllt ist: $3p^6 3d^{10} 4s^1$. Der Einfluß der Ausgangskonfiguration auf die Absorption sollte sich in den Spektren widerspiegeln.

Ein weiteres Interesse gilt dem Vergleich der atomaren Spektren mit den Festkörperspektren. Die Spektren der 3d-Übergangsmetalle (SHK69, WeGa74) zeigen untereinander einen ähnlichen Verlauf, woraus auf einen gleichen Absorptionsprozeß geschlossen werden kann. Dieses Absorptionsverhalten ist nicht im Rahmen eines Festkörper-Bändermodells interpretierbar, denn die Breite der Absorptionsresonanz übertrifft bei weitem die Breite der 3d-Energiebänder. Daher wurde zur Deutung der Metallspektren ein Modell vorgeschlagen, in dem atomare Anregungs- und Zerfallsmechanismen den Absorptionsverlauf im Festkörper beherrschen (McGu72, DMYC74). Die Interpretation von Festkörperanregungen mit einem atomaren Modell ist erfolgreich bei den Seltenen Erdmetallen angewendet worden (WBR576). Durch Verifizierung des atomaren Absorptionsmodells an den atomaren Spektren und durch Vergleich der Dampfspektren mit den Metallspektren soll der atomare Charakter der Festkörperabsorption überprüft und der Einfluß von inter-atomaren Effekten durch Nachbaratome untersucht werden.

Aus der Reihe der 3d-Übergangselemente sind bisher nur von zwei Substanzen Absorptionsmessungen am Dampf bekannt (Mn: CMM76, Cr: Mans77). Die spärliche Auswahl an Dampfmessungen ist verständlich, da die Erstellung der Dampfspektren gerade der 3d-Übergangselemente mit beträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist: (1) Um einen für Absorptionsmessungen ausreichenden Dampfdruck zu erhalten, sind sehr hohe Temperaturen erforderlich. (2) Die flüssigen Metallschmelzen weisen gegenüber allen anderen Metallen und vielen Keramikarten eine äußerst starke Aggressivität auf. Diese Probleme erfordern eine sorgfältig durchdachte Konstruktion der Absorptionszelle (Ofen) und bieten einen Anreiz zur Entwicklung besonderer Verfahren in der Hochtemperaturtechnik.

Im folgenden Kapitel (Kap. II) werden einige theoretische Grundlagen wiedergegeben,

die für die Interpretation von atomaren Spektren wichtig sind, wobei auch der derzeitige Stand der Viel-Teilchen-Theorien angedeutet wird. Bei der experimentellen Durchführung der Messungen in Kap. III liegt der Schwerpunkt in der Beschreibung des Absorptionsofens und in der Erläuterung des Auswerteverfahrens der Spektren. In Kap. IV werden die Meßergebnisse vorgestellt und in Kap. V diskutiert. Kap. IV und Kap. V beziehen sich nur auf die Elemente Mn - Cu, während Kap. VI der Darstellung und Diskussion des Cr-Spektrums vorbehalten bleibt. Kap. VII gibt Anregungen für weiterführende Untersuchungen und in Kap. VIII steht die Zusammenfassung dieser Arbeit.

II. Theoretische Grundlagen

II.1 Hamilton-Operator eines N-Elektronen-Atoms

Der elektronische Zustand eines Atoms mit N Elektronen wird im statischen, nicht-relativistischen Fall durch die Schrödinger-Gleichung $H \Psi = E \Psi$ beschrieben. Ψ steht für die Wellenfunktion des gesamten Elektronensystems, sie soll auf 1 normiert sein, E bezeichnet die Gesamtenergie aller N Elektronen und H repräsentiert die Summe aller kinetischer und potentieller Energien der Elektronen. In dieser Allgemeinheit läßt sich die Schrödinger-Gleichung jedoch nicht lösen, es müssen zur Vereinfachung Näherungen angenommen werden. Beschränkt man die Gleichung auf die Terme mit den größten Beiträgen zur Energie, so setzt sich der Hamilton-Operator (Slat60):

$$H = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \xi(r_i) \cdot \vec{k}_i \cdot \vec{s}_i \right\} + \sum_{i>j} e^2/r_{ij} \quad (II:1)$$

aus folgenden Ausdrücken zusammen: kinetische Energie der Elektronen, Coulomb-Wechselwirkung (WW) der Elektronen mit dem Z-fach geladenen Kern, Spin-Bahn-Wechselwirkung (SB-WW) und Coulomb-WW der Elektronen untereinander (elektrostatische Wechselwirkung (ES-WW)). Die SB-WW ist eigentlich eine relativistische WW, die genau nur von der (relativistischen) Dirac-Gleichung (Sobe72) beschrieben wird. Da die SB-WW bei den meisten Atomen (mittlere bis schwere) von Bedeutung ist, wird sie als einzige relativistische Energie mitbetrachtet.

Folgende Effekte wurden in dem Hamilton-Operator (Gl. II:1) vernachlässigt: die Spin-Spin- und Spin-andere Bahn-WW (Kuhn64) und die Bahn-Bahn-WW (Wood75), die höchstens bei den leichtesten Atomen eine Rolle spielen; die endliche Masse M des Kerns, die zur Verwendung der effektiven Masse $m^* = M \cdot m / (M+m)$ statt der Elektronenmasse m führen würde; das relativistische Anwachsen der Masse mit der Geschwindigkeit; die WW der Elektronen mit dem Kernspin, die bei der Hyperfeinaufspaltung untersucht wird; schließlich die Abweichung des Kernfeldes vom reinen Coulombfeld,

und zwar die radiale Abweichung infolge der räumlichen Ausdehnung der Kernladung und die Winkelabweichung durch eine nicht-sphärische Verteilung der Kernladung (Quadrupolmomente und höhere Multipolmomente) (CoOd58).

II.2 Zentralfeldnäherung, Methode selbstkonsistenter Felder

Für Atome mit mehr als einem Elektron ist selbst die Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator (Gl. II:1) wegen der ES-WW e^2/r_{ij} nicht exakt lösbar. Daher wird als weitere Vereinfachung die Zentralfeldnäherung eingeführt, die die gesamte potentielle Energie in Gl. II:1 durch ein mittleres Potential $U(r_i)$ ersetzt.

Die Zentralfeldnäherung geht von der Annahme aus, (i) jedes Elektron bewegt sich in einer mittleren, kugelsymmetrischen Ladungsverteilung, die von allen anderen Elektronen gebildet wird, aus dieser Ladungsverteilung und der Kernladung resultiert das Zentralfeld; (ii) jedes Elektron bewegt sich unabhängig von den anderen Elektronen in diesem mittleren Zentralpotential, es übt keine Rückwirkung auf das Potential aus (Slat60). Mit einem solchen Zentralfeld $U(r_i)$ kann der Hamilton-Operator H als Summe

$$H = \sum_{i=1}^N H_i = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right\} \quad (II:2)$$

dargestellt werden, wobei H_i jeweils nur auf das i -te Elektron wirkt.

Die N -Teilchen-Gesamtwellenfunktion Ψ wird nach D. R. Hartree (Hart26) als Produkt aus N Ein-Elektronen-Wellenfunktionen u (Spin-Orbitalen) angesetzt:

$$\Psi_{n_1 \ell_1 m_1 \mu_1 \dots n_N \ell_N m_N \mu_N}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, s_1, \dots, s_N) = \prod_{i=1}^N u_{n_i \ell_i m_i \mu_i}(\vec{r}_i, s_i) \quad (II:3)$$

Es bedeuten: n_i = Hauptquantenzahl, ℓ_i = Bahndrehimpulsquantenzahl, u_i = Quantenzahl der räumlichen Orientierung von ℓ_i in einem externen Feld ("Magnetquantenzahl"), μ_i = Quantenzahl der räumlichen Orientierung des Elektronenspins ($1/2$), \vec{r}_i = Raumkoordinate, s_i = Spinkoordinate. Die einzelnen Spin-Orbitale u_i sollen

ebenfalls normiert und zueinander orthogonal sein. Das Pauli-Prinzip wird bei diesem Produktansatz nur insofern beachtet, als keine zwei Sätze von Quantenzahlen $(n_i, \ell_i, m_i, \mu_i)$ gleich gewählt werden.

Mit dem Produktansatz (Gl. II:3) und der Zentralfeldnäherung (Gl. II:2) folgt aus der Schrödinger-Gleichung und der Orthogonalität der Spin-Orbitale:

$$E = \sum_i E_i \quad (II:4)$$

Somit kann die Schrödinger-Gleichung eines N -Teilchen-Systems auf N Schrödinger-Gleichungen je eines Ein-Teilchen-Systems zurückgeführt werden:

$$H_i u_i = E_i u_i \quad (i = 1 - N) \quad (II:5)$$

Mit der Annahme eines nur von $r = |\vec{r}|$ abhängigen Feldes können die Spin-Orbitale separiert werden (HeSk63):

$$u_{n \ell m \mu} = R_{n \ell m}(r) \cdot Y_{\ell m}(\theta, \phi) \cdot \chi_{\mu}(s) \quad (II:6)$$

In einer einfacheren Form hängt der Radialteil R jedoch nur von der Hauptquantenzahl n und der Bahndrehimpulsquantenzahl ℓ ab: $R = R_{n \ell}(r)$; der winkelabhängige Teil $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ ist für jedes Zentralfeld gleich, also ist er durch die Kugelflächenfunktionen der Wasserstoffwellenfunktion (Schi68) gegeben; $\chi_{\mu}(s)$ bedeutet die Spinfunktion.

Die Bestimmung des Zentralfeldes und der Gesamtenergie kann mit der Methode der selbstkonsistenten Felder ("self-consistent fields", SCF) erfolgen (Hart28, Fock30). Dabei wird das Diagonalelement $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ des Hamilton-Operators nach den Ein-Elektronen-Radialfunktionen variiert, um die Gesamtenergie zu minimalisieren (Slat60). Die SCF-Methode geht von einer Radialwellenfunktion aus, die versuchsweise angenommen wird, und bestimmt für jedes Elektron k die Ladungsdichte und damit das Potential der Ladungsdichten aller anderen Elektronen (außer k). Dieses Potential wird durch Mittelung über die Winkel kugelsymmetrisch gemacht (Zentralfeld). Mit diesem Potential wird für jedes Elektron die Schrödinger-Gleichung

gelöst. Die daraus gewonnenen neuen Wellenfunktionen liefern neue, "bessere" Potentiale der Ladungsverteilung, die wiederum - kugelsymmetrisiert - in die Schrödinger-Gleichung eingehen u. s. w. Das Verfahren konvergiert schließlich zu Wellenfunktionen, die mit dem Potential konsistent sind (BeJa68).

Um dem Pauli-Prinzip in der vollen Allgemeinheit gerecht zu werden, muß noch zusätzlich die Austausch-WW berücksichtigt werden. Daher wird im Hartree-Fock (HF) - Verfahren (Slat60) mit einer antisymmetrischen Gesamtwellenfunktion Ψ gearbeitet, indem Ψ als Slater-Determinante Φ aus den Spin-Orbitalen u_i dargestellt wird:

$$\Psi = \Phi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = (N!)^{-1/2} \cdot \begin{vmatrix} u_1(1) & \dots & u_1(N) \\ \vdots & & \vdots \\ u_N(1) & \dots & u_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{II:7})$$

Die Indizes der Spin-Orbitale vertreten jeweils einen vollständigen Satz von Quantenzahlen, die Variablen (i) der Spin-Orbitale sowie die Vektoren \vec{r}_i beziehen sich auf die Raum- und Spin-Koordinaten. Die Spin-Orbitale der Slater-Determinante stammen alle aus einer einzigen Konfiguration, so daß Konfigurations-WW hierbei unberücksichtigt bleiben. Dies ist nicht mehr zu vertreten, wenn die Energien verschiedener Konfigurationen eng zusammenliegen, dann muß Ψ als Linearkombination mehrerer Slater-Determinanten Φ_j angesetzt werden (BeJa68, Wood75).

Die Anwendung der Variationsmethode auf diese Slater-Determinanten führt zu den HF-Gleichungen. Die aus ihnen gewonnenen Ein-Teilchen-Energien ϵ_i sind diejenigen Energien, die notwendig sind, um jeweils das i -te Elektron aus dem neutralen Atom zu entfernen, also die Ionisationsenergien (Koopmans' Theorem (Scha72)). Vorausgesetzt wird dabei allerdings, daß der Atomrumpf bei der Ionisation keine Relaxationen ausführt, sondern daß er starr bleibt ("frozen core approximation").

Die HF-Methode hat vor allem für Atome mit geschlossenen Schalen (Edelgase) gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt, da diese Atome von vornherein ein kugelsymmetrisches Potential haben. Für offenschalige Atome ist die Diskrepanz zum

Experiment größer. Die HF-Methode berücksichtigt keine momentanen Relationen zwischen den Elektronenbewegungen, in krassen Fällen kann die HF-Gesamtenergie von der tatsächlichen Energie bis zu zehn Prozent abweichen (Slat60).

II.3 Vektorkopplung

In der Ein-Elektronen-Darstellung der Wellenfunktion Φ eines N-Elektronen-Atoms, wie z.B. in der Darstellung durch eine Slater-Determinante, ist der Gesamtzustand durch $4N$ Quantenzahlen charakterisiert:

$$\Phi = \Phi(n_1 \ell_1 m_1 \mu_1 \dots n_N \ell_N m_N \mu_N) \quad (\text{II:8})$$

Eine solche Funktion steht im Einklang mit dem Modell der sich unabhängig voneinander bewegenden Elektronen (Zentralfeldnäherung). Sie ist zugleich Eigenfunktion des Hamilton-Operators und des Quadrates des auf das i -te Elektron wirkenden Bahndrehimpulsoperators ℓ_i^2 sowie einer Komponente ℓ_{iz} und der entsprechenden Größen des Spinoperators s_i^2, s_{iz} .

Läßt man eine gegenseitige Beeinflussung der Elektronen untereinander zu, so treten ihre Drehimpulse in Wechselwirkung miteinander und sind somit keine Erhaltungsgrößen mehr. Erhalten bleibt weiterhin der Gesamtdrehimpuls.

Der Gesamtdrehimpuls \vec{J} setzt sich aus allen $2N$ Drehimpulsen der Elektronen zusammen und wird durch aufeinanderfolgende, vektorielle Addition (Kopplung) je zweier Drehimpulse $\vec{J}_1 + \vec{J}_2$ zu einem neuen \vec{J}_{12} gebildet (Vektormodell) (Edmo57, Kuhn64). Die Reihenfolge dieser Addition entscheidet über den Kopplungstyp: koppeln zunächst alle Einzelbahndrehimpulse $\vec{\ell}_i$ zu einem Gesamtbahndrehimpuls \vec{L} und alle Spins \vec{s}_i zu einem Gesamtspin \vec{S} , um dann den Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ zu bilden, so spricht man von der LS-Kopplung oder der Russell-Saunders-Kopplung (sie herrscht bei den leichten Atomen vor); addieren sich dagegen zunächst $\vec{s}_1 + \vec{\ell}_1 = \vec{j}_1$ eines jeden Elektrons und entsteht der Gesamtdrehimpuls \vec{J} als Summe aller \vec{j}_i , so liegt die

jj-Kopplung vor (sie ist bei den schweren Atomen realisiert). Dazwischen existieren für spezielle Konfigurationen andere Kopplungsarten, die Übergänge zwischen der LS- und jj-Kopplung darstellen (Raca42, ShMe68).

In der LS-Kopplung werden die Wellenfunktionen nach den Bewegungskonstanten durch die Quantenzahlen n_i, ℓ_i, L, S, J und M klassifiziert ($M = M_J$):

$$\Psi = \Psi(n_1 \ell_1, n_2 \ell_2, \dots, n_N \ell_N; L S J M) \quad (II:8.1)$$

Eine solche Wellenfunktion heißt gekoppelt im Gegensatz zur ungekoppelten Slater-Determinante (Gl. II:8). Ψ kann als Linearkombination der Φ gebildet werden. Im Fall eines Zwei-Elektronen-Atoms gilt (ShMe68):

$$\Psi(n_1 \ell_1, n_2 \ell_2; LSJM) = \sum \{ (\ell_1 m_1, \ell_2 m_2 | LM_L) (1/2 \mu_1, 1/2 \mu_2 | SM_S) \times (LM_L, SM_S | JM) \cdot \Phi(n_1 \ell_1 m_1 \mu_1, n_2 \ell_2 m_2 \mu_2) \} \quad (II:9)$$

Die Summation läuft mit den Bedingungen $M_L + M_S = M, m_1 + m_2 = M_L, \mu_1 + \mu_2 = M_S$. Die hierbei auftretenden Koeffizienten der Slater-Determinante Φ sind die Clebsch-Gordon-Koeffizienten (Sobe72, Edmo57). Für ein $N > 2$ -Elektronen-Atom ist eine kompliziertere unitäre Transformation durchzuführen (CoSh70) oder dem Konzept der "fractional parentage" mit Hilfe der Tensor-Algebra zu folgen (Raca42/1, Raca42/2, Raca43/3).

In der jj-Kopplung werden die gekoppelten Wellenfunktionen nach den Quantenzahlen n_i, ℓ_i, j_i, J und M charakterisiert:

$$\Psi = \Psi(n_1 \ell_1 j_1, \dots, n_N \ell_N j_N; J M) \quad (II:9.1)$$

Die gekoppelten Wellenfunktionen können aus den ungekoppelten Funktionen gebildet werden, z.B. für ein Zwei-Elektronen-Atom gilt (ShMe68):

$$\Psi(n_1 \ell_1 j_1, n_2 \ell_2 j_2; JM) = \sum \{ (\ell_1 m_1, 1/2 \mu_1 | j_1 M_1) (\ell_2 m_2, 1/2 \mu_2 | j_2 M_2) \times (j_1 M_1, j_2 M_2 | JM) \cdot \Phi(n_1 \ell_1 m_1 \mu_1, n_2 \ell_2 m_2 \mu_2) \} \quad (II:10)$$

Die Summationsbedingungen sind: $m_1 + \mu_1 = M_1, m_2 + \mu_2 = M_2, M_1 + M_2 = M$.

Diese Kopplungsarten können ineinander überführt werden. Da die ES-WW den Gesamtdrehimpuls und den Gesamtspin erhält, ist sie in der LS-Darstellung diagonal.

Die SR-WW wirkt jeweils auf $\vec{\ell}_i$ und \vec{s}_i der einzelnen Elektronen, sie läßt den Einzeldrehimpuls \vec{j}_i konstant und ist somit in der jj-Darstellung diagonal. Zur Berechnung der Beiträge beider WW ist also ein Übergang zwischen der jj-Kopplung und der LS-Kopplung erforderlich. Dieser wird durch eine unitäre Transformation ausgeführt (CoSh70). Im Fall eines Zwei-Elektronen-Atoms gilt (ShMe68):

$$\Psi(n_1 \ell_1 j_1, n_2 \ell_2 j_2; JM) = \sum_{\vec{S} + \vec{L} = \vec{J}} \{ \{ (2S+1)(2L+1)(2j_1+1)(2j_2+1) \}^{1/2} \times \begin{pmatrix} \ell_1 & 1/2 & j_1 \\ \ell_2 & 1/2 & j_2 \\ L & S & J \end{pmatrix} \cdot \Psi(n_1 \ell_1, n_2 \ell_2; LSJM) \} \quad (II:11)$$

Das 9j-Symbol kann als Summationsprodukt von 3j-Symbolen aufgefaßt werden, die aus den Clebsch-Gordon-Koeffizienten hervorgehen (Edmo57, Mess64). Für die einfacheren Fälle $\ell_i = 0$ bis $\ell_i = 2$ findet man die Elemente der Transformationsmatrix in CoSh70.

II.4 Berechnung der Matrixelemente in der Zentralfeldnäherung

Die Berechnung der Gesamtenergie E eines N -Elektronen-Atoms erfordert die Diagonalisierung des Hamilton-Operators H

$$(\Psi | H | \Psi) = E \quad (II:12)$$

Die N -Elektronen-Wellenfunktion Ψ soll durch die aus den N ungekoppelten Spin-Orbitalen u_i gebildete Slater-Determinante (Gl. II:7) dargestellt werden, die das allgemeine Pauli-Prinzip erfüllt. Die Schrödinger-Gleichung (Gl. II:12) wäre exakt lösbar, wenn die Wellenfunktion Ψ als Linearkombination von Slater-Determinanten aus einem vollständigen (unendlichen) Satz von Spin-Orbitalen konstruiert werden könnte (Slat60):

$$\Psi = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \cdot \begin{vmatrix} u_{i_{k+1}}^{(1)} & \dots & u_{i_{k+1}}^{(N)} \\ \vdots & & \vdots \\ u_{i_{k+N}}^{(1)} & \dots & u_{i_{k+N}}^{(N)} \end{vmatrix} \quad (II:13)$$

In der Praxis kann man jedoch nur von einem endlichen Basissatz ausgehen und als Näherung sollen nur Spin-Orbitale einer Konfiguration gewählt werden.

11.4.1 Rückführung der N-Teilchen-Matrixelemente auf Ein- oder Zwei-Teilchen-Matrixelemente

Das recht komplizierte Integral in Gl. II:12 kann dank der Orthonormiertheit der Spin-Orbitale wesentlich vereinfacht werden (CoSh70, Slat60). Der Hamilton-Operator setzt sich aus nur zwei Typen von Operatoren zusammen: Operatoren (f_i), die nur auf ein, das i-te Elektron wirken und Operatoren (g_{ij}), die jeweils zwei, das i-te und das j-te Elektron verknüpfen.

Die Ein-Elektron-Operatoren bilden folgende Matrixelemente $(\Psi | \sum_{i=1}^N f_i | \Psi')$:

- sind Ψ und Ψ' gleich, so ist

$$(\Psi | \sum_{i=1}^N f_i | \Psi) = \sum_{i=1}^N (u_i | f | u_i) \quad (II:14)$$

wobei $(u_i | f | u_i) = \int u_i^*(\hat{r}_i) f(\hat{r}_i) u_i(\hat{r}_i) d\hat{r}_i$ (\hat{r} = Raum-Spin-Koordinate).

- unterscheiden sich Ψ und Ψ' nur in einem Spin-Orbital $u_i \neq u'_i$ und stehen die übrigen Spin-Orbitale jeweils in der gleichen Reihenfolge (sonst ist ein Permutationsvorzeichen zu beachten), so gilt

$$(\Psi | \sum_{i=1}^N f_i | \Psi') = (u_i | f | u'_i) \quad (II:15)$$

- bei Abweichungen zwischen Ψ und Ψ' in mehr als einem Spin-Orbital verschwindet das Integral.

Für die Zwei-Elektronen-Operatoren gelten folgende Regeln für das Matrixelement:

- sind Ψ und Ψ' gleich, so ist

$$(\Psi | \sum_{i>j} g_{ij} | \Psi) = \sum_{i>j} \{ (u_i u_j | g | u_i u_j) - (u_i u_j | g | u_j u_i) \} \quad (II:16)$$

wobei $(u_i u_j | g | u_i u_j) = \iint u_i^*(\hat{r}_1) u_j^*(\hat{r}_2) g(\hat{r}_1, \hat{r}_2) u_i(\hat{r}_1) u_j(\hat{r}_2) d\hat{r}_1 d\hat{r}_2$

- unterscheiden sich Ψ und Ψ' nur in einem Spin-Orbital $u_i \neq u'_i$ und stehen die übrigen Spin-Orbitale jeweils in gleicher Reihenfolge, so gilt

$$(\Psi | \sum_{i>j} g_{ij} | \Psi') = \sum_{j=1, j \neq i}^N \{ (u_i u_j | g | u'_i u_j) - (u_i u_j | g | u_j u'_i) \} \quad (II:17)$$

- unterscheiden sich Ψ und Ψ' in genau zwei Spin-Orbitalen $u_i \neq u'_i$ und $u_j \neq u'_j$ und stehen die übrigen Spin-Orbitale jeweils in gleicher Reihenfolge, so ist

$$(\Psi | \sum_{i>j} g_{ij} | \Psi') = (u_i u_j | g | u'_i u'_j) - (u_i u_j | g | u'_j u'_i) \quad (II:18)$$

- weichen Ψ und Ψ' in mehr als zwei Spin-Orbitalen voneinander ab, so verschwindet das Matrixelement.

Zu berechnen bleiben in jedem Fall nur Matrixelemente, die nur ein oder nur zwei Elektronen betreffen.

11.4.1.1 Berechnung der Ein-Teilchen-Matrixelemente

Unter Vernachlässigung der SB-WW (wird in Kap. II.4.2 u. 3 behandelt) enthält der Hamilton-Operator H an Ein-Teilchen-Operatoren nur die kinetische Energie der Elektronen und das Kernfeld:

$$f_i = - \hbar^2 / 2m \cdot \nabla_i^2 - Ze^2 / r_i$$

oder in atomaren Einheiten (Länge = a_0 (Bohrscher Radius), Energie = Ry (Rydberg)):

$$f_i = - \nabla_i^2 - 2Z / r_i \quad (II:19)$$

Für die Matrixelemente des Ein-Elektronen-Operators gilt (Slat60):

$$\begin{aligned} (i | f | j) &= \int u_i^*(\hat{r}) (-\nabla^2 - 2Z/r) u_j(\hat{r}) d\hat{r} \\ &= \delta(\ell_i, \ell_j) \cdot \delta(m_i, m_j) \cdot \delta(u_i, u_j) \times \\ &\times \int \{ r^2 \cdot dR_{n_i, \ell_i}^*(r) / dr \cdot dR_{n_j, \ell_j}(r) / dr + \ell_j \cdot (\ell_j + 1) \cdot R_{n_i, \ell_i}^* \cdot R_{n_j, \ell_j} \\ &- 2 \cdot Z \cdot r \cdot R_{n_i, \ell_i}^* \cdot R_{n_j, \ell_j} \} dr \end{aligned} \quad (II:20)$$

Dabei steht in $(i | f | j)$ i für ein Spin-Orbital mit den entsprechenden Quantenzahlen. $\delta(\dots)$ bedeutet ein Kronecker-Symbol, das Integral $\int \dots d\hat{r}$ impliziert eine Integration über Raumkoordinaten und eine Summation über die Spinzustände. Das Diagonalelement $(i | f | i)$ wird mit $1(n_i, \ell_i)$ abgekürzt.

11.4.1.2 Berechnung der Zwei-Teilchen-Matrixelemente

Der Hamilton-Operator H (Gl. II:1) enthält nur einen Zwei-Teilchen-Operator, den der ES-WW:

$$g_{ij} = e^2 / |\vec{r}_i - \vec{r}_j| = e^2 / r_{ij}$$

in atomaren Einheiten:

$$g_{ij} = 2 / r_{ij} \quad (11:22)$$

Die Berechnung des allgemeinen Ausdrucks $(ij|g|st)$ (Gl. 11:16) basiert im wesentlichen auf der Entwicklung der reziproken Ortsdifferenz $1/|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ nach Legendre-Polynomen, die in eine Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen umgeformt werden kann. Damit folgt:

$$\begin{aligned} (ij|g|st) &= \int u_i^*(\hat{r}_1) u_j^*(\hat{r}_2) 2/r_{12} u_s(\hat{r}_1) u_t(\hat{r}_2) d\hat{r}_1 d\hat{r}_2 \\ &= \delta(\nu_i, \nu_s) \cdot \delta(\nu_j, \nu_t) \cdot \delta(m_i + m_j, m_s + m_t) \times \\ &\times \sum_{k=0}^K \{ c^k(\ell_i, m_i, \ell_s, m_s) \cdot c^k(\ell_t, m_t, \ell_j, m_j) \cdot R^k(ij, st) \} \end{aligned} \quad (11:23)$$

Die Koeffizienten c^k entstehen aus der Integration der winkelabhängigen Teile der Wellenfunktion, den Kugelflächenfunktionen, und können für alle Fälle berechnet werden. Die Integration über den Radialteil, der für verschiedene Atome unterschiedlich ist, liefert die verallgemeinerten Slater-Integrale R^k :

$$\begin{aligned} R^k(ij, st) &= \iint R_{n_i \ell_i}^*(r_1) \cdot R_{n_j \ell_j}^*(r_2) \cdot 2r_</r_>^{k+1} \cdot R_{n_s \ell_s}(r_1) \cdot R_{n_t \ell_t}(r_2) \times \\ &\times r_1^2 \cdot r_2^2 dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (11:24)$$

$R_{n_i \ell_i}(r)$ ist der Radialteil des Spin-Orbitals $i \equiv u_{n_i \ell_i m_i \nu_i}(\hat{r})$ und $r_>$ steht für den größeren, $r_<$ für den kleineren Wert von r_1 und r_2 .

Damit die Koeffizienten $c^k(\ell_i, m_i, \ell_s, m_s)$ nicht verschwinden, müssen die Bedingungen $k + \ell_i + \ell_s = \text{gerade}$ und $\ell_i + \ell_s \geq k \geq |\ell_i - \ell_s|$ gelten, so daß in der Summe $\sum_{k=0}^K$ k nur bis $\text{Min}(\ell_i + \ell_s, \ell_j + \ell_t) = K$ läuft.

Speziell für die Diagonalelemente gilt für das direkte oder Coulomb-Integral:

$$(ij|g|ij) = \sum_{k=0}^K a^k(\ell_i, m_i, \ell_j, m_j) \cdot F^k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) \quad (11:25)$$

wobei

$$a^k(\ell_i, m_i, \ell_j, m_j) = c^k(\ell_i, m_i, \ell_i, m_i) \cdot c^k(\ell_j, m_j, \ell_j, m_j)$$

und

$$F^k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) = R^k(ij, ij)$$

k nimmt nur gerade Werte an. Dieses Integral beschreibt die eigentliche elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen.

Das andere Integral, das durch die Vertauschung der beiden Elektronen entsteht, stellt die Austauschwechselwirkung dar:

$$(ij|g|ji) = \delta(\nu_i, \nu_j) \cdot \sum_{k=K'}^K b^k(\ell_i, m_i, \ell_j, m_j) \cdot G^k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) \quad (11:26)$$

mit

$$b^k(\ell_i, m_i, \ell_j, m_j) = \{ c^k(\ell_i, m_i, \ell_j, m_j) \}^2$$

und

$$G^k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) = R^k(ij, ji)$$

k ist nur gerade oder ungerade, so daß $k + \ell_i + \ell_j = \text{gerade}$ erfüllt ist, und läuft von $K' = |\ell_i - \ell_j|$ ab. Das Kronecker-Symbol $\delta(\nu_i, \nu_j)$ berücksichtigt, daß der Austauscheffekt zwischen Elektronen mit verschiedenen Spinzuständen verschwindet.

Bei einem Atom mit N Elektronen gilt für das Diagonal-Matrixelement des Hamilton-

$$\begin{aligned} \text{Operators } H &= \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \sum_{i < j} g_{ij} : \\ (\Psi|H|\Psi) &= \sum_{i=1}^N I(n_i \ell_i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\sum_{k=0}^{\ell_i + \ell_j} \{ a^k(\ell_i, m_i, \ell_j, m_j) \cdot F^k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) \} \right. \\ &\quad \left. - \delta(\nu_i, \nu_j) \cdot \sum_{k=|\ell_i - \ell_j|}^{\ell_i + \ell_j} \{ b^k(\ell_i, m_i, \ell_j, m_j) \cdot G^k(n_i \ell_i, n_j \ell_j) \} \right) \end{aligned} \quad (11:27)$$

Die in $I(n\ell)$ und $R^k(ij, st)$ enthaltenen Radialwellenfunktionen $R_{n\ell}(r)$ genügen dem Radialteil der Schrödinger-Gleichung (ShMe68)

$$- \hbar^2 / 2m r \cdot d^2(r \cdot R_{n\ell}(r)) / dr^2 + \{ E - V(r) - \ell(\ell+1) / 2mr^2 \} \cdot R_{n\ell}(r) = 0 \quad (11:28)$$

Die Radialfunktionen können mit Hilfe des HF-Verfahrens berechnet werden.

11.4.2 Multipliettaufspaltung

Die Elektronen einer Konfiguration eines N-Teilchen-Atoms koppeln aufgrund der gegenseitigen Wechselwirkung zu verschiedenen Zuständen (Kap. 11.3). Für diese Zustände ergibt die Berechnung des Diagonal-Matrixelementes (Gl. 11:27) - falls keine Entartung vorliegt - unterschiedliche Zustandsenergien. Die Menge aller Zustandsenergien bildet das Multipllett einer Konfiguration.

Der Ausdruck für das Diagonal-Matrixelement teilt sich in mehrere Beiträge auf:

(a) Integralsumme der Ein-Teilchen-Operatoren, (b) Beiträge des Zwei-Teilchen-Operators, die aus der Wechselwirkung zweier Elektronen aus jeweils vollen Schalen oder aus einer nicht-abgeschlossenen und einer vollen Schale resultieren, (c) solche Beiträge des Zwei-Teilchen-Operators, bei denen beide Elektronen in einer nicht-abgeschlossenen Schale liegen. Beiträge (a) und (b) sind für alle Zustände einer Konfiguration gleich und liefern somit keine Multipliettaufspaltung, sie tragen nur zur Schwerpunktsenergie der Konfiguration bei. Nur der Anteil (c) gibt zur Multipliettaufspaltung Anlaß. In (c) steckt allerdings noch eine Größe $a^0 \cdot F^0$, die ebenfalls für das ganze Multipllett konstant ist und die die Coulomb-Abstoßung der mittleren Ladungsverteilung der beiden Elektronen beschreibt. Beiträge (a) und (b) und $a^0 \cdot F^0$ aus (c) ergeben die Schwerpunktsenergie E_{average} der Konfiguration.

11.4.2.1 Elektrostatische Wechselwirkung in der LS-Kopplung

Der Operator der ES-WW ist in der LS-Kopplung diagonal, d.h. unter dem Einfluß der Coulomb-WW bleiben der Gesamtdrehimpuls \vec{L} und der Gesamtspin \vec{S} erhalten, so daß die Nebendiagonalelemente der Matrix des ES-WW-Operators verschwinden. Die nach \vec{L} und \vec{S} klassifizierten Zustände heißen Terme. Verschiedene Terme haben verschiedene Energien, bezüglich des Gesamtdrehimpulses \vec{J} liegt dagegen eine Entartung vor, da die SB-WW zunächst vernachlässigt wird.

Bei der Untersuchung der Multipliettaufspaltung in einzelne Termenergien interessiert nicht der Beitrag (a, b) zur Schwerpunktsenergie, lediglich der Ausdruck $a^0 \cdot F^0$ aus Beitrag (c) wird üblicherweise mit angegeben. Die eigentliche Multipliettaufspaltung ergibt sich aus den F- und G-Parametern in Gl. 11:27.

Die Berechnung der Aufspaltung folgt aus $\sum_i \sum_j \langle \Psi | g_{ij} | \Psi \rangle$ (Summation über nicht-abgeschlossene Schalen). Im allgemeinen Fall ist Ψ eine LS-gekoppelte Wellenfunktion (Kap. 11.3), die eine direkte Darstellung der Termenergien durch F- und G-Integrale erlaubt (ShMe68). In einfacheren Fällen (Kopplung insgesamt nur zweier Elektronen) können für Ψ (ungekoppelte) Slater-Determinanten genommen werden und die Termenergien mittels einer Diagonalsummenregel (Slat60, CoSh70) ermittelt werden.

11.4.2.2 Spin-Bahn-Wechselwirkung in der LS-Kopplung

Die Wechselwirkung zwischen dem spinabhängigen magnetischen Moment des Elektrons und der Ladungsbewegung um den Z-fach geladenen Kern läßt sich exakt nur mit der relativistischen Dirac-Gleichung (Sobe72) beschreiben. In der Zentralfeldnäherung liefert die Dirac-Gleichung für die Energie der SB-WW H_{SB} eines N-Elektronen-Atoms:

$$H_{SB} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \cdot \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (11:29)$$

wobei $\xi(r_i) \propto (1/r \cdot dV/dr)_i$, der Wechselwirkungskoeffizient ist proportional der logarithmischen Ableitung des Zentralpotentials, das auf das i-te Elektron wirkt (Kuhn64, BeJa68).

Wie bei der Behandlung der ES-WW kann die Berechnung der SB-WW mit gekoppelten oder ungekoppelten Wellenfunktionen erfolgen. Bleibt die LS-Kopplung bestehen und tritt die SB-WW nur als kleine Störung zur ES-WW auf, so folgen z.B. für die Wechselwirkung zweier Elektronen die SB-WW-Energien in der Darstellung gekoppelter LSJ-Funktionen aus (ShMe68):

$$\langle n_1 l_1, n_2 l_2; LSJM | H_{SB} | n_1 l_1, n_2 l_2; L'S'J'M' \rangle =$$

$$\cdot \Delta(L, L') \cdot \Delta(S, S') \cdot (-1)^{J+L+1} \cdot \{ 3/2 \cdot (2L+1) \cdot (2L'+1) \cdot (2S+1) \cdot (2S'+1) \}^{1/2} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \begin{Bmatrix} J & L & S \\ 1 & S' & L' \end{Bmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} 1/2 & 1/2 & S \\ 1 & S' & 1/2 \end{Bmatrix} \cdot \left\{ \zeta(n_1, \ell_1) \cdot \left[\ell_1 \cdot (\ell_1 + 1) \cdot (2\ell_1 + 1) \right]^{1/2} \times \right. \\
& \times (-1)^{\ell_1 + \ell_2 + L'} \cdot \begin{Bmatrix} \ell_2 & \ell_1 & L \\ 1 & L' & \ell_1 \end{Bmatrix} + (-1)^{S - S'} \cdot \zeta(n_2, \ell_2) \cdot \left[\ell_2 \cdot (\ell_2 + 1) \cdot (2\ell_2 + 1) \right]^{1/2} \times \\
& \left. \times (-1)^{\ell_1 + \ell_2 + L'} \cdot \begin{Bmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ 1 & L' & \ell_2 \end{Bmatrix} \right\} \quad (II:30)
\end{aligned}$$

Die Wurzelausdrücke und 6j-Symbole entstehen aus der Integration des winkelabhängigen Teils der Wellenfunktion, die Radialintegration liefert die Spin-Bahn-Parameter

$$\zeta(n\ell) = \int R_{n\ell}^*(r) \cdot \zeta(r) \cdot R_{n\ell}(r) \cdot r^2 \, dr \quad (II:31)$$

Es ist nur eine Wechselwirkung zwischen Zuständen mit gleichem J und M möglich, während auch Nebendiagonalelemente mit $L' = L \pm 1$ und $S' = S \pm 1$ aber mit gleichem J auftreten, da die SB-WW die Erhaltung von L und S aufhebt, jedoch diagonal in J ist.

Zur Ermittlung der gesamten Energieaufspaltung werden die Matrizen der ES-WW und der SB-WW addiert. Falls SB-WW \ll ES-WW gilt (strenge LS-Kopplung), so können die Nebendiagonalelemente der SB-WW vernachlässigt werden und die WW-Energien stehen als Lösung der Diagonalisierung in der Hauptdiagonale. Wenn die Nebendiagonalelemente berücksichtigt werden müssen (intermediäre Kopplung, Kap. II.4.2.4), so werden die WW-Energien durch Lösen der Eigenwertgleichung (Säkular-Gleichung) gewonnen. Waren die Eigenenergien der ES-WW in der LS-Kopplung bezüglich J entartet, so wird diese Entartung durch die Hinzunahme der SB-WW aufgehoben. Dabei bleibt der Energieschwerpunkt der Konfiguration erhalten und die LS-Terme spalten in die einzelnen LSJ-Niveaus auf (Feinstruktur), die ihrerseits $(2J+1)$ -fach richtungsentartet bezüglich M sind.

II.4.2.3 Spin-Bahn-Wechselwirkung in der jj-Kopplung

Die Verwendung LS-gekoppelter Wellenfunktionen führt zwar direkt zu den Zustandsenergien und sie ist in vielen Fällen notwendig, sie bringt aber einen erheblichen mathematischen Aufwand mit sich, da diese Funktionen aus Linearkombinationen von

Slater-Determinanten gebildet werden. Bei der Wechselwirkung von nur wenigen Elektronen ist die Behandlung der Multipliettaufspaltung mit ungekoppelten Wellenfunktionen (Spin-Orbitalen) und die Anwendung der Diagonalsummenregel einfacher (CoSh70).

Der Operator H_{SB} der SB-WW ist diagonal in der jj-Kopplung, daher bietet sich die Darstellung der Wellenfunktion im ungekoppelten $n\ell_j m_j$ -Schema an, das aus dem $n\ell m_j$ -Schema durch eine unitäre Transformation hervorgeht. Mit Hilfe des SB-Radialintegrals ζ (Gl. II:31) folgt für die Energie der SB-WW:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | H_{SB} | \Psi \rangle &= \sum_i \langle n_i, \ell_i, j_i, m_i | \zeta(r_i) \cdot \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i | n_i, \ell_i, j_i, m_i \rangle \\
&= \sum_i \zeta(n_i, \ell_i) \cdot \left\{ j_i \cdot (j_i + 1) - \ell_i \cdot (\ell_i + 1) - s_i \cdot (s_i + 1) \right\} / 2 \quad (II:32)
\end{aligned}$$

Die $n\ell_j m_j$ -Darstellung ist bezüglich J (und M) entartet. Die Anwendung der jj-Kopplung setzt SB-WW \gg ES-WW voraus. Somit kann höchstens ein nur schwacher Anteil an ES-WW zur gesamten Wechselwirkung beitragen, d.h. in der Matrix der ES-WW können die Nebendiagonalelemente vernachlässigt werden. Die Hinzunahme der Diagonalelemente der ES-WW zur Diagonalmatrix der SB-WW bewirkt eine Aufhebung der Entartung nach J.

II.4.2.4 Intermediäre Kopplung

Sowohl LS- als auch jj-Kopplung sind Grenzfälle, die einigermaßen nur bei den leichtesten bzw. schwersten Atomen realisiert sind. Die Entscheidung, welche Kopplung vorliegt, kann aus folgendem Vergleich getroffen werden:

$$\begin{aligned}
F^k, G^k &\gg \zeta \rightarrow \text{LS-Kopplung} \\
F^k, G^k &\ll \zeta \rightarrow \text{jj-Kopplung} \quad (II:33)
\end{aligned}$$

In den meisten Fällen überwiegt zwar eine Kopplungsart, jedoch kann der Einfluß der anderen Kopplung nicht vernachlässigt werden. Dann müssen in der intermediären Kopplung sowohl LS- als auch jj-Kopplung berücksichtigt werden.

Ausgehend von der LS-Kopplung wird der Teil des Hamilton-Operators diagonalisiert, der die kinetische Energie der Elektronen, das Kernfeld und die ES-WW enthält. Die

Diagonalisierung des SB-WW-Anteils erfolgt in der jj-Kopplung. Durch eine unitäre Transformation werden diese Matrixelemente in die LS-Darstellung übergeführt, in der sie nicht diagonal sind, und zu der schon vorhandenen LS-Matrix addiert. Durch die SB-WW werden alle Zustände mit gleichem Gesamtdrehimpuls \vec{J} gemischt, so daß diese Zustände im LS-Schema nicht mehr rein vorliegen. Die diesen Zuständen zuzuordnenden Energien sind durch Lösen der Eigenwertgleichung zu erhalten. Obwohl weder \vec{L} noch \vec{S} noch \vec{J}_i Bewegungskonstanten sind, werden sie Zustände nach der Kopplung klassifiziert, die überwiegt.

II.5 Dipol-Übergänge

In der Dipol-Näherung ist die Oszillatorstärke f der Photoabsorption eines N-Elektronen-Atoms gegeben durch (BeSa57, Wood75):

$$f_{t\bar{s}} = 2m/3e^2\hbar^2 \cdot \omega \cdot \left| \langle \Psi_t | e \sum_{j=1}^N \vec{r}_j | \Psi_{\bar{s}} \rangle \right|^2 \quad (\text{Längenform})$$

oder

$$f_{t\bar{s}} = 2m/3e^2\hbar^2 \cdot 1/\omega \cdot \left| \langle \Psi_t | e \sum_{j=1}^N \vec{v}_j | \Psi_{\bar{s}} \rangle \right|^2 \quad (\text{Geschwindigkeitsform}) \quad (11:34)$$

Beide Ausdrücke sind äquivalent, vorausgesetzt die Wellenfunktionen des Anfangszustandes $\Psi_{\bar{s}}$ und des Endzustandes Ψ_t sind exakt gewählt. Die Gleichungen gelten für unpolarisierte Strahlung, für z-Polarisation sind die rechten Seiten mit dem Faktor 3 zu multiplizieren und jeweils die z-Komponente des Ortsvektors \vec{r}_j bzw. des Nabla-Vektors \vec{v}_j zu nehmen. Die Frequenz ω der absorbierten Strahlung gehorcht der Bedingung $\omega = (E_t - E_{\bar{s}})/\hbar$ (Energieerhaltung).

Sind in der LS-Näherung die Wellenfunktionen durch LS-gekoppelte Funktionen $\Psi_{\alpha J}$ (\vec{J} = Gesamtdrehimpuls, α = übrige, notwendige Quantenzahlen) dargestellt, so kann man eine Linienstärke S definieren (ShMe68)

$$S(\alpha J, \alpha' J') = \sum_M \sum_{M'} \left| \langle \alpha J M | e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i | \alpha' J' M' \rangle \right|^2 \quad (11:35)$$

(Die Definition in der Geschwindigkeitsform erfolgt analog zu Gl. 11:34)

Im Gegensatz zur Oszillatorstärke f ist die Linienstärke S nicht energieabhängig.

Mit ihr wird die mit $g = 2J + 1$ gewichtete Oszillatorstärke, der gf -Wert, gebildet

$$gf = 2m/3\hbar^2 e^2 \cdot (E_{J'} - E_J) \cdot S(\alpha J, \alpha' J') \quad (11:36)$$

Wird die Energiedifferenz in Wellenlängen umgeschrieben, so gilt:

$$gf = 4\pi mc/3\hbar e^2 \cdot S / \lambda \quad (11:37)$$

oder in atomaren Einheiten (λ in \AA , S in $a_0^2 \cdot e^2$) (CoOd58):

$$gf = 303.7 \cdot S / \lambda \quad (11:38)$$

Der Messung direkt zugänglich ist in erster Linie der Absorptionskoeffizient μ , der die Abschwächung der einfallenden Intensität I_0 längs des Weges x mit $I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x}$ angibt. μ ist mit dem Wirkungsquerschnitt σ , dem Absorptionskoeffizienten pro Atom, über die Teilchenzahldichte n verknüpft:

$$\mu = n \cdot \sigma \quad (11:39)$$

Der Wirkungsquerschnitt kann wiederum aus der Oszillatorstärke berechnet werden (ShMe68, Kuhn64):

$$\sigma = \pi e^2/mc \cdot f(\alpha J, \alpha' J') \quad (11:40)$$

Bei Anregungen aus einem gebundenen Ausgangszustand ϕ in das Kontinuum Ψ (= Ion + freies Elektron) ist es sinnvoller, statt der Oszillatorstärke f die spektrale Oszillatordichte df/dE zu verwenden (DaFe78):

$$df/dE = 2mE/3\hbar^2 \cdot \left| \langle \Psi | \sum_i \vec{r}_i | \phi \rangle \right|^2 \quad (11:41)$$

Dann resultiert für den Wirkungsquerschnitt σ (PaCo68, Marr67):

$$\sigma = \pi e^2\hbar/mc \cdot df/dE \quad (11:42)$$

oder in entsprechenden Einheiten:

$$\sigma(\text{Mb}) = 109.8 \cdot df/dE \quad (\text{eV}^{-1}) \quad (11:43)$$

Statt mit gekoppelten Gesamtwellenfunktionen Ψ_s, Ψ_t zu arbeiten, kann man das Dipol-Matrixelement der Oszillatorstärke (Gl. 11:34) auf Ein-Elektronen-Matrixelemente zurückführen, wobei bei der Entkoppelung im einfachen Fall Clebsch-Gordon-Koeffizienten auftreten oder im allgemeineren Fall die "fractional parentage"-Methode benutzt werden muß (Raca42/1, Raca42/2, Raca43/3).

Für den Übergang $\{n\ell\} \rightarrow \{n'\ell'\}$ im Ein-Elektronen-Modell berechnet sich die Oszilla-

torstärke zu (FaCo68):

$$f(n\ell, n'\ell') = 2m/3h^2 \cdot (E_{n'\ell'} - E_{n\ell}) \cdot (\ell + \ell' + 1)/(2\ell + 1) \cdot |R(n\ell, n'\ell')|^2 \quad (II:44)$$

wobei unpolarisierte Strahlung angenommen wurde und über die Richtungsquantenzahlen m, m' gemittelt wurde. Das Dipol-Matrixelement wird im wesentlichen bestimmt durch das Überlappintegral

$$R(n\ell, n'\ell') = \int P_{n\ell}(r) \cdot r \cdot P_{n'\ell'}(r) dr \quad (II:45)$$

Die Radialwellenfunktion $P_{n\ell}(r) = r \cdot R_{n\ell}(r)$ gehorcht der Radialgleichung

$$d^2 P_{n\ell}(r)/dr^2 + 2m/h^2 \cdot \{E_{n\ell} - V(r) - \ell \cdot (\ell + 1) \cdot h^2/2mr^2\} \cdot P_{n\ell}(r) = 0 \quad (II:46)$$

Das Potential $V(r)$ sowie die Eigenenergie $E_{n\ell}$ und die Funktion $P_{n\ell}(r)$ können mit einer HF-Näherung bestimmt werden.

Für die spektrale Oszillatorstärke gilt im Ein-Elektronen-Bild bei einem Atom mit $Z_{n\ell}$ Elektronen in der $n\ell$ -Schale (FaCo68)

$$df/dE = \sum_{n\ell} \sum_{n'\ell'=\ell\pm 1} Z_{n\ell} \cdot f(n\ell, n'\ell') \cdot \delta(E_{n'\ell'} - E_{n\ell} - E) \quad (II:47)$$

Bei einer Kontinuumsabsorption ist n' durch ϵ zu ersetzen.

II.6 Auswahlregeln für Dipol-Übergänge

Die Zahl der energetisch möglichen Übergänge von einem Zustand $|i\rangle$ zu einem höheren $|f\rangle$ wird durch die Auswahlregeln drastisch eingeschränkt. Diese Auswahlregeln legen die Änderung der Quantenzahlen bei dem Übergang fest (Wood75, Whit34).

Für einen Ein-Elektronen-Dipol-Übergang ist ein Paritätswechsel notwendig, für die Änderung des Bahndrehimpulses des Elektrons gilt somit:

$$\Delta\ell = \pm 1$$

Für einen Zwei-Elektronen-Dipol-Übergang gilt

$$\Delta\ell_1 = \pm 1, \Delta\ell_2 = 0, \pm 2$$

Da das absorbierende Photon einen Spin 1 hat (und mit einer nur sehr kleinen Wahr-

scheinlichkeit einen von Null verschiedenen Bahndrehimpuls überträgt), folgt für die Änderung des Gesamtdrehimpulses einer N-Teilchen-Konfiguration

$$\Delta J = 0, \pm 1, \text{ aber } J_1=0 \neq J_2=0 \text{ (wegen } S_{\text{Photon}}=1)$$

Weitere Auswahlregeln sind an einen bestimmten Kopplungstyp gebunden:

- Im Falle einer reinen LS-Kopplung bestehen die Regeln

$$\Delta S = 0 \text{ und } \Delta L = 0, \pm 1 \text{ mit } 0 \neq 0$$

- Für eine reine jj-Kopplung gilt die Einschränkung

$$\Delta j = 0, \pm 1 \text{ mit } 0 \neq 0$$

Abweichungen von diesen Regeln stellen ein Maß für die Reinheit der Kopplungsart dar.

II.7 Photoabsorption im VUV-Bereich

Die Absorptionsspektren im vakuum-ultravioletten Energiebereich (10 - 1000 eV) zeigen besondere Merkmale, in denen sie sich von den Anregungsspektren sowohl der äußeren Valenzelektronen als auch der innersten Rumpfelektronen unterscheiden (Sonn77, KoTo78). Solche Merkmale sind z.B. (a) der verzögerte Einsatz der Absorption, der infolge der Zentrifugalbarriere im Potential das Absorptionsmaximum erst ca. 20 eV oberhalb der Schwelle entstehen läßt (Eder64, MCo68); (b) das Cooper-Minimum, das durch das Verschwinden des Übergangsmatrixelementes bei einer bestimmten Energie oberhalb des Einsatzes entsteht (Coop62, Coop64); (c) Riesen-Resonanzen, die sich über einen weiten Energiebereich (ca. 50 eV) erstrecken und auf Übergängen innerhalb der gleichen Schale beruhen (RaSo76, WBR576).

Diese Merkmale können mit einem wasserstoffähnlichen Modell nicht erklärt werden. In der Zentralfeldnäherung dagegen können sie qualitativ richtig beschrieben werden (FaCo68), wobei ein halbempirisches Zentralpotential verwendet wird (McGu67) oder auf die tabellierten HF-Potentiale von Herman & Skillman (HeSk63) zurückgegriffen wird (MCo68) oder verbesserte HF-Potentiale mit vollständigem Austausch zwischen dem Photoelektron und dem ionischen Rumpf benutzt wird (KeMa72).

Die Übereinstimmung mit dem Experiment bleibt jedoch nur qualitativ. Nicht nur quantitativ ergeben sich Abweichungen im Absorptionskoeffizienten, sondern der berechnete Absorptionsverlauf zeigt auch Diskrepanzen in der Form, wie Lage und Breite der Resonanzen oder Minima. Die Beschreibung der Photoabsorption im VUV-Bereich, bei der Anregungen aus inneren Schalen erfolgen, ist in der Zentralfeldnäherung nicht ausreichend, vielmehr muß die korrelierte Wechselwirkung aller Elektronen zueinander berücksichtigt werden (Comb77/1).

II.7.1 Korrelationseffekte

Im Modell der voneinander unabhängigen Teilchen ("independent particle model") vernachlässigt man bei der Berechnung der Zustandsenergien die momentane Wechselbeziehung der einzelnen Elektronenbewegungen. Diese Näherung führt dazu, daß das HF-Variationsverfahren die Energie E_{HF} zu groß angibt. Die Differenz zwischen der exakten Lösung E_{SG} der (nicht-relativistischen) Schrödinger-Gleichung und der HF-Energie wird als Korrelationsenergie E_{korr} bezeichnet (Löwd69). E_{SG} wird im Prinzip gewonnen, indem von der experimentell ermittelten Energie E_{exp} der relativistische Anteil E_{rel} (Kell66) abgezogen wird, so daß gilt (Kell69)

$$E_{korr} = E_{SG} - E_{HF} = E_{exp} - E_{rel} - E_{HF} \quad (II:48)$$

Multipliettrechnungen, die auf dem HF-Formalismus basieren und somit keine Korrelationswechselwirkungen berücksichtigen, gehen meistens eine zu große Aufspaltung wieder (Suga72, Comb74, WBR576, BSW78/1). Da die Korrelationseffekte hauptsächlich die ES-WW zwischen den Elektronen und weniger die SB-WW betreffen, ist es gerechtfertigt, die F^k - und G^k -Integrale (und nur diese) mit einem Faktor kleiner als Eins zu skalieren. Dieser Faktor liegt der Erfahrung nach bei 0.66 - 0.82 (Suga72, Cowa73).

Da die Beachtung der Korrelationseffekte zu modifizierten Wellenfunktionen führt, machen sich die Elektronenkorrelationen außer in Energieverschiebungen auch in Änderungen der Übergangsmatrixelemente bzw. der Absorptionswahrscheinlichkeiten bemerkbar. Die Abweichung des HF-berechneten Absorptionsverlaufs vom experimentellen in

den VUV-Anregungsspektren ist ein Beispiel hierfür (McGu68).

II.7.2 Modelle zur Berücksichtigung der Korrelationseffekte

II.7.2.1 Konfigurationswechselwirkungen

Eine Möglichkeit, die Korrelationen wenigstens teilweise zu erfassen, bietet die Betrachtung der Konfigurationswechselwirkung ("configuration interaction", CI). Statt einen Elektronenzustand durch nur eine Konfiguration einer bestimmten Symmetrie zu beschreiben, werden viele Konfigurationen, die die gleiche Symmetrie aufweisen und von gleicher Parität sind, der betrachteten Konfiguration beigelegt (Slat60). Solche energetisch höher liegenden, virtuellen Konfigurationen, die im Rahmen der Unschärferelation für kurze Zeiten besetzt sein können, sind z.B. für das Eisen (Grundzustand: $3p^6 3d^6 4s^2 5D$) Anregungen nach $3p^4 ({}^3P) 3d^8 ({}^3P) 4s^2 5D$ oder nach $3p^6 3d^4 ({}^3P) 4s^2 4f^2 ({}^3P) 5D$. Natürlich ist die virtuelle Besetzung umso geringer, je größer die CI-Anregungsenergie ist.

Die CI-Methode arbeitet mit Wellenfunktionen der Art

$$\psi = a_0 \cdot \phi_0 + \sum_j a_j \cdot \phi_j \quad (II:49)$$

wobei ϕ_0 eine Slater-Determinante aus Spin-Orbitalen der Hauptkonfiguration und die ϕ_j eine solche von virtuellen Konfigurationen darstellen. Die Koeffizienten a_0 , a_j und die Energien werden mit der Matrix-Eigenwertgleichung

$$\sum_j H_{ji} \cdot a_j = E \cdot a_i \quad (II:50)$$

gelöst, in der die Matrix

$$H_{ji} = (\phi_j | H | \phi_i) \quad (II:51)$$

auch Nicht-Diagonalelemente enthält (Weis73).

Einen weiteren Schritt zur Behandlung der Korrelationseffekte stellt die Methode der "multiconfiguration self-consistent fields" (MCSCF) dar. Wieder wird die Wellenfunktion durch besetzte und virtuelle Orbitale beschrieben, wobei jedoch hierbei

sowohl die Entwicklungskoeffizienten a_i als auch die Orbitale selbst durch iterative Variationsrechnungen (HF-Rechnungen) bestimmt werden. Dadurch werden Relaxationseffekte, d.h. wechselseitige Beeinflussungen der Orbitale untereinander, erfaßt, außerdem werden keine Orbitale durch eine explizite Wahl bevorzugt (Jucy69, Weis73). Erfolgreiche Rechnungen auf diesem Gebiet wurden für Übergänge aus äußeren Schalen von C. Froese-Fischer (Froe67, Froe70, Froe72) durchgeführt. Rechnungen des Photoionisationsquerschnittes der Edelgase (SqAr77), bei denen nur CI des Grundzustandes betrachtet wurde, zeigen, daß die MCSCF-Ergebnisse wesentlich besser mit dem Experiment übereinstimmen als Ein-Konfiguration-HF-Ergebnisse. Im Detail verbleiben jedoch noch deutliche Abweichungen.

II.7.2.2 RPAE

Bei den CI-Rechnungen (Kap. II.7.2.1) werden nur Korrelationseffekte im Ausgangs- bzw. Endzustand betrachtet. Um auch Korrelationen beim Elektronenübergang erfassen zu können, wird oft erfolgreich die Methode der "random phase approximation with exchange" (RPAE) angewendet (Wend71, Wend72, Wend73/1, Amus74, AmCh75).

Die RPAE (der Name hat einen historischen Ursprung (ChFa76/1)) geht von der Annahme aus, daß sich die Atomelektronen wie ein dichtes Elektronengas verhalten, d.h. daß die Wechselwirkung unter ihnen klein ist im Vergleich zur kinetischen Energie. Die RPAE bestimmt die weitreichenden effektiven Wechselwirkungen der Elektronen und stellt sie als Reihe von Diagrammen aus der Viel-Teilchen-Theorie dar (Feynman-Graphen, Matt76), die bis zur unendlichen Ordnung aufsummiert werden können.

Ausgehend von HF-Rechnungen wird ein Satz von orthogonalen Ein-Teilchen-Wellenfunktionen für die besetzten und unbesetzten Zustände gewonnen. Die Störung des Atoms durch ein schwaches elektromagnetisches Feld mischt einer jeden Elektronen-Wellenfunktion eine Summe von unbesetzten Zuständen bei. Die Absorption eines Photons mit der Energie ω ($\hbar=1$) und dem Vektorpotential A , bei der ein Elektron von

dem Zustand $|i\rangle$ nach $|m\rangle$ angeregt wird, beschreibt das Matrixelement (AmCh75)

$$(m|M(\omega)|i) = (m|A|i) + \sum_{\substack{n>F \\ j \leq F}} \left\{ \frac{(n|M(\omega)|j)(mj|U|in)}{\omega - \epsilon_n + \epsilon_j + i\delta} - \frac{(j|M(\omega)|n)(mn|U|ij)}{\omega + \epsilon_n - \epsilon_j - i\delta} \right\} + \dots \quad (II:52)$$

$n>F$ bedeutet die Summation (Integration) über freie Zustände, $j \leq F$ die Summation über besetzte Zustände, ϵ_n, ϵ_j stellen die Ein-Teilchen-Eigenenergien dar und $\pm i\delta$ gibt die Integrationswege um die Pole für $\delta \rightarrow 0$ an. U ist ein Zwei-Teilchen-Operator, der aus direktem $(mn|V|ij)$ und Austauschterm $(mn|V|ji)$ besteht (Gl. II:23, 25, 26). Der Ausdruck $(m|A|i)$ ist das Matrixelement eines Ein-Elektronen-Übergangs unter Absorption eines Photons in der HF-Näherung ("frozen core", ohne Korrelation), die Summe $\{ \dots \}$ beschreibt die Rückwirkung der übrigen Elektronen auf das angeregte, infolge der Einwirkung des äußeren Feldes. Die Summanden der Summe können noch dadurch ergänzt werden, daß an sie ein weiteres (oder mehrere) Zwei-Teilchen-Matrixelement $(..|U|..)$ mit dem entsprechenden Energienenner anmultipliziert wird.

Eine anschauliche Darstellung dieser Reihe durch Feynman-Graphen zeigt Abb. II/1. Die Zeitachse verläuft von unten nach oben, ausgezogene Linien mit einem Pfeil in

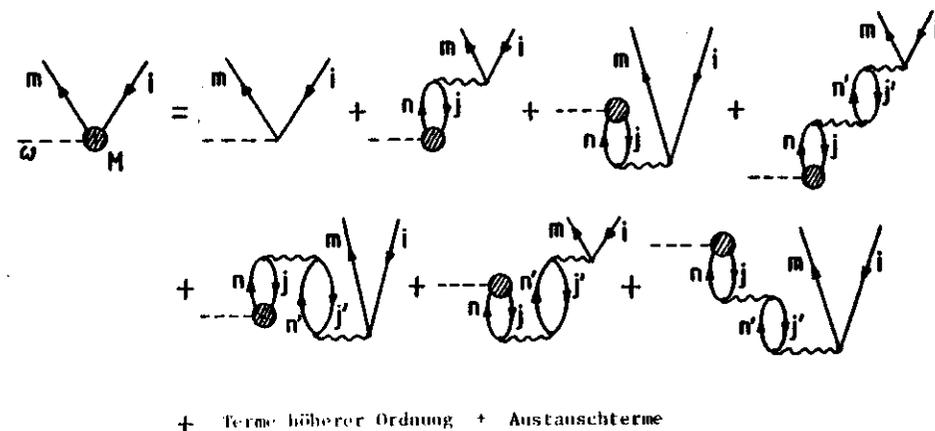


Abb. II/1: Graphische Darstellung der RPAE - Korrelationsbeiträge (nach Wend71, AmCh75)

Richtung (bzw. entgegengesetzt) der Zeitachse repräsentieren Elektronen (bzw. Löcher) gestrichelte Linien entsprechen dem Photon und Schlangelinien der Coulomb-WW V . Der schraffierte Kreis stellt jeweils das Übergangsmatrixelement M mit Korrelation dar.

Zur Bestimmung des Übergangsmatrixelementes ist es nicht notwendig, Gesamtwellenfunktionen der beteiligten Zustände zu berechnen, da die RPAE die Übergangsmatrix aus Gl. 11:52 mit Hilfe von Matrizenoperationen direkt ermittelt. Die RPAE betrachtet als Korrelationen nur Teilchen-Loch-Paarerzeugungen und -Paarvernichtungen, sie enthält keine Wechselwirkungen zwischen mehreren angeregten Teilchen (ChFa76/1) und berücksichtigt weder Polarisationseffekte wie



oder Relaxationen, also Reorientierungen des Ions wie



(Kell78) und damit auch keine Änderung der Abschirmung des Kernfeldes, das auf das Photoelektron wirkt (Amus74).

11.7.2.3 MBPT

Die "many-body perturbation theory" (MBPT) wurde von K. A. Brueckner und J. Goldstone (Gold57) für die Untersuchung der Wechselwirkung der Nukleonen im Atomkern entwickelt und später insbesondere von H. P. Kelly (Kell69) auf die Berechnung der Korrelationsenergien und Übergangswahrscheinlichkeiten in der Atomhülle angewendet. Mit der MBPT kann das Dipol-Matrixelement $\langle \psi_k | \sum_n z_n | \psi_i \rangle$ direkt ermittelt werden, ohne daß eine Bestimmung der Gesamtwellenfunktionen ψ_k, ψ_i notwendig ist.

Der N-Teilchen-Hamilton-Operator

$$H = \sum_{n=1}^N T_n + \sum_{n<j} v_{nj} \quad (11:53)$$

mit dem Ein-Teilchen-Operator T_n und dem Zwei-Teilchen-Operator v_{nj} wird durch

$$H_0 = \sum_{n=1}^N (T_n + V_n) \quad (11:54)$$

ersetzt, wobei v_{nj} durch das zentrale HF-Potential V_n genähert wird. Die Differenz

$$H' = H - H_0 = \sum_{n<j} v_{nj} - \sum_n V_n \quad (11:55)$$

wird als Störung aufgefaßt, der die ungestörten Wellenfunktionen ϕ_m unterworfen sind, die der Gleichung

$$H_0 \phi_m = E_m^{(0)} \phi_m \quad (11:56)$$

genügen (Kell78). Liegt wie bei der Photoabsorption eine zusätzliche Störung durch ein äußeres elektromagnetisches Feld V_{ex} vor, so ist dieses noch zu H' hinzuzufügen.

Die formale Entwicklung der gestörten Gesamtwellenfunktion Ψ aus ϕ erfolgt mit der zeitabhängigen Störungsrechnung, bei der die Störung langsam adiabatisch eingeschaltet wird (Kell69). Das führt zu einer Reihenentwicklung der U-Matrix, die als Antwort auf die Störung H' die Funktionen ϕ zu den Funktionen Ψ modifiziert. Damit kann das Dipol-Matrixelement geschrieben werden als (ChFa76/1):

$$\langle \psi_k | \sum_n z_n | \psi_i \rangle = \langle \phi_k | U_k^\dagger (\sum_n z_n) U_i | \phi_i \rangle \quad (11:57)$$

mit den Reihenentwicklungen für die Matrizen U:

$$U_i = 1 + \left\{ \sum_p \frac{|p\rangle\langle p|V|}{E_i - H_{op}} \right\} + \left\{ \sum_{p,q} \frac{|p\rangle\langle p|V|q\rangle\langle q|V|}{(E_i - H_{op})(E_i - H_{oq})} \right\} + \dots \quad (11:58)$$

und

$$U_k^\dagger = 1 + \left\{ \sum_p \frac{V|p\rangle\langle p|}{E + E_i - H_{op}} \right\} + \left\{ \sum_{p,q} \frac{V|p\rangle\langle p|V|q\rangle\langle q|}{(E + E_i - H_{op})(E + E_i - H_{oq})} \right\} + \dots \quad (11:59)$$

In diesen Reihenentwicklungen stellt V die interelektronische Wechselwirkung dar, die im HF-Hamilton-Operator H^N nicht enthalten ist. $|p\rangle$ und $|q\rangle$ stehen für Zustände, die durch Anregung beliebig vieler Teilchen in Eigenzustände von H^N erreichbar sind. E gibt die Anregungsenergie durch das Photon an, E_i die Energie des Ausgangszustandes (z.B. Grundzustand) und H_{op}, H_{oq} die Eigenenergie des H^N -Operators für die $|p\rangle$ - und $|q\rangle$ -Zustände.

In der MBPT ist - ähnlich wie in der RPAE - eine diagrammatische Darstellung der Reihenentwicklung für den Operator $U_k^\dagger \cdot (\sum_n z_n) \cdot U_i$ mit Hilfe von Feynman-Graphen möglich, mit der systematisch gewisse Unterreihen zu kompakten Formen zusammengefaßt und berechnet werden können. Da die MBPT bei der Störungsrechnung von der gesamten restlichen Störung H' ohne Einschränkung ausgeht, können mit den Diagrammen auch sämtliche Korrelationsarten erfaßt werden. Wegen des erheblichen Rechenaufwandes werden die sämtlichen Korrelationsarten jedoch nur in wenigen Ordnungen (bis zur zweiten oder dritten) berücksichtigt (wohingegen die RPAE nur wenige Korrelationsarten bis zur unendlichen Ordnung berechnet).

II.7.2.4 R-Matrix-Theorie

Die R-Matrix-Theorie (RMT) wurde zuerst von E. P. Wigner und L. Eisenbud (WiEi47) zur Untersuchung von Streu- und Reaktionsprozessen an Atomkernen entwickelt und später ausführlicher ebenfalls in Hinblick auf Kernreaktionen von A. M. Lane und R. G. Thomas (LaTh58) formuliert. Die Anwendung der RMT auf allgemeine atomare Prozesse zeigen P. G. Burke und Mitarbeiter (BuRo75, Burk78), speziell wurde die RMT bei der Behandlung von Elektron-Atom-Streuungen (BHR71) und der Photoionisation (BuTa75) eingesetzt. Auf diesen letzten Prozeß soll hier eingegangen werden. Die Beschreibung der RMT stützt sich hauptsächlich auf BHR71, BuRo75, BuTa75 und Burk78.

Während die RPAE und die MBPT die Korrelationseffekte mit in den Übergangoperator einbeziehen (Heisenberg-Bild) und direkt das Übergangsmatrixelement berechnen, ohne auf die tatsächliche Form der Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustandes einzugehen, arbeitet die RMT dagegen mit einem $N+1$ - Teilchen - Dipol - (oder höheren Multipol -) Operator (etwa in der Längen- oder Geschwindigkeitsform) und untersucht genau die Form der beteiligten Gesamtwellenfunktionen, die durch Potential- und Korrelationswechselwirkungen natürlich sehr komplizierter Natur ist. Um dennoch mit den gestörten Zuständen ein realistisches Matrixelement bestimmen zu können, schlägt die RMT folgenden Weg ein:

Der Ortsraum um das Atom wird in eine innere Region (Kugel mit Radius $r=a$) und eine äußere Region aufgeteilt (Abb. II/2). Die Kugel enthält möglichst die vollständige Ladungsverteilung des Atoms, in ihr sind die Elektronen den Korrelationseinflüssen unterworfen und Gesamtwellenfunktionen sind schwierig zu erhalten. Außerhalb der Kugel verschwinden die Korrelationen, es wirkt nur das Coulomb-Potential des Kerns und der Elektronen. Das Photoelektron ist als Coulomb-Welle darstellbar.

Im Inneren werden die Gesamtwellenfunktionen Ψ sowohl für den Anfangs- (i) als auch für den Endzustand (f) nach R-Matrix-Basisfunktionen Ξ entwickelt

$$\Psi^{i,f} = \sum_k A_k^{i,f} \cdot \Xi_k^{i,f} \quad (II:60)$$

Die Ξ_k sind $(N+1)$ - Teilchen - Wellenfunktionen, die aus N - Teilchen - Rumpfwellenfunktionen ϕ_i und der Radialbasisfunktion w_{ij} des $(N+1)$ -ten Elektrons (= Photoelektron) bestehen. Die ϕ_i sind Linearkombinationen aus Slater-Determinanten, die die energetisch möglichen Zustände vor und nach der Ionisation repräsentieren. Weiterhin enthalten die Ξ_k höhere, virtuell besetzte Zustände ϕ_j der gleichen Symmetrie wie die ϕ_i , die ϕ_j erlauben die Berücksichtigung von Korrelationseffekten. Der Radius $r = a$ wird so gewählt, daß die ϕ_i und ϕ_j für $r > a$ verschwinden. Für die Radialbasisfunktionen $w_{ij}(r)$ werden Randbedingungen aufgestellt:

$$w_{ij}(0) = 0; \quad a/w_{ij}(r) \cdot dw_{ij}/dr \Big|_{r=a} = b (= 0) \quad (II:61)$$

Die endgültige Radialfunktion $y_j(r)$ des Photoelektrons für $r < a$ ergibt sich zu

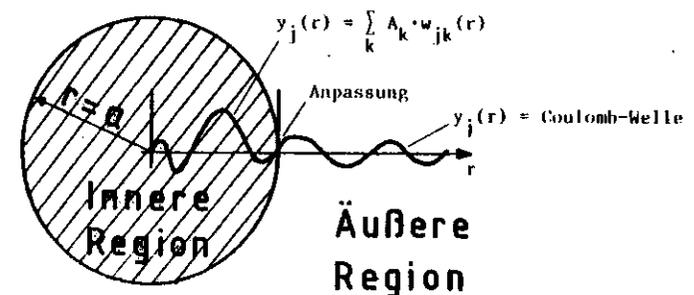


Abb. II/2: Ortsraumteilung in der R-Matrix-Theorie.

$$y_j(r) = \sum_k A_k \cdot w_{jk}(r) \quad (11:62)$$

Die R-Matrix-Basisfunktionen Ξ_k werden aus einer HF- oder MCHF-Rechnung nur im Inneren der Kugel für eine einzige Energie gewonnen. Im Endzustand enthalten die Ξ_k Kontinuumswellenfunktionen für das Photoelektron. Wegen der logarithmischen Randbedingungen (Gl. 11:61) für die Radialbasisfunktionen w_{ij} bricht das Kontinuum in diskrete Zustände auf mit diskreten Eigenenergien E_k , $k = 1, \dots, \infty$, so daß man auch für den Endzustand einen vollständigen Satz von R-Matrix-Basisfunktionen Ξ_k erhält.

In der äußeren Region resultiert die Radialfunktion $y_j(r)$ aus einer gekoppelten Differentialgleichung und asymptotischen Randbedingungen für $r \rightarrow \infty$. Die Anpassung der Radialfunktionen im Äußeren an die aus der inneren Region (Gl. 11:62) erfolgt mit Hilfe der logarithmischen Randbedingungen (Gl. 11:61) auf dem Rand der Kugel (Abb. 11/2):

$$y_i(r=a) = \sum_j R_{ij}(E) \cdot (a \cdot dy_j/dr - b \cdot y_j)_{r=a} \quad (11:63)$$

Dabei ist R_{ij} die R-Matrix ("Reaktions"-Matrix)

$$R_{ij}(E) = 1/2a \cdot \sum_k w_{ik}(a) \cdot w_{jk}(a) / (E_k - E) \quad (11:64)$$

Die R-Matrix R_{ij} ist auf dem Rand $r = a$ definiert und enthält die Information über die Bewegung des Photoelektrons im Inneren. R_{ij} wird aus der HF- oder MCHF-Rechnung für die Ξ_k gewonnen. Für die Anpassung selbst ist also die Kenntnis der Radialfunktion y_j im Inneren nicht notwendig. Die Entwicklungskoeffizienten A_k (Gl. 11:60, 62) lassen sich aus der R-Matrix, den äußeren Radialfunktionen $y_j(r=a)$ und den Radialbasisfunktionen w_{jk} auf dem Rand berechnen.

Der Vorteil der RMT liegt darin, daß die den Korrelationen unterworfenen Radialfunktionen des Photoelektrons im Inneren nicht bestimmt zu werden brauchen. Die Basisfunktionen des Photoelektrons und des Rumpfes werden aus einer einzigen HF- oder MCHF-Rechnung nur im Innenbereich gewonnen. Die daraus resultierende R-Matrix ist damit für alle Energien bekannt. Für die Radialfunktionen des Photoelektrons

im Äußeren, wo keine Korrelationen herrschen, muß bei jeder Energie die gekoppelte Differentialgleichung gelöst und die asymptotische Entwicklung neu aufgestellt werden. Aus der Ein-Elektronen-Radialfunktion in der äußeren Region, der Anpassung dieser Funktion am Rand des Inneren und der HF- oder MCHF-Rechnung im Innenbereich wird die Gesamtwellenfunktion Ψ_i bzw. Ψ_f in der inneren Region gewonnen. Damit ist das Dipol-Matrixelement $(\Psi_f | \sum_j z_j | \Psi_i)$ bzw. $(\Psi_f | \sum_j \partial/\partial z_j | \Psi_i)$ berechenbar.

Die Viel-Teilchen-Theorie der atomaren Übergänge ist von Chang & Fano (ChFa76/1, ChFa76/2) auf den wellenmechanischen Formalismus zurückgeführt worden, der von Condon & Shortley (CoSh70) und Racah (Raca42/1, Raca42/2, Raca43/3) stammt. Durch gewisse Vereinfachungen können daraus die RPAE und MBPT abgeleitet werden. Die Korrelationseffekte können hierbei auch mit der RMT behandelt werden.

Die RMT ist in Ansatz und Formalismus mit der Quantendefekt-Theorie (Seat66/1, Seat66/2) eng verknüpft (Lee74, Fano75) und findet dort auch Anwendung (Bely66). Die Berechnung der R-Matrix in der Quantendefekt-Theorie kann mit Variationsverfahren durchgeführt werden (FaLe73, ObNe73).

11.7.2.5 RPAE, MBPT, RMT: Vergleich zum Experiment

Die RPAE ist hauptsächlich zur Berechnung der Photoionisation schwerer Atome mit abgeschlossenen Schalen geeignet und hat damit ihre größten Erfolge erzielt (Edelgase: ACC71). Daneben existieren auch Rechnungen für abgeschlossene, leichtere Atome (Erdalkaliatome: AmCh75). Bei den leichten, offenschaligen Atomen (He, Li, Be: ACZR76) gibt es mäßig gute Übereinstimmungen zum Experiment, wogegen die RPAE bei den schweren, offenschaligen Atomen versagt (Cs: Comb77/2, Ba: Wend73/2, FCK74). Erst die Hinzunahme von Relaxations- und relativistischen Effekten führt zu guten Resultaten (Ba: Wend74).

Die MBPT erzielt gute Übereinstimmung zum Experiment bei der Untersuchung der Photo-

ionisation schwerer Atome mit abgeschlossene Schalen (Zn: FlKe74, Cd: Kell78). Sie ist auch in der Lage, Resonanzstrukturen richtig zu berechnen (Zn: FlKe74, C: CaKe76). Die MBPT ist auch auf offene Schalen anwendbar (C: CaKe76, Na (mäßig gute Übereinstimmung): ChKe75, Chan75). Gute Ergebnisse gewinnt die MBPT bei der Berechnung von Mehrfach-Ionisationsprozessen (Ne: ChPo75, Ar: Kell78).

Die RMT ist am häufigsten bei der Anregung leichter Atome mit offenen Schalen eingesetzt worden (C, N, O, Al: Burk78). Sie scheint am besten geeignet zu sein, Resonanzstrukturen diskreter Übergänge zu berechnen (Kell78). Erfolge verzeichnet sie auch bei der Photoabsorption der Edelgase (Ne, Ar: BuTa75).

Mit allen Theorien wurde versucht, die Absorption des leichten, offenschaligen Atoms Chlor zu berechnen (RPAE: Arms74, StAr76; MBPT: Kell78; RMT: LaCo77). Die Ergebnisse sind unterschiedlich, ein Vergleich zum Experiment steht noch aus. Mit keiner der Viel-Teilchen-Theorien ist bisher die Anregung aus einer inneren Schale eines schweren oder mittelschweren Atoms mit nicht-abgeschlossenen äußeren Schalen mit $\ell > 1$ untersucht worden, wie etwa die 3p-Anregung eines 3d-Übergangselementes.

11.8 Auger - Zerfälle

Für die in dieser Arbeit untersuchten Spektren ist eine Anregung aus inneren Schalen von besonderer Bedeutung. Diese Anregung kann recht komplizierte Korrelationseffekte mit sich führen, die das zu beobachtende Spektrum wesentlich beeinflussen können. Zu diesen Korrelationseffekten gehören die Zwei-Elektronen-Anregungen (Conn78), die "shake-up/off"-Prozesse (CaKr65, Carl67) und der Auger-Zerfall (BuAs72).

Ist aus einer inneren Schale c_1 (Abb. 11/3.a,b) ein Elektron in den höheren Zustand a (gebunden oder frei) angeregt worden, so können zwei konkurrierende Prozesse das Loch in c_1 wieder auffüllen; ein Elektron aus einem höheren Niveau c_3 kann in den unbesetzten Zustand übergehen und die Energiedifferenz $E_{c_3} - E_{c_1}$ als Licht aussenden

(Fluoreszenz, Abb. 11/3.c). Oder ein Elektron aus dem höheren Niveau c_2 überträgt in einem strahlungslosen Übergang nach c_1 die Energiedifferenz $E_{c_2} - E_{c_1}$ auf ein anderes Elektron in c_3 , das in das Kontinuum k angehoben wird (Auger-Übergang, Abb. 11/3.d). Die Wahrscheinlichkeit für beide Prozesse hängt in unterschiedlicher Weise von Z ab. Bei Anregungen aus der K-Schale überwiegt der strahlungslose Übergang für $Z \leq 30$, bei Anregungen aus höheren Schalen als K nimmt für $Z \leq 30$ der Auger-Zerfall gegenüber dem strahlenden Zerfall noch stärker zu (KoTo78).

Die Wahrscheinlichkeit W eines Auger-Prozesses ist gegeben durch (AJS77, BuAs72):

$$W_{fi} \propto \left| \int \psi_f \cdot \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \cdot \psi_i \, d\vec{r} \right|^2 \quad (11:65)$$

ψ_f und ψ_i sind Gesamtwellenfunktionen des Atoms im Anfangs- (i) und Endzustand (f).

Werden die Wellenfunktionen in der LS-Kopplung dargestellt, so verschwindet das Auger-Matrixelement

$$(S' L' J' M' | \sum e^2 / r_{ij} | S L J M) \quad (11:66)$$

nur dann nicht, wenn die Auger-Auswahlregeln $S = S'$, $L = L'$, $J = J'$ und $M = M'$ erfüllt sind. In der jj -Kopplung ist das Auger-Matrixelement

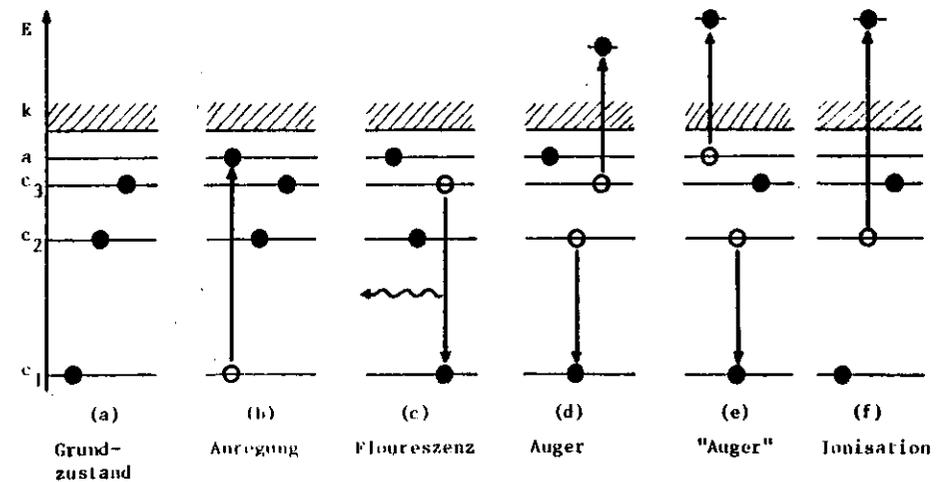


Abb. 11/3: Zerfallskanäle einer diskreten Anregung.

$$(j_1' j_2' J' M' | e^2/r_{ij} | j_1 j_2 J M) \quad (11:67)$$

nur dann nicht Null, wenn $J = J'$ und $M = M'$ gilt. Weiter gilt für die direkt am Auger-Übergang beteiligten beiden Elektronen wegen der Paritätserhaltung (BuAs72)

$$(l_1 + l_2) - (l_1' + l_2') = \text{gerade} \quad (11:68)$$

Wegen der Darstellung der Gesamtwellenfunktion Ψ als Linearkombination von Slater-Determinanten läßt sich W_{fi} auf Zwei-Teilchen-Matrixelemente $(c_1 k | e^2/r_{ij} | c_2 c_3)$ (Gl. 11:23) zurückführen. Diese Matrixelemente lassen sich in einen winkelabhängigen Teil und in ein Radialteil $R^k(c_1 k, c_2 c_3)$ (Gl. 11:24) separieren (AJS77, KCC71). Sowohl bei der Rückführung auf das Zwei-Teilchen-Matrixelement als auch bei der Auswertung des winkelabhängigen Teils treten Clebsch-Gordon-Koeffizienten in Form recht komplizierter Ausdrücke auf. Diese Ausdrücke können wegen der Symmetrieeigenschaften der Clebsch-Gordon-Koeffizienten (Mess64) zu weiteren Auswahlregeln führen, die den Auger-Zerfall für bestimmte Terme der Wellenfunktion verbieten (DaFe78) (vergl. Kap. V.1.1).

Die Radialintegrale R^k (verallgemeinerte Slater-Integrale) bestimmen - ähnlich wie die Überlappintegrale der Dipol-Matrixelemente (Gl. 11:45) - die Stärke des Auger-Zerfalls und damit die Auger-Linienbreite. Liegen die Zustände c_1 und c_2 oder c_1 und c_3 (Abb. 11/3.d) in der gleichen Hauptschale n , so sind große Werte für R^k zu erwarten. Ein solcher Auger-Zerfall wird Coster-Kronig-Übergang genannt. Ist sogar $n_{c_1} = n_{c_2} = n_{c_3}$, so liegt ein Super-Coster-Kronig-Übergang vor mit einer noch stärkeren Linienverbreiterung (McGu72). Während CK-Übergänge nur für L- und höhere Anregungen möglich sind, existieren SCK-Zerfälle erst für M-Anregungen.

In sehr schweren Elementen wie Xenon (Loch in der N-Schale) existiert sogar ein Super-Super-Coster-Kronig-Übergang, bei dem das angehobene Elektron aus c_3 nicht in das Kontinuum k übergeht, sondern in einen gebundenen Zustand c_4 mit der gleichen Hauptquantenzahl wie c_3 , c_2 und c_1 gelangt (Wend78).

11.9 "Auger" - Zerfälle und Autoionisation

In Abb. 11/3.e wird ein weiteres Beispiel einer strahlungslosen Besetzung des Zustandes c_1 gezeigt. Dieser Übergang unterscheidet sich von dem Auger-Zerfall in Abb. 11/3.d dadurch, daß in Abb. 11/3.e der ionische Endzustand im Gegensatz zu Abb. 11/3.d auch durch einen Ionisationsprozeß (Abb. 11/3.f) erreichbar ist. Die Übergänge in Abb. 11/3.e und Abb. 11/3.f gehen vom gleichen Anfangszustand in den gleichen Endzustand und sind daher physikalisch nicht unterscheidbar. Der "Auger"-Zerfall in Abb. 11/3.e ist im Gegensatz zum reinen Auger-Zerfall mit einer Autoionisation identisch.

"Auger"-Zerfall und Auger-Zerfall sind dagegen sehr wohl zu unterscheiden. Der reine Auger-Zerfall führt zu einer symmetrischen Verbreiterung des c_1 -Lochzustandes, in einem Absorptionsspektrum resultiert daraus eine Lorentzlinie (abgesehen von Verbreiterungen durch die Apparatur und andere Einflüsse). Beim "Auger"-Zerfall oder Autoionisation interferiert die diskrete Anregung, die das c_1 -Loch erzeugt, mit dem Kontinuumsübergang der Ionisation, wodurch im Spektrum ein asymmetrisches Autoionisationsprofil (Fano-Profil) (Fano61) entsteht (Wend78, WeNu78).

11.10 Wechselwirkung zwischen diskreten und Kontinuumsanregungen

Der Absorptionsverlauf, der aus der Interferenz zwischen diskreten und Kontinuumsanregungen entsteht, ist von U. Fano (Fano61) und J. W. Cooper (FaCo65, FaCo68) berechnet worden. Es wurden die Fälle (a) Wechselwirkung zwischen einem diskreten Übergang und einem Kontinuum, (b) zwischen einem diskreten Übergang und mehreren Kontinua und (c) zwischen mehreren diskreten Übergängen und einem Kontinuum untersucht. Der verbleibende Fall (d) einer Interferenz zwischen mehreren diskreten Anregungen und mehreren Kontinua, die ihrerseits untereinander wechselwirken können, ist auf unterschiedliche Weise von F. H. Mies (Mies68), U. Fano (Fano75) und L. C. Davis & L. A. Feldkamp (DaFe77) behandelt worden.

Es wird zunächst der Fall (a) betrachtet: Aus dem Grundzustand $|g\rangle$ eines Atoms erfolgt eine Anregung in einen gebundenen Zustand $|\phi\rangle$ mit der Eigenenergie E_ϕ , ebenfalls ist bei der gleichen Energie E ein Übergang in einen Kontinuumszustand $|\psi_E\rangle$ möglich. Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung tritt eine gegenseitige Störung zwischen $|\phi\rangle$ und $|\psi_E\rangle$ auf, die durch das Matrixelement $\langle\psi_E|H|\phi\rangle = V_E$ dargestellt wird. Das Betragsquadrat $|V_E|^2$ ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen $|\phi\rangle$ und $|\psi_E\rangle$ und kann als eine Verbreiterung Γ des Zustandes $|\phi\rangle$ durch Autoionisation interpretiert werden: $2\pi|V_E|^2 = \Gamma$. Infolge der Wechselwirkung wird die Eigenenergie E_ϕ um den Beitrag (P = Cauchyscher Hauptwert des Integrals):

$$F(E) = P \int |V_{E'}|^2 / (E - E') dE' \quad (II:69)$$

zur Resonanzenergie $E_R = E_\phi + F(E)$ verschoben. Der diskrete Zustand $|\phi\rangle$ erhält eine Beimischung von Kontinuumszuständen und wird zu $|\phi\rangle$ modifiziert:

$$|\phi\rangle = |\phi\rangle + P \int V_{E'} \cdot |\psi_{E'}\rangle / (E - E') dE' \quad (II:70)$$

Der Gesamtzustand der Autoionisation sei Ψ_E , der Übergangoperator (Dipoloperator) sei T . Mit der reduzierten Energievariablen ϵ :

$$\epsilon = (E - E_\phi - F(E)) / (\pi |V_E|^2) = (E - E_R) / (\Gamma/2) \quad (II:71)$$

und dem q -Parameter (Asymmetrieparameter):

$$q = \frac{\langle\phi|T|g\rangle}{\pi V_E^* \langle\psi_E|T|g\rangle} \quad (II:72)$$

kann das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten $|g\rangle \rightarrow |\psi_E\rangle$ und $|g\rangle \rightarrow |\phi\rangle$ durch eine einfache Kurvenschar dargestellt werden (Abb. II/4):

$$\frac{|\langle\psi_E|T|g\rangle|^2}{|\langle\phi|T|g\rangle|^2} = \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad (II:73)$$

Das Quadrat des q -Parameters kann anschaulich interpretiert werden als das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeit vom Grundzustand $|g\rangle$ zum modifizierten diskreten Zustand $|\phi\rangle$ und von $|g\rangle$ zum Kontinuumszustand $|\psi_E\rangle$ gewichtet mit der Verbreiterung Γ , die durch die Wechselwirkung $\langle\psi_E|H|\phi\rangle$ verursacht wird:

$$q^2 = \frac{|\langle\phi|T|g\rangle|^2}{\pi |\langle\psi_E|T|g\rangle|^2 \cdot \Gamma/2} \quad (II:74)$$

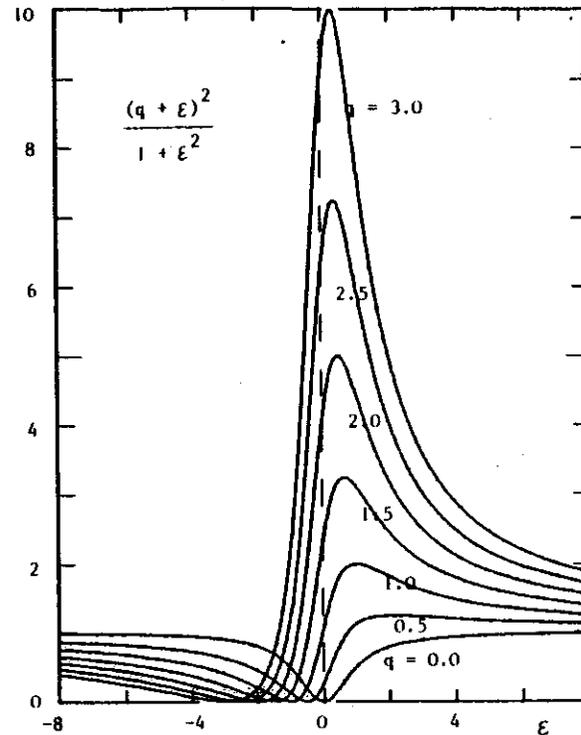


Abb. II/4: Fano-Profile für verschiedene q -Werte (nach Fano61).

Für den Wirkungsquerschnitt σ_a der nicht-gestörten Kontinuumsabsorption besteht die Proportionalität

$$\sigma_a \propto E \cdot |\langle\psi_E|T|g\rangle|^2 \quad (II:75)$$

daher gilt für den gesamten Absorptionsquerschnitt $\sigma(E)$:

$$\begin{aligned} \sigma(E) &\propto E \cdot |\langle\psi_E|T|g\rangle|^2 \\ &= \sigma_a \cdot \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \end{aligned} \quad (II:76)$$

Je nach Größe des q -Parameters erhält man für den Absorptionsquerschnitt unterschiedliche Fano-Profile (Abb. II/4). $q = 0$ bedeutet, daß die Stärke des Kontinuumsüberganges $\langle\psi_E|T|g\rangle$ wesentlich größer ist als die des diskreten Überganges $\langle\phi|T|g\rangle$. Es entsteht im Absorptionsver-

lauf durch die spektrale Repulsion eine Antiresonanz-Linie. Ist dagegen der Kontinuumsübergang vernachlässigbar klein, so folgt mit $q = \infty$ das normale Lorentz-Profil einer diskreten Anregung. Bei den dazwischenliegenden Kurven ($0 < q < \infty$) erkennt man, daß das Maximum nicht etwa die Resonanzenergie E_R anzeigt, diese liegt vielmehr an der steilen Flanke zwischen dem Maximum und dem Minimum.

Die Hinzunahme von mehreren Kontinua, die zwar untereinander nicht, wohl aber alle mit einem diskreten Übergang wechselwirken (Fall b), modifiziert das Ergebnis von Fall (a) in der Weise, daß zu dem stark oszillierenden Term (Gl. II:76) ein glatt-

verlaufender Untergrund σ_b hinzukommt, so daß für den Absorptionsquerschnitt gilt:

$$\sigma(E) = \sigma_a \cdot \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} + \sigma_b \quad (11:77)$$

Fall (c) findet Anwendung bei der Überlagerung von Rydberg-Serien mit einem Kontinuum. Ähnlich wie im Fall (a) auftretende Resonanzverschiebungen und hier hinzutretenden Wechselwirkungen zwischen den diskreten Zuständen untereinander zwingen das Übergangsmatrixelement zu starken Oszillationen.

Berücksichtigt man als Erweiterung von Fall (c) eine Wechselwirkung von mehreren Kontinua (Fall d), so treten neue, andere Resonanzerscheinungen auf, die das Spektrum völlig anders erscheinen lassen und eine Interpretation aufgrund der beobachteten Linienprofile und Energielagen äußerst erschweren oder unmöglich machen (Mies68, Cod176).

Die Erscheinung der Fano-Profilen ist nicht auf atomare Spektren beschränkt. Auch in Festkörperspektren existieren sie als Folge der Interferenz zwischen lokalen Anregungen und einem Untergrundkontinuum (ShTo68).

II.11 Atomare Übergänge in Festkörpern

Wie in Kap. V.2 dargestellt wird, zeigen die 3p-Anregungen der 3d-Übergangsmetalle einen Absorptionsverlauf (SHK69, WeGa74), der nicht mit dem Ein-Teilchen-Bändermodell zu interpretieren ist. Zu seiner Deutung ist ein Absorptionsmodell vorgeschlagen worden, in dem atomare Übergänge eine dominante Rolle spielen (McGu72, MYC74). Daher soll in diesem Kapitel auf atomare Prozesse in Festkörpern eingegangen werden.

Die Ein-Elektronen-Wellenfunktionen eines Festkörpers lassen sich durch Bloch-Funktionen beschreiben (Hell76):

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = \tilde{u}_{nk}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (11:78)$$

Bloch-Funktionen sind ebene Wellen ($e^{i\vec{k}\vec{r}}$), deren Amplitude ($\tilde{u}_{nk}(\vec{r})$) Gitterperiodi-

zität aufweist, und sie genügen der Schrödinger-Gleichung

$$\{-\hbar^2/2m \cdot \nabla^2 + P(\vec{r})\} \psi_{nk}(\vec{r}) = W_{nk} \psi_{nk}(\vec{r}) \quad (11:79)$$

$P(\vec{r})$ ist die Summe der Potentiale aller Ionen, sie ist ebenfalls translations-symmetrisch im Gitter. Für die gebundenen Zustände gilt näherungsweise, daß die Amplitudenfunktion $\tilde{u}_{nk}(\vec{r})$ durch die Eigenzustände des freien Atoms $u_{nk}(\vec{r})$ ersetzt werden können. Diese Näherung ist umso besser, je fester die Elektronen gebunden sind. Bei den Rumpfniveaus ist $\tilde{u}_{nk}(\vec{r})$ in der Umgebung des Kerns identisch mit dem entsprechenden atomaren Eigenzustand, zwischen den Kernen verschwindet die Amplitude, es liegen hier also lokalisierte Zustände vor. Die atomaren Eigenzustände der äußeren Elektronen nehmen dagegen breiteren Raum ein, sie überlappen zwischen den Kernen merklich, so daß ein solches Elektron nicht mehr eindeutig einem bestimmten Atom zuzuordnen ist, es ist delokalisiert.

Die Übergangswahrscheinlichkeit ist über die Oszillatorstärke abhängig von dem Überlappintegral (Gl. 11:45, Kap. 11.5). Daher spielt bei einer Anregung aus dem scharfen Rumpfniveau $|i\rangle$ in den etwa teilweise delokalisierten Zustand $|f\rangle$, der nur eine geringe Überlappung mit Nachbaratomen aufweisen soll, nur der Teil der Wellenfunktion $|f\rangle$ eine Rolle, der die gleiche räumliche Ausdehnung um den Kern überstreicht wie der Rumpfniveauzustand $|i\rangle$. Die geringe Überlappung benachbarter Zustände $|f\rangle$ zwischen den Kernen hat somit keinen Einfluß auf die Anregung. Da dieser Übergang ohne Wechselwirkung mit anderen Kristallatomen stattfindet, kann er als Anregung in einem freien Atom betrachtet werden.

Obwohl die Wellenfunktionen der Rumpfniveaus im Festkörper durch atomare Funktionen ersetzt werden können, stimmen die Bindungsenergien der Niveaus im festen und atomaren Zustand im allgemeinen nicht überein. Denn die Grundkonfiguration kann im Atom eine andere als im Kristall sein (WPR76), das Rumpfniveau erfährt durch die Nachbaratome ein anderes Potential und bei der Ionisierung können im Festkörper andere Relaxationsprozesse auftreten als im Atom (Wila78). Aufgrund dieser Effekte übertrifft die Bindungsenergie eines Rumpfniveaus im freien Atom diejenige im Metall

um mehrere eV (SMKM77).

Die Wellenfunktionen des Valenz- und Leitungsbandes und der Kontinuumszustände müssen als Lösung des gleichen Hamilton-Operators orthogonal zu den Rumpffunktionen sein. Dies kann erreicht werden, indem das Gitterpotential durch ein Pseudopotential ersetzt wird (Made72), das zu orthogonalen Wellenfunktionen in der Schrödinger-Gleichung führt. Durch Variationsrechnung kann das Pseudopotential möglichst klein gehalten werden, daher verlaufen die Pseudowellenfunktionen glatter als die Bloch-Funktionen.

Liegt der Endzustand $|f\rangle$ eines Überganges aus dem Festkörperrumpfniveau $|i\rangle$ weit oberhalb (ca. 10 - 70 eV) des Anregungseinsatzes, so ist die Energie und somit der Wellenvektor $|\vec{k}|$ des austretenden Elektrons so groß gegen die (kleine) Schwankung des Pseudopotentials, daß dieses zu einer Konstanten gemittelt werden kann (Sonn77). Das bedeutet, die Kontinuumswellenfunktion kann mit der Wellenfunktion genähert werden, die bei der Ionisierung eines freien Atoms auftritt.

Das atomare Modell vermag den Absorptionsverlauf der Anregung aus den Rumpfniveaus der Festkörper in vielen Fällen recht gut wiederzugeben (Brow74). Insbesondere zwischen den 4d-Spektren der Seltenen Erdmetalle und den entsprechenden atomaren Spektren (Dampf) herrscht eine sehr große Übereinstimmung, die sich bis hin zu den Feinstrukturen erstreckt (Eu: MaCo76, Ce: WBS76). Mit Hilfe der atomaren Oszillatorstärke können auffallende Eigenschaften der Festkörperspektren erklärt werden, wie verzögerter Einsatz der Absorption, Cooper-Minimum, Riesen-Resonanz und der große Energiebereich des Spektrums (Comb77/2, Sonn77). Die Anwendung des atomaren Modells beschränkt sich nicht auf Strahlungsabsorption, auch bei Auger-Zerfällen, die lokalisierte Zustände betreffen, verhalten sich die Atome im Festkörper quasifrei (YATC74).

Der Vergleich mit dem atomaren Bild scheidet bei Anregungen von äußeren Zuständen, die dicht unter der Fermi-Grenze liegen, da dann Bandstruktureffekte eine entschei-

dende Rolle spielen (KKS76, SzPe78). Auch Übergänge aus Rumpfniveaus in Zustände dicht oberhalb des Anregungseinsatzes können nicht atomar erklärt werden, da die Mittelung des Pseudopotentials zu einer Konstanten in dem Fall nicht gültig ist und Relaxationen und andere Viel-Teilchen-Effekte im Ion berücksichtigt werden müssen (Kantenanomalien, "many body effects" (Haha74, Pess77)).

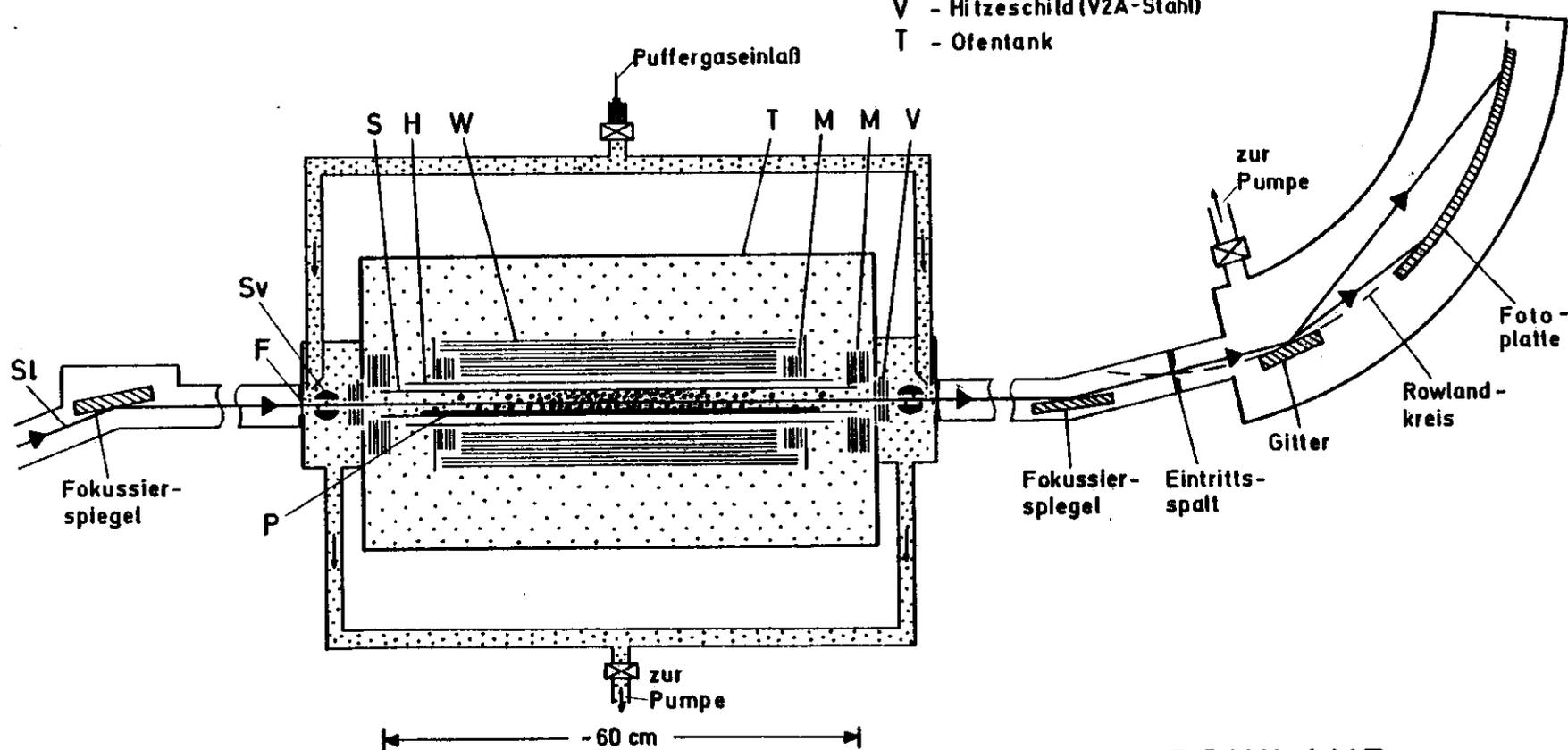
III. Experimentelle Durchführung

Ziel dieser Arbeit war es, Absorptionsmessungen an Dämpfen der 3d-Übergangsmetalle mit Hilfe der Synchrotronstrahlung durchzuführen. Solche Messungen setzen die Überwindung einiger technologischer Schwierigkeiten voraus: (1) Für eine ausreichend starke Absorption sind - wegen der apparaturbedingten Beschränkung der Dampfsäulenlänge - Dampfdruckwerte von etwa 1 Torr notwendig. Bei den meisten Übergangselementen erfordern solche Dampfdruckwerte jedoch ziemlich hohe Temperaturen (um 2000 °C). (2) Die Erfahrung aus früheren, anderen Absorptionsexperimenten zeigt, daß eine Messung an einer Substanz sich über einen längeren Zeitraum erstreckt. Die Metalldampfsäule muß daher über mehrere (8-15) Stunden stabil gehalten werden können. (3) In flüssiger Form weisen die Übergangselemente eine außerordentlich starke Aggressivität auf. Die Gefahr der Legierung mit dem Probenbehälter und anderen Teilen der Apparatur bildet daher ein ernsthaftes Problem.

III.1 Experimentelle Anordnung

Die Anordnung der Apparatur, mit der die Absorptionsmessungen ausgeführt wurden, zeigt schematisch Abb. III/1. Die Synchrotronstrahlung von DESY wird ca. 20 m vom Quellpunkt entfernt von einem goldbeschichteten Planspiegel (nicht in Abb. III/1 eingezeichnet) um 15° nach oben abgelenkt und trifft wieder nach ca. 20 m unter einem Glanzwinkel von 7.5° auf einen goldbeschichteten Toroidspiegel, den vorderen Fokussierspiegel (Abb. III/1). Von dort gelangt die Strahlung waagrecht durch die Dampfzelle, den Absorptionsofen, in dessen Mitte der horizontale Fokus des Toroidspiegels liegt. In diesem Ofen wird die Probensubstanz auf hohe Temperaturen erwärmt, so daß die Synchrotronstrahlung die dabei entstehende Dampfsäule durchdringt. Hinter dem Ofen wird die Strahlung von einem zylindrisch gebogenen Glasspiegel mit einer Kohlenstoffbeschichtung unter 12.5° Glanzwinkel auf den Eintrittspalt des 2 m - Rowlandspektrographen fokussiert. Sie trifft unter einem Glanzwinkel von 7.5° auf das goldbedampfte Konkavgitter und wird auf einer entlang dem Rowlandkreis

- ⋯ - Puffergas
- ⊘ - Probensubstanz (Dampf)
- P - Probensubstanz (flüssig)
- Sl - Synchrotronlicht
- F - Folienfenster
- Sv - Strahlverschluß (drehbar)
- S - Schiffchen (Tantal)
- H - Heizrohr (Tantal)
- W - Hitzeschild (Wolfram)
- M - Hitzeschild (Molybdän)
- V - Hitzeschild (V2A-Stahl)
- T - Ofentank



ABSORPTIONSOFEN

ROWLAND - SPEKTROGRAPH

(um 90° um Ofenachse gedreht)

Abb. III/1: Apparative Anordnung des Absorptionsexperimentes.

gebogenen Photoplatte aufgefangen. Etwa auf der Mitte der Photoplatte liegt der vertikale Fokus des Toroidspiegels.

Während in dem Ofen einige Torr Druck herrschten, konnte im Strahlrohr außerhalb des Ofens und im Spektrographen ein Vakuum von $5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ Torr aufrecht erhalten werden, das wegen der großen Entfernung vom Synchrotron den Vakuumbedingungen des Synchrotrons genügte. Daher konnte auf die Verwendung der sonst üblichen UHV-Flanschteile zugunsten von einfacheren HV-Bauteilen verzichtet werden. Geeignete Hitzblendens und Wasserkühlungen schützten die Kunststoffdichtungen (Synthesekautschuk) vor zu hoher thermischer Belastung durch den Ofen.

III.2 Der Hochtemperatur-Absorptionsofen

Die Untersuchung der 3d-Übergangsmetalldämpfe setzte die Entwicklung eines neuen Hochtemperatur-Absorptionsofens voraus, mit dem die oben erwähnten technologischen Schwierigkeiten überwunden werden konnten.

III.2.1 Materialauswahl und Legierungsprobleme

Hohe Arbeitstemperaturen und Legierungsprobleme erfordern die Verwendung von besonders wärme- und korrosionsbeständigen Materialien. Ofenteile, die den hohen Temperaturen unmittelbar ausgesetzt sein würden, konnten nur aus hochschmelzenden, wärme-festen Metallen wie Nb, Mo, Ta und W bestehen, die nur im Hochvakuum oder in einem Schutzgas (Edelgas) eingesetzt werden können und besondere Bearbeitungsmaßnahmen erfordern (Lyma61, MPlan).

Da flüssige Übergangsmetalle alle anderen Metalle rasch auflösen (Hans58), verbot sich der Einsatz eines Probenbehälters (Probenrohres) aus nur reinem wärmefesten Metall. Man kann zwar diese Metalle durch einen Überzug aus Borid, Carbide, Nitrid o.ä. korrosionsfester machen (Hans66), jedoch zeigten Versuche mit flüssigem Eisen bei ca. 1800 °C, daß auch diese Überzüge zerstört wurden. Eine Lösung des Legierungs-

problems bot die Auskleidung des Probenrohres mit einem entsprechend engeren Al_2O_3 -Keramikkrohr. Diese Keramik aus hochreinem Aluminiumoxid (99.7 %) (DegW100, DegO200) ist gasdicht und beständig gegen die Schmelzen der untersuchten Metalle. Sie weist eine gute Temperaturwechselbeständigkeit auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 2030 °C, allerdings setzt bei 1960 °C eine allmähliche Erweichung ein und ab 1920 °C beginnt die Keramik mit dem Metallprobenrohr zu versintern. Daher mußte eine obere Temperaturbegrenzung von 1950 °C, bei kurzzeitigen Messungen (ca. 2 Stunden) auch 1980 °C, in Kauf genommen werden. Die Höhe dieser Maximaltemperatur war in allen Fällen ausreichend, außer bei der Messung von Nickel, bei der eine Erhöhung um etwa 30 °C hilfreich gewesen wäre. Eine Verwendung anderer Keramikarten mit höheren maximalen Arbeitstemperaturen (ZrO_2 , BeO) war nicht möglich, da aus ihnen Rohre mit den erforderlichen Abmessungen von den Herstellern nicht oder nur mit einem erheblichen Kostenaufwand angefertigt werden konnten.

III.2.2 Der konstruktive Aufbau des Ofens

Die Konstruktion des Ofens basiert im wesentlichen auf einer Entwicklung, die von H.-W. Wolff (Wol179) erarbeitet und vom Verfasser in einigen Details vollendet wurde.

Die Temperaturen zur Verdampfung der Metalle werden durch Widerstandsheizung erzeugt. Eine Kombination aus einem Stell-Transformator und einem Hochstrom-Fest-Transformator gestattet eine Leistungsabgabe bis zu 40 kW mit Strömen bis 2000 A. Wegen der Temperaturbegrenzung durch das Keramikkrohr lagen die Maximalwerte jedoch nur bei 16 kW und 1.4 kA ($T_{max} = 1980$ °C).

Der Aufbau des Hochtemperatur-Absorptionsofens wird in Abb. III/2 und Abb. III/3 vorgestellt. Während Abb. III/2 einen skizzenhaften Längsschnitt der gesamten Ofenapparatur zeigt, gibt Abb. III/3 eine perspektivische Ansicht nur des Ofeninnenteils wieder (in Abb. III/2 hauptsächlich schraffiert gezeichnet).

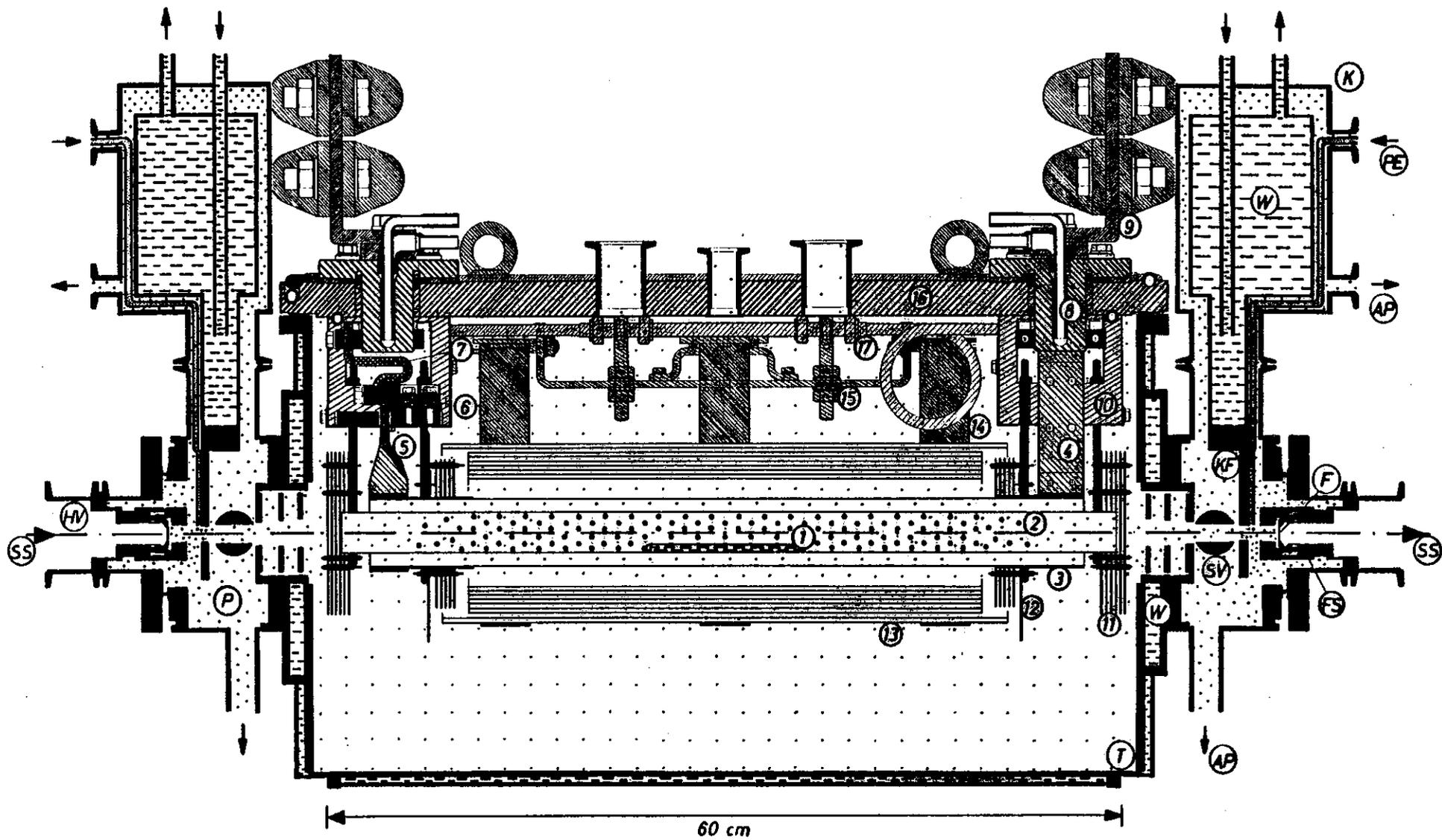


Abb. III/2: Hochtemperatur-Absorptionsofen (Längsschnitt). Bezeichnung im Text.

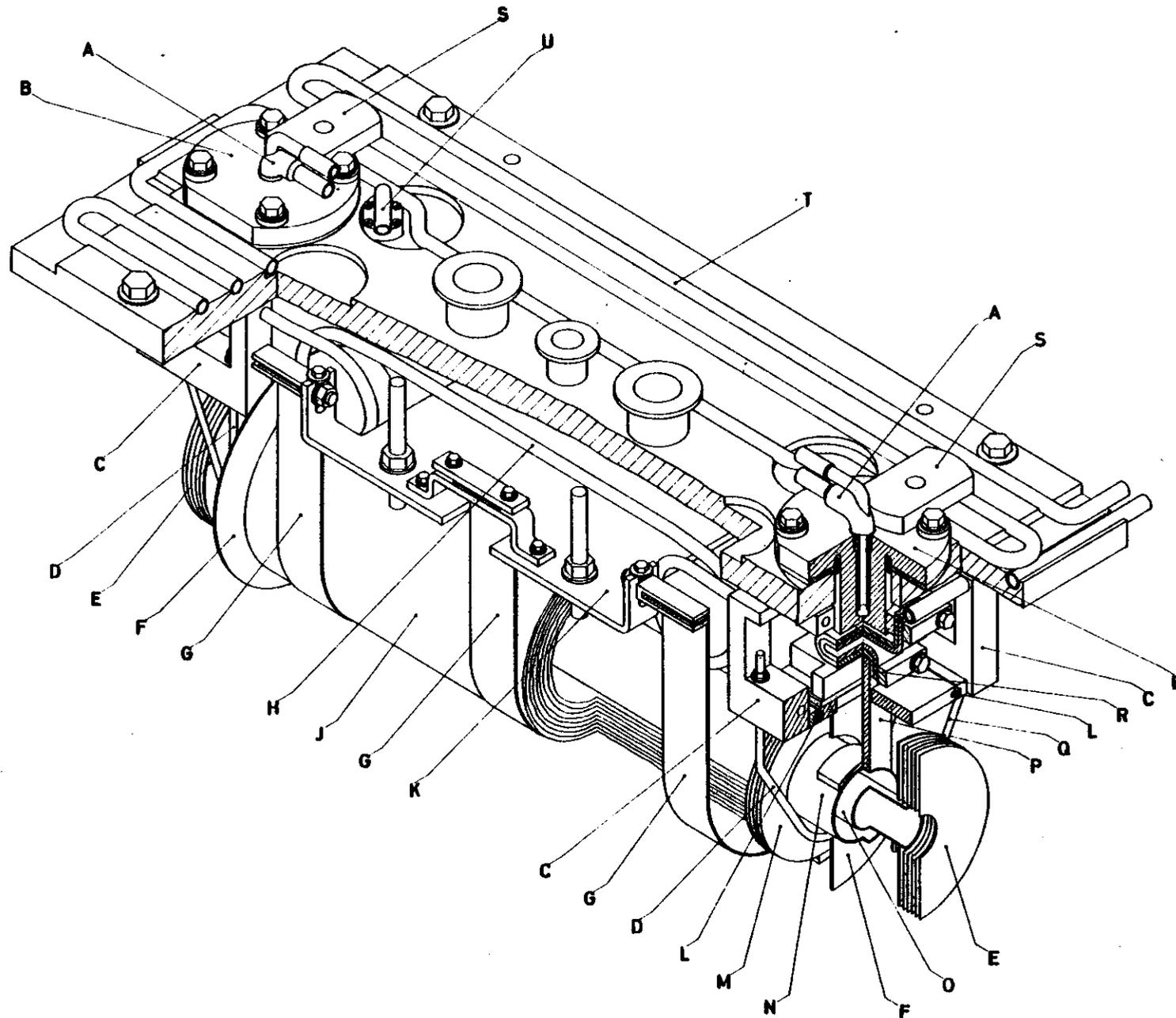


Abb. III/3: Deckel und Innenteil des Ofens. Bezeichnung im Text.

Der Innenteil ist an einem massiven, wassergekühlten (-/T)[§] Stahldeckel (16/-)[§] befestigt, der einen zylindrischen, wassergekühlten (W/-) Stahltank (T/-) nach oben verschließt. Die Zylinderachse des Tanks fällt mit der Richtung der Synchrotronstrahlung (SS/-) zusammen. Die zu untersuchende Substanz (1/-) liegt in einem Ta-Probenrohr (2/0), das zum Schutz vor Korrosion mit einem Keramikrohr ausgekleidet wird. Das Probenrohr wird von zwei Bügeln aus Molybdän an den Enden gehalten, an denen je ein Paket aus Wärmestrahlungsblenden (Mo) sitzt (11/E). Es hängt konzentrisch in dem Ta-Heizrohr (3/N), dessen Stromanschluß auf der einen Seite aus einem massiven Nb-Schenkel (4/-), auf der anderen Seite aus einer angeschweißten Ta-Fahne (5/P) besteht. Eine bewegliche Klemmung (6/L) zwischen der Ta-Fahne und einem flexiblen Cu-Blechpaket (7/R) erlaubt die thermische Ausdehnung des Heizrohres. Kupferne Vakuum-Stromdurchführungen (8/B,S) mit Wasserkühlung (-/A) verbinden den flexiblen Cu-Leiter bzw. den Nb-Schenkel mit den äußeren Stromzuführungen (9/-), von wo aus je ein Strang aus vier Kabeln zum Transformator führt. Die Klemmvorrichtungen zwischen den inneren Stromzuführungen (4/-; 5/P; 6/L; 7/R) und den Stromdurchführungen (8/B) sind durch je einen Cu-Käfig (10/C) mit Wasserkühlung (17/H,U) gegen Wärmestrahlung geschützt.

Zur Reflexion der Wärmestrahlung in den Heizbereich dienen in axialer Richtung Blendenpakete aus Molybdän (11/E; 12/F) und aus Edelstahl (zwischen 11/- und SV/-), in radialer Richtung ein Paket aus zylindrischen Wolfram- und Molybdänblechen (13/S). Dieses Paket wird von drei U-förmigen Bändern aus Molybdän (14/G) gehalten, die wiederum über die Tragplatte (15/R) an dem Tankdeckel (16/-) hängen.

Das Hochvakuum (HV/-) im Strahlrohr außerhalb des Ofens ist von der Dampfregion im Ofen (dicke Punkte in 2/-) durch zwei wenige hundert Ångström dünne Folienfenster (F/-) getrennt, die in Fensterstützen (FS/-) sitzen. Um diese Fenster vor einer Bedampfung zu schützen, wird vor ihnen an dem Kühlfinger (KF/-) der Kühlfaule (K/-) ein Puffergas (P/-; dünne Punkte in Abb. III/2) eingelassen (PE/- = Flansch für

[§]) Buchstaben hinter dem Schrägstrich (-/...) beziehen sich auf Abb. III/3, Buchstaben oder Zahlen vor dem Schrägstrich (.../-) auf Abb. III/2.

Puffergaseinlaß). Die Puffergaswirkung beruht auf der Streuung der Dampfatome an den Puffergasatomen, die mit steigender Gasdichte zunimmt. Dampfatome, die sich parallel zur Synchrotronstrahlung (SS/-) auf die Fenster zubewegen, werden durch die Streuung abgelenkt und kondensieren auf den kalten Flächen des Kühlfingers (KF/-), des Fensterstützens (FS/-) oder des drehbaren Strahlverschlusses (SV/-). Durch dosiertes Einströmen (PE/-) des Puffergases und dosiertes Abpumpen (AP/-) kann der Gasdruck über einen längeren Zeitraum sehr gut konstant gehalten werden. Außerdem wird durch das ständige Durchströmen des Puffergases das Ofeninnere gereinigt, da leichter flüchtige Verunreinigungen von dem Gas herausgewaschen werden.

Die Temperaturmessung erfolgt mit einem optischen Pyrometer, mit dem die Substanz im Probenrohr über einen in den Strahlengang einschiebbaren Spiegel auf dem Strahlverschluß (SV/-) direkt anvisiert werden kann. Zusätzliche Thermolemente gestatten eine Temperaturkontrolle anderer Ofenteile.

III.2.3 Die Stabilität der Dampfsäule

Bei dem Problem, eine Metaldampfsäule in einem Probenrohr stabil zu halten, bieten sich zwei Lösungen an: das heat pipe - Prinzip und eine Verdampfung mit möglichst geringem Massetransport. In beiden Fällen ist die Verwendung eines Puffergases hilfreich. In dem Probenrohr strömt der Dampf von der wärmsten Zone, i. a. von der Ofenmitte, zu den kühleren Enden, um dort in einer relativ schmalen Übergangszone zwischen reinem Dampf und reinem Puffergas zu kondensieren. Das besondere Merkmal des heat pipe - Prinzips liegt darin, das Kondensat wieder zur Ofenmitte zurückzuführen, so daß ein geschlossener Verdampfungskreislauf entsteht (GCE64, East68). Für diese Rückführung können z. B. die Kapillarkräfte eines Metaldrahtnetzes (ViCo69, ELSM75) oder die Zentrifugalkraft (Helu73) ausgenutzt werden. Neben der äußerst hohen Wärmeleitfähigkeit und dem Selbstreinigungseffekt der Substanz besteht der Vorteil des heat pipe - Prinzips darin, daß die Temperatur des Dampfes von der Ofenmitte bis zum Beginn der Kondensationszone nahezu konstant ist und daß die Länge der Dampf-

säule nur von der Heizleistung und dem an einer kalten Stelle des Ofens gemessenen Puffergasdruck abhängt (ViCo69). Man erhält eine stabile, homogene Dampfsäule, die Absolutmessungen von Absorptionsquerschnitten ermöglicht (CHW77, CIW78).

Eine wichtige Voraussetzung für das heat pipe - Prinzip ist ein niedriger Dampfdruck am Schmelzpunkt, da die Substanz sonst teilweise sublimiert. Weitere Bedingungen sind eine niedrige Oberflächenspannung und eine geringe Viskosität der flüssigen Substanz, denn sie muß die Rohrwandung benetzen und leichtflüssig sein. Bei Substanzen, die diese Voraussetzungen nicht erfüllen, erfolgt eine Verdampfung von der Ofenmitte zu den kälteren Enden ohne Rückführung des Kondensates. Die Verdampfungsrate der Substanz begrenzt die maximale Dauer der Messung. Sie kann erheblich verlängert werden durch eine Erhöhung des Dampfströmungswiderstandes. Der Widerstand kann vergrößert werden durch Verengung des Probenrohres zwischen Ofenmitte und -enden (Trac75) oder durch Erhöhung des Puffergasdruckes und damit Vergrößerung der Streuwahrscheinlichkeit zwischen Dampf und Puffergas, wobei der Massetransport zu den Enden verringert wird. Solange noch flüssige (oder bei Sublimation feste) Substanz in der Ofenmitte vorhanden ist, liegt eine stabile Dampfsäule vor, deren Länge ebenfalls nur von der Temperatur und dem Puffergasdruck bestimmt wird.

Bei der Untersuchung der 3d-Übergangselemente war nur bei Kupfer die Anwendung des heat pipe - Prinzips möglich. Cu schmilzt bei 1083 °C. Bei der Meßtemperatur von ca. 1700 °C bildete es entlang des Probenrohres einen dünnflüssigen See, in dem das an den Enden kondensierte Material zur Mitte zurückströmte. Mn, Fe, Co und Ni zeigen sehr hohe Viskositäts- und Oberflächenspannungswerte (Stra62), die sich im Experiment darin widerspiegelten, daß sich diese Substanzen bei der Verflüssigung zu einem kompakten Tropfen zusammazogen. Chrom hat am Schmelzpunkt einen sehr hohen Dampfdruck (über 5 Torr), es sublimiert. Cr, Mn, Fe, Co und Ni wurden daher mit erhöhtem Puffergasdruck verdampft. Obwohl keine Rückführung des Kondensats erfolgte, konnte mit einer Füllung (40-60 g) bis zu 16 Stunden gemessen werden. Das Verhalten der Substanz bei der Verdampfung ist schematisch in Abb. III/4 dargestellt. Die relativ schmale Kondensationszone im Probenrohr deutet auf eine effektive Pufferwirkung des

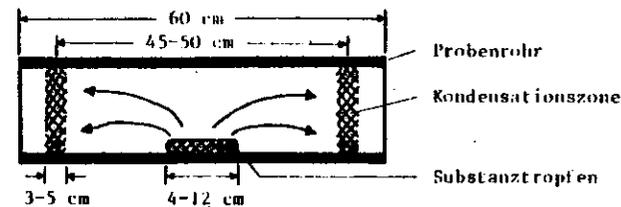


Abb. III/4: Verdampfungsprozess der Substanz im Probenrohr.

Gases hin. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß die Fensterfolien selbst nach mehreren Meßschichten keine Bedampfung durch die Substanz aufweisen.

Dampfdruckkurven der Substanzen, Bereiche der gewählten Arbeitstemperatur und eingestellter Puffergasdruck zeigen die Abb. III/5 und Abb. III/6.

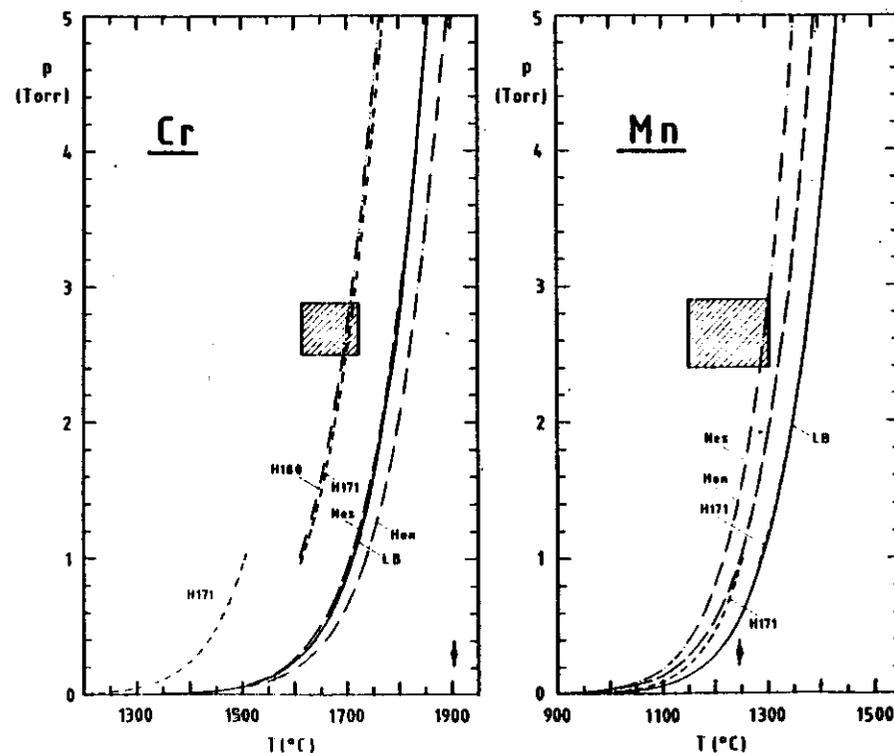


Abb. III/5: Dampfdruckkurven aus verschiedenen Literaturquellen (H171, H180 = HCP71; Hon = Hon167; LB = LB1169; Mes = Mes63). Das schraffierte Rechteck zeigt den Puffergasdruck- und Dampfdruckbereich, in dem gemessen wurde. † = Schmelzpunkt (SP).

III.3 Spektrograph und photographische Registrierung

Eine photographische Registrierung bringt zwar gegenüber einer photoelektrischen Auswertung den Nachteil mit sich, daß absolute Angaben von Wirkungsquerschnitten oder Absorptionswerten kaum oder nur sehr ungenau möglich sind, sie bietet jedoch den Vorteil, daß die häufig auftretenden Intensitätsschwankungen der Synchrotronstrahlung über den Zeitraum der Belichtungsdauer gemittelt werden und daß das gesamte Spektrum gleichzeitig erfaßt wird. Das Auflösungsvermögen der photographischen Registrierung übertrifft das eines Photomultipliers, da die auftreffende Intensität wegen der Absorption und mehrfachen Reflexion so gering ist, daß der Eintrittsspalt des Spektrographen für einen Multiplier weiter geöffnet werden müßte, um ein brauchbares Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Der die Dampfsäule durchdringende Strahl wird von einem Vorspiegel (Abb. III/1) auf den Eintrittsspalt des 2 m - Rowlandspektrographen fokussiert. Der Strahl wird von einem Konkavgitter dispergiert und gelangt zu der entlang des Rowlandkreises gebogenen Photoglasplatte, auf der übereinander mehrere 2 mm breite Zonen belichtet werden können. Es wurden Photoplatten vom Typ Kodak SWR verwendet, die besonders für Aufnahmen im Vakuum-ultravioletten Spektralbereich geeignet sind (Edle63). Von den Photoplatten wurden mit einem Densitometer Schwärzungskurven erstellt, die anschließend mit Hilfe eines Computers digitalisiert und weiter ausgewertet wurden.

Die Aufnahmen wurden mit verschiedenen Gittern gewonnen. Die Parameter der Gitter stehen in Tab. III/1. Alle Gitter waren goldbedampfte Replika mit einem Krümmungsradius $r = 2217.6 \text{ mm}$, die unter einem Einfallswinkel von 82.5° angestrahlt wurden.

Der Eintrittsspalt des Spektrographen konnte bis auf 10μ zusammengezogen werden, wobei zugunsten der hohen Auflösung z.T. lange Belichtungszeiten in Kauf genommen werden mußten (bis zu 6 Stunden).

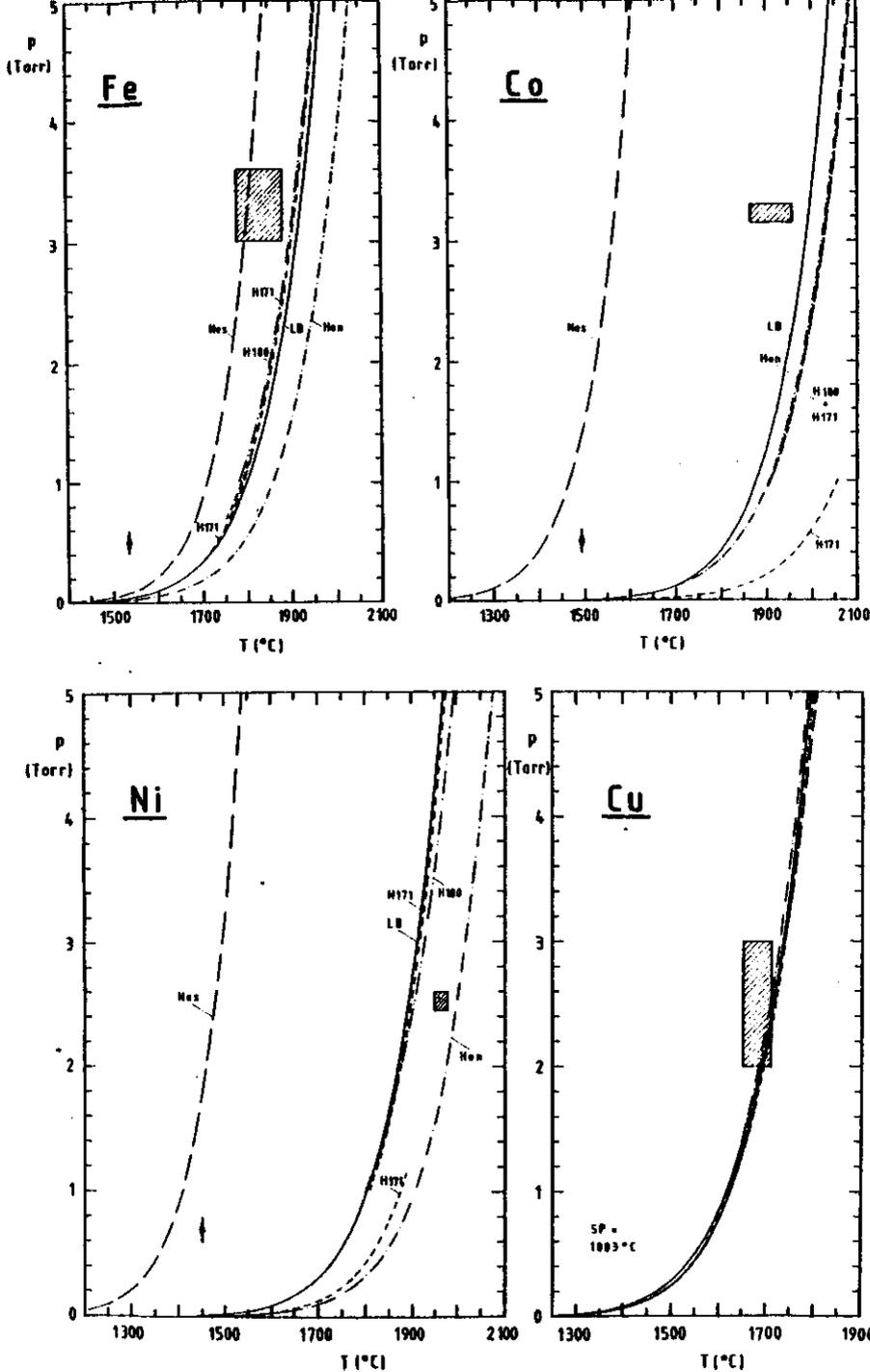
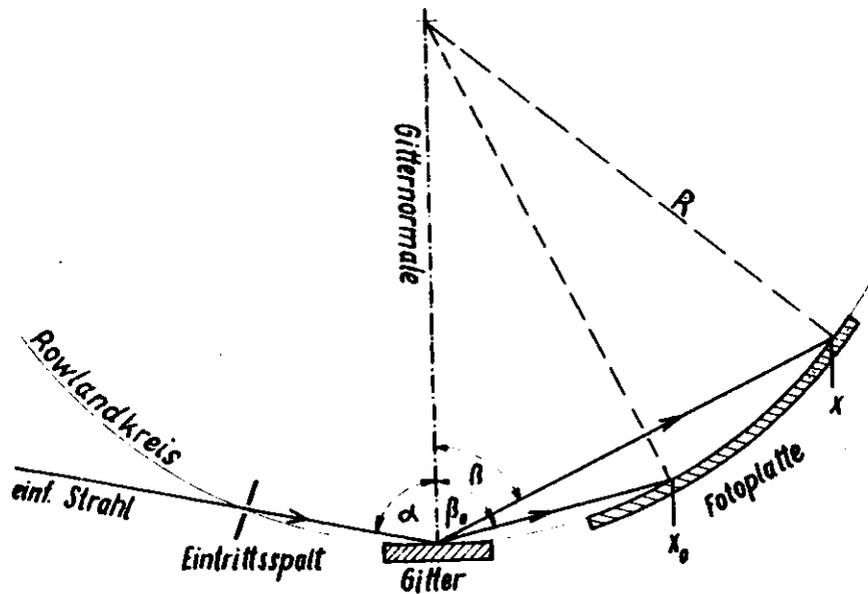


Abb. III/6: Dampfdruckkurven der Substanzen (vergl. Abb. III/5).

Striche/mm	Blazewinkel	Blaze- wellenlänge (Å)	Blaze- energie (eV)	Theoretische Auflösung bei 10 μ - Eintrittsspalt		
				$\Delta \lambda$ (Å)	ΔE (meV)	bei E(eV)
600	2° 4'	200	62	< 0.15	< 44	/ 60
1200	2° 4'	100	124	< 0.08	< 23	/ 60
1200	5° 10'	329	38	< 0.08	< 16	/ 50
					< 10	/ 40

Tab. III/1: Gitterparameter



- R - Rowlandradius
- d - Gitterkonstante = 1/g
- g - Gitterstriche/mm
- m - Ordnung der Abbildung
- $\theta_0 = \arcsin(\sin \alpha - \lambda_0/d)$
- α - Einfallswinkel
- x - Ort (mm) der zu vermessenden Struktur
- x₀ - Ort (mm) der Referenzstruktur
- λ_0 - Wellenlänge der Referenzstruktur
- $\theta = \theta_0 - (x - x_0)/2R$

zu berechnende Wellenlänge: $\lambda = d \cdot (\sin \alpha - \sin \theta)/m$

Abb. III/7: Rowlandmontierung und Gittergleichung.

III.4 Auswertung der Energielagen

III.4.1 Bestimmung der Wellenlängen der Strukturen

Die Berechnung der Wellenlänge λ an einem Ort x auf der Fotoplatte ermöglicht die Gittergleichung in Abb. III/7. Da der Austrittswinkel $\beta(\lambda)$ nicht direkt gemessen werden kann, muß eine Referenzstruktur bekannter Wellenlänge λ_0 auf der Fotoplatte liegen. Dazu dienen Absorptionskanten von Filtern, speziell die $L_{2,3}$ -Kante von Aluminium (CoMa68), oder die scharfen Absorptionslinien des Puffergases, speziell die 3d- bzw. 4d-Linien von Krypton bzw. Xenon (CoMa64), mit denen auch Justierung und Auflösung des Spektrographen überprüft werden konnten.

Der Ort x einer unbekannt Struktur bzw. die relative Entfernung zwischen der Struktur und einer Referenzlinie $x-x_0$ wird mit Hilfe eines geeichten Glasmaßstabes mit einer bezifferten 1/10 mm - Unterteilung bei der Densitometrierung der Fotoplatte vermessen. Das Verfahren erläutert Abb. III/8. Man erhält bei geeigneter Dehnung in x und y ein Densitometerblatt mit einer Ortsmarkierung vom Glasmaßstab am oberen und unteren Rand, dazwischen liegt die Schwärzungskurve der belichteten Zone der Fotoplatte.

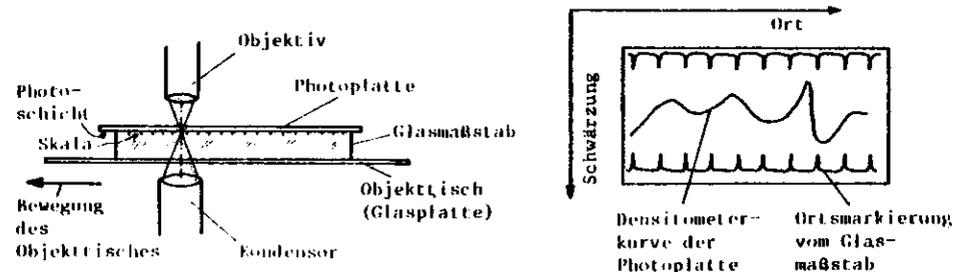


Abb. III/8: Schematische Darstellung der Densitometrierung.

III.4.2 Fehlerbetrachtung

Die in der Gittergleichung (Abb. III/7) auftretenden Parameter sind naturgemäß mit Fehlern behaftet. Aus der Art der Justierung des Spektrographen geht hervor, daß der Fehler des Einfallswinkels α am größten ist, so daß die übrigen Fehler von dem Fehler des Winkels α aufgenommen werden können.

Der tatsächliche Einfallswinkel α kann bestimmt werden, wenn auf der Photoplatte zwei Referenzstrukturen (bei x_0 und x'_0) liegen, die das Gebiet des Meßspektrums möglichst umschließen, also etwa die Absorptionslinien des Puffergases in erster und zweiter Ordnung. Aus dem Fehler von α , der Ablesegenauigkeit des Ortes der Referenzstrukturen Δx_0 und $\Delta x'_0$ sowie dem Literaturwert $\Delta \lambda_0$ und $\Delta \lambda'_0$ für die Wellenlänge der Referenzstrukturen bildet sich der Absolutfehler des Spektrums, um den die gesamte Energieskala verschoben werden darf. Er beträgt typischerweise $0.1 - 0.2 \text{ \AA}$, den Hauptbeitrag dazu liefern die $\Delta \lambda_0$ -Werte der Edelgase aus der Literatur (Kr $\Delta \lambda_0 = 0.10 \text{ \AA}$, Xe $\Delta \lambda_0 = 0.05 \text{ \AA}$) (CoMa64).

Ausgehend von einer Referenzstruktur, die möglichst nahe dem Meßspektrum liegt, bestimmt man eine scharfe, markante Struktur im Meßspektrum. Deren Wellenlänge gilt dann als Referenz für die Berechnung der Wellenlängen der übrigen Strukturen. Der hierbei auftretende Fehler beinhaltet - wegen der kurzen Entfernung von der Referenzstruktur zur Meßstruktur - nur noch die Ablesegenauigkeit der Absorptionsmaxima und wird als relativer Fehler bezeichnet. Er erreicht je nach Schärfe der Strukturen Werte bis herab zu 5 meV. Absolut- und Relativfehler sind in den Tabellen der Energielagen in Kap. IV und VI angegeben.

Wie im folgenden gezeigt wird, sitzt das Absorptionsspektrum oftmals auf einem schrägen Untergrund mit beachtlicher Steigung. Daher ist eine Verschiebung der Strukturmaxima zwischen dem Absorptionsspektrum und dem Meßspektrum (= Absorptionsspektrum + Untergrund) zu berücksichtigen. Um einen Anhalt der Größe dieser Verschiebung zu gewinnen, hilft folgendes Modell:

Eine Gaußkurve $y = y_0 \cdot \exp(-4(x-x_0)^2/\gamma^2)$ mit dem Maximum bei x_0 wird zu einem linearen Untergrund $y_u = a \cdot x + b$ addiert. Das Maximum x'_0 der resultierenden Kurve y' ist um $w = x'_0 - x_0$ verschoben. Mit einigen Näherungen erhält man für die Verschiebung $w = a \cdot \gamma^2 / (8 \cdot y_0)$. Wegen der quadratischen Abhängigkeit von der Breite γ kann die Maximumverschiebung der Strukturen innerhalb des Meßspektrums sehr unterschiedlich sein, so werden beim Kobalt Werte von $w = 0.01 - 0.75 \text{ eV}$ gefunden. In einem solchen Fall müssen die Energielagen nach Abzug des Untergrundes erneut vermessen werden, wobei ein zusätzlicher Fehler beim Digitalisieren und Zeichnen der Kurve hingenommen werden muß.

III.4.3 Unterdrückung höherer Ordnungen

Wie aus der Gittergleichung ersichtlich wird, treten an einer Stelle x auf der Photoplatte Wellenlängen aus verschiedenen Ordnungen auf. Die Überlagerung des Meßspektrums mit Intensitäten aus höheren Ordnungen führt nicht nur zu einer Verfälschung der Linienstärken, sondern hat oft auch eine drastische Verschlechterung der Energieauflösung zur Folge (CMM76, Mans77). Daher wurde bei der vorliegenden Arbeit auf die Unterdrückung höherer Ordnungen besonderer Wert gelegt.

Um in einem Energiebereich $E_2 - E_1$ frei von solchen Überlagerungen messen zu können, muß die Strahlung oberhalb von E_2 stark absorbiert werden, für den Meßbereich dagegen muß eine gute Transmittanz bestehen. Man erreicht dieses teilweise unter Verwendung geeigneter Filter, die gleichzeitig als Folienfenster (Abb. III/2) dienen. Allerdings ist die Zahl der Substanzen, die in dem gewünschten Energiebereich eine stark ausgeprägte Absorption besitzen und außerdem noch gut zu einer Folie zu präparieren sind, sehr gering. Daher konnte bei diesen Messungen nur Aluminium als Filter verwendet werden. Abb. III/10 zeigt das Absorptionsverhalten von Al im Vergleich zu Mg. Für Messungen oberhalb 72 eV wurde als Fenstermaterial Kohlenstoff verwendet, der in diesem Energiebereich eine gute Lichtdurchlässigkeit aufweist (Abb. III/10).

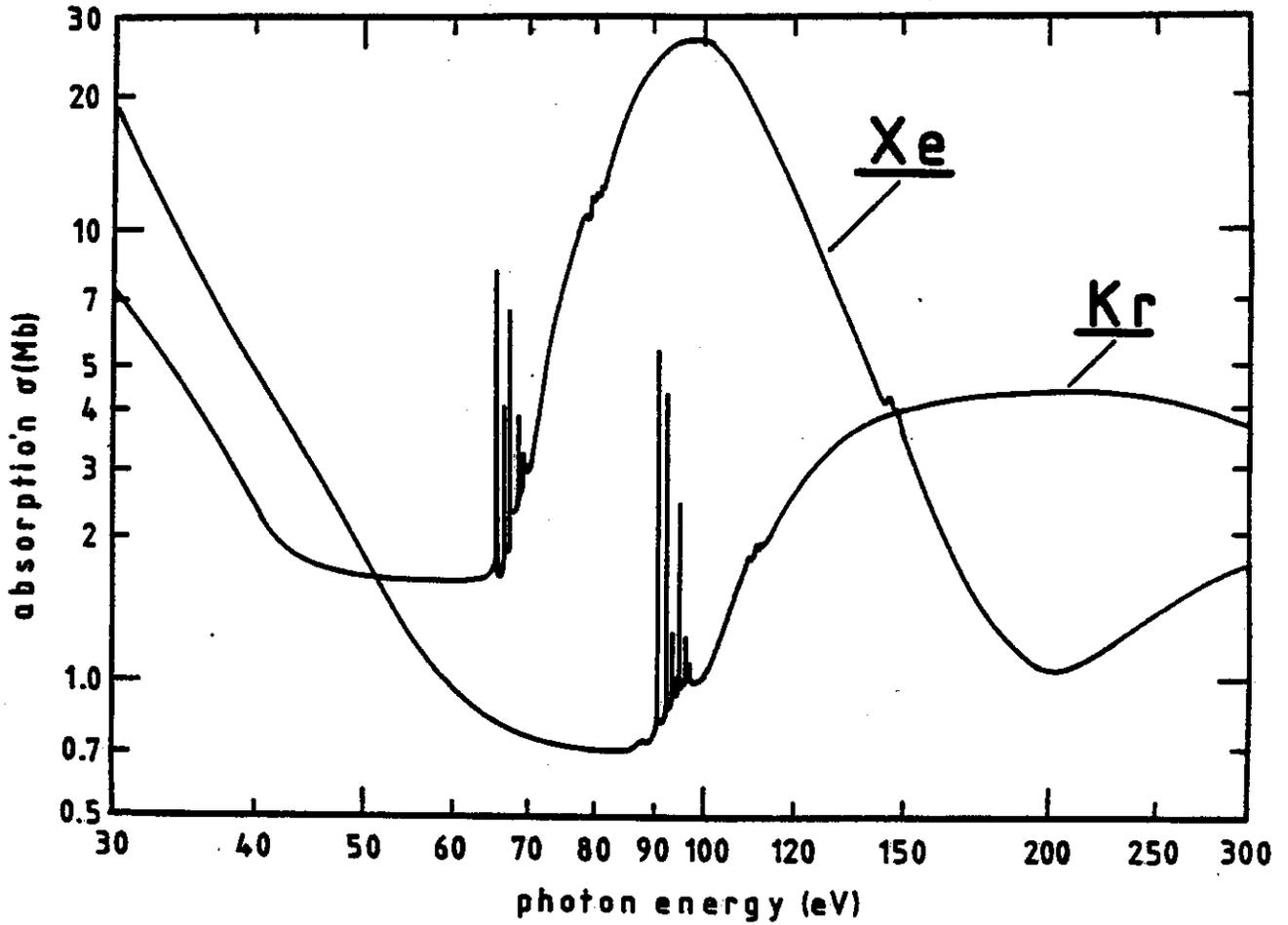
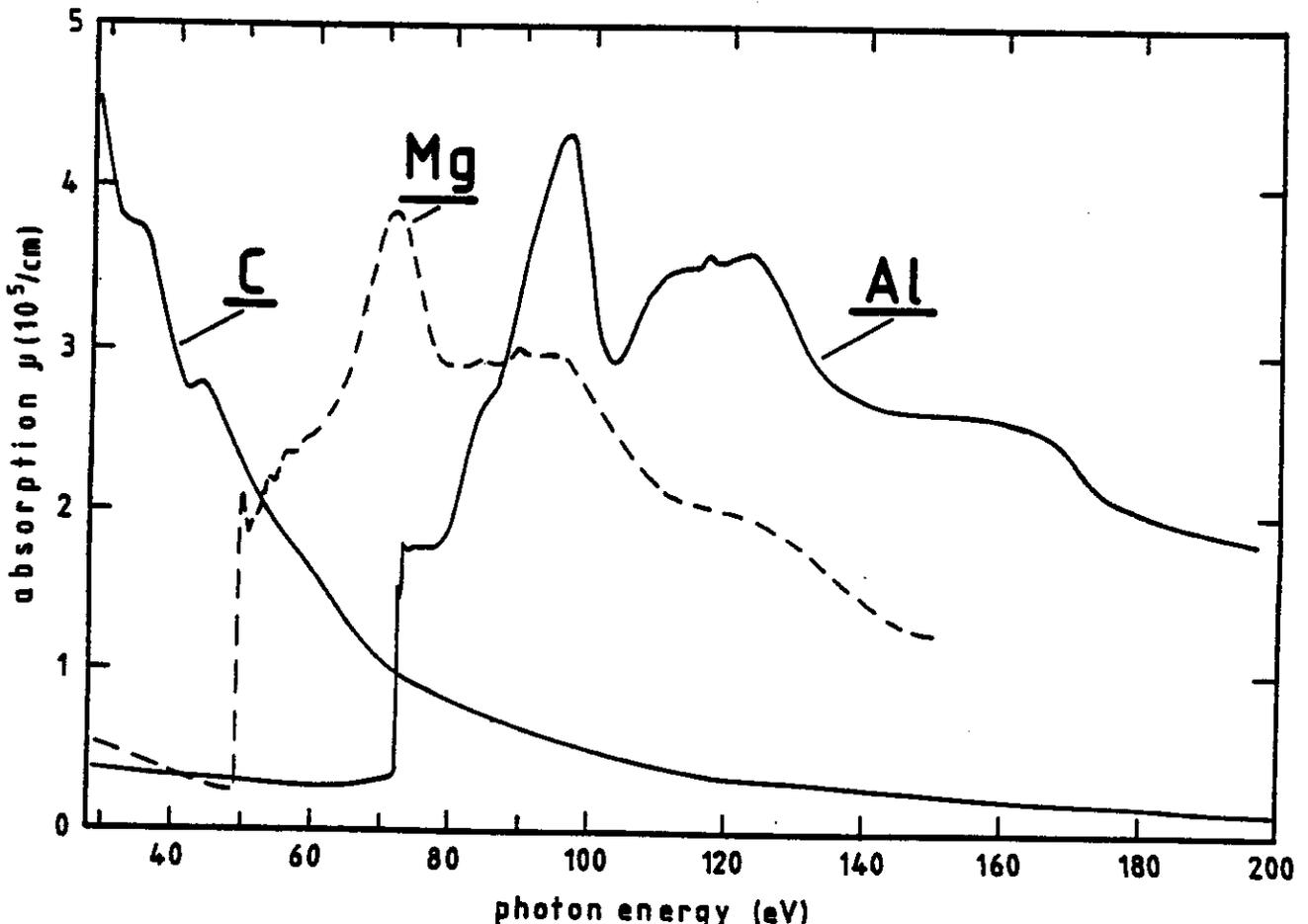


Abb. III/9: Absorption der Puffergase (nach Schr70).



Für die Unterdrückung im Energiebereich oberhalb 72 eV mußte die Puffergasart geeignet gewählt werden. Abb. III/9 gibt die Absorption von Krypton und Xenon wieder. Diese Gase erlauben eine Messung in den Bereichen von 40 - 65 eV (Xe) bzw. 55 - 90 eV (Kr). Bei den Messungen mit Kr unterhalb 65 eV mußte zusätzlich ein Al-Filter die Intensität von 110 - 130 eV absorbieren, bei Messungen mit Xe war für eine Absorption der Intensität aus dem Bereich von 150 - 200 eV zu sorgen, da diese sonst das Meßspektrum in 3. und 4. Ordnung überlagerte. Oberhalb von 200 eV wird die Strahlung durch eine zweimalige 8⁰-Reflexion an goldbedampften Spiegeln (vor unserer Apparatur) sehr stark geschwächt.

Da kein präparierbares Filtermaterial mit einer Absorptionskante bei 150 eV existiert, wurde zur Unterdrückung dieses Energiebereichs das Reflexionsverhalten von Kohlenstoff herangezogen. Ausgehend von den Daten für den Realteil n und den Imaginärteil k des komplexen Brechungsindex N (HCKu74) wurden mit Hilfe der verallgemeinerten

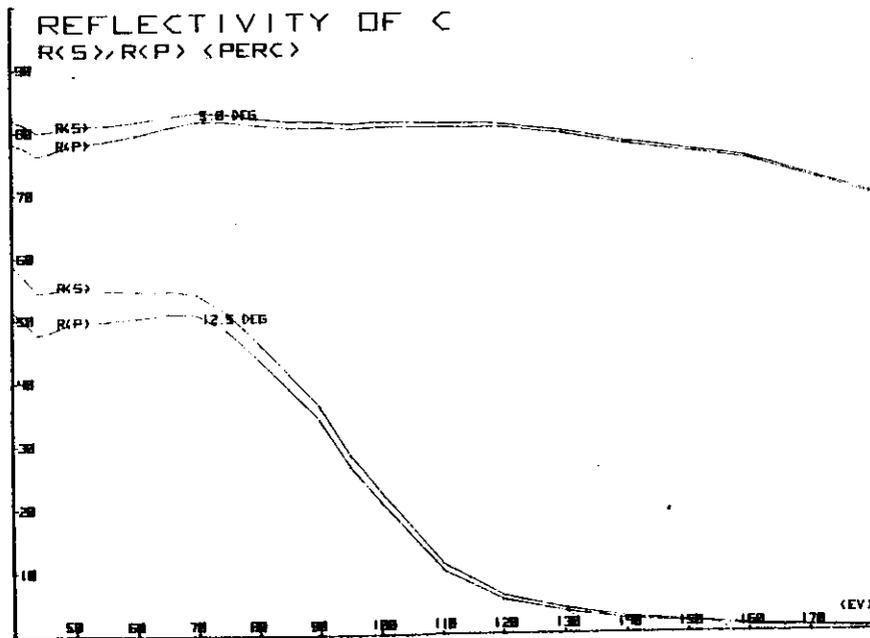


Abb. III/11: Reflektivität von Kohlenstoff (nach HCKu74 und Hunt65).

Fresnelschen Reflexionsgleichungen (Hunt65) die Reflexion von Kohlenstoff für verschiedene Glanzwinkel berechnet. Abb. III/11 stellt die Reflexionswerte für die Glanzwinkel 5.0⁰ und 12.5⁰ bei senkrechter (R(S)) und paralleler (R(P)) (diese liegt vor) Polarisation dar. Mit Hilfe des Abschneideverhaltens bei 12.5⁰ konnten die höheren Ordnungen aus dem 150 - 200 eV - Bereich sehr wirksam unterdrückt werden. Realisiert wurde dies Verfahren durch Bedampfung des fokussierenden Vorspiegels zwischen dem Ofen und Eintrittsspalt (Abb. III/1) und durch Drehen des Spektrographen um die Mittelsenkrechte dieses Spiegels bis der Glanzwinkel 12.5⁰ eingestellt war.

III.5 Auswertung des Absorptionsverlaufs

III.5.1 Absorption der Strahlung

Die Primärstrahlung I_0 wird durch die absorbierenden Komponenten (Dampf, Puffergas, Fenster, Reflexion am Kohlenstoff) zu der transmittierten Strahlung I geschwächt.

Für die Absorption eines Gases gilt

$$I/I_0 = \exp(-\sigma \cdot n \cdot L) \quad (III:1)$$

(σ = Wirkungsquerschnitt, n = Teilchenzahldichte, L = Länge der Gassäule).

Bei einer Temperatur $T(K)$ folgt für ein ideales Gas

$$n = A \cdot p \cdot 273 / (V_0 \cdot T \cdot 760) = K \cdot p / T \quad (III:2)$$

(A = Avogadrozahl, V_0 = Mol-Volumen, p = Druck (Torr)).

Zwei Gase bzw. Gas und Dampf führen zu

$$I/I_0 = \exp(-K \cdot (n_1 \cdot p_1 + \sigma_2 \cdot p_2) \cdot L / T) \quad (III:3)$$

(p_i = Partialdruck bei $T(K)$, $p = p_1 + p_2$ = Gesamtdruck = Puffergasdruck an einer kalten Stelle des Ofens).

Da die Temperatur entlang der Ofenachse von Fenster zu Fenster nicht konstant ist, hängen die Partialdrücke p_i über die Temperatur vom Ort l auf der Ofenachse ab:

$p_i = p_i(T) = p_i(l)$. Abb. III/12 zeigt eine grobe Abschätzung des Temperaturprofils

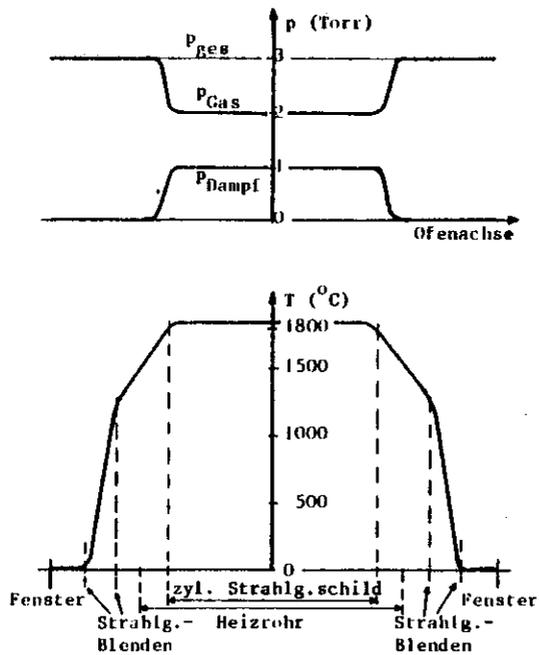


Abb. III/12: Temperatur- und Partialdruckprofil im Ofen.

bei einer Arbeitstemperatur $T = 1830^\circ\text{C}$. In dem ca. 40 cm langen Temperaturplateau spiegelt sich der sehr wirksame Wärmetransport des Dampfes von der Verdampfungszone in der Ofenmitte zu den Kondensationszonen am Rande des Probenrohres wider. Weiter außen nimmt die Temperatur rasch ab und mündet im Gebiet vor den Fenstern infolge einer guten Wasserkühlung in den Bereich der Raumtemperatur.

Für Eisen entspricht $T = 1830^\circ\text{C}$ etwa einem Dampfdruck von 1 Torr. Das aus der Temperaturverteilung resultierende Partialdruckprofil ist ebenfalls in Abb. III/12 zu sehen. Der Gesamtdruck $p = 3$ Torr wird an einer kalten Stelle des Ofens eingestellt und gemessen, im Bereich der Dampfsäule erfolgt eine Mischung von Gas und Dampf.

Als Folge der Temperaturverteilung $T(l)$ gilt für die Absorption

$$I/I_0 = \exp\left[-K \cdot \int_L (\sigma_1 \cdot p_1(l) + \sigma_2 \cdot p_2(l)) / T(l) dl\right] \quad (\text{III:4})$$

$T(l)$ war nur sehr ungenau bestimmbar, eine Bestückung des Ofens mit mehreren Thermo-

elementen entlang der Ofenachse war aus apparativen Gründen nicht durchführbar. Über die Unsicherheit der Dampfdruckangaben in der Literatur geben die Abb. III/5 und III/6 Auskunft, wobei die Werte von Honi62 am zuverlässigsten sein sollen (McCl70). Daher konnten keine absoluten Absorptionswerte gemessen werden.

Selbst eine Bestimmung des relativen Absorptionsverlaufs ist nur mit einiger Unsicherheit möglich: Ohne explizite Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit gilt für die Absorption durch Fenster, Puffergas, Reflexion und Dampf

$$\begin{aligned} I/I_0 &= R_C \cdot \exp\{-\mu \cdot d - (\sigma_1 \cdot n_1 + \sigma_2 \cdot n_2) \cdot L\} \\ &= R_C \cdot \exp\{-\mu \cdot d - \sigma_1 \cdot n_1 \cdot L\} \cdot \exp\{-\sigma_2 \cdot n_2 \cdot L\} \end{aligned} \quad (\text{III:5})$$

(Referenz) (Dampf)

(μ = Absorptionskoeffizient des Fenstermaterials mit Dicke d). Das Meßspektrum setzt sich aus zwei Teilen zusammen, dem Referenzspektrum und dem Dampfspektrum.

Um den Einfluß von Filter, Puffergas und C-Reflexion auf die Absorption abzuschätzen, wurde der Ausdruck für das Referenzspektrum mit im Experiment verwendeten Param-

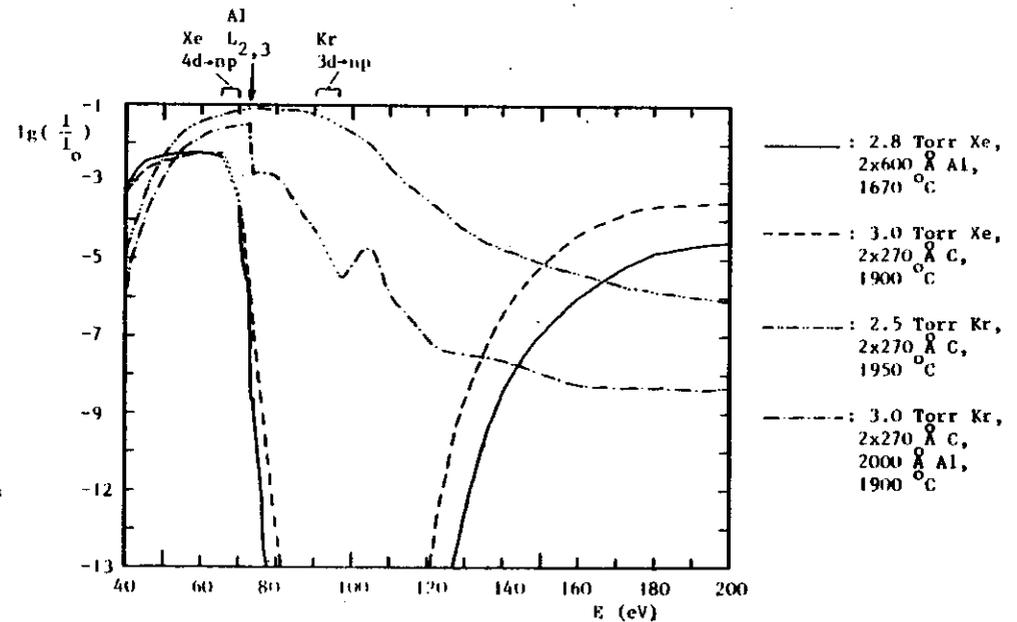


Abb. III/13: Transmittanz der absorbierenden Komponenten des Referenzspektrums.

tern und Temperaturprofil wie in Abb. III/12 berechnet und das Verhältnis $\lg(I/I_0)$ in Abb. III/13 dargestellt (über die Kr- und Xe-Resonanzlinien ist gemittelt worden). Der Grobverlauf der Transmission wird hauptsächlich durch das Puffergas bestimmt. Durch die Al-Filter wird die durchgehende Intensität oberhalb der Puffergas-Absorptionslinien um ein bis drei Zehnerpotenzen verringert. Ein Vergleich mit Abb. III/9 zeigt, daß für Xenon erst die C-Reflexion das Verhältnis I/I_0 bei 160 - 200 eV niedriger wird als bei etwa 60 eV.

III.5.2 Bestimmung des relativen Spektralverlaufs

Die Schwärzung S einer Photoplatte hängt von dem Produkt aus einfallender Intensität I und Belichtungsdauer t ab. Für nicht zu lange Zeiten t gilt im linearen Schwärzungsbereich (JSch58)

$$S = a + \gamma \cdot \lg(I \cdot t) \quad (III:6)$$

mit der Sensibilisierungskonstante a und dem Kontrastfaktor γ . Wird mit S die Schwärzung des Meßspektrums bezeichnet, so gilt analog für die Schwärzung S_r des Referenzspektrums

$$S_r = a + \gamma \cdot \lg(I_r \cdot t_r) \quad (III:7)$$

unter der Voraussetzung, daß gleiches Photomaterial verwendet wurde. Die Differenz liefert

$$S_r - S = \gamma \cdot (\lg t_r - \lg t + (\ln I_r - \ln I) / \ln 10) \quad (III:8)$$

Mit der Beziehung (Kap. III.5.1)

$$I = I_0 \cdot R \cdot \exp\{-\mu \cdot d - \sigma_G \cdot n_G \cdot L - \sigma_D \cdot n_D \cdot L\} \quad (III:9)$$

und

$$I_r = I_{0r} \cdot R \cdot \exp\{-\mu \cdot d - \sigma_G \cdot n_G \cdot L\} \quad (III:10)$$

(G = Puffergas, D = Dampf) läßt sich die Differenz darstellen als

$$S_r - S = \gamma \cdot (\lg(I_{0r} \cdot t_r) - \lg(I_0 \cdot t) + \sigma_D \cdot n_D \cdot L / \ln 10) \quad (III:11)$$

Hat man gleich große Belichtungsprodukte $I_{0r} \cdot t_r$ und $I_0 \cdot t$ gewählt, so ist die

Differenz der Schwärzungskurven dem Wirkungsquerschnitt der Absorption proportional

$$S_r - S \propto \sigma_D \quad (III:12)$$

Leider lassen sich die Voraussetzung für diese Proportionalität kaum erfüllen: Einerseits ist die Absorption des Dampfes, die für einen geeigneten Kontrast nötig ist, so groß, daß eine Referenzaufnahme ohne Dampf mit gleicher Belichtungsdauer zur völligen Überbelichtung oder gar Solarisation führt. Andererseits muß für die Referenzaufnahme die Temperatur $T_r < T_D$ sein, um einen Dampfdruck $p_D = 0$ zu gewährleisten. Dann aber unterscheidet sich die Teilchenzahldichte n_G^r des Puffergases im Referenzspektrum von der Dichte n_G im Meßspektrum. Somit wird die Differenz der Schwärzungskurven noch durch den Wirkungsquerschnitt des Puffergases modifiziert:

$$S_r - S \propto \sigma_D \cdot n_D - \sigma_G \cdot (n_G - n_G^r) \quad (III:13)$$

Daher liefert ein gemessenes Referenzspektrum nur einen Anhalt für den Abzug des passenden Untergrundes vom Meßspektrum. Um das reine Dampfspektrum zu erhalten, wurde der relative Verlauf an das Absorptionsspektrum des Festkörpers angepaßt. Die Anpassung erfolgte weitab von irgendwelchen Resonanzstellen unter der Annahme, daß dort die relativen Verläufe gleich sind.

Ein Problem bei photographischen Messungen von Dämpfen mit starken Absorptionssprüngen liegt in dem relativ geringen linearen Schwärzungsbereich der Photoplatte. Um auch Feinstrukturen gut auflösen zu können, ist ein ausreichender Kontrast notwendig, der wiederum eine hohe Absorption (und damit entsprechend lange Belichtungszeiten) bedingt. Der lineare Schwärzungsbereich von Kodak SWR - Platten umfaßt etwa 0.1 D bis 1.1 D (FaHe71). Ein Vergleich mit Abb. III/13 zeigt, daß eine Zehnerpotenz an Intensitätsänderung leicht überschritten wird. Belichtet man eine Aufnahme mit der Zeit t , so folgt

$$\begin{aligned} S &= a + \gamma \cdot \lg(I \cdot t) \\ &= a + \gamma (\ln R - \mu \cdot d - \sigma_G \cdot n_G \cdot L - \sigma_D \cdot n_D \cdot L + \ln t) / \ln 10 \end{aligned} \quad (III:14)$$

wobei nur ein Teil der Schwärzungskurve S im linearen Bereich verläuft. Bei einer anderen Belichtung mit der Zeit t' unter sonst gleichen Bedingungen liegt ein anderer Teil der Kurve S' im Linearitätsbereich. Für die Differenz gilt

$$S - S' = \gamma \cdot (\ln t - \ln t') / \ln 10 = \text{konstant} \quad (III:15)$$

S und S' unterscheiden sich nur um eine energieunabhängige Konstante. Deshalb können die Schwärzungskurven, die im Linearitätsbereich liegen und mit verschiedenen Belichtungszeiten aber sonst gleichen Parametern gewonnen wurden, zu einem Gesamtspektrum zusammengesetzt werden.

III.6 Probensubstanzen

Die untersuchten Substanzen lagen in unterschiedlicher Form vor (Tab. III/2). Eine Verwendung von pulverförmigem Material ist nicht etwa wegen der großen Oberfläche kritisch, da die Übergangsmetalle - auch Eisen! - in reiner Form gegen Oxydation oder Rosten ähnlich resistent sind wie Edelmetalle (Römp62). Die Reinheitsgrade lagen über 99.5 %, lediglich Co wies mit 98.9 % eine Beimischung von 0.75 % Fe und 0.5 % Ni auf (Herstellerangaben), diese Verunreinigungen konnten jedoch im Co-Spektrum nicht nachgewiesen werden.

Ein spektroskopisches Problem bildete die Al₂O₃-Keramik bei Temperaturen oberhalb

Substanz	Form	Reinheit	Menge	Schmelzpunkt T _{SP} (°C)	haupts. Arbeitstemperatur T _A (°C)	Dampfdruck bei T _A p(Torr)	Verhalten der Subst. bei T _A	Auskleidung des Ta-Probenrohres mit:
Cr	grobes Pulver	99.5%	40g	1903	1670	0.5	Sublimat.	Ta-Blech
Mn	Granulat	99.9%	50g	1244	1160 / 1260	0.5 / 1.7	Sublim./ Tropfen	W-Blech / Al ₂ O ₃ -Keramik
Fe	Pulver, Stäbe	99.9%	50g	1536	1820	0.7	Tropfen	Al ₂ O ₃ -Keramik
Co	Stücke	98.5%	60g	1495	1910	1.0	Tropfen	Al ₂ O ₃ -Keramik
Ni	Drahtstücke	99.95%	60g	1452	1970	1.9	Tropfen	Al ₂ O ₃ -Keramik
Cu	Drahtstücke	99.99%	575g	1083	1700	2.2	See, heat pipe	W-Blech

Tropfen : Verdampfung ohne Rückgewinnung des Kondensats
 Bleche : Stärke = 0.05 mm
 Keramik : Rohre mit 20 : 25 mm Ø

Tab. III/2: Form, Reinheit und Verwendungsart der Probensubstanzen.

1900 °C. Die Keramik besteht zu 99.7 % aus Al₂O₃, zur Regulierung der Korngröße beim Sintern wird ihr 0.1 % MgO beigelegt, das sich in Überkonzentration an den Oberflächen der Keramikrohre ablagert. Bei den Co- und Ni-Messungen wurde im Energiebereich von 55 - 58 eV ein Gebiet sehr scharfer Linien gefunden. Diese Linien waren eindeutig dem Magnesium zuzuordnen, wie ein Vergleich mit den Mg-2p-Anregungen zeigte (News71, Eder77). Bei Ni störte das Mg-Spektrum nicht, da es vor dem 3p-Einsatz des Ni-Spektrums lag; bei Co jedoch fand eine Überlagerung am 3p-Einsatz statt, weshalb der Absorptionsverlauf dort z.T. unsicher ist (gestrichelter Teil des Co-Spektrums, Abb. IV/3).

III.7 Beispiel einer Densitometerkurve

Abb. III/14 zeigt als Beispiel einer Densitometerkurve einer Photoplatte die

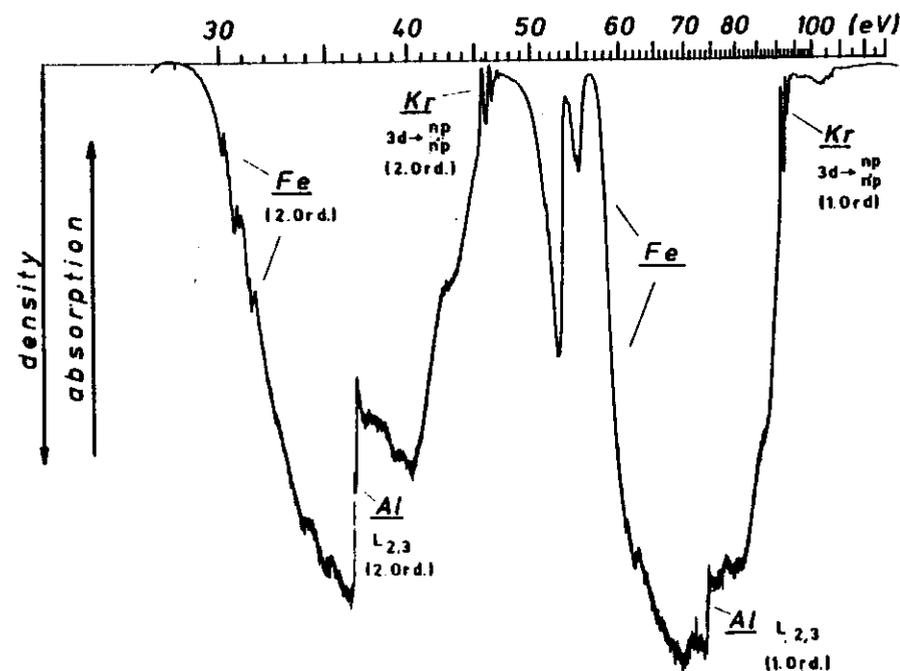


Abb. III/14: Densitometerkurve einer Fe-Messung.

Absorptionsmessung vom Fe-Dampf. Neben der Meßsubstanz enthielt der Ofen Krypton als Puffergas und die Folienfenster bestanden aus Aluminium.

Oberhalb von 95 eV sorgt die starke Absorption von Kr und Al für einen sehr geringen, fast strukturlosen Schwärzungsverlauf, der sich bis zum hochenergetischen Ende (ca. 200 eV) des nutzbaren Energiebereichs erstreckt (wie aus anderen Densitometerkurven ersichtlich ist). Demzufolge ist das Spektrum bis herab zu 47.5 eV frei von höheren Ordnungen.

Bei 91 eV setzen die 3d-Resonanzen des Puffergases Kr in 1. Ordnung ein, die sich in 2. Ordnung bei 45.5 - 47.5 eV wiederfinden. Die Al-Absorption beginnt mit der $L_{2,3}$ -Kante bei 73 eV in 1. Ordnung und liegt in 2. Ordnung bei 36.5 eV. Zwischen 47.5 und 73 eV zeigt das Referenzspektrum einen glatten, monotonen Absorptionsverlauf. Dieses ist der Meßbereich, in dem die Fe-Dampf-Absorption untersucht wurde. Die stark verrauschten Strukturen unmittelbar vor den Al-Kanten kommen durch Sättigungseffekte der Schwärzung zustande, alle anderen Strukturen in dem Meßbereich sind dem Fe-Dampf zuzuschreiben. Die ebenfalls in der Schwärzungssättigung liegenden Fe-Linien bei 60 - 64 eV sind in der 2. Ordnung bei 30 - 32 eV im linearen Bereich zu erkennen.

Zur Untersuchung der Feinheiten im Absorptionsverlauf wurden einerseits solche Belichtungsparameter gewählt, daß die Feinheiten mit möglichst starkem Kontrast im linearen Bereich der Schwärzung lagen, andererseits wurden sie bei der Densitometrierung mit einer sehr großen Delnung überfahren. Damit konnten sehr feine Linien deutlich identifiziert werden, wie z.B. die vier Fe-Linien zwischen 51.4 und 52.1 eV, die in Abb. III/14 kaum oder nicht erkennbar sind.

IV. Meßergebnisse

In Rahmen dieser Arbeit wurden die Absorptionsspektren der atomaren Übergangselemente Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu im Bereich der 3p-Anregung aufgenommen. Da Cr im Absorptionsverhalten eine Sonderstellung einnimmt und dadurch nicht ohne weiteres in den Interpretationsrahmen der übrigen Atome paßt, wird es in Kap. VI vorgestellt. Zunächst sollen nur die Spektren der Elemente Mn bis Cu gezeigt und im folgenden Kapitel diskutiert werden.

Zuvor soll die im folgenden angenommene Gleichsetzung zwischen "atomarem Spektrum" und "Dampfspektrum" betrachtet werden. Es liegen keine massenspektroskopischen Daten über die Zusammensetzung der Dämpfe vor (Nes63). Dies verwundert nicht, da einerseits eine solche Untersuchung wegen der hohen Temperaturen erhebliche technische Schwierigkeiten zu überwinden hätte, andererseits ließe ein Molekülanteil im Massenspektrometer nicht mit absoluter Sicherheit auf eine molekulare Zusammensetzung des Dampfes schließen, da die Ionisierungsquerschnitte der Moleküle sich von denen der Atome stark unterscheiden können. Wie im Kap. V gezeigt werden wird, können die Feinstrukturen am Einsatz der Dampfabsorption völlig mit atomaren Übergängen erklärt werden. Da sich ein Molekülanteil jedoch auch am Absorptionseinsatz bemerkbar machen sollte, wird angenommen, daß der Dampf in atomarer Form vorliegt.

IV.1 Darstellung der Dampfspektren

Die Absorptionsspektren der atomaren Übergangselemente Mn, Fe, Co, Ni und Cu sind in den Abbildungen IV/1, IV/2, IV/3, IV/4 und IV/5 dargestellt, eine Übersicht aller Spektren zeigt Abb. IV/6. Es wird zunächst nur die jeweils dick ausgezogene Kurve betrachtet, die die Dampfmessung wiedergibt. Feinstrukturen sind vergrößert in Bild-einschüben erkennbar. Für die Dampfabsorption gelten nur willkürliche Einheiten, die relativen Verläufe sind den entsprechenden Festkörperspektren angepaßt (Kap. III.5.2). Die Energiefagen der nummerierten Absorptionsmaxima und - sofern vorhanden - eine

Zuordnung der Strukturen zu atomaren Übergängen befinden sich in Tab. IV/1.

Im Grundzustand der hier behandelten Übergangselemente herrscht die Konfiguration $3p^6 3d^n 4s^2$ vor (tiefere abgeschlossene Schalen sind ausgelassen). Die offene 3d-Schale wird von Mn: $n = 5$ bis Ni: $n = 8$ aufgefüllt und ist in Cu: $n = 10$ abgeschlossen. Da die 3p-Radialfunktion der Übergangselemente Mn - Ni mit der 3d-Radialfunktion sehr stark überlappt (CMM76), werden diese Spektren von dem Übergang $3p^6 3d^n 4s^2 \rightarrow 3p^5 3d^{n+1} 4s^2$ dominiert (Star72). Das spiegelt sich in der Ähnlichkeit der Spektren zueinander wider: Am Einsatz der Absorption zeigen sich kleine, scharfe Linien (außer bei Ni), worauf ein steiler Anstieg zu einem stark ausgeprägten Resonanzband folgt. Dieses ist mit Schultern oder Nebenmaxima strukturiert und fällt auf der hochenergetischen Seite asymmetrisch flacher ab. Dort ist es in einem eng begrenzten Energiebereich von kleinen, scharfen Linien überlagert. Zu noch höheren Energien hin weicht die Absorption mit kleinen, diffusen Schwankungen von einem glatten Kurvenverlauf ab (besonders bei Fe und Co).

Da die Breite dieser Profile nur willkürlich gemessen werden kann, wird jeweils die Entfernung a/ vom Einsatz des steilen Anstiegs zum Hauptmaximum des Bandes und /b vom Maximum zur ersten Feinstruktur auf der hochenergetischen Flanke angegeben:
Mn: 3/3 eV, Fe: 4.5/3.5 eV, Co: 4/4 eV, Ni: 6/5 eV. Man erkennt deutlich eine Z-abhängige Verbreiterung. Ebenso gibt es eine Z-abhängige Abnahme des Absorptionsanstieges vom Einsatz zum Maximum, die sich dadurch erklärt, daß die gesamte Oszillatorstärke des Überganges $3p^6 3d^n \rightarrow 3p^5 3d^{n+1}$ proportional zur Anzahl der unbesetzten 3d-Zustände ist (Star72).

Als Folgerung aus dieser Proportionalität fehlt bei Cu (Abb. IV/5,6) das starke Resonanzband, denn die 3d-Schale ist hier aufgefüllt. Cu zeigt stattdessen nur wenige schwache, etwa 1 - 2 eV breite Strukturen.

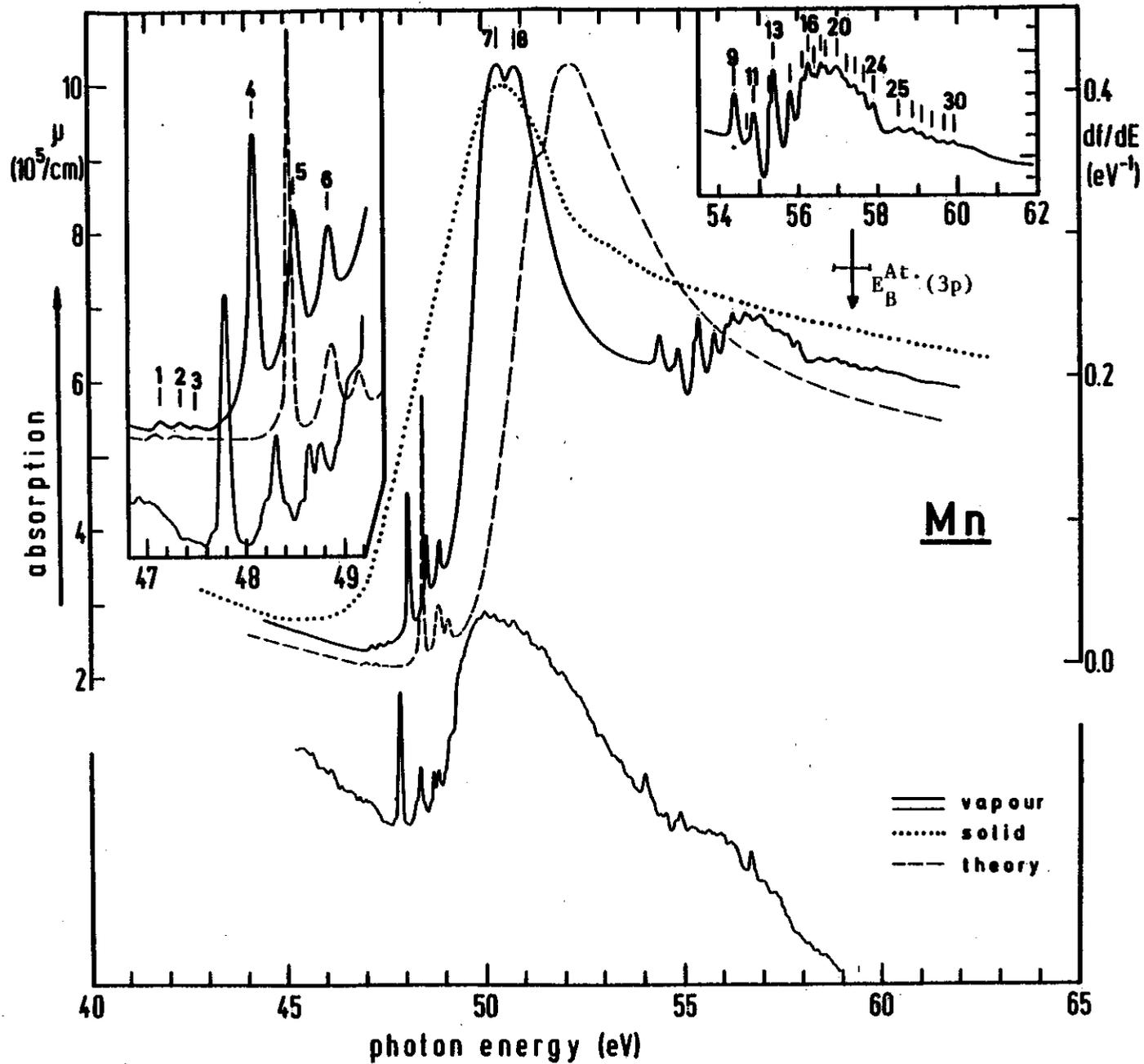


Abb. IV/1: 3p-Absorption vom Mangan. Obere Dampfkurve: diese Arbeit, untere Dampfkurve: CMM76, Festkörper: SHK69, Theorie: DaFe78. Atomare 3p-Bindungsenergie: SMK77.

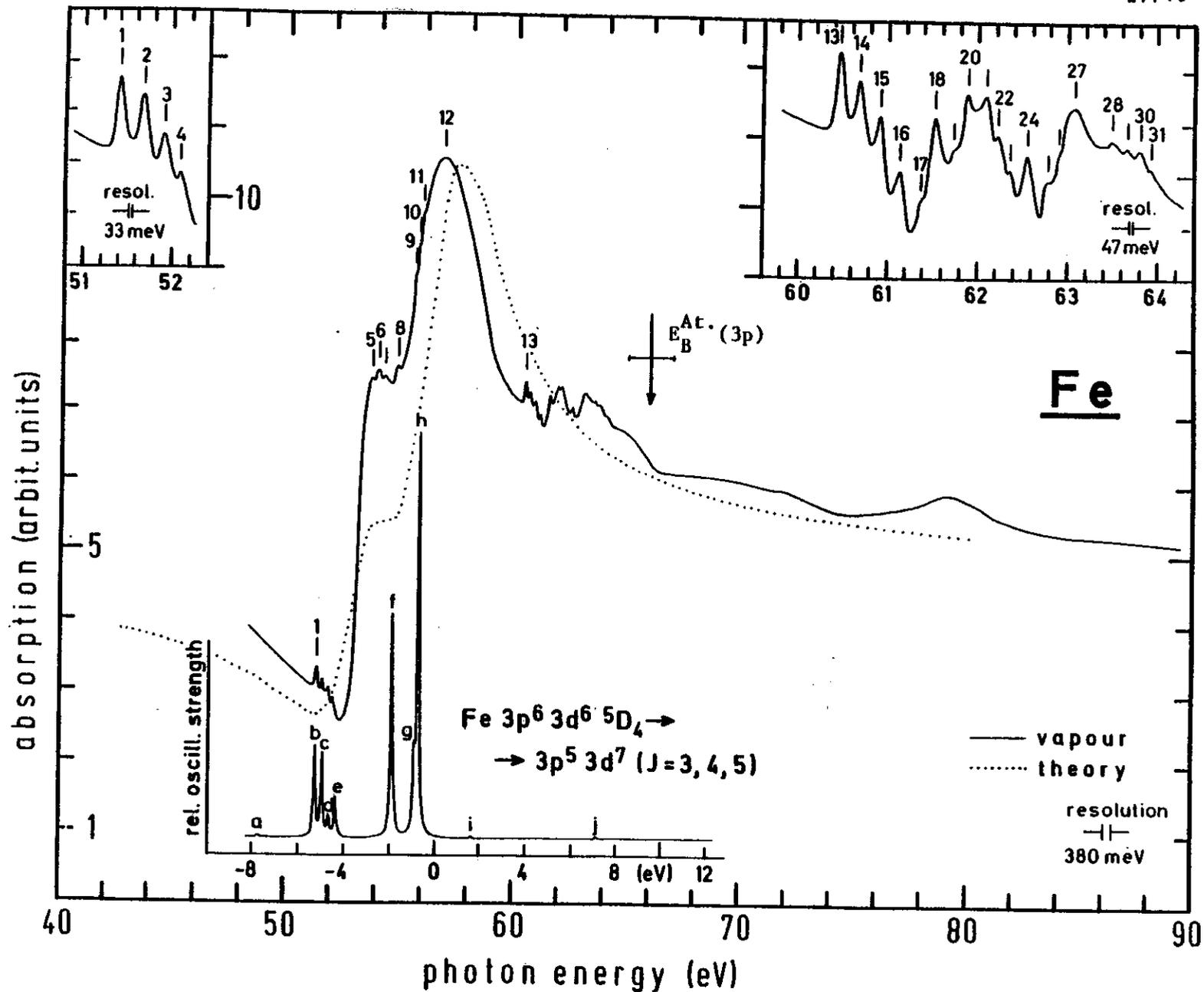


Abb. IV/2: 3p-Absorption vom Eisen. Dampf: diese Arbeit, Theorie: DaFe76,

Fe $3p^6 3d^6 5D_4 + 3p^5 3d^7 (J=3, 4, 5)$: Wolf77. Atomare 3p-Bindungsenergie: SMK77

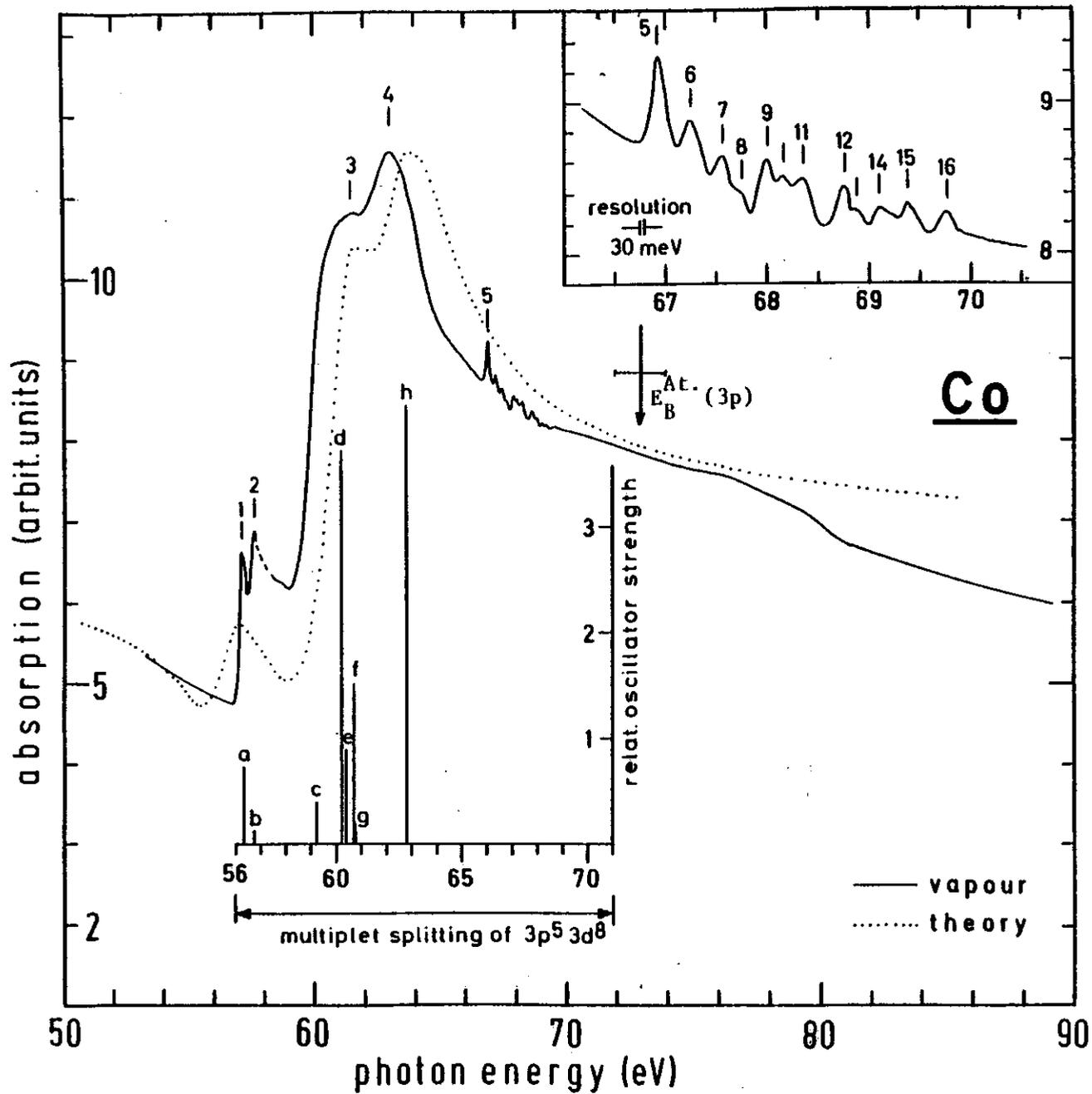


Abb. IV/3: 3p-Absorption vom Kobalt. Dampf: diese Arbeit, Theorie: DaFe76, $3p^6 3d^7 \ ^4F_{9/2} + 3p^5 3d^8 (J=7/2, 9/2, 11/2)$: Comb74. Atomare 3p-Bindungsenergie: SMK77.

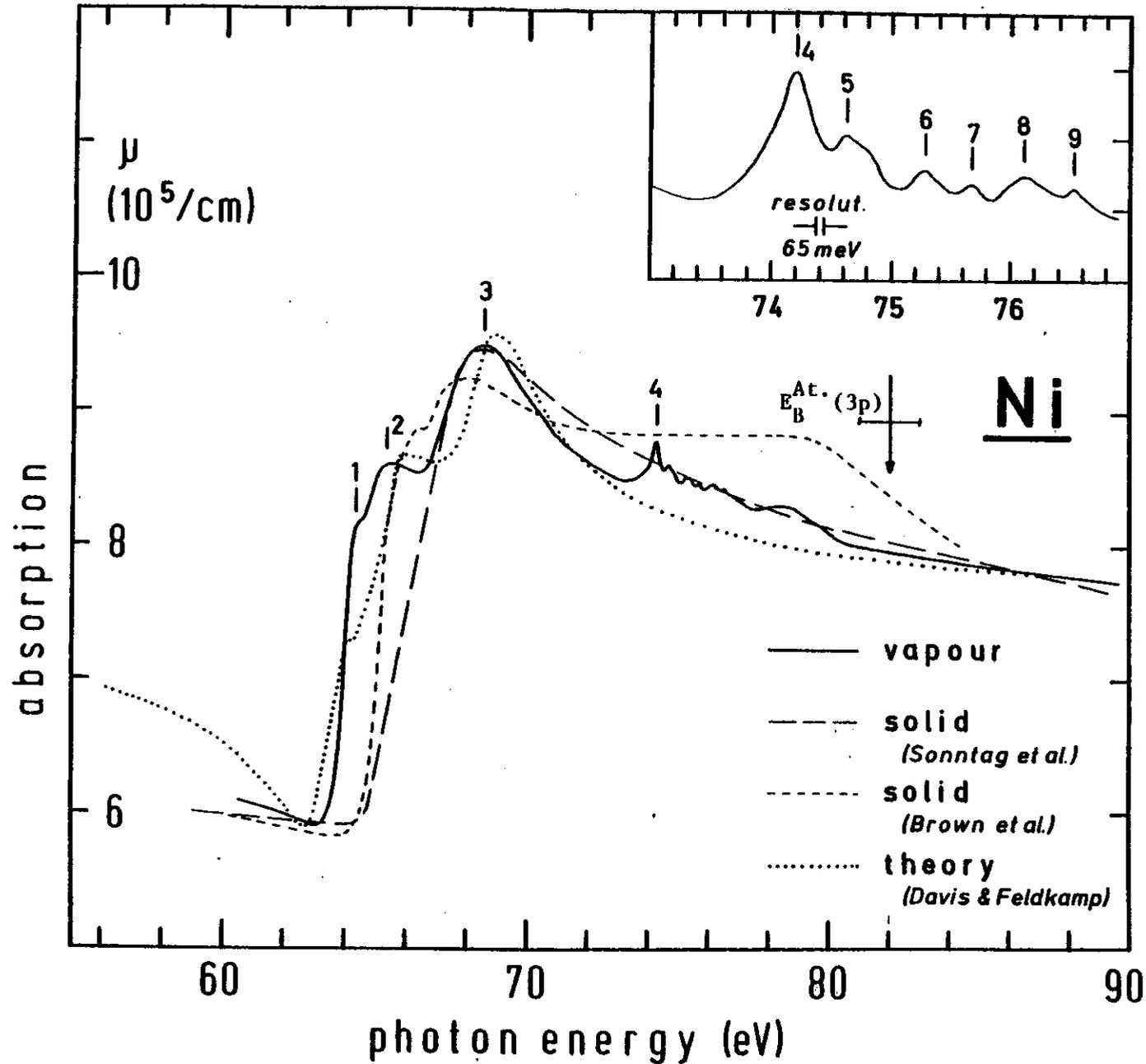


Abb. IV/4: 3p-Absorption vom Nickel. Dampf: diese Arbeit, Festkörper: SHK69 bzw. BGK71, Theorie: DaFe76. Atomare 3p-Bindungsenergie: SHK77.

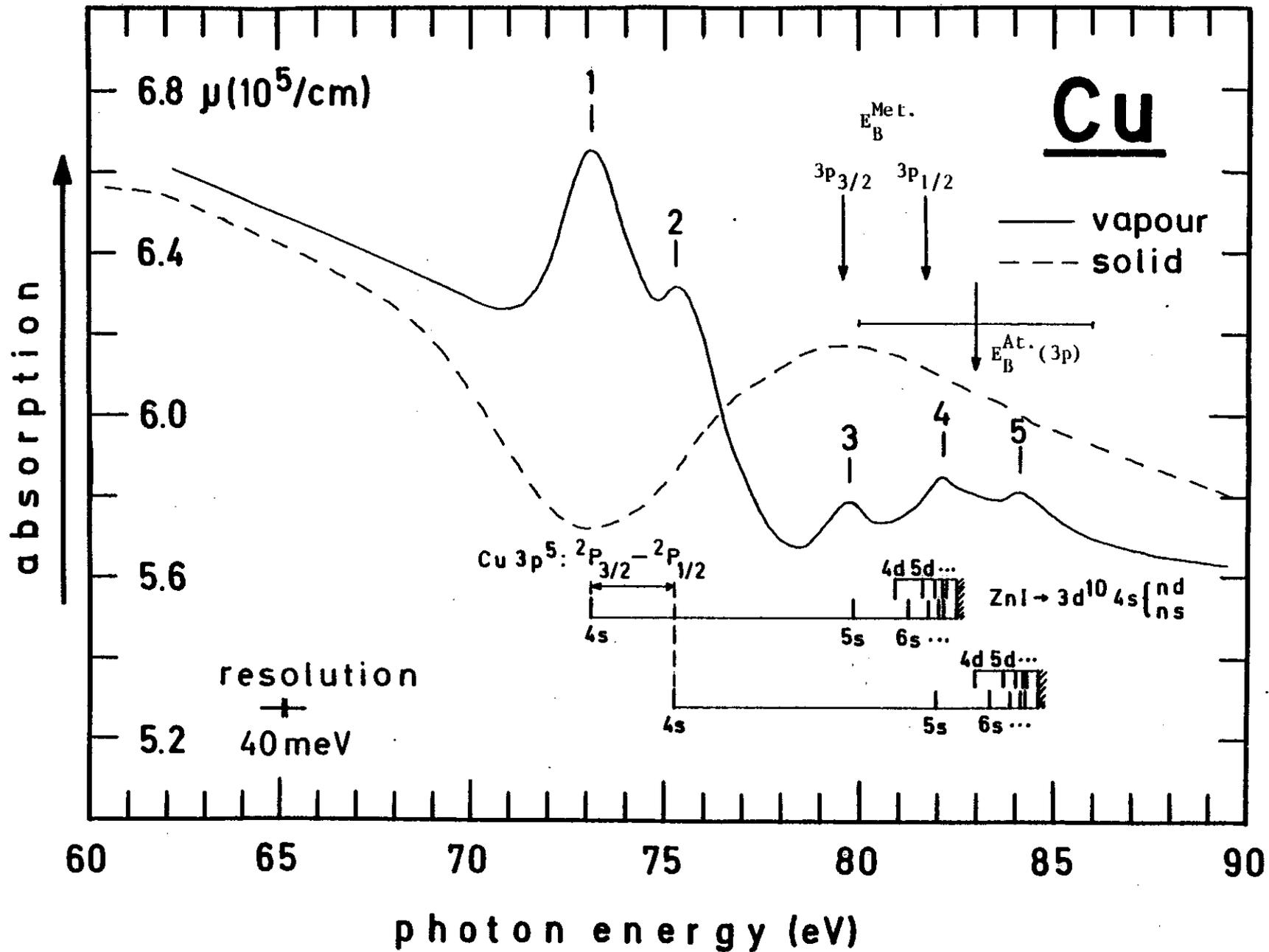


Abb. IV/5: 3p-Absorption vom Kupfer. Dampf: diese Arbeit, Festkörper: SHK69,
 ZnI \rightarrow $3d^{10} 4s n\ell$: Moor49, 3p-Bindungsenergien im Metall: LKMP73,
 atomare 3p-Bindungsenergie: SMK77.

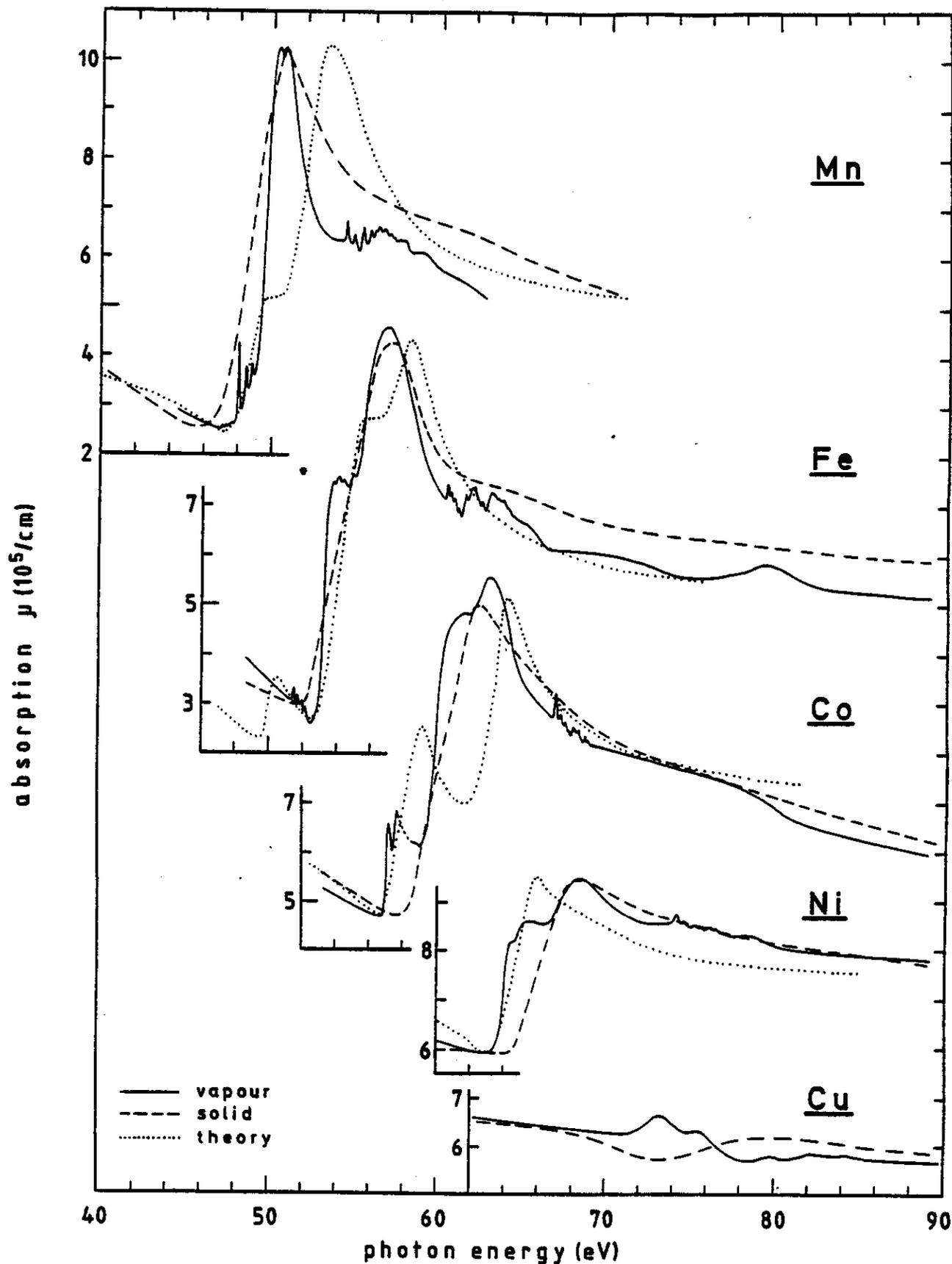


Abb. IV/6: 3p-Absorption von Mn, Fe, Co, Ni und Cu. Dampf: diese Arbeit, Festkörper: SHK69, Theorie (Festkörper): DaFe76.

Mangan		(Absolutfehler: Nr.1-8: 0.020 eV, Nr.9-30: 0.026 eV)			
Nr.	Energie (eV)	Zuordnung			
	diese Arbeit	Rechnung (DaFe78)	Mn $3p^6 3d^5 4s^2 6s_{5/2}^2 \rightarrow$		
1	47.144 (9)	47.09	+ $3p^5 3d^6 4s^2 6F_{7/2}$		
2	47.346 (11)	47.29	+ $6F_{5/2}$		
3	47.490 (20)	47.44	+ $6F_{3/2}$		
4	48.074 (-)	48.44	+ $6D_{7/2, 5/2, 3/2}$		
5	48.501 (4)	48.89	+ $4P_{5/2}$		
6	48.832 (9)	49.18	+ $4P_{3/2}$		
7	50.40 (5)	51.35	} $6P_{7/2, 5/2, 3/2}^+$		
8	50.83 (5)	52.13		+ $4P, 4D, 4F, 4G, 4H$	
9	54.410 (-)				
10	54.718 (13)				
11	54.865 (5)				
12	55.270 (13)				
13	55.370 (5)				
14	55.810 (7)				
15	56.119 (13)				
16	56.269 (5)				
17	56.425 (16)				
18	56.577 (13)				
19	56.724 (16)				
20	56.997 (16)				
21	57.228 (26)				
22	57.433 (26)				
23	57.644 (13)				
24	57.900 (13)				
25	58.481 (26)				
26	58.863 (52)				
27	59.101 (26)				
28	59.349 (23)				
29	59.649 (28)				
30	59.868 (31)				

Tab. IV/1.Mn: Energielagen der Mn-Absorptionsmaxima im Vergleich mit Rechnung und Zuordnung nach DaFe78.

Eisen			
Nr.	Energie (eV)	Absolutfehler (eV)	Zuordnung Fe $3p^6 3d^6 4s^2 5D_4 \rightarrow$
1	51.423 (5)		+ $3p^5 ({}^2P) 3d^7 ({}^4F) 4s^2 5F_5$
2	51.688 (5)	0.028	+ $3d^7 ({}^2G) 4s^2 3H_5$
3	51.915 (5)		+ $3d^7 ({}^2G) 4s^2 3H_4 + 3d^7 ({}^4F) 4s^2 5F_3$
4	52.100 (7)		+ $3d^7 ({}^2G) 4s^2 3G_5$
5	53.65 (2)		} $3d^7 ({}^4P) 4s^2 5P_3$
6	53.94 (2)		
7	54.30 (2)		
8	54.860 (15)	0.032	
9	55.62 (3)		} $3d^7 ({}^4F) 4s^2 5D_3 + 3d^7 ({}^4F) 4s^2 5D_4$
10	55.75 (3)		
11	55.86 (3)		
12	56.65 (5)		
13	60.462 (5)		
14	60.674 (7)		
15	60.911 (6)		
16	61.134 (5)		
17	61.368 (10)		
18	61.527 (5)		
19	61.730 (10)		
20	61.880 (5)		
21	62.090 (5)	0.040	
22	62.222 (10)		
23	62.356 (10)		
24	62.547 (8)		
25	62.772 (10)		
26	62.886 (10)		
27	63.077 (10)		
28	63.497 (10)		
29	63.665 (10)		
30	63.802 (10)		
31	63.930 (15)		

Tab. IV/1.Fe: Energielagen der Fe-Absorptionsmaxima. Zuordnung nach der Multiplett-Rechnung von Wolf77.

Kobalt			
Nr.	Energie (eV)	Absolutfehler (eV)	Zuordnung Co $3p^6 3d^7 4s^2 4f_{9/2} \rightarrow$
1	57.098 (10)	0.035	$\rightarrow 3p^5 ({}^2P) 3d^8 ({}^3F) 4s^2 4G_{11/2}$
2	57.586 (15)		
3	61.5 (1)	0.040	$\rightarrow 3d^8 ({}^3P) 4s^2 4D_{7/2} + ({}^3F) 4F_{9/2} + ({}^3F) 4F_{7/2} + ({}^1G) 2G_{9/2}$
4	63.0 (2)		
5	66.933 (8)	0.050	
6	67.258 (8)		
7	67.570 (8)		
8	67.760 (20)		
9	68.000 (8)		
10	68.150 (15)		
11	68.360 (15)		
12	68.750 (10)		
13	68.867 (20)		
14	69.100 (20)		
15	69.370 (20)		
16	69.762 (30)		

Nickel			
Nr.	Energie (eV)	Absolutfehler (eV)	
1	64.35 (10)	0.05	
2	65.35 (15)		
3	68.55 (15)		
4	74.200 (17)	0.06	
5	74.625 (25)		
6	75.272 (17)		
7	75.680 (17)		
8	76.130 (28)		
9	76.520 (25)		

Tab. IV/1.Co: Energielagen der Co-Absorptionsmaxima. Zuordnung nach der Multiplerechnung von Comb74.

Tab. IV/1.Ni: Energielagen der Ni-Absorptionsmaxima.

Kupfer				
Nr.	Energie (eV)	Absolutfehler (eV)	Zuordnung Cu $3p^6 3d^{10} 4s^2 4s_{1/2} \rightarrow$	
1	73.15 (5)	0.06	$\rightarrow 3p^5 ({}^2P_{3/2}) 3d^{10} 4s^2$	
2	75.40 (5)			$\rightarrow 3p^5 ({}^2P_{1/2}) 3d^{10} 4s^2$
3	79.80 (8)	0.07	$\rightarrow 3p^5 ({}^2P_{3/2}) 3d^{10} 4s 5s$	
4	82.13 (8)			$\rightarrow 3p^5 ({}^2P_{1/2}) 3d^{10} 4s 5s$
5	84.13 (10)			

Tab. IV/1.Cu: Energielagen der Cu-Absorptionsmaxima. Zuordnung über die 2+1 - Analogie.

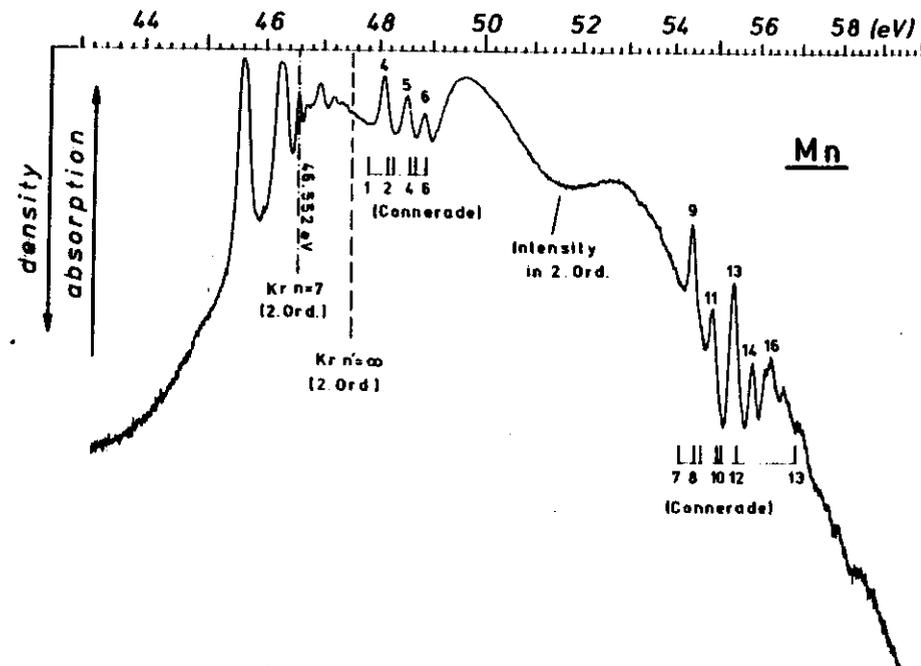


Abb. IV/2: Densitometrie-Kurve einer Mn-Dampf-Messung. Vergleich mit den Linienenergieebenen aus COM76.

IV.2 Vergleich mit der Mn-Messung von Connerade et al.

Das 3p-Absorptionsspektrum vom dampfförmigen Mn ist zuerst von Connerade et al. (CMM76) untersucht worden. Die veröffentlichte Densitometerkurve zeigt die untere, dünn ausgezogene Kurve in Abb. IV/1. Durch Überlagerung von Intensität aus dritter Ordnung (CMM76) hat die Kurve einen geringeren Kontrast, sie gibt die Stärke des Resonanzbandes nicht richtig wieder und enthält nicht die Struktur im Maximum. Die Kurve ist nicht auf den Spektralverlauf des Untergrundes korrigiert worden.

Weiterhin fällt eine deutliche Abweichung in den Energielagen der scharfen Strukturen auf: Wie von Connerade et al. angegebenen Werte liegen etwa um 0.3 eV niedriger als die aus dieser Arbeit. Um eine Entscheidung zu gewinnen, welche Werte stimmen, wurde eine Absorptionaufnahme statt mit Xe als Puffergas (das garantiert einen von höheren Ordnungen freien Meßbereich von 33 - 65 eV) mit Kr gemacht (Densitometerkurve in Abb. IV/7). Wegen der Intensität in zweiter Ordnung bei 52 eV kann damit zwar nicht der gesamte Absorptionsverlauf des Mn untersucht werden, aber die scharfen Feinstrukturen (Nr. 4 - 6 und 9 - 16) treten deutlich hervor. (Da die Strukturen 4 - 6 in dieser Densitometerkurve dicht am Einsatz der Schwärzung liegen, sind die relativen Höhen zueinander nicht richtig wiedergegeben.) Außerdem liegen dicht neben den Feinstrukturen 4 - 6 die Kr 3d - Absorptionslinien in zweiter Ordnung, deren Energielagen aus zwei verschiedenen Messungen bekannt sind (CoMa64, KTRB77, Abweichung beider Messungen < 0.05 %). Schließlich erhält man auf der Photoplatte auch die Kr-Absorptionslinien in erster Ordnung bei 91 eV, womit eine genaue Bestimmung der Energieskala möglich ist (Kap. II.4.1, 2). Nach dieser Energieskala wurden in Abb. IV/7 die von Connerade et al. (CMM76) angegebenen Energielagen (Nr. 1 - 6 und 7 - 13) eingezeichnet und die Abweichung von etwa 0.3 eV festgestellt. Würden die Werte aus CMM76 stimmen, so müßte die Energieskala dieser Arbeit auf 1.5 eV (= Entfernung von Kr n=7 bis Mn-Struktur 4) um 0.3 eV gestaucht werden, dieses liegt jedoch eindeutig weit außerhalb der Fehlergrenzen (Absolutfehler der Energieskala ist 0.02 eV). (Vergleiche auch Energiediskrepanz bei der Cr-Messung, Kap. VI.2.)

V. Diskussion der Spektren Mn bis Cu

Die Spektren der Übergangsmetalle werden in Kap. V/2 behandelt, zunächst sollen sie nur als Ausgangspunkt für die Interpretation der atomaren Spektren dienen.

Vergleicht man in Abb. IV/6 die atomaren Spektren mit denen der Metalle (SHK69), so stellt man einen sehr ähnlichen globalen Verlauf der Absorption fest. Die Ähnlichkeit deutet darauf hin, daß jeweils der gleiche Übergangsprozeß die Spektren bestimmt. Dietz et al. (DMYC74) haben zur Interpretation der Metallspektren ein atomares Modell vorgeschlagen, daß von Davis & Feldkamp (DaFe78) auf die Atome angewendet wurde und im folgenden diskutiert werden soll.

V.1 Atomare Spektren

Die charakteristischen Merkmale der Absorptionsspektren von Mn, Fe, Co und Ni sind

- ein mehrere (5 - 10) eV breites, starkes und strukturiertes Resonanzband mit einem deutlich asymmetrischen Profil,
- daneben die Existenz scharfer, symmetrischer Linien am Einsatz (außer bei Ni),
- die Überlagerung der hochenergetischen Resonanzflanke von einer Feinstruktur aus ebenfalls scharfen, symmetrischen Linien.

Um den Mechanismus zu erklären, der die enorme Verbreiterung der atomaren Linien zu dem Resonanzband verursacht, schlagen Delmer et al. (DSFS71), Starace (Star72) und Delmer & Starace (DeSt72) im Hinblick auf die erfolgreiche Interpretation der 4d-Spektren der Seltenen Erdmetalle (ZFGZ67, HRS70) eine Autoionisationsverbreiterung durch $3p^5 3d^{n+1} 4s^2 \rightarrow 3p^5 3d^n 4s^2 \epsilon d$ vor. Im Falle der Seltenen Erdatome (z.B. Eu: MaCo76) ist die analoge Autoionisation ($4d^9 4f^8 \rightarrow 4d^9 4f^7 \epsilon f$) verständlich, da dort das breite Resonanzband oberhalb einer 4d-Ionisationsschwelle liegt (MaCo76). Bei den Übergangselementen jedoch tritt das Resonanzband unterhalb des 3p-Ionisationseinsatzes auf, wie aus CMM76 und der Lage der atomaren 3p-Bindungsenergien (SMKM77) hervorgeht (in Abb. IV/1-4 durch Strichmarkierung angedeutet).

Zu einer anderen Erklärung der Resonanzverbreiterung gelangen Dietz et al. (DMYC74) aufgrund ihres Energieverlustspektrums vom metallischen Ni. Nach Abzug des Untergrundes erkennen sie im Bereich der 3p-Anregung eine ausgeprägte asymmetrische Resonanz, an die sie eine Überlagerung von Autoionisationsprofilen (Fano61) anpassen können, deren q- und Γ-Werte mit einem atomaren Modell übereinstimmen. Nach diesem Modell führt die Interferenz der diskreten Anregung (bezogen auf die Atome) $3p^6 3d^n 4s^2 + 3p^5 3d^{n+1} 4s^2$ mit der Kontinuumsanregung $3p^6 3d^n 4s^2 + 3p^6 3d^{n-1} 4s^2$ ef zu der autoionisationsartigen Resonanz. Die Interferenz erfolgt durch einen Super-Coster-Kronig (SCK) - Zerfall (McGu72) des angeregten Zustandes: $3p^5 3d^{n+1} 4s^2 + 3p^6 3d^{n-1} 4s^2$ ef. Der auch mögliche Übergang in ep-Zustände ist wegen der geringen Stärke vernachlässigbar (DMYC74).

Diesen atomaren Zerfallsmechanismus haben Davis & Feldkamp (DaFe76, FeDa77) ausführlich untersucht und zur Interpretation der 3p-Rumpfanregungen der Übergangsmetalle Cr bis Ni verwendet. Die von ihnen gerechneten Absorptionskurven sind in den Abb. IV/1-4 mit eingezeichnet. Bei der Behandlung des SCK-Zerfalles ist die Wechselwirkung von mehreren diskreten Zuständen (die Multiplettaufspaltung der Konfiguration $3p^5 3d^{n+1}$) mit mehreren Kontinua (Aufspaltung des Ions $3p^6 3d^{n-1}$) zu berücksichtigen. Davis & Feldkamp (DaFe77) haben den Ansatz von Fano (Fano61, Kap. II.10) derart erweitert, daß diese Wechselwirkung in die Berechnung der spektralen Oszillatorstärke mit eingeht.

Wie in Kap. II.9 ausgeführt wurde, existiert ein Unterschied zwischen einem reinen Auger-Zerfall, der Anlaß zu einer symmetrischen Lorentzkurve gibt, und einem "Auger"-Zerfall, der von einer Autoionisation nicht zu unterscheiden ist und ein asymmetrisches Interferenzprofil liefert. Auf die Verwendung von Anführungszeichen bei dem Begriff SCK-Zerfall soll hier verzichtet werden, da die betrachteten SCK-Zerfälle mit wenigen Ausnahmen "Auger"-Zerfälle sind.

V.1.1 Mangan

Um das Absorptionsspektrum vom atomaren Mn analysieren zu können, haben Connetade et al. (CMM76) aus Hartree-Fock-Rechnungen die Slater-Parameter der wichtigsten Konfigurationen von Mn I und Mn II mit einer 3p-Anregung gewonnen. Ausgehend von diesen Slater-Integralen haben Davis & Feldkamp (DaFe78) für das atomare Mn die spektrale Oszillatordichte df/dE für den ersten 3p-Übergang $3p^6 3d^5 4s^2 \rightarrow 3p^5 3d^6 4s^2$ berechnet, wobei sie die volle Wechselwirkung mit dem Kontinuumszustand $3p^6 3d^i 4s^j$ ef ($i+j=6$) mit einbezogen haben.

Die Multiplettaufspaltung der Anregung $3p^5 3d^6 4s^2$ liefert 110 Zustände, die mit der Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$ vom Grundzustand $3p^6 3d^5 4s^2 6S_{5/2}$ aus erreichbar sind. Nimmt man jedoch strenge LS-Kopplung an, so kann man mit dem "spectator model" arbeiten, nach dem die ursprünglichen fünf 3d-Elektronen ihren Term $6S$ beibehalten, an den das sechste 3d-Elektron und an die daraus resultierenden Terme die $3p^5$ -Konfiguration zu koppeln ist. Mit den dann bestehenden Auswahlregeln $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0, \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$ sind nur die drei Zustände $6P_{7/2, 5/2, 3/2}$ optisch erreichbar. Davis & Feldkamp (DaFe78) berechnen das Spektrum zunächst ohne SB-WW. Die Anregungen müssen dann für Dipolübergänge den gleichen Gesamtspin besitzen wie der Grundzustand ($S = 5/2$). Mit diesem Spin koppelt die angeregte Konfiguration $3p^5 3d^6 4s^2$ nur zu $6P$ -, $6D$ - und $6F$ -Termen.

Bezeichnet $|\phi_n\rangle$ die angeregten diskreten Zustände ($3p^5 3d^6 4s^2 6L$, $L=P,D,F$) und $|\psi_{kE}\rangle$ die Kontinuumszustände ($3p^6 3d^4 4s^2$ ef $6L$) ohne eine Wechselwirkung, so gilt für das Auger-Matrixelement $V_{kn}(E)$:

$$V_{kn}(E) = \langle \psi_{kE} | H | \phi_n \rangle = \langle 3p^6 3d^4 4s^2 \text{ ef } 6L | H | 3p^5 3d^6 4s^2 6L \rangle \\ = \sum_{m,m'} (-1)^{m+m'} \langle 2 \ 3 \ -m' \ m' | 1 \ 0 \rangle \langle 1 \ 2 \ -m \ m | L \ 0 \rangle \times \\ \times \langle 3p_m, \text{ef}_m | e^2 / r_{12} | 3d_m, 3d_m \rangle \quad (V:1)$$

Hinter dem Summenzeichen stehen zwei Glebsch-Gordon-Koeffizienten (CGK), die aus der Kopplung eines 3d-Elektrons mit einem ef-Elektron bzw. eines 3p- mit einem 3d-

Elektron resultieren (Kap. 11.8), der letzte Ausdruck, das Matrixelement des Zweiteilchen-Coulomboperators, wurde in Gl. 11:23 erklärt. Die einfache Darstellung der Matrix V_{kn} kommt durch die Forderung $M_L = 0$ und $M_S = 5/2$ zustande (DaFe78). Diese Forderung bedeutet keine Einschränkung, da die zu berechnenden Größen (V , Γ , F) unabhängig von der Orientierung der Drehimpulse sind.

Mit der Matrix V_{kn} wird die Zerfallsmatrix Γ_{mn}

$$\Gamma_{mn}(E) = \pi \cdot \sum_k V_{km}^*(E) \cdot V_{kn}(E) \quad (V:2)$$

gebildet, die die Stärke des SCK-Überganges beschreibt. Durch die Wechselwirkung mit den Kontinuumskanälen werden die diskreten Niveaus $|\psi_n\rangle$ nicht nur zur Augerbreite Γ verbreitert, sondern sie erleiden außerdem eine Energieverschiebung, die die Matrix F_{mn} angibt:

$$F_{mn}(E) = \pi^{-1} \cdot P \int \Gamma_{mn}(E') / (E - E') dE' \quad (V:3)$$

P bezeichnet das Cauchy-Hauptwert des Integrals.

Rechnet man die Auger-Matrix V_{kn} aus und beachtet die besonderen Beziehungen, die für die CGK gelten (Mess64), so erhält man mit Gleichung(V:2) das Ergebnis, daß die Zerfallsbreite der $6D$ -Terme aufgrund von Symmetrieeigenschaften der CGK verschwindet;

$$\Gamma_{6D}(E) = 0 \quad (V:4)$$

Das bedeutet, daß die $6D_{7/2, 5/2, 3/2}$ -Zustände im Mn-Spektrum nicht zum breiten Resonanzband beitragen, sondern - sofern sie Oszillatorstärke besitzen - als scharfe Linien erscheinen müssen. Weiterhin findet man

$$\Gamma_{6P}(E) = 0.02, \Gamma_{6F}(E) = 1.64 \text{ (eV)} \quad (V:5)$$

Also geben auch die drei $6F$ -Zustände Anlaß zu scharfen Linien, während die $6P$ -Zustände sehr stark verbreitert sind. Die Hinzunahme anderer Auger-Übergänge (z.B. $M_{2,3} M_{4,5} N_1$ - Zerfälle) vergrößert Γ_{6P} um etwa 0.2 eV, Γ_{6D} und Γ_{6F} um nur 0.01 - 0.02 eV. Die Kleinheit von Γ_{6P} entsteht durch einen Faktor $(2L+1)^{-4}$, der aus der Berechnung des winkelabhängigen Teils des Auger-Matrixelementes resultiert.

Für die Resonanzverschiebung der $6P$ -Niveaus erhalten Davis & Feldkamp bei der Resonanzenergie

$$F_{6P} = -2.2 \text{ eV} \quad (V:6)$$

während F_{6F} und F_{6D} vernachlässigbar klein bleiben. Das bedeutet eine Reduzierung der Multiplettaufspaltung infolge der Kontinuumswechselwirkung.

Der Asymmetrieparameter q berechnet sich für den $6P$ -Zerfall nach

$$q_{6P}(E) \propto \frac{(3d|z|3p)}{(\langle f|z|3d \rangle \cdot \Gamma_{6P}(E))^{1/2}} \quad (V:7)$$

Davis & Feldkamp erhalten bei der Resonanzenergie $q_{6P} = 2.0$ und berechnen damit die spektrale Oszillatorstärke nach

$$\frac{df}{dE} \propto E \cdot (\langle f|z|3d \rangle)^2 \frac{(q_{6P}(E) + z_{6P}(E))^2}{(1 + z_{6P}^2(E))} \quad (V:8)$$

wobei $z_{6P}(E) = (E - E_{6P} - F_{6P}(E)) / \Gamma_{6P}(E)$.

Durch die Hinzunahme der SB-WW werden die Multipllett-Terme der diskreten Anregung gemischt, so daß alle Terme mit gleichem Gesamtdrehimpuls J wechselwirken. Dadurch erhält die Zerfallsmatrix Γ_{mn} von Null verschiedene Nebendiagonalelemente, die bei der Diagonalisierung des Hamiltonoperators berücksichtigt werden müssen. Außerdem werden dadurch die Beziehungen für q und df/dE modifiziert (DaFe78).

Das von Davis & Feldkamp berechnete Mn-Spektrum zeigt Abb. V/1. Die senkrechten Striche in der Mitte der Abbildung geben die HF-Energielagen des Multiplletts der $3p^5 3d^6 4s^2$ - Konfiguration ohne SB-WW, aber mit Berücksichtigung der Resonanzverschiebung wieder. Nur die ΔJ -Auswahlregel wurde benutzt. Die unteren Striche markieren die Multipllett-Energielagen mit SB-WW, wobei jedoch die Niveaus mit sehr geringer Oszillatorstärke ausgelassen wurden. (Die Höhe der Striche bezieht sich lediglich auf den Wert von J !) Für jedes dieser Niveaus wurde die partielle spektrale Oszillatorstärke df_i/dE mit der entsprechenden Zerfallsbreite Γ_i , der Resonanzverschiebung $F_i = -1.34 \cdot \Gamma_i$ berechnet. Für alle Niveaus wurde der gleiche Asymmetrieparameter $q = 2.0$ verwendet. Die Aufsummierung der Einzelbeiträge zur gesamten

spektralen Oszillatorstärke df/dE zeigt die Kurve in Abb. V/1.

Nach dieser Berechnung setzt das Mn-Spektrum mit drei sehr kleinen, aber scharfen Linien ein, die Übergängen in 6F -Zustände entsprechen. Dann folgt eine sehr starke, scharfe, symmetrische Linie, die hauptsächlich alle 6D -Übergänge enthält, die bei den übrigen scharfen Linien haben im wesentlichen 4P -Charakter, der mit 6P und 6D vermischt ist. Die Schulter des dann einsetzenden Resonanzbandes beruht hauptsächlich auf Quartett-Zustände (4L) und zum Hauptmaximum tragen am meisten die 6P -Niveaus bei mit einem Zusatz von 4L .

Die gleiche Kurve aus Abb. V/1 ist in Abb. IV/1 gestrichelt eingezeichnet worden. Der Höhe nach ist sie an die atomare Absorptionskurve angepaßt worden. Die gute Übereinstimmung mit der Dampfkurve aus dieser Arbeit unterstreicht die Richtigkeit des Zerfallsmodells, das auf den SCK-Prozeß beruht. Die drei starken, scharfen Linien am Einsatz (Nr. 4 - 6) werden bestätigt. (Die Aufspaltung der dritten Linie im Dampfspektrum von Connerade et al. (CMH76) ist nicht echt, wie auch Davis & Feldkamp aufgrund ihrer Rechnung voraussagten (DaFe78).) Sogar die drei sehr schwachen Linien der 6F -Zustände werden im Dampfspektrum nachgewiesen (1 - 3). Das globale asymmetrische Profil der Oszillatorkurve stimmt mit der Absorptionskurve überein und die vorhergesagte Schulter spiegelt sich in dem ersten Maximum (7) wider.

Allerdings verbleiben einige Diskrepanzen: (i) Die berechnete Kurve überstreicht von der ersten 6F -Struktur bis zum Hauptmaximum einen um ca. 1.5 eV weiteren Energiebereich als die experimentelle Kurve. (ii) Die Rechnung gibt eine größere Resonanzbreite an.

Davis & Feldkamp haben die Slater-Integrale nicht - wie sonst üblich - reduziert, um die von der HF-Rechnung überbewertete Multipliettaufspaltung zu korrigieren. Nach ihrer Meinung sollte der Hauptbeitrag der Konfigurationswechselwirkung, die die Reduzierung erforderlich macht, in der Resonanzverschiebung $F_{nm}(E)$ enthalten sein. Offenbar reicht die Resonanzverschiebung nicht aus, um der Konfigurationswechsel-

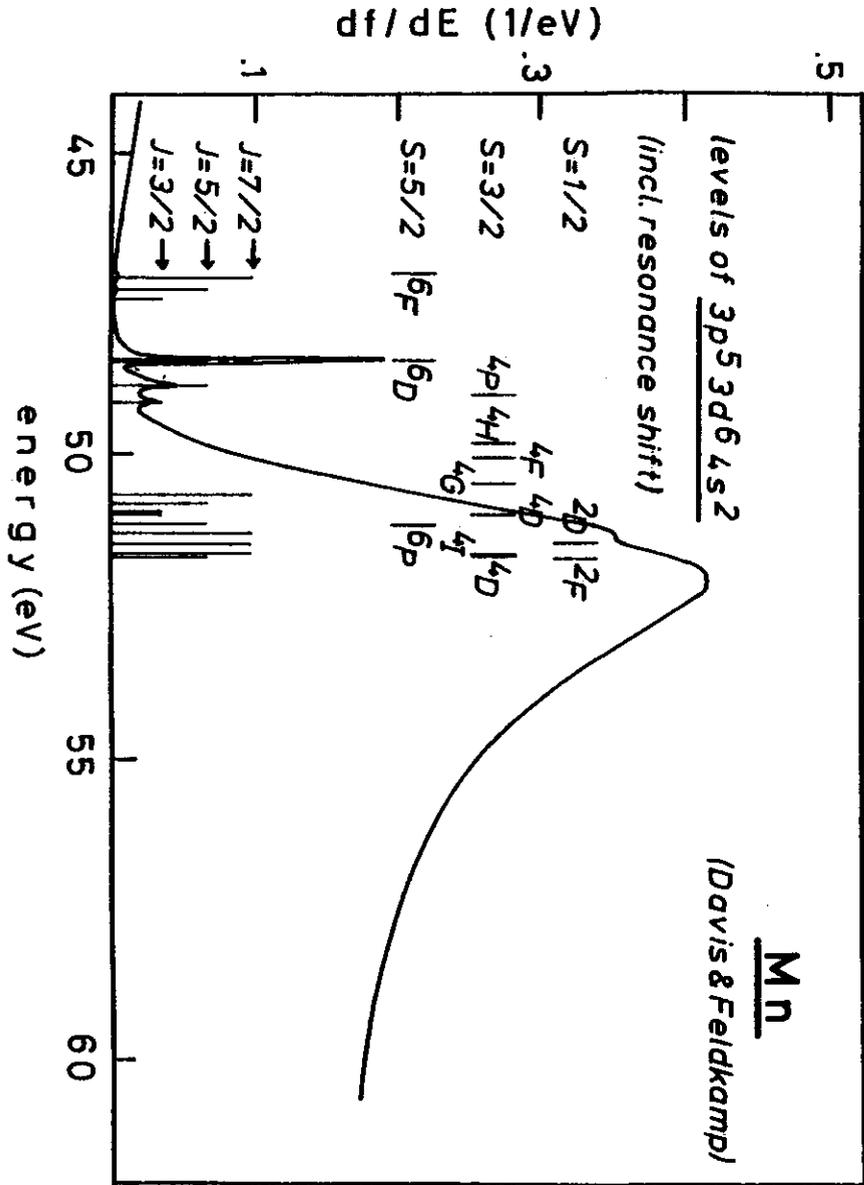


Abb. V/1: Spektrale Oszillatorstärke der Mn $3p$ -Anregung und Energiezustände der $3p^5 3d^6 4s^2$ -Konfiguration (oben: ohne Sb-W, mit Resonanzverschiebung; unten: mit Sb-W in der $3p$ -Schale und mit Resonanzverschiebung) (DaFe78).

wirkung voll Rechnung zu tragen, oder es müssen weitere Korrelationseffekte (wie Polarisations- oder Relaxationserscheinungen) berücksichtigt werden.

Der hochenergetischen Flanke des Resonanzbandes ist zwischen 54 und 60 eV eine Vielzahl von scharfen Linien überlagert, die besonders am Einsatz deutlich symmetrische Profile aufweisen. Diese Linien ordnen Connerade et al. (CMM76) 3p-Übergängen in höhere $m\ell$ -Zustände zu. Denkbar sind auch Doppelanregungen eines 3p- und eines 3d- oder 4s-Elektrons. Eine genaue Analyse dieser Strukturen ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, da sich zahlreiche Serien überdecken, die zu verschiedenen oder zum Teil auch gleichen Kontinua konvergieren.

Die Schärfe dieser Strukturen läßt darauf schließen, daß für sie die Wechselwirkung mit Kontinua keine bedeutende Rolle spielt. Als Zerfallskanal einer höheren Ein-Elektronen-Anregung $3p^5 3d^5 4s^2 m\ell$ kommt einerseits eine Autoionisation $3p^5 3d^5 4s^2 m\ell \rightarrow 3p^6 3d^4 4s^2 r\ell'$ in Frage. Da das Auger-Matrixelement $(3p, c\ell' | e^2/r_{12} | 3d, m\ell)$ wegen des geringen Überlapps der $m\ell = m_s, m_d$ -Orbitale mit den 3p- und 3d-Orbitalen sehr klein ist (DaFe78), kann dieser Zerfall nicht zu einer wesentlichen Verbreiterung führen. Ein anderer Zerfallskanal kann ein (echter) SCK-Übergang sein: $3p^5 3d^5 4s^2 m\ell \rightarrow 3p^6 3d^3 4s^2 m\ell'$. Nimmt man eine nur lose Kopplung des $m\ell$ -Elektrons an den Rumpf an, so wird der Auger-Prozeß durch eine ähnliche Zerfallsmatrix beschrieben wie der $3p^5 3d^6 4s^2$ -Zerfall. Folglich sind auch analoge Auswahlregeln aufgrund der Symmetrieeigenschaften der CGK zu erwarten, die für gewisse Terme diesen Zerfallskanal schließen. Entsprechende Überlegungen gelten auch für die Doppelanregungen $3p^6 3d^5 4s^2 \rightarrow 3p^5 3d^4 4s^2 m\ell' m\ell'$ oder $3p^6 3d^5 4s^2 \rightarrow 3p^5 3d^5 4s^1 m\ell' m\ell''$. Autoionisationsprozesse sollten schwach sein und SCK-Übergänge zu einer verschwindenden Auger-Breite für bestimmte Terme führen.

Es zeigt sich, daß das Auftreten von scharfen Feinstrukturen am Einsatz der Absorption und im hochenergetischen Bereich im Einklang mit dem SCK-Übergang steht, der für die enorme Verbreiterung der übrigen Linien zu einem asymmetrischen Resonanzprofil sorgt.

V.1.2 Eisen

Das Absorptionsspektrum vom atomaren Fe zeigt Abb. IV/2. Man erkennt eine deutliche Ähnlichkeit zum Mn: einer Feinstruktur aus scharfen Linien am Einsatz folgt ein großes, breites, mit einer Schulter strukturiertes Resonanzband in einer asymmetrischen Form, das auf der hochenergetischen Flanke eine Überlagerung von scharfen Linien aufweist.

Fe hat im Grundzustand die Konfiguration $3p^6 3d^6 4s^2 {}^5D_4$. Der erste 3p-Übergang geht nach $3p^5 3d^7 4s^2$. $3p^5 3d^7$ spaltet zu einem Multiplett von 110 Zuständen auf, von denen vom Grundzustand aus mit der Auswahlregel für J 53 Zustände optisch erreichbar sind. Wendet man in strenger LS-Kopplung das spectator model an, so sind nur acht Zustände optisch erreichbar: $3p^5 3d^6 ({}^5D_4) 3d {}^5F_{5,4,3}$, $2x {}^5D_{4,3}$ und 5P_3 . Genaugenommen ist der Grundzustand (5D_4) nicht allein der Ausgangszustand der Anregung, denn bei der hohen Dampftemperatur (1900 °C) ist nach der Boltzmann-Verteilung 5D_4 nur mit 45 % besetzt, während auf 5D_3 27 % und auf 5D_2 16 % der Besetzung entfallen (Tab. V/1). Daher müßten eigentlich auch die angeregten Zustände mit J = 2, eventuell auch mit J = 1 betrachtet werden. (Bei Mn besteht dieses Problem nicht, da der Grundzustand ${}^6S_{5/2}$ auch bei T = 1250 °C praktisch zu 100 % besetzt ist (Tab. V/1).) Trotzdem ist - wie gezeigt werden wird - der Grundzustand ausreichend als Anfangszustand bei der Berechnung des Spektrums.

Die Multiplettaufspaltung und relative Oszillatorstärke der Anregung $3p^6 3d^6 4s^2 {}^5D_4 \rightarrow 3p^5 3d^7 4s^2$ mit J = 3,4,5 ist in intermediärer Kopplung ab initio berechnet worden (Wolf77). Um Korrelationseffekte zu berücksichtigen, sind die Slater-Integrale mit 0.75 skaliert worden. Von den 53 Zuständen des Multipletts, die sich über einen Energiebereich von ca. 20 eV erstrecken, weisen nur etwa 12 Linien in einem 5 eV - Bereich eine wesentliche Oszillatorstärke auf. Diese Linien sind zum besseren Vergleich mit dem Experiment mit einer Lorentzkurve von 0.1 eV Halbwertsbreite gefaltet worden. Das Resultat zeigt die untere ausgezogene Kurve in Abb. IV/2. Die absolute Energielage des berechneten Spektrums ist an die Dampfkurve angepaßt worden.

Atom	Konfiguration	Term	J	E(eV)	N(Z)	N _{Konf.} (Z)
<u>Cr</u> T = 1690 °C	(G:) 3p ⁶ 3d ⁵ (⁶ S) 4s	⁷ S	3	0	98.78	98.78
	3p ⁶ 3d ⁵ (⁶ S) 4s	⁵ S	2	0.941	0.27	0.27
		⁵ D	0	0.961	0.05	0.95
			1	0.968	0.14	
			2	0.983	0.21	
	3	1.004	0.26	2 · 10 ⁻⁵		
	4	1.030	0.29			
3p ⁶ 3d ⁵ (⁴ G) 4s	⁵ G	2	2.544	2.1 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁵	
<u>Mn</u> T = 1250 °C	(G:) 3p ⁶ 3d ⁵ (⁶ S) 4s ²	⁶ S	5/2	0	100.000	100.000
	3p ⁶ 3d ⁶ (⁵ D) 4s	⁶ D	9/2	2.114	1.6 · 10 ⁻⁵	4 · 10 ⁻⁵
		7/2	2.143	1.1 · 10 ⁻⁵		
		5/2	2.164	6.9 · 10 ⁻⁶		
		3/2	2.178	4.1 · 10 ⁻⁶		
		1/2	2.187	1.9 · 10 ⁻⁶		
<u>Fe</u> T = 1900 °C	(G:) 3p ⁶ 3d ⁶ (⁵ D) 4s ²	⁵ D	4	0	45.21	98.67
			3	0.052	26.70	
			2	0.087	15.76	
			1	0.110	8.37	
	3p ⁶ 3d ⁷ (⁴ F) 4s	⁵ F	0	0.121	2.63	1.31
			5	0.859	0.56	
			4	0.915	0.34	
			3	0.958	0.21	
			2	0.990	0.13	
	3p ⁶ 3d ⁷ (⁴ F) 4s	³ F	1	1.011	0.07	0.04
			4	1.485	0.02	
			3	1.557	0.01	
			2	1.608	0.005	
<u>Co</u> T = 1950 °C	(G:) 3p ⁶ 3d ⁷ (⁴ F) 4s ²	⁴ F	9/2	0	48.78	89.62
			7/2	0.101	23.01	
			5/2	0.174	11.78	
			3/2	0.224	6.05	
	3p ⁶ 3d ⁸ (³ F) 4s	⁴ F	9/2	0.432	5.12	9.93
			7/2	0.514	2.67	
			5/2	0.582	1.41	
			3/2	0.629	0.73	
			2	0.923	0.32	
	5/2	1.049	0.12			
	3p ⁶ 3d ⁷ (⁴ F) 4s ²	⁴ P	5/2	1.710	3.9 · 10 ⁻³	7 · 10 ⁻³
			3/2	1.740	2.2 · 10 ⁻³	
			1/2	1.785	0.9 · 10 ⁻³	

Atom	Konfiguration	Term	J	E(eV)	N(Z)	N _{Konf.} (Z)
<u>Ni</u> T = 1980 °C	(G:) 3p ⁶ 3d ⁸ (³ F) 4s ²	³ F	4	0	37.86	55.55
			3	0.165	12.58	
			2	0.275	5.11	
	3p ⁶ 3d ⁹ (² D) 4s	³ D	3	0.025	25.84	42.06
			2	0.109	11.99	
			1	0.212	4.23	
			2	0.423	2.38	
3p ⁶ 3d ⁸ (¹ D) 4s ²	¹ D	2	1.676	3.7 · 10 ⁻³	4 · 10 ⁻³	
<u>Cu</u> T = 1700 °C	(G:) 3p ⁶ 3d ¹⁰ (¹ S) 4s	² S	1/2	0	99.90	99.90
			5/2	1.389	0.09	0.10
	3p ⁶ 3d ⁹ (² D) 4s ²	² D	3/2	1.642	0.01	0.10
			1/2	3.786	2.1 · 10 ⁻⁸	6 · 10 ⁻⁸
	3p ⁶ 3d ¹⁰ (¹ S) 4p	² P	3/2	3.871	3.6 · 10 ⁻⁸	6 · 10 ⁻⁸

Tab. V/1: Besetzungszahlverhältnisse der ersten thermisch angeregten Zustände (Fortsetzung).

Tab. V/1: Besetzungszahlverhältnisse der ersten thermisch angeregten Zustände. (T = Dampftemperatur, G = Grundzustand, Zustandsenergien sind relativ zum Grundzustand gemessen, E aus Moor49, ReSu75, CoSu77, SuCo77)

Mit Hilfe dieser Rechnung wurde die Zuordnung der markantesten Strukturen zu den Übergängen vorgenommen (Tab. IV/1). Offensichtlich entsprechen die Strukturen b, c, d, e der Rechnung den vier Linien (1 - 4) am Absorptionseinsatz, während f der Schulter des Resonanzbandes und g, h dem Maximum 12 zugeordnet wird. Die Hauptoszillatorstärke liegt in den Übergängen nach $^5D_{4,3}$, 5P_3 , 5F_5 . Diese Zustände werden vom spectator model vorhergesagt, die LS-Kopplung dominiert also. In Abweichung von der LS-Kopplung tragen auch noch Übergänge nach 3H_5 , 3G_5 , 3H_4 in schwächerem Maße zur Oszillatorstärke bei.

Leider existieren für die Absorption des atomaren Fe keine so detaillierten Rechnungen wie für das Mn. Davis & Feldkamp (DaFe76) haben jedoch mit einem atomaren Modell die 3p-Absorptionsspektren der 3d-Übergangsmetalle berechnet. Dieses Modell baut auf den gleichen Formalismus auf, wie er zur Berechnung des atomaren Mn (Kap. V.1.1) eingesetzt wurde. Bei den Übergängen im Metall werden keine Bandstruktureffekte berücksichtigt. Speziell haben Davis & Feldkamp die 3p-Rumpf-Anregungen $3p^6 3d^n \rightarrow 3p^5 3d^{n+1}$ für Cr (n=5), Mn (n=6), Fe (n=7), Co (n=8) und Ni (n=9) untersucht.

Der angeregte Zustand zerfällt - wie beim Atom - über den SCK-Prozeß $3p^5 3d^{n+1} \rightarrow 3p^6 3d^{n-1} \epsilon f$ und interferiert mit der 3d-Ionisation $3p^6 3d^n \rightarrow 3p^6 3d^{n-1} \epsilon f$, wodurch das asymmetrische Autoionisationsprofil entsteht. Beim Vergleich des Metalls mit dem Atom ist ein Konfigurationswechsel zu beachten: wenn im Atom $3p^6 3d^n 4s^2$ gilt, so liegt die Konfiguration im Metall bei $3p^6 3d^{n+0.6} 4s^{1.4}$ (WiLa78), das mit $3p^6 3d^{n+1} 4s^1$ genähert werden kann (WPH76).

Daher wurde das Fe-Absorptionsspektrum ($3p^6 3d^6 4s^2$) mit der Rechnung für metallisches Mn ($3p^6 3d^6 4s^1$) verglichen. Der Unterschied in der Kernladung hat nur geringen Einfluß auf die Wechselwirkung zwischen den 3p-, 3d- und ϵf -Elektronen. Die 4s-Elektronen gehen nicht in die Rechnung ein. SB-WW und die Resonanzverschiebung F (s. Gl. V:3) werden in diesem einfachen Modell nicht berücksichtigt.

Das berechnete Spektrum ist in Abb. IV/2 als gepunktete Kurve dargestellt. Davis & Feldkamp geben nur relative Energielagen und Oszillatorstärken an, so daß das Spektrum an das Dampfspektrum angepaßt werden mußte. Die allgemeine Form wird recht gut wiedergegeben, sowohl in der Existenz einer Schulter als auch in der ungefähren Breite und in der Asymmetrie stimmen beide Spektren überein. Feinstrukturen werden in dem theoretischen Spektrum ausgeschmiert, da dieses nicht mit der atomaren Breite F (s. Gl. V:2,4,5), sondern mit dem l' des Metalls berechnet wurde, das neben der Auger-Breite noch die Breite des leeren d-Bandes (PaHo72) enthält.

Das von Davis & Feldkamp berechnete Spektrum der 3p-Rumpf-Anregung in einem Metall basiert auf einer als atomar angenommenen Wechselwirkung. Die Übereinstimmung des Spektrums mit der atomaren Absorption stützt diese Annahme. Daher kann gefolgert werden, daß der gleiche SCK-Prozeß die Fe-Anregung bestimmt, wie er auch bei Mn vorliegt. Insbesondere sollten auch analoge Auswahlregeln, die auf Symmetriebeziehungen der CGK beruhen, für das Auftreten der scharfen Linien am Einsatz der Absorption und auf der hochenergetischen Flanke verantwortlich sein. Die feine Strukturierung zwischen der Schulter und dem Maximum (5 - 11) ist wahrscheinlich ebenfalls den Auswahlregeln zuzuschreiben.

V.1.3 Kobalt

Ein ähnliches Absorptionsspektrum wie bei Fe und Mn findet man auch bei Co vor (Abb. IV/3): ein asymmetrisches Resonanzprofil mit scharfen Linien am Einsatz und auf der flachen Flanke, sowie eine Schulter im Maximum. Es ist natürlich naheliegend, daß auch hier der gleiche SCK-Mechanismus die Absorption beherrscht wie bei Mn und Fe.

Zur Interpretation des Co-Spektrums soll der erste 3p+3d - Übergang betrachtet werden. Der Grundzustand ist $3p^6 3d^7 4s^2 \ ^4F_{9/2}$. Bei der Dampftemperatur ($T = 1950 \text{ }^\circ\text{C}$) ist $^4F_{9/2}$ zu 49 % besetzt, die nächst höheren Zustände sind zu 23 % ($^4F_{7/2}$) und 12 % ($^4F_{5/2}$) besetzt (Tab. V/1). Trotzdem reicht es in erster Näherung aus, den Grund-

zustand als Ausgangszustand für die Rechnung zu nehmen. Die angeregte Konfiguration $3p^5 3d^8 4s^2$ spaltet in 45 Zustände auf; von denen mit $\Delta J = 0, \pm 1$ vom Grundzustand aus 16 Zustände optisch erreichbar sind. Nach dem spectator model $3p^5 (3d^7 4F_{9/2}) 3d$ sind mit $\Delta J = 0, \pm 1, \Delta L = 0, \pm 1, \Delta S = 0$ jedoch nur 7 Zustände optisch möglich: $4G_{11/2, 9/2, 7/2}, 4F_{9/2, 7/2}$ und $2x 4D_{7/2}$.

Mit einer atomaren ab initio - Rechnung wurden die Energielagen und gewichteten Oszillatorstärken gf des Überganges $3p^6 3d^7 4F_{9/2} + 3p^5 3d^8$ ($J = 11/2, 9/2, 7/2$) in intermediärer Kopplung bestimmt (Comb74). Die Oszillatorstärke berechnet sich nach (Kap. II.5)

$$gf = 303.7 \cdot S(\alpha J, \alpha' J') / \lambda \quad (V.9)$$

Das Linienspektrum ist in Abb. IV/3 enthalten. Die Slater-Integrale wurden mit 0.66 reduziert. Die Energielagen wurden absolut aus Comb74 entnommen, die Höhen der Linien entsprechen den relativen Oszillatorstärken. Die 16 Zustände überstreichen einen Energiebereich von 15 eV, die Oszillatorstärke ist jedoch nur auf etwa 8 Linien innerhalb von 6.5 eV konzentriert. In dem Zusammenhang hat Combet Farnoux (Comb74) darauf hingewiesen, daß nach den Rechnungen bei den Übergangselementen mit der Grundzustandskonfiguration $3p^6 3d^n$ für $n < 5$ die Oszillatorstärke im hochenergetischen Bereich der Multiplettaufspaltung von $3p^5 3d^{n+1}$ liegt, während für $n > 5$ sie auf den niederenergetischen Bereich begrenzt ist (CoTr74).

Ein Vergleich des gerechneten Linienspektrums mit der Co-Absorption zeigt eine noch bessere Übereinstimmung als bei Fe: die beiden scharfen Strukturen am Einsatz (1 u. 2) entsprechen den Linien a und b und sind somit Übergängen nach $4G_{11/2}$ und $4G_{9/2}$ zuzuordnen (Tab. IV/1). Diese beiden Strukturen erscheinen zwar scharf aber doch asymmetrisch, so daß vermutlich ihre Existenz nicht durch eine CGK-Auswahlregel bewirkt wird, sondern - analog zu den $6F$ -Zuständen des Mn - durch den Faktor $(2L+1)^{-4}$, der mit $L = G \equiv 4$ die Zerfallsbreite Γ erheblich reduziert (DaFe78, Gl. (28)). Das Maximum (4) des Resonanzbandes ist mit Linie h und damit mit $4D_{7/2}$ zu identifizieren. Für die Schulter (3) sind etwa die restlichen Linien verantwortlich, sie

besteht hauptsächlich aus $4F_{9/2}$, daneben in geringerem Maße aus $2G_{9/2}, 4F_{7/2}, 4D_{7/2}$ und $2G_{7/2}$. Wieder zeigt sich, daß die Hauptoszillatorstärke in LS-gekoppelten Zuständen steckt, wie sie auch aus dem spectator model resultieren. Die Abweichung vom spectator model liegt nur in den geringen $2G$ -Beiträgen.

Die gepunktete Kurve in Abb. IV/3 stellt eine analoge Rechnung von Davis & Feldkamp (DaFe76) wie bei Fe dar: Die atomare Co-Absorption wird mit dem berechneten 3p-Rumpf-Anregungsspektrum des metallischen Fe verglichen. Die gute Übereinstimmung erstreckt sich nicht nur auf den groben Verlauf (Breite und Asymmetrie), sondern auch auf die Schulter und das vorgelagerte kleine Maximum, das aus den Strukturen 1 und 2 durch eine Faltung mit einem größeren, "metallischen" Γ resultiert.

Zweifelsfrei bestimmt auch bei Co der gleiche SCK-Prozeß die Absorption wie bei Mn und Fe; wie bei Mn gezeigt ist das Auftreten von scharfen, symmetrischen Linien im hochenergetischen Bereich (67 - 70 eV), die auf höhere Anregungen beruhen, konsistent mit dem SCK-Mechanismus, ihre symmetrische Schärfe ergibt sich aus CGK-Auswahlregeln.

V.1.4 Nickel

An der Absorptionskurve des atomaren Ni (Abb. IV/4) fällt auf, daß scharfe Linien am Einsatz fehlen, während das asymmetrische Resonanzband, das hier mit zwei Schultern (1 und 2) versehen ist, wieder das gleiche Verhalten wie bei den vorhergegangenen Elementen zeigt einschließlich der Feinstrukturüberlagerung (4 - 9).

Für Ni existieren z.Zt. keine Multiplett-Rechnungen der ersten 3p>3d-Anregung. Ni hat im Grundzustand die Konfiguration $3p^6 3d^8 4s^2 3F_4$. Hier bildet die thermische Anregung bei der Dampftemperatur $T = 1980^\circ\text{C}$ ein ernstes Problem: Der Grundzustand ist nur zu 38 % besetzt (Tab. V/1), selbst die gesamte Konfiguration $3p^6 3d^8 4s^2 3F_{4,3,2}$ nimmt nur einen Anteil von 56 % ein; zu 42 % ist die Konfiguration $3p^6 3d^9 4s^1 3D_{3,2,1}$ angeregt, so daß bei Multiplett-Rechnungen auf jeden Fall von beiden Konfigurationen ausgegangen werden muß (zumindest von den Zuständen

$3p^6 3d^8 4s^2 {}^3F_4$ (38 %) und $3p^6 3d^9 4s^1 {}^3D_3$ (26 %).

Der Übergang $3p^6 3d^9 4s^1 \rightarrow 3p^5 3d^{10} 4s^1$ liefert keine Multiplettaufspaltung aufgrund einer p-d-Kopplung, da die 3d-Schale geschlossen ist, nur die Addition mit dem 4s-Elektron führt auf 1P_1 , ${}^3P_{2,1,0}$ -Zustände. Der Übergang $3p^6 3d^8 4s^2 \rightarrow 3p^5 3d^9 4s^2$ ergibt die Aufspaltung in 3F -, 3D -, 3P -, 1F -, 1D - und 1P -Terme, die alle mit dem spectator model verträglich sind. Berücksichtigt man von den beiden Anfangskonfigurationen die jeweils zwei am stärksten besetzten Zustände, so sind mit der ΔJ -Auswahlregel von ${}^3F_{4,3}$ aus ${}^3F_{4,3,2}$, ${}^3D_{3,2}$, 3P_2 , 1F_3 und 1D_2 , von ${}^3D_{3,2}$ aus ${}^3P_{2,1}$ und 1P_1 optisch erreichbar. Mit den LS-Auswahlregeln sind dagegen von ${}^3F_{4,3}$ und ${}^3D_{3,2}$ aus nur die Triplets optisch anregbar.

Daß auch bei Ni der SCK-Prozeß den Verlauf der Absorption bestimmt, zeigt ein Vergleich mit den berechneten 3p-Rumpf-Anregungsspektren aus DaFe76. Wegen der Beteiligung zweier verschiedener Konfigurationen am Anfangszustand, kann das Ni-Absorptionsspektrum nicht allein mit dem Co-Metallspektrum verglichen werden. Daher wurden die Spektren von Co ($3d^8$) und Ni ($3d^9$) aus DaFa76 mit ihren statistischen Gewichten addiert und - da Davis & Feldkamp nur relative Energielagen angeben - energetisch zueinander verschoben und an das Dampfspektrum angepaßt. Das Ergebnis zeigt die gepunktete Kurve in Abb. IV/4. Auf diese Art konnte eine recht gute Übereinstimmung mit dem atomaren Absorptionsverlauf erzielt werden; die Breite, Asymmetrie und die ungefähre Lage der drei größeren Strukturen (1 - 3) kann das SCK-Modell gut wiedergeben. Daher kann man annehmen, daß - in Analogie zu Mn, Fe und Co - die LS-erlaubten Übergänge in 3P -, 3D - und 3F -Terme den Hauptbeitrag zur Oszillatorstärke liefern und durch den SCK-Zerfall stark asymmetrisch verbreitert werden.

V.1.5 Kupfer

In Cu ist im Grundzustand $3p^6 3d^{10} 4s^2 {}^1S_{1/2}$ (bei $T = 1700^\circ\text{C}$ etwa zu 100 % besetzt, Tab. V/1) die 3d-Schale gefüllt, so daß 3p \rightarrow 3d-Anregungen hier nicht möglich sind und daher kein dominantes asymmetrisches Resonanzband zu erwarten ist (Abb. IV/5 u.

Abb. IV/6). Als 3p-Anregungen kommen $3p^6 3d^{10} 4s \rightarrow 3p^5 3d^{10} 4s ns, nd (n \geq 3)$ in Frage. Wegen der $3d^{10}$ -Abschirmung sollte die Kopplung der äußeren Elektronen mit dem 3p-Loch nur schwach sein, so daß für die ns- und nd-Übergänge jeweils zwei um die Spin-Bahn-Aufspaltung des 3p-Lochs verschobene Rydberg-Serien entstehen sollten. Daher wurde das Cu-Spektrum mit einem Z+1 - Modell ("equivalent-core model" (KTRB77)) interpretiert.

Bei dem Z+1 - Modell vergleicht man die Anregung eines Elektrons eines Atoms mit der Ladung Z aus einer inneren Schale in eine höhere äußere Schale $n\ell$ mit der Elektronenanregung eines Atoms mit der Ladung $Z+1$ aus einer äußeren Schale in die gleiche Schale $n\ell$. Besteht keine besondere Kopplung zwischen dem $n\ell$ -Elektron und dem Loch im Rumpf des Atoms Z , so können die Termwerte $E_{n\ell}$ des $n\ell$ -Elektrons in beiden Atomen als gleich angenommen werden.

Das dem Cu benachbarte Element ist Zn ($3p^6 3d^{10} 4s^2$). Mit Hilfe der tabellierten Energielagen der Übergänge $Zn 3d^{10} 4s^2 \rightarrow 3d^{10} 4s n\ell$, $\ell = s$ bzw. $= d$ (Moor49) sind in Abb. IV/5 die Rydberg-Serien der Zn 4s - Anregung eingezeichnet. Der Zn-Grundzustand $3d^{10} 4s^2$ ist jeweils an die Cu-Absorptionsstruktur 1 bzw. 2 angepaßt. Die Entfernung dieser beiden Strukturen wird als Spin-Bahn-Aufspaltung des Cu $3p^5$ -Lochs interpretiert (Tab. IV/1). Der gefundene experimentelle Wert von 2.25 eV stimmt gut überein mit der M_2 - M_3 -Aufspaltung im Cu-Metall, gewonnen aus XPS-Messungen: 2.1 eV (LKMP73) und 2.2 eV (Ref. 23 in MZN78) sowie mit 2.5 eV aus einer Auger-Elektronen-Spektroskopie (MZN78). Zum Vergleich sind die XPS-Bindungsenergien der beiden 3p-Niveaus im Cu-Metall durch Pfeile in Abb. IV/5 gekennzeichnet (LKMP73).

Die Absorptionsstrukturen 3 und 4 werden hauptsächlich den Übergängen nach $3p^5 ({}^2P_{3/2}) 3d^{10} 4s 5s$ bzw. nach $3p^5 ({}^2P_{1/2}) 3d^{10} 4s 5s$ zugeordnet, wobei jedoch zumindest bei Struktur 4 die Überlagerung durch andere Serienmitglieder eine Rolle spielt. Eine solche Überlagerung verbirgt sich auch in der Struktur 5. Nach diesem Modell liegen die 3p-Serien Grenzen bei 82.54(5) eV bzw. bei 84.79(5) eV.

V.1.6 Wertung des atomaren Modells

Das von Davis & Feldkamp (DaFe77, DaFe78) angewandte Modell zur Beschreibung der atomaren 3p-Absorption erhebt nicht den Anspruch, die Absorption über einen weiten Energiebereich richtig wiederzugeben. Aus dem Vergleich zum Experiment (besonders Mn-Dampf, Abb. IV/1) wird ersichtlich, daß das Modell den Absorptionsverlauf am Einsatz bis 5 - 7 eV oberhalb der Schwelle im wesentlichen richtig beschreibt. Sowohl Feinstrukturen als auch der Grobverlauf stimmen im Prinzip überein. Jedoch werden die Multiplettbreite und die Resonanzbreite zu groß angegeben. Die hochenergetischen Strukturen auf der Flanke des Resonanzbandes und der Grobverlauf oberhalb dieses Bereichs vermag die Rechnung nicht wiederzugeben.

Die Qualität der Rechnung liegt natürlich im Ansatz begründet, der dem Modell zugrunde liegt. Das Modell berechnet in einer Ein-Konfiguration-HF-Näherung die Multiplettaufspaltung der ersten 3p-Anregung nach $3p^5 3d^{n+1} 4s^2$. Durch die genaue Behandlung der SB-WW wird der Mischung von Zuständen mit gleichem J Rechnung getragen. Die Wechselwirkung der diskreten mit den Kontinuumszuständen wird mit dem erweiterten Formalismus von Fano berechnet, woraus die Resonanzverschiebung und die q- und Γ -Parameter resultieren. Daraus ergibt sich, daß das Modell nur einen begrenzten Gültigkeitsbereich hat und das Absorptionsverhalten im hochenergetischen Bereich nicht beschreiben kann.

Außer dem Augerzerfall gehen keine Korrelationseffekte in das Modell ein, wie etwa Grundzustandskorrelationen oder Polarisations- oder Relaxationseffekte, die bei Anregungen aus inneren Schalen eine große Rolle spielen. Diese Effekte können Energieverschiebungen mit sich bringen und im starken Maße die Oszillatorstärke von Absorptionsübergängen beeinflussen. Sie sind mit den Viel-Teilchen-Theorien bisher nur bei einfacheren Atomen (geschlossene Schalen oder offene, äußere Schalen leichter Atome) untersucht worden (Kap. II.7).

Die Dampfspektren der 3d-Übergangsatome sollten eine Herausforderung an die Theorie-

tischen Physiker sein, Modellrechnungen auch auf Systeme mit nicht-abgeschlossenen inneren Schalen auszudehnen. Die Rechnungen von Davis & Feldkamp bieten einen Ansatz. Die 3p-Anregungen in höhere ns-, nd-Schalen und die Öffnung neuer Zerfallskanäle bei höheren Energien sollten in die Rechnung einfließen. Ein Vergleich mit Modellen, die die Viel-Teilchen-Wechselwirkungen stärker umfassen (MBPT, R-Matrix) könnte die noch verbliebenen Fragen bei der Interpretation der Spektren klären helfen.

V.2 Vergleich mit den Metallspektren

Die M-Spektren der metallischen Übergangselemente Mn - Ni sind sowohl in Absorption (SHK69, BCK71, NNT74) als auch mit Energie-Verlust-Messungen (RoSw60, DMYC74, WeGa74, WeGa76, DaFe76) untersucht worden. Die direkt gemessenen und die aus den Energie-Verlust-Daten errechneten Absorptionsspektren weisen ein breites, starkes, asymmetrisches Resonanzband ohne Feinstrukturen auf, nur bei Ni konnte die Spin-Bahn-Aufspaltung an Hand einer Schulter erkannt werden (BCK71). Bei Cu zeigt sich die Absorption lediglich in einer schwachen, weiten Oszillation. Die Metallspektren sind in Abb. IV/1, 4, 5, 6 von SHK69, in Abb. IV/4 zusätzlich von BCK71 übernommen worden. Versuche, die $M_{2,3}$ -Anregung im Rahmen einer Bandstrukturrechnung (Ref. 21 in NPMC73) zu erklären, scheiterten, da die Breite des Absorptionsbandes wesentlich größer ist als die Breite des leeren 3d-Bandes (SHK69, MCDW75). Für die Erklärung der großen Resonanzbreite wurde ein atomarer Zerfallsprozeß des angeregten 3d-Zustandes in Form eines $M_{2,3} - M_{4,5} M_{4,5}$ - SCK-Überganges vorgeschlagen (McCu72). Die asymmetrische Gestalt des Resonanzbandes ließ Wechselwirkungen der diskreten 3p-Anregungen mit dem 3d-Kontinuum über den SCK-Zerfall vermuten, die mit dem Fano-Formalismus (Fano61) zu beschreiben sind (DMYC74, DaFe76).

Ein Vergleich zwischen den Metallspektren und den atomaren Spektren stützt die Annahme, daß bei Mn - Ni im Metall im wesentlichen atomare Prozesse die $M_{2,3}$ -Absorption bestimmen (Abb. IV/6): die globale Form und Breite stimmt gut überein, höchstens

bei Mn gibt es eine Abweichung in der Breite. Die Absorptionsmaxima liegen fast aufeinander, die Absorptionseinsätze stimmen bis auf ca. 2 eV überein. Die verbleibenden geringen Unterschiede zwischen dem Metall- und Atomspektrum können zum Teil durch die unterschiedliche Konfiguration im Metall und Atom erklärt werden. So hat Ni-Metall im angeregten Zustand eine volle 3d-Schale, eine Multiplettaufspaltung kann am Einsatz im Gegensatz zum Atom nicht existieren. Bei den anderen Metallen reicht dieses Argument nicht aus.

Das Absorptionsspektrum von metallischem Cu weicht von den Spektren der vorhergehenden Metalle in der gleichen Weise ab wie das des atomaren Cu. Der Grund liegt in der vollen 3d-Schale im Grundzustand. Der Anstieg der Absorption in Cu-Metall ist gegenüber der ersten atomaren Struktur um etwa 3 eV zu höherer Energie verschoben. Möglicherweise spielt die unterschiedliche Bindungsenergie der 3p-Rumpfelektronen im Metall und im Atom eine Rolle (WPH76, SMK77).

Die atomare Natur des Absorptionsverlauf im Metall (Mn - Ni) zeigt auch ein Vergleich mit den Rechnungen der 3p-Rumpf-Anregungen (DaFe76), die schon zur Interpretation der Atomspektren von Fe, Co und Ni herangezogen wurden. Im Gegensatz zum Vergleich mit den Atomspektren werden jetzt die gerechneten Spektren ohne eine $Z \rightarrow Z-1$ - Verschiebung den Metallspektren gegenübergestellt. Sie sind in Abb. IV/6 gepunktet eingezeichnet. Sie sind an den Einsatz der Absorption angepaßt und auf die Höhe der Metallspektren normiert worden.

In allen Fällen wird die globale, asymmetrische Form und die Breite recht gut wiedergegeben, bei Mn und Ni weichen jedoch die Maxima um etwa 3 eV zu verschiedenen Seiten hin ab. Bei Mn, Fe und Co sind Diskrepanzen im Detail erkennbar: das Modell sagt deutliche Strukturen in der Absorption voraus, die im Metallspektrum nicht wiedergefunden werden. Als Grund dieser Unterschiede werden Festkörpereffekte angenommen.

Zum Test dieser Annahme wurde versucht, mit einer Faltung von Fano-Profilen (Fano61)

die Metallspektren von Fe und Co zu reproduzieren. Dabei wurde von den atomaren $3p^5 3d^{n+1}$ - Zuständen ausgegangen und die wesentlichen Festkörpereffekte berücksichtigt. Bei dem Übergang vom Atom zum Festkörper sorgen die Wechselwirkungen mit den Nachbaratomen für eine Verbreiterung der 3d-Zustände zu einem 3d-Band, wogegen die 3p-Elektronen weitgehend atomar bleiben. Durch die teilweise Delokalisation der 3d-Elektronen (YTA77) und die damit verbundene Potentialabschirmung (LKMP73, SMK77) wird die 3p-3d-Wechselwirkung abgeschwächt.

Mit diesen beiden Festkörpereffekten wurden die Modellspektren der Metalle Fe und Co (Abb. V/2) unter folgenden Berücksichtigungen erstellt: (i) Als atomare Auger-Breite der 3d-Zustände wurden in Hinblick auf Mn (DaFe78) 1.8 eV genommen. Zu dieser Breite wurde die Breite des 3d-Bandes im Metall addiert, für die Werte von 3.5 - 5 eV existieren (MCDW75, Kalk78), so daß mit einer Gesamtbreite von 5.0 - 6.6 eV gerechnet wurde. (ii) Die Abschirmung der 3p-3d-Wechselwirkung wurde dadurch beachtet, daß die Multiplettaufspaltung der $3p^5 3d^{n+1}$ - Konfiguration mit einem Faktor von ca. 0.7 reduziert wurde. Dieser Wert resultiert aus der Anpassung an das Ergebnis. (iii) Es kann gezeigt werden (Pfuf78, ShTo68), daß sich beim Übergang vom Atom zum Metall der Asymmetrieparameter q nicht wesentlich ändert, daher wurde $q = 2.0$ gesetzt in Einklang zur Mn-Rechnung (DaFe78); da q mit wachsender Anzahl der 3d-Elektronen abnimmt (DMYC74), wurde auch $q = 1.75$ versucht.

Dieses einfache Modell gibt die Asymmetrie und Breite der experimentellen Kurven bis etwa 4 eV oberhalb des Maximums befriedigend wieder. Es erklärt das Fehlen der markanten Strukturen, die die Rechnung von Davis & Feldkamp vorausgesagt hat, die Strukturen werden durch den teilweisen delokalalen Charakter der 3d-Metallelektronen ausgeschmiert.

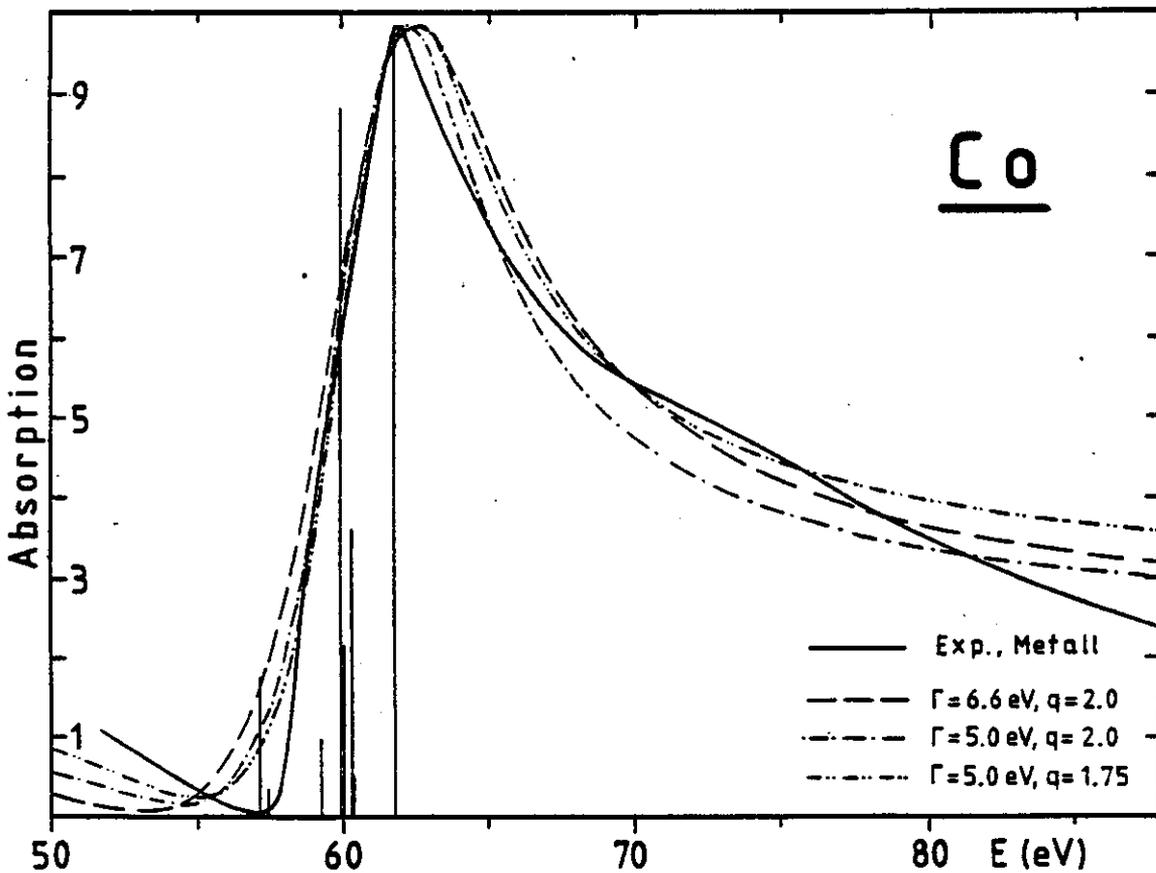
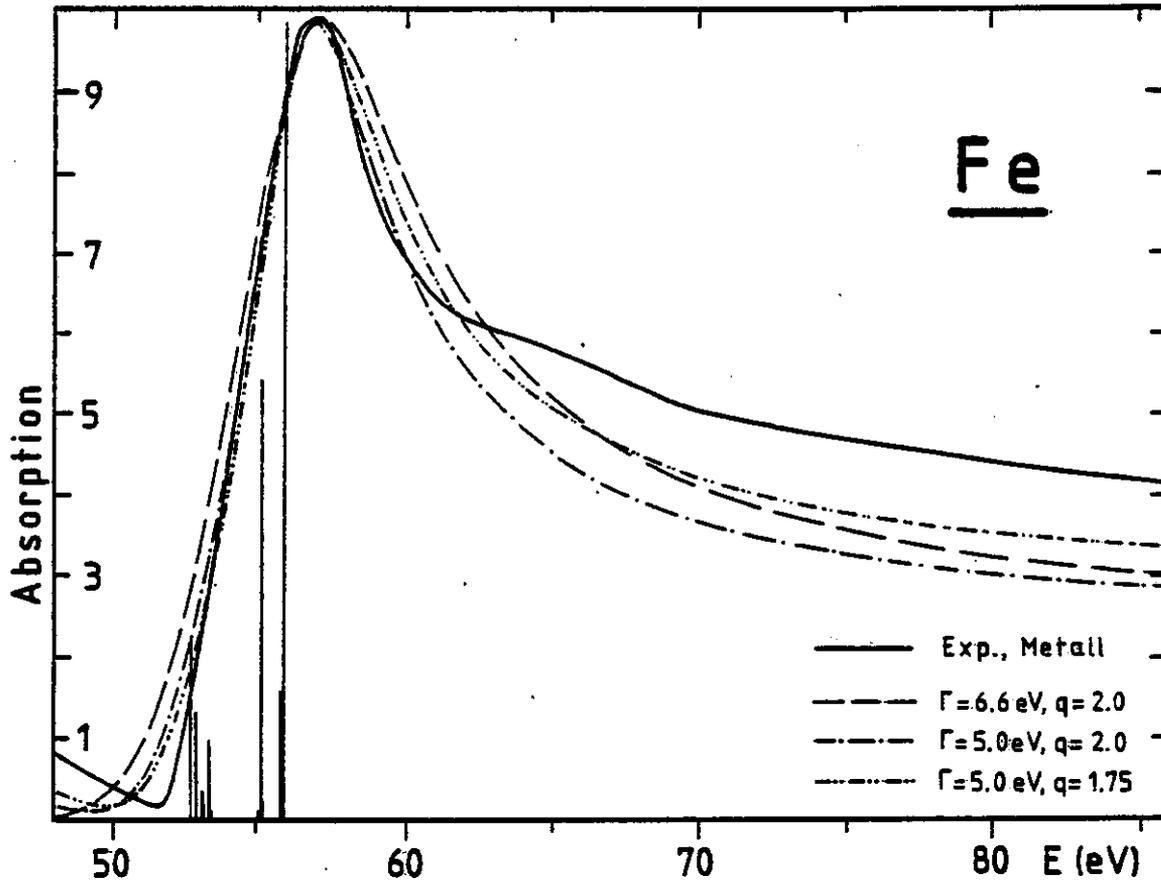


Abb. V/2: Fano-Profil-Faltung der Multiplettlinien von Fe $3p^5 3d^7$ (Wolf77) bzw. Co $3p^5 3d^8$ (Comb74) mit verschiedenen Γ - und q -Werten unter Berück-

VI. Chrom

VI.1 Absorptionsspektrum vom Chrom-Dampf

Die Ähnlichkeit im Absorptionsverhalten der bisher betrachteten 3d-Übergangselemente findet bei Cr ein abruptes Ende. Die Absorption vom Cr-Dampf zeigt nicht mehr ein breites, asymmetrisches Resonanzband (Abb. VI/1). Stattdessen setzt das Spektrum mit mehreren scharfen, symmetrischen Linien von etwa 40 meV Halbwertsbreite ein. Daran schließt nach etwa 4 eV ein ca. 1.2 eV breites, starkes Maximum an. Dieses Maximum ist im Vergleich zum Mn nicht nur schmaler sondern auch wesentlich symmetrischer. An der hochenergetischen Seite des Maximums beginnt ein ca. 3 eV breites Gebiet sehr scharfer, feiner bis hoher Linien mit deutlich interferenzartiger Asymmetrie. Dieses Gebiet mit etwa 60 Linien ist in Abb. VI/2 vergrößert dargestellt. Es mündet in einen Bereich schwacher, feiner Strukturen. Die Energielagen der Linien stehen in Tab. VI/1. In der Spalte "Erscheinungsform" bedeuten: sch=scharf, sym=symmetrisch, asym=asymmetrisch, /-/=keine sichere Aussage über die Symmetrie möglich, st=stark, schw=schwach, s.=sehr, m.=mäßig.

VI.2 Vergleich mit der Messung von Mansfield

Chrom wurde als Dampf zuerst von Mansfield (Mans77) untersucht. Die von Mansfield veröffentlichte Densitometerkurve ist in Abb. VI/1 gestrichelt eingezeichnet. Die Untersuchung erfolgte an der gleichen Apparatur, mit der auch Mn von Connerade et al. (CMM76) gemessen wurde. Es ergaben sich auch bei Cr Probleme durch Überlagerung von Intensitäten aus höheren Ordnungen. Der daraus folgende schwache Kontrast erlaubt nur einen Nachweis von 19 Strukturen (während die Messung dieser Arbeit 90 Strukturen ergibt). Nach der Beurteilung der Densitometerkurve ist es schwierig, interferenzartig asymmetrische Linien mit Sicherheit zu erkennen.

Ähnlich wie bei der Mn-Messung zeigen sich auch bei Cr Diskrepanzen in den Energie-

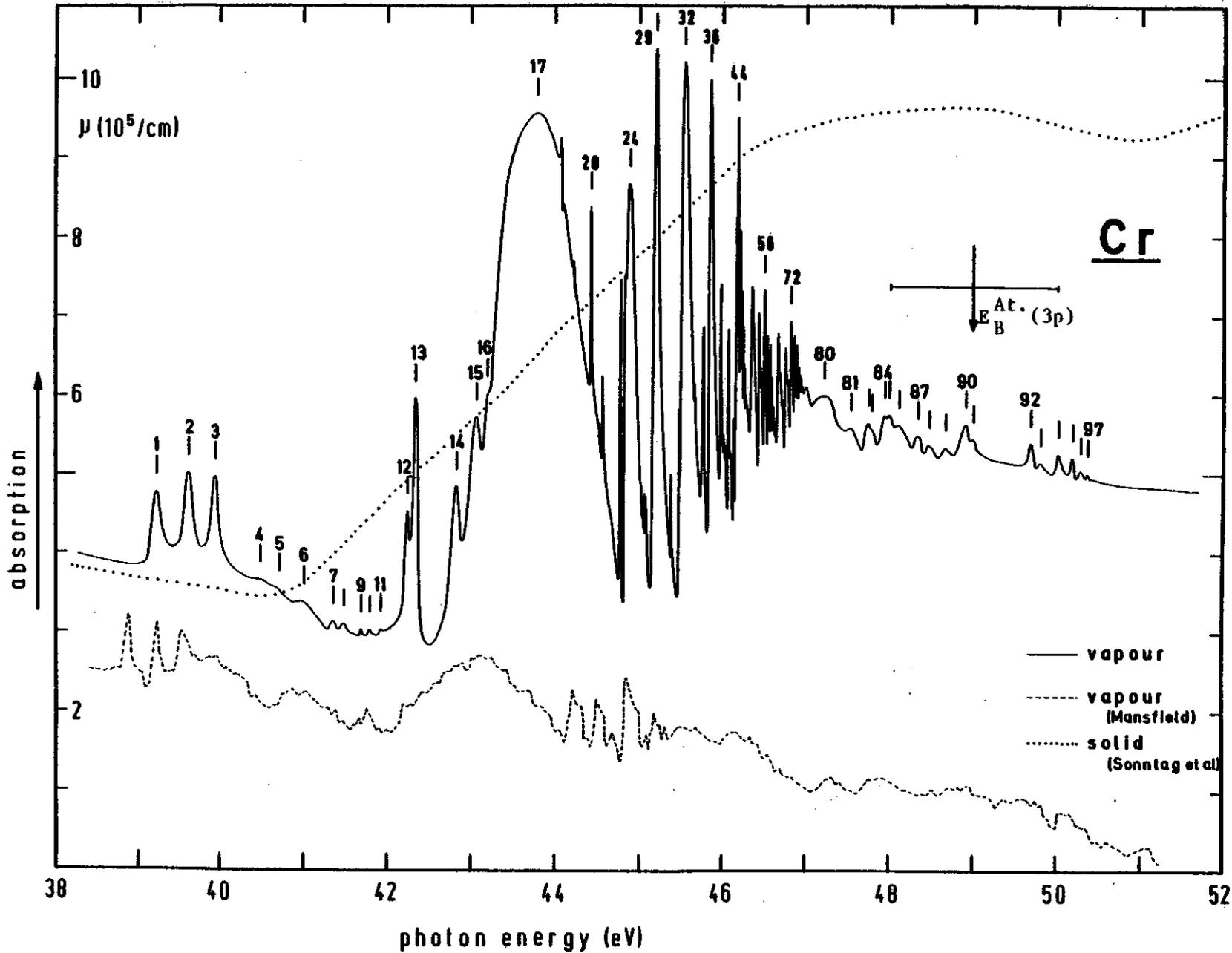


Abb. VI/1: 3p-Absorption vom Chrom. Obere Dampfkurve: diese Arbeit, untere Dampfkurve: Mans77, Festkörper: SHK69. Atomare 3p-Bindungsenergie: SMKM77.

20637
Cr

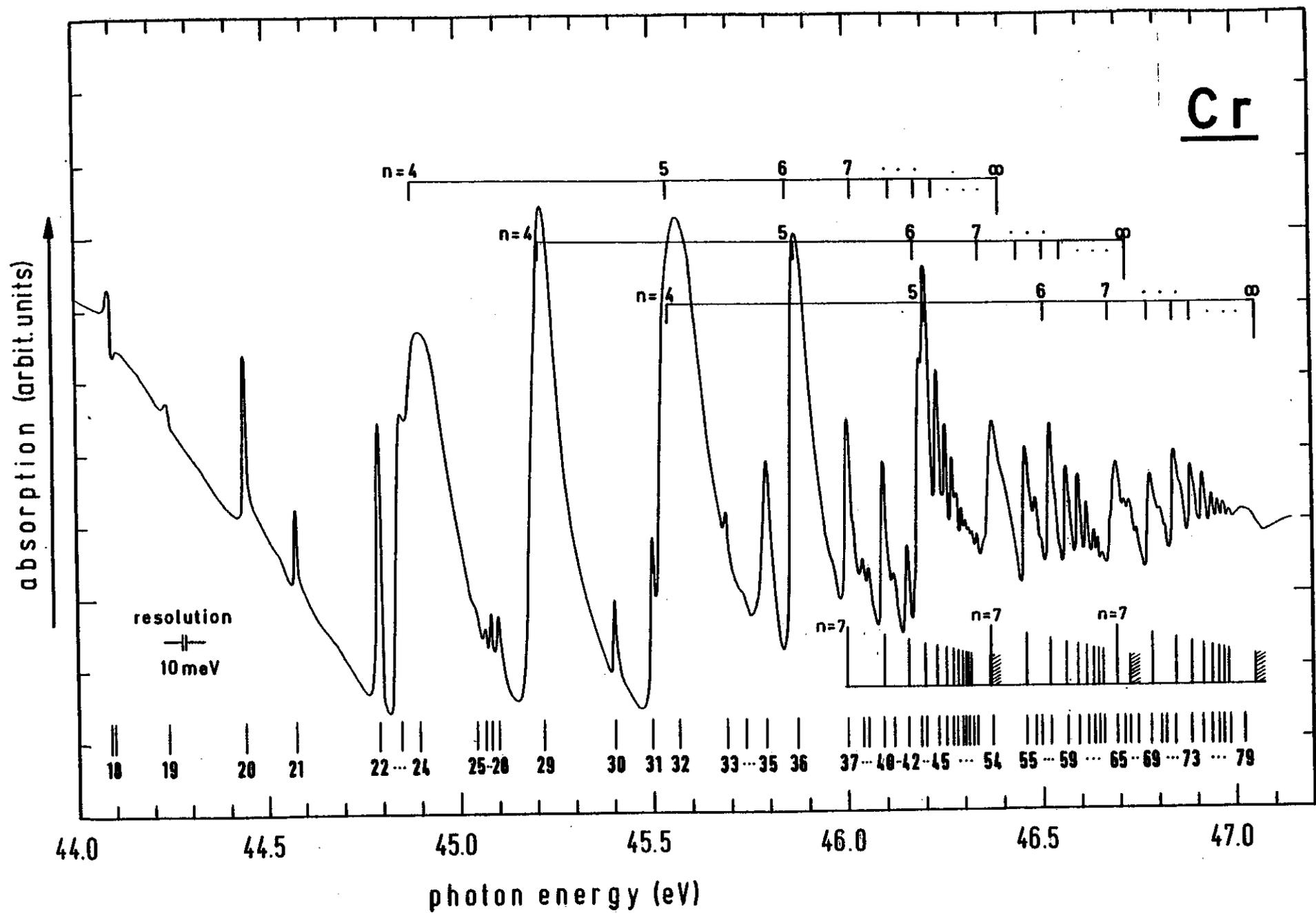


Abb. VI/2: Gebiet der scharfen, asymmetrischen Linien im Cr-Spektrum.
Die Zahlen (18 - 79) bezeichnen die Liniennummern (s. Tab.VI/1).

Chrom - Strukturen			Absolutfehler der Energieskala: 0.035 eV		
Struktur	Energie (eV)	Erscheinungsform	Struktur	Energie (eV)	Erscheinungsform
1	39.207 (8)		47	46.269 (2)	
2	39.588 (8)	sch/sym/st	48	46.280 (2)	
3	39.909 (8)		49	46.293 (2)	
4	40.487 (25)		50	46.302 (2)	
5	40.717 (33)		51	46.311 (2)	
6	41.020 (50)		52	46.322 (2)	
7	41.351 (25)		53	46.333 (2)	
8	41.461 (17)	m. sch/-/s. schw	54	46.372 (2)	
9	41.677 (10)		55	46.457 (2)	
10	41.775 (10)		56	46.482 (2)	
11	41.913 (10)		57	46.497 (2)	
12	42.229 (5)		58	46.520 (2)	
13	42.322 (3)	s. sch/sym/st	59	46.564 (2)	
14	42.804 (3)		60	46.593 (2)	
15	43.042 (7)	sch/sym/m. st	61	46.617 (2)	sch-s. sch/asym/ schw-s. st
16	43.205 (8)	Schulter/schw	62	46.634 (2)	
17	43.80 (5)	sehr breites Max., dominant	63	46.647 (2)	
18 Max	44.087 (10)		64	46.658 (2)	
18 Min	44.098 (3)		65	46.693 (2)	
19	44.239 (5)		66	46.712 (2)	
20	44.439 (13)		67	46.725 (2)	
21	44.574 (13)		68	46.745 (2)	
22	44.791 (8)		69	46.779 (2)	
23	44.849 (2)		70	46.805 (2)	
24	44.896 (5)		71	46.818 (2)	
25	45.043 (3)		72	46.842 (2)	
26	45.065 (2)		73	46.885 (2)	
27	45.081 (2)		74	46.915 (2)	
28	45.099 (2)		75	46.938 (2)	
29	45.217 (2)		76	46.956 (2)	
30	45.401 (1)		77	46.969 (2)	
31	45.498 (1)		78	46.986 (3)	
32	45.566 (3)	sch-s. sch/asym/ schw-s. st	79	47.02 (2)	
33	45.688 (2)		80	47.26 (2)	
34	45.740 (5)		81	47.56 (2)	
35	45.790 (2)		82	47.76 (1)	
36	45.870 (2)		83	47.81 (2)	
37	46.000 (2)		84	47.96 (1)	
38	46.038 (2)		85	48.01 (1)	
39	46.052 (2)		86	48.13 (2)	
40	46.092 (2)		87	48.35 (1)	
41	46.118 (2)		88	48.48 (2)	m. sch/-/schw
42	46.154 (2)		89	48.68 (1)	
43	46.187 (2)		90	48.92 (1)	
44	46.200 (2)		91	49.02 (2)	
45	46.231 (2)		92	49.70 (1)	
46	46.251 (2)		93	49.82 (1)	
			94	50.03 (1)	
			95	50.20 (2)	
			96	50.29 (2)	
			97	50.38 (2)	

Tab. VI/1: Energielagen und Erscheinungsformen der Chrom-Dampf-Strukturen.

lagen zwischen den Angaben von Mansfield und den Ergebnissen aus dieser Arbeit: In dem Bereich vor dem breiten Maximum (39 - 43 eV) liegen die von Mansfield angegebenen Werte um etwa 0.6 eV niedriger als die entsprechenden Werte dieser Arbeit; hinter dem Maximum (44 - 46 eV) beträgt die Energiedifferenz ca. 0.8 eV in der gleichen Richtung. Diese Differenzen liegen weit außerhalb der angegebenen Meßgenauigkeiten (Mansfield: 0.01 eV, diese Arbeit: 0.04 eV).

Um eine Entscheidung über die Energiewerte herbeizuführen, wurden auf einer Photoplatte drei Zonen nacheinander belichtet, und zwar die mittlere Zone mit Cr und Xe als Puffergas und die beiden äußeren mit Cr und Kr als Puffergas. Auf der mittleren Zone liegen bei 65 - 69 eV die Xe 4d-Linien und im Bereich 39 - 50 eV das Cr-Spektrum. Auf den äußeren Zonen liegen in erster Ordnung die Kr 3d-Linien bei 91 - 95 eV, in zweiter Ordnung überdecken sie bei 45.5 - 47.5 eV das Cr-Spektrum, so daß von Cr auf den äußeren Zonen nichts zu erkennen ist (zusätzlich wurde die Temperatur und damit der Cr-Dampfdruck erniedrigt).

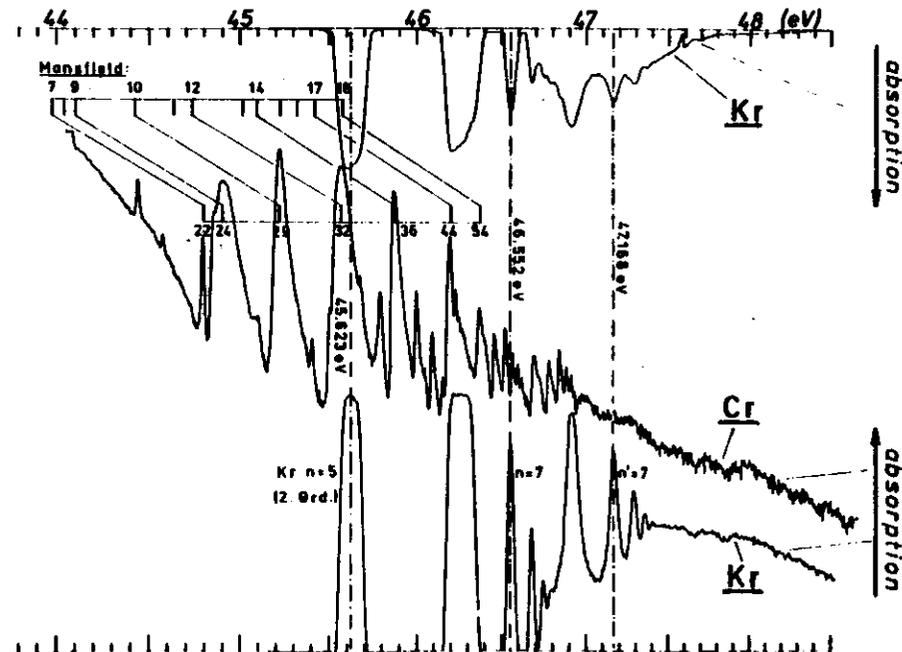


Abb. VI/3: Densitometerkurven von drei Zonen einer Photoplatte (Mitte: Cr (+ Xe), oben und unten: Kr (+ Cr)). Vergleich mit den Linienenergieangaben aus Mansf.

Von diesen drei Zonen wurde der Bereich 44 - 48 eV in einer 1:10 - Dehnung auf ein und dasselbe Papierblatt densitometriert, wobei eine mögliche Verschiebung der Photoplatte zwischen den Aufzeichnungen der einzelnen Zonen sorgfältig überprüft wurde.

Die Densitometerkurven der drei Zonen zeigt Abb. VI/3, wobei die Absorption der oberen Kr-Kurve nach unten, die Absorption der beiden unteren Kurven (Cr, Kr) nach oben weist. Man erhält auf diese Weise im Gebiet der scharfen, asymmetrischen Cr-Linien mehrere Energiefixpunkte, die unabhängig von Energieinterpolationen oder Optimierungen von Parametern der Gittergleichung sind. Die Unsicherheit dieser Fixpunkte resultiert nur aus der Fehlerangabe der Literaturwerte (nach CoMa64: 0.034 eV in 2. Ordnung[§]) und aus der Ungenauigkeit der Ortsbestimmung der Linienenergien (5 meV). Damit liegt die absolute Lage der Energieskala auf ± 0.04 eV fest. Die Relativlage (Dehnung) der Energieskala wurde mit der an den Kr-Linien in erster und zweiter Ordnung optimierten Gittergleichung berechnet, wobei die Ungenauigkeit der Optimierung nur einen Fehler von 0.2 meV/eV in der Dehnung zuläßt.

In Abb. VI/3 sind die von Mansfield angegebenen Energiewerte der Strukturen 7 - 18 (seine Notation, Mans77) anhand der Energieskala markiert. Da die stärksten von ihm gefundenen Linien trotz des geringen Kontrastes eindeutig den entsprechenden Linien dieser Arbeit zugeordnet werden können (Abb. VI/3), steht somit fest, daß die von Mansfield bestimmten Energielagen (7 - 18) systematisch um ca. 0.8 eV zu niedrig sind. Entsprechendes gilt auch für die Energieabweichung um ca. 0.6 eV im 39 - 43 eV - Bereich.

Eine mögliche Erklärung dieser Meßdiskrepanzen kann etwa folgende sein: Während bei dieser Arbeit zur Bestimmung der Energieskala dieselbe Lichtquelle (Synchrotronstrahl) wie zur Messung benutzt wurde, hat Mansfield zur Kalibrierung die He II - und Ne II - Emissionslinien verwendet. Eine geringe Richtungsabweichung des Lampen-

[§] Nach neueren Messungen (KTRB77) liegen die Kr-Linien um ca. 0.04 eV (in 1. Ordnung) niedriger als in CoMa64.

lichtes von der Richtung der Synchrotronstrahlung kann wegen des streifenden Einfalls auf die Photoplatte zu den beobachteten Abweichungen führen.

VI.3 Diskussion des Cr-Spektrums

VI.3.1 Das atomare Spektrum

Als einziges Atom unter den 3d-Übergangselementen hat Cr im Grundzustand $3p^6 3d^5 4s^1$ nur ein Elektron in der 4s-Schale. Nach Tab. V/1 ist bei $T = 1690$ °C der Grundzustand zu 98.8 % besetzt, so daß er als einziger Ausgangszustand betrachtet werden kann. Damit sind als erste 3p-Anregungen solche nach $3p^5 3d^6 4s^1$ und nach $3p^5 3d^5 4s^2$ möglich. Die LS-Kopplungsmöglichkeiten geben Anlaß zu einer Vielzahl von Zuständen: $3p^5 3d^6 4s^1$ umfaßt 348 Zustände, $3p^5 3d^5 4s^2$ hat 202 Zustände; davon sind mit der ΔJ -Auswahlregel allerdings nur 205 bzw. 124 Zustände optisch erreichbar. Eine starke Einschränkung der Linienzahl gibt das spectator model: Unter der Annahme, daß bei der 3p-3d-Anregung die ursprünglichen 3d⁵- und das 4s-Elektron ihre Orientierung zu ⁷S beibehalten, sind für $3p^5 (3d^5 4s^1 S) 3d$ nur die Terme ⁷F, ⁷D, ⁷P, ⁵F, ⁵D, ⁵P möglich. Beschränkt man das spectator model nur auf die 3d⁵-Elektronen, so kommen außerdem noch einmal ⁵F, ⁵D, ⁵P und ³F, ³D, ³P hinzu. Mit den strengen LS-Auswahlregeln sind vom Grundzustand aus nur die drei Zustände ⁷P_{4,3,2} erreichbar. Für den Übergang nach $3p^5 3d^5 4s^2$ gelten ähnliche Einschränkungen durch das spectator model: $3p^5 (3d^5 6S) 4s^2$ liefert nur ⁷P und ⁵P, von denen nur ⁷P_{4,3,2} optisch anregbar sind. Auch höhere Anregungen nach $3p^5 3d^5 4s ns (n=4)$ bzw. $nd (n=3)$ enthalten nach dem spectator model und den LS-Auswahlregeln nur jeweils sechs Zustände ($2 \times$ ⁷P_{4,3,2}). Es ist offensichtlich, daß die geringe Anzahl der nach der LS-Kopplung erreichbaren Zustände im Widerspruch zur Linienvielfalt des Spektrums steht. Daher dürfte die intermediäre Kopplung stärkeren Einfluß haben.

Mansfield (Mans77) versucht eine Zuordnung der Strukturen mit Hilfe von HF-Energien, die er den HF-Rechnungen ohne Reduzierung der Slater-Integrale absolut (ohne Skalenschiebung) entnimmt. Dabei setzt er LS-Kopplung als überwiegend voraus, so daß nach dem spectator model die Hauptbeiträge der Oszillatorstärke auf $3p \rightarrow 3d$ -Übergängen in 7P -Terme beruhen sollte. Konfigurationswechselwirkungen werden nicht berücksichtigt, ebenso bleiben Resonanzverschiebungen infolge von Autoionisationszerfällen unbeachtet.

Anhand der HF-Energien ordnet Mansfield die ersten drei Linien (1-3, Abb. VI/1) $3p \rightarrow 4s$ -Anregungen nach $3p^5 3d^5 4s^2 \ ^7P_{2,3,4}$ zu. Die mit der strengen LS-Kopplung konsistenten $3p \rightarrow 3d$ -Übergänge (nach $3p^5 3d^6 4s^1 \ ^7P_{2,3,4}$), die bei Mn - Ni den Hauptanteil zur Oszillatorstärke brachten und zu dem breiten, hohen, asymmetrischen Resonanzband führten, vermutet er im Bereich 47.5 - 50.5 eV, in dem er ein sehr schwaches, breites Maximum erkennt. Die Abweichung dieser schwachen Struktur in dem Cr-Spektrum von dem dominanten Resonanzband in den Spektren der schweren Übergangselemente führt Mansfield zum Teil auf die Überlagerung durch höhere Ordnungen zurück, andererseits erwartet er auch ein breiteres Maximum bei Cr als bei Mn, da bei Cr das Maximum - im Gegensatz zu Mn - oberhalb (um ca. 3 eV) der $3p$ -Ionisationsschwellen liegen sollte. Durch den Zerfall der diskreten $3p \rightarrow 3d$ -Anregung in das eigene Kontinuum sollte eine große Breite des Maximums entstehen.

Die diskreten, asymmetrischen Linien, die er bei 44.0 - 45.6 eV sieht, interpretiert Mansfield mit höheren Anregungen nach $3p^5 3d^5 4s \ n\ell$ ($\ell = s, d$), die stärkeren Linien ordnet er drei Rydberg-Serien $3p \rightarrow nd$ zu, die der Aufspaltung des ionischen Endzustandes ($3p^5 (3d^5 6s) \ ^7P$) $4s \ ^8P_{5/2, 7/2, 9/2}$ folgen sollten (in Abb. VI/2 markiert). Die schwächeren Linien stellen Übergänge von $3p \rightarrow ns$ dar.

Das Linienduplett 12 und 13, das Mansfield bei 41.56 und 41.66 eV erkennt, vermutet er in Abweichung vom spectator model als Anregungen nach $3p^5 3d^6 4s \ ^7P_{4,3}$. In dem breiten Maximum 17 (42.2 - 44.0 eV im Densitometerspektrum) hält er eine Überlagerung von $3p^5 3d^6 4s \ ^7D_{2,3,4}$ -Linien für möglich, die durch Wechsel-

wirkung mit bei ca. 42.5 eV einsetzenden Kontinuumskanälen verbreitert werden und zu der Asymmetrie der nachfolgenden Linien Anlaß geben. Über die Zustände der Kontinua vermag er keine endgültige Aussage zu treffen.

Es ist offensichtlich, daß die Densitometerkurve in Abb. VI/1 wegen des geringen Kontrastes nur eine grobe Entscheidungshilfe bei der Prüfung der HF-Ergebnisse sein kann. Ein Vergleich mit dem Cr-Spektrum aus dieser Arbeit führt in einigen Punkten sicherlich zu einer anderen Interpretation. So entpuppt sich das Gebiet bei 47 - 50 eV, in dem Mansfield die $3p^5 3d^6 \ ^7P$ -Anregungen vermutet, nicht als breites Maximum, sondern als Ansammlung von feinen, scharfen Linien geringer Intensität, die auf einem hohen Untergrund sitzen, der zu höheren Energien monoton abfällt (Meßbereich bei 65 eV).

Mansfield begründet Linienverbreiterungen bei Cr hauptsächlich durch Autoionisation in $3p$ -Kontinua, einen Mechanismus, den schon Dehmer et al. und Starace (USFS71, DeSt72, Star72) vorgeschlagen haben und der für das Mn verworfen wurde (DaFe78). Diese Autoionisation erfordert die etwas willkürliche Einführung eines Kontinuums-einsatzes zwischen den Strukturen 13 und 17. Das Auftreten der zahlreichen scharfen Linien unmittelbar hinter dem Maximum 17 zum Teil sogar schon auf der hochenergetischen Flanke, macht die Wechselwirkung mit diesem Autoionisationskanal jedoch wenig wahrscheinlich (so auch DaFe78/1).

Einen dominierenden Einfluß des SCK-Zerfalls der angeregten Zustände auf das Spektrum schließt Mansfield aus. Es würde allerdings verwundern, wenn dieser Prozeß, der die Spektren der schwereren $3d$ -Elemente in so markanter Weise bestimmt, plötzlich bei Cr eine vernachlässigbare Rolle spielte. Vom Grundzustand aus können die ersten Anregungen nach $3p^5 3d^5 4s^2$ und $3p^5 3d^6 4s^1$ erfolgen. Beide Konfigurationen können durch einen SCK-Übergang zerfallen, (a): $3p^5 3d^5 4s^2 \rightarrow 3p^6 3d^3 4s^2$ ℓf , bzw. (b): $3p^5 3d^6 4s^1 \rightarrow 3p^6 3d^4 4s^1$ ℓf (p wird vernachlässigt). Während der Zerfall (b) zum gleichen Endzustand führt wie die Ionisation $3p^6 3d^5 4s^1 \rightarrow 3p^6 3d^4 4s^1$ ℓf und asymmetrische Interferenzprofile bewirkt, kann der erste End-

zustand nicht vom Grundzustand aus durch eine Ein-Elektron-Ionisation erreicht werden, folglich gibt der Zerfall (a) Anlaß zu symmetrischen Lorentzverbreiterungen (Wend78).

Eine mit den SCK-Prozeß konsistente Interpretation des Spektrums könnte wie folgt verlaufen: In Einklang mit der HF-Rechnung von Mansfield werden die ersten drei starken Linien (1 - 3) den bei niedrigen Energien liegenden Übergängen $3p^6 3d^5 4s^1 7S \rightarrow 3p^5 3d^5 4s^2 7P_{2,3,4}$ zugeordnet. Der angeregte Zustand kann auf zwei Arten zerfallen: (a) $3p^5 3d^5 4s^2 \rightarrow 3p^6 3d^3 4s^2 \epsilon f$ und (b) $3p^5 3d^5 4s^2 \rightarrow 3p^6 3d^4 4s^1 \epsilon f, \epsilon p$. Zerfall (a) ist ein echter SCK-Übergang, er kann nicht mit einer Ein-Teilchen-Ionisation interferieren und führt höchstens zu symmetrischen Verbreiterungen. Zerfall (b) endet zwar in den gleichen Zustand wie eine 3d-Ionisation vom Grundzustand aus, aber es liegt kein SCK- (nur ein CK-) Übergang vor, dessen Zerfallsbreite klein ist.

Die Linien 12 - 16 und das breite Maximum 17 könnten - wieder im Einklang mit Mansfield - von den von der LS-Kopplung abweichenden Anregungen nach $3p^5 3d^6 4s^1 7D, 7F$ verursacht werden. Das Auftreten sowohl scharfer Linien (12 - 16) als auch eines breiten Maximums (17) braucht jedoch nicht durch ein zwischen 16 und 17 einsetzendes Kontinuum erklärt zu werden. Vielmehr kann für die Breite aller Strukturen (12 - 17) ein SCK-Zerfall verantwortlich gemacht werden: $3p^5 3d^6 4s^1 \rightarrow 3p^6 3d^4 4s^1 \epsilon f$. Der Zerfall ist identisch mit einer Autoionisation. Auswahlregeln - ähnlich wie bei Mn - können für die Erhaltung der scharfen Linien sorgen (möglicherweise wird auch ein Teil der feineren Strukturen 7 - 11 damit erklärt). Ein Schwachpunkt dieser Interpretation ist die auffallend symmetrisch erscheinende Form des Maximums, die auch bei Berücksichtigung des Untergrundes höchstens einen nur geringen Anteil an Asymmetrie aufweist. Vielleicht ist die Interferenz mit dem 3d-Kontinuum nicht sehr stark, so daß der Asymmetrieparameter q große Werte annimmt (vergl. Gl. V:7) und symmetrischere Profile bewirkt. Denn die Übergänge in $7D$ - und $7F$ -Terme entsprechen nicht den LS-Auswahlregeln und sollten daher nur kleine Oszillatorstärken haben.

Das zwischen den Strukturen 18 - 78 liegende Gebiet scharfer, asymmetrischer Linien wird - wie bei Mansfield - den 3p-Anregungen in höhere nL -Schalen zugeordnet: $3p^6 3d^5 4s^1 \rightarrow 3p^5 3d^5 4s nL (n>3), nS (n>4)$. Der (echte) SCK-Zerfall $3p^5 3d^5 4s nt \rightarrow 3p^6 3d^3 4s nt \epsilon f$ gibt keine Anlaß zu einer asymmetrischen Autoionisationsverbreiterung. Durch den CK-Zerfall $3p^5 3d^5 4s nL \rightarrow 3p^6 3d^4 4s \epsilon f$ kann zwar die diskrete 3p-Anregung mit der 3d-Ionisation interferieren, jedoch sollte die Auger-Zerfallsbreite klein sein, so daß diese Linien scharf erscheinen. Als offene Frage bleibt, warum dieser CK-Zerfall zu einer offensichtlich stärkeren Asymmetrie führt als der SCK-Zerfall der $3p^5 3d^6 4s^1 7D, 7F$ -Anregung, die dem Maximum 17 zugrunde liegt.

In dem Liniengebiet (18 - 78) können deutlich drei rydbergartige Serien erkannt werden. Mansfield geht bei der Berechnung der Seriengrenzen von den ersten zwei bis vier Serienmitgliedern ($n=4 - n=7$) aus, da nur diese als stärkste Linien in seiner Densitometerkurve zu identifizieren sind. Er erhält aus der HF-Rechnung für die 3p,nd-Übergänge Quantendefekte von 1.1 - 0.94 und gelangt zu den Seriengrenzen 45.62 eV, 45.947 eV und 46.26 eV. Bei Berücksichtigung der Verschiebung der Energieskala um 0.8 eV (Kap. VI.2) liegen die Grenzen bei 46.42 eV, 46.75 eV und 47.06 eV. Eine solche Rydberg-Anpassung an die ersten Serienmitglieder mit einem (konstanten) Quantendefekt von 1.0 zeigen die drei oberen Rydberg-Skalen in Abb. VI/2. Zu höheren Hauptquantenzahlen ($n>7$) weichen die berechneten Energielagen von den Cr-Linien stärker ab. Die Serien konvergieren zu 46.40 eV, 46.73 eV und 47.06 eV und stimmen trotzdem recht gut mit den von Mansfield gefundenen, um 0.8 eV korrigierten Grenzen überein.

Das Cr-Spektrum dieser Arbeit erlaubt darüberhinaus eine Rydberg-Anpassung an höhere Serienmitglieder ($n=7$ bis $n=15$ (18)). Diese wird mit der unteren Rydberg-Skala in Abb. VI/2 wiedergegeben. Die numerischen Werte stehen im Vergleich zu den Energielagen der Cr-Linien in Tab. VI/2. Mit einem jeweils konstanten Quantendefekt von 0.88 bzw. 0.82 bzw. 0.81 können die Seriengrenzen auf 46.007 eV bestimmt werden zu: 46.365 eV, 46.725 eV und 47.050 eV. Zu kleineren Quantenzahlen hin (bis $n=4$)

Cr-Strukturen		berechnete Serienenergien mit $E = G - R/(n-\mu)^2$			
Nr.	Energie (eV)	$\mu = 0.88$	$\mu = 0.82$	$\mu = 0.81$	
		n Energie (eV)	n Energie (eV)	n Energie (eV)	
24	44.896	4	44.967		
29	45.217		4	45.380	
32	45.566	5	45.563	4	45.713
35	35.790	6	45.846	5	45.946
36	45.870	7	46.002		
37	46.000	8	46.097		
40	46.092	9	46.159		
42	46.154	10	46.201	6	46.218
44	46.200	11	46.232		
45	46.231	12	46.255		
46	46.251	13	46.272		
47	46.269	14	46.286		
48	46.280	15	46.297		
49	46.293	16	46.305		
50	46.302	17	46.313		
51	46.311	18	46.319		
52	46.322	∞	46.365 (=G)	7	46.369
53	46.333			8	46.461
54	46.372			9	46.522
55	46.457			10	46.564
58	46.520			11	46.594
59	46.564			12	46.616
60	46.593			13	46.633
61	46.617			14	46.647
62	46.634			15	46.657
63	46.647				
64	46.658				
65	46.693			7	46.695
67	46.725			∞	46.725 (=G)
69	46.779			8	46.789
72	46.842			9	46.847
73	46.885			10	46.889
74	46.915			11	46.919
75	46.938			12	46.943
76	46.956			13	46.958
77	46.969			14	46.972
78	46.986			15	46.982
79	47.02			∞	47.050 (=G)
80	47.26				

Tab. VI/2: Rydbergserien-Anpassung an die Cr-Linien.

weichen diese Anpassungen stärker vom Experiment ab. Das ist dadurch zu verstehen, daß für kleinere n die Rydberg-Zustände durch den Rumpf etwa durch Polarisation stärker gestört werden und daher größere Quantendefekte annehmen. Natürlich sind solche Rydberg-Anpassungen mit Vorsicht zu interpretieren. Denn durch die gegenseitige Überlagerung der Serien untereinander (Abb. VI/2) und durch die Wechselwirkung mit darunterliegenden Kontinua, können die Serien erheblich gestört werden (Kap. II/10). Fest steht jedoch, daß in dem Liniengebiet (18 - 78) Rydberg-Serien und Seriengrenzen liegen und daß die Linienvielfalt nicht etwa durch Multipliett-aufspaltung einer einzigen Konfiguration entsteht.

Die mit der LS-Kopplung und dem spectator model verträglichen $3p^5 3d^6 4s^1 7P_{2,3,4}$ -Übergänge in $3p^5 3d^6 4s^1 7P_{2,3,4}$, die einen großen Beitrag zur Oszillatorstärke liefern, liegen nach den HF-Rechnungen von Mansfield bei sehr hohen Energien (47.1 - 47.5 eV), ca. 8 eV oberhalb des Einsatzes. Ein Vergleich zum Nachbaratom Vanadium zeigt, daß dort auch der LS-erlaubte Übergang mit der größten Oszillatorstärke weit oberhalb (um 9.3 eV) der Schwelle liegt (Comb74). Die 3d-Anregungen können über den SCK-Kanal zerfallen: $3p^5 3d^6 4s^1 \rightarrow 3p^6 3d^4 4s^1$ ef, danach sollte ein asymmetrisches Resonanzprofil erwartet werden. Da sie jedoch - im Gegensatz zu Mn bis Ni - oberhalb der 3p-Ionisationswellen liegen, kann auch eine Autoionisation in das eigene Kontinuum stattfinden: $3p^5 3d^6 4s^1 \rightarrow 3p^5 3d^5 4s^1$ fd (hier ist also die von Dehmer et al. und Starace (DSFS71, DeSt72, Star72) vorgeschlagene Erklärung für die Resonanzverbreiterung möglich). Das Zusammenwirken beider Zufallskanäle bewirkt möglicherweise die Verteilung der $7P$ -Oszillatorstärke auf den breiten Untergrund, der bei ca. 46 eV einsetzt und nur langsam abfällt. Die Feinstruktur (80 - 97), die diesen Untergrund überlagert, könnte auf Doppelanregungen zurückgeführt werden.

VI.3.2 Vergleich zum Metall

Die Sonderstellung des Cr unter den 3d-Elementen zeigt sich nicht nur in der atomaren Anregung, sondern auch im Metallspektrum (SHK69, WeGa74). Es besteht ein deut-

licher Unterschied zwischen der ersten und zweiten Hälfte der Reihe der 3d-Übergangsmetalle. Während Sc (WcGa76) mit der Konfiguration $3p^6 3d^1 4s^2$ ein sehr asymmetrisches Resonanzband mit einer Halbwertsbreite von ca. 10 eV hat, wird das Resonanzband bei den nachfolgenden Metallen immer breiter und deutlich asymmetrischer, um bei Cr ein mit einem Doppelmaximum versehenes, etwa 26 eV breites (halbe Höhe vom Einsatz zum Maximum) autoionisationsartiges Resonanzprofil einzunehmen. In der zweiten Hälfte (Mn - Ni) bleibt die Asymmetrie in etwa erhalten, jedoch verringert sich die Halbwertsbreite bei Mn drastisch auf ca. 14 eV.

Ein Grund für dieses Verhalten kann die Breite der Multiplettaufspaltung sein, die für halbgefüllte 3d-Schalen am größten ist. Bei der größeren Resonanzbreite der Metalle Sc - Cr spielt eine Rolle, daß das Austauschintegral $G_1(3p, 3d)$ für die leichteren 3d-Metalle größer ist als für die schweren (Mans77). Die Linienaufspaltung allein vermag jedoch nicht die enorme Breite der Resonanz im Cr-Metall in Vergleich mit dem Atom (Abb.VI/1) zu erklären, denn eine Faltung der atomaren Linien mit einer 3d-Bandbreite von ca. 5 eV (MCDW75) ergibt nicht ein etwa 26 eV breites Resonanzprofil. Die Ursache der Breite in der atomaren Grundzustandskonfiguration mit nur einem 4s-Elektron zu suchen, dürfte wohl kaum ausreichen, da die übrigen 3d-Elemente als Metall ebenfalls eine Konfiguration $3p^6 3d^{n+1} 4s^1$ aufweisen (WPH76, WiLa78). Möglicherweise spielen hier Festkörpereffekte eine wesentliche Rolle (DaFe78/1). Man könnte auch an eine durch den Festkörpereinfluß bedingte Umverteilung der Oszillatorstärke auf das gesamte Multiplett denken, das durchaus 20 eV überstreichen kann (siehe das Fe-Spektrum!). Eine detaillierte Untersuchung und Rechnung dieses Problems stehen noch aus.

VII. Weiterführende Untersuchungen

Im Hinblick auf das besondere Aussehen des Cr-Dampf-Spektrums könnte ein Vergleich mit Absorptionsspektren der im Periodensystem davorliegenden Atome Aufschluß geben, ob die Linienvielfalt des Cr-Spektrums allein durch die besondere Konfiguration ($3p^6 3d^5 4s^1$) entsteht oder ob sie allgemein Kennzeichen der leichteren 3d-Übergangselemente ist. Eine Untersuchung des unmittelbaren Nachbaratoms Vanadium mit der $3p^6 3d^3 4s^2$ -Konfiguration würde möglicherweise von der erforderlichen Heizleistung her (2287 °C für 1 Torr Dampfdruck (Honi62)) noch durchführbar sein (maximale Temperatur bei der Cr-Messung: 2200 °C (WBR576)), eine ernsthafte Schwierigkeit bildet jedoch das Behälterproblem für die flüssige Probensubstanz. Al_2O_3 -Rohre erweichen bei 2050 °C, BeO-Rohre können bis ca. 2200 °C verwendet werden. Mit dieser Keramik ließen sich immerhin die Atome Titan ($3p^6 3d^2 4s^2$, 2177 °C für 1 Torr Dampfdruck) und Scandium ($3p^6 3d^1 4s^2$, 1797 °C für 1 Torr) messen. Das dann verbleibende Problem liegt in der Wahl geeigneter Filtermaterialien, die ein niederenergetisches Gebiet (25 - 50 eV) frei von Intensitäten aus höheren Ordnungen halten müssen. Eine im Rahmen dieser Arbeit versuchte Messung an Sc scheiterte an diesem Problem.

Ein Vergleich mit Absorptionmessungen der 4d-Übergangselemente (Y - Pd) wäre zwar interessant, die Untersuchungen sind aber mit der hier beschriebenen Apparatur wegen der erforderlichen extrem hohen Temperaturen nicht durchzuführen.

Der Einfluß der Lokalisation der 3d-Wellenfunktion auf das Absorptionsverhalten könnte auch mit Übergängen aus höheren Zuständen als dem Grundzustand studiert werden, indem etwa bei Cr durch eine gezielte Laseranregung die Konfiguration $3p^6 3d^4 4s^2 5D_1$ als Ausgangszustand bevölkert wird. Mit solchen laserangeregten Ausgangszuständen können Übergänge betrachtet werden, die vom Grundzustand aus dipol-verboden sind. Absorptionsuntersuchungen dieser Art werden mit BRV-Lampen an einfacheren Atomen durchgeführt (LuMc76, LuMc77).

Zum Vergleich mit Modellrechnungen sind Messungen des absoluten Absorptionsquerschnittes wünschenswert. Diese sind mit der photographischen Registrierung nicht zu erhalten, es ist dazu eine photoelektrische Auswertung erforderlich. Das Problem liegt dabei in der Bestimmung der Teilchenzahldichte und der Länge der Dampfsäule (Kap. III.5.1) (BWCH77, CHW78). Das heat pipe - Prinzip ermöglicht zwar eine Ermittlung der Teilchenzahldichte, ist aber auf die meisten 3d-Elemente nicht anwendbar (keine Rückführung des Kondensates möglich) (Kap. III.2.3).

Bindungsenergien der Elektronen freier Atome sind aus Absorptionsmessungen nur zu gewinnen, wenn in den Spektren Ionisationsgrenzen oder wenigstens die ersten Mitglieder von Rydberg-Serien erkannt werden. Im zweiten Fall kann die Ionisationsenergie berechnet werden, wobei allerdings eine Veränderung des Quantendefektes mit der Hauptquantenzahl die Genauigkeit der Rechnung einschränkt. In den Spektren der 3d-Übergangsatome können Rydberg-Serien nicht oder nur mit großer Unsicherheit gefunden werden (Ausnahme: Cr). Eine direkte Messung der Bindungsenergien ist mit Hilfe der Photoionisation an Dämpfen möglich (SLS76, SKSK77). Dabei werden die einzelnen Ionisationskanäle selektiv angeregt. Die Abweichung der gemessenen Bindungsenergie von der berechneten (HF-) Energie liefert wertvolle Hinweise auf den Einfluß von Korrelations- und relativistischen Effekten (SBS75, Breu78). Mit der Photoionisation können weiterhin die Beiträge der partiellen Wirkungsquerschnitte zur gesamten Absorption gewonnen werden (ScCo78). Mit dieser wesentlichen Interpretationshilfe können Spektren detaillierter mit Modellrechnungen verglichen werden.

VIII. Zusammenfassung

Die 3p-Absorptionsspektren der atomaren Metaldämpfe Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu wurden im Energiebereich von 38 - 90 eV mit der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronensynchrotrons (DESY) untersucht. Die Metallproben wurden in einem neu entwickelten, widerstandsbeheizten Hochtemperaturofen bei 1250 - 1980 °C verdampft. Die äußerst aggressiven Metallschmelzen befanden sich in einem Al₂O₃-Keramikrohr, um eine Legierung mit dem Tantal-Heizrohr oder Tantal- und Wolfram-Hitzeschildern zu vermeiden. Wenige hundert Ångström dünne Folienfenster (Al, C) grenzten die Dampfsäule gegen das Hochvakuum im übrigen Teil der Apparatur ab. Puffergase (Kr, Xe) von ca. 3 Torr verhinderten eine Bedampfung dieser Fenster. Die Registrierung der Spektren erfolgte photographisch mit einem 2 m - Rowlandmonochromator und Gittern mit 600 oder 1200 Strichen pro Millimeter in streifendem Einfall. Die Auflösung betrug 0.06 - 0.15 Å. Puffergas und Folienfenster, sowie die Reflektivität eines mit Kohlenstoff bedampften Fokussierspiegels sorgten im Meßbereich für eine wirkungsvolle Unterdrückung von Intensitäten aus höheren Ordnungen. Die scharfen Absorptionslinien des Puffergases, bzw. die L_{2,3}-Kante der Al-Folienfenster dienten zur Energiekalibrierung und erlaubten eine Energiebestimmung der Dampfstrukturen bis auf ±(0.02 - 0.07) eV.

Die Dampfspektren von Fe, Co, Ni und Cu wurden mit dieser Arbeit zum ersten Mal untersucht, während für Cr und Mn wesentlich verbesserte Ergebnisse als die schon vorliegenden Messungen (CMM76, Mans77) erzielt werden konnten. Diese führten zu einer Berichtigung der Energieangaben und teilweisen Korrektur der Interpretation.

Die atomaren Spektren der Elemente Mn, Fe, Co und Ni zeigen eine große Ähnlichkeit untereinander: Auf feinen, scharfen Linien am Einsatz der Absorption (außer bei Ni), folgt ein 5 - 10 eV breites, dominantes, asymmetrisches Resonanzband, das mit einem Nebenmaximum strukturiert ist und auf der hochenergetischen Flanke von einer Feinstruktur aus scharfen, symmetrischen Linien überlagert ist.

Wegen der starken Überlappung der 3p- und 3d-Wellenfunktion ist der vorherrschende Übergang die Anregung $3p^6 3d^n 4s^2 \rightarrow 3p^5 3d^{n+1} 4s^2$, daneben ist die Ionisation $3p^6 3d^n 4s^2 \rightarrow 3p^6 3d^{n-1} 4s^2$ e.f. möglich. Durch Korrelation interferieren beide Übergänge miteinander: $3p^5 3d^{n+1} 4s^2 \rightarrow 3p^6 3d^{n-1} 4s^2$ e.f. Dieser Super-Coster-Kronig (SCK) - Zerfall gibt Anlaß zu dem autoionisationsartigen, asymmetrischen Resonanzprofil.

Für Mn konnte das experimentelle Spektrum mit einem gerechneten Spektrum (DaFe78) verglichen werden, bei dem die Wechselwirkung von mehreren diskreten Anregungen mit mehreren Kontinua erfaßt wurde. Rechnung und Experiment stimmen gut überein. Der Hauptbeitrag zur spektralen Oszillatorstärke kommt aus dem LS-erlaubten Übergang $6s \rightarrow 6p$, der durch den SCK-Zerfall asymmetrisch verbreitert wird. Die scharfen Linien am Einsatz werden Anregungen nach $6d$ und $6f$ zugeordnet. Symmetrieauswahlregeln unterdrücken den SCK-Zerfall dieser Zustände. Auch die scharfen Feinstrukturen auf der hochenergetischen Flanke des Resonanzbandes können konsistent mit dem SCK-Prozeß erklärt werden. Zusätzliche Korrelationseffekte zeigen sich in der Breite der Multiplettaufspaltung und in der Breite des Resonanzbandes, die von der Rechnung unterschätzt werden.

Die Fe- und Co-Spektren konnten anhand von Rechnungen (Comb74, Wolf77) interpretiert werden, die die Multiplettaufspaltung und relative Oszillatorstärke der Anregung $3p^6 3d^n \rightarrow 3p^5 3d^{n+1}$ in intermediärer Kopplung wiedergeben. Die Zuordnung der Strukturen zeigt, daß der Hauptbeitrag zur Oszillatorstärke aus mit dem spectator model verträglichen Übergängen stammt. Für Ni existieren keine solchen Rechnungen.

Die Spektren von Fe, Co und Ni wurden mit gerechneten Absorptionsverläufen der Metallionen Me^{2+} verglichen, in die die atomare Anregung $3p^6 3d^n \rightarrow 3p^5 3d^{n+1}$ und der Zerfall $3p^5 3d^{n+1} \rightarrow 3p^6 3d^{n-1}$ e.f. eingehen (DaFe76). Wegen der unterschiedlichen Grundzustandskonfiguration im Atom und Metall wurden den Atomen mit der Ordnungszahl Z die Metalle mit Z-1 gegenübergestellt. Bei Ni wurde wegen der erheb-

lichen thermischen Anregung im Ausgangszustand eine Superposition der Metalle mit Z und Z-1 vorgenommen. Die recht gute Übereinstimmung zeigt, daß auch in den atomaren Spektren von Fe, Co und Ni der SCK-Prozeß das breite, asymmetrische Resonanzband entstehen läßt. Symmetrieauswahlregeln erklären das Auftreten von scharfen Linien am Einsatz. Feinstrukturen auf der flachen Flanke des Resonanzbandes stehen im Einklang mit der Interpretation durch den SCK-Zerfall.

Die Metall-Absorptionsspektren (SHK69, WeCa74) weisen bezüglich Breite, Asymmetrie und Position des Maximums einen ähnlichen Verlauf auf wie die atomaren Spektren, feine und größere Strukturen fehlen. Berechnungen der spektralen Oszillatorstärke für die Metalle (DaFe76) geben die Absorption für Ni richtig wieder, für Mn, Fe und Co sagen sie jedoch markante Strukturen im Resonanzprofil voraus. Diese verschwinden im Metall aufgrund von Festkörpereffekten, wie ein einfaches Modell des Überganges Atom - Metall zeigen kann. Damit wird auch der Absorptionsverlauf im Mn-, Fe-, Co- und Ni-Metall durch einen atomaren Prozeß erklärt, bei dem der SCK-Zerfall eine dominierende Rolle spielt und der im Metall teilweise delokale Charakter der 3d-Elektronen sich in dem Fehlen von Feinstrukturen bemerkbar macht.

Das Spektrum vom atomaren Cu zeigt wegen der gefüllten 3d-Schale kein dominantes Resonanzband, sondern nur wenige 1 - 2 eV breite Strukturen, die mit der Z+1 - Analogie als 3p-Übergänge in ns-, nd-Zustände (n>3) gedeutet werden konnten.

Das Spektrum vom Cr-Dampf weicht in markanter Weise von den Spektren von Mn, Fe, Co und Ni ab. Statt eines interferenzartigen Resonanzbandes ist eine Vielzahl von scharfen Linien das besondere Merkmal dieses Spektrums. Am Einsatz liegen scharfe, symmetrische Linien, die in ein nur 1.5 eV breites, relativ symmetrisches Maximum münden, an das sich unmittelbar ein Gebiet aus sehr scharfen, deutlich asymmetrischen Linien anschließt, das wiederum in einen Bereich aus schwachen, feinen Strukturen ausläuft. Das gesamte strukturierte Spektrum umfaßt nur 11 eV, während die Halbwertsbreite des metallischen Profils ca. 26 eV groß ist.

Aufgrund von HF-Rechnungen wurde eine Interpretation gegeben (Mans77), die zwar die Strukturgebiete den Übergängen zuordnet, teilweise jedoch im Widerspruch zum Spektrum steht, außerdem den SCK-Prozeß nicht berücksichtigt. Dagegen wurde hier eine Deutung versucht, die mit dem SCK-Mechanismus im Einklang steht. Klarheit in der Interpretation des atomaren Cr-Spektrums könnten zur Zeit noch ausstehende Rechnungen bringen, die die Wechselwirkung zwischen den diskreten und Kontinuumszuständen beinhalten.

Um die ganz andere Erscheinungsform des metallischen Spektrums als die des atomaren zu verstehen, sind Modellrechnungen erforderlich, die neben den atomaren Anregungs- und Zerfallsprozessen auch den Einfluß von Festkörpereffekten detailliert berücksichtigen.

Literaturverzeichnis

- ACC71 M. Y. Amusia, N. A. Cherepkov, L. V. Chernysheva; *Soviet Physics JETP* 33 (1), 90-96 (1971)
- ACZR76 M. Y. Amusia, N. A. Cherepkov, D. Zivanović, V. Radojević; *Phys. Rev. A* 13 (4), 1466-1474 (1976)
- AJS77 E. Antonides, E. C. Jause, G. A. Sawatzky; *Phys. Rev. B* 15 (4), 1669-1679 (1977)
- AmCh75 M. Y. Amusia, N. A. Cherepkov; *Case Studies in Atomic Physics* 5 (2), 47-179 (1975)
- Amus74 M. Y. Amusia; *Proc. IV Int. Conf. VUV Rad. Phys., Hamburg*, ed. by E. E. Koch, R. Haensel, C. Kunz, Pergamon/Vieweg, Braunschweig (1974), S. 205-224
- Arms74 L. Armstrong Jr.; *J. Phys. B* 7 (17), 2320-2331 (1974)
- BeJa68 H. A. Bethe, R. W. Jackiw; *Intermediate Quantum Mechanics*, W. A. Benjamin, Inc., New York/Amsterdam (1968)
- Bely66 O. Bely; *Proc. Phys. Soc.* 88, 833-842 (1966)
- BeSa57 H. A. Bethe, E. E. Salpeter; *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms*, Springer-Verlag, Berlin (1975)
- BCK71 F. C. Brown, C. Gähwiler, A. B. Kunz; *Solid State Commun.* 9 (8), 487-491, (1971)
- BHR71 P. G. Burke, A. Hibbert, W. D. Robb; *J. Phys. B* 4, 153-161 (1971)
- Breu78 B. Breuckmann; *Dissertation, Universität Freiburg* (1978)
- Brow74 F. C. Brown; in *Solid State Physics* 29, 1-73, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York/London (1974)
- BSW78/1 R. Bruhn, B. Sonntag, H.-W. Wolff; *J. Phys. B* 12 (2), 203-212 (1979)
- BSW78/2 R. Bruhn, B. Sonntag, H.-W. Wolff; *Phys. Lett.* 69A (1), 9-11 (1978)
- BuAs72 E. H. S. Burhop, W. N. Asaad; in *Advances in Atomic and Molecular Physics* 8, 164-284, ed. by D. R. Bates, I. Estermann, Academic Press, New York/London (1972)
- Burk78 P. G. Burke; *Journal de Physique* 39, Coll. C-4, suppl. au n° 7, 27-34 (1978)
- BuRo75 P. G. Burke, W. D. Robb; in *Advances in Atomic and Molecular Physics* 11, 144-214, ed. by D. R. Bates, I. Estermann, Academic Press, New York/London (1975)
- BuTa75 P. G. Burke, K. T. Taylor; *J. Phys. B* 8 (16), 2620-2639 (1975)
- BWCH77 P. R. Brint, J. B. West, K. Codling, J. R. Hamley; *V Int. Conf. VUV Rad. Phys., Extended Abstracts* 1, 4, Montpellier (1977)
- CaKe76 S. L. Carter, H. P. Kelly; *Phys. Rev. A* 13 (4), 1388-1401 (1976)
- CaKr65 T. A. Carlson, M. O. Krause; *Phys. Rev.* 140 (4A), A1057-A1064 (1965)
- Carl67 T. A. Carlson; *Phys. Rev.* 156 (1), 142-149 (1967)
- Chan75 T. N. Chang; *J. Phys. B* 8 (5), 743-750 (1975)
- ChFa76/1 T. N. Chang, U. Fano; *Phys. Rev. A* 13 (1), 263-281 (1976)
- ChFa76/2 T. N. Chang, U. Fano; *Phys. Rev. A* 13 (1), 282-293 (1976)
- ChKe75 J. J. Chang, H. P. Kelly; *Phys. Rev. A* 12 (1), 92-98 (1975)

ChPo75 T. N. Chang, R. T. Poe; *Phys. Rev. A* 12 (4), 1432-1439 (1975)

CHW77 K. Codling, J. R. Hamley, J. B. West; *J. Phys. B* 10 (14), 2797-2807 (1977)

CHW78 K. Codling, J. R. Hamley, J. B. West; *J. Phys. B* 11 (10), 1713-1716 (1978)

CHW76 J. P. Connerade, M. W. D. Mansfield, M. A. P. Martin; *Proc. Roy. Soc. Lond. A* 350, 405-417 (1976)

Cod176 K. Codling; Daresbury Synchrotron Radiation Lecture Note Series No. 4, Daresbury Laboratory (1976)

CoMa64 K. Codling, R. P. Madden; *Phys. Rev. Lett.* 12 (4), 106-108 (1964)

CoMa68 K. Codling, R. P. Madden; *Phys. Rev.* 167 (3), 587-591 (1968)

Comb74 F. Combet Farnoux; *Phys. Fenn.* 9 (Suppl. S1), 80-82 (1974)

Comb77/1 F. Combet Farnoux; Conférence Invitée au Colloque à "Progrès Récents en Physique Atomique", Congrès de la Soc. Franc. Phys., Poitiers (1977)

Comb77/2 F. Combet Farnoux; V Int. Conf. VUV Rad. Phys., Invited Paper, Montpellier (1977)

Conn78 J. P. Connerade; "The Non-Rydberg Spectroscopy of Atoms", Vorabdruck für Contemporary Physics (1978)

CoOd58 E. U. Condon, H. Odishaw (Eds.); *Handbook of Physics*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1958)

Coop62 J. W. Cooper; *Phys. Rev.* 128 (2), 681-693 (1962)

Coop64 J. W. Cooper; *Phys. Rev. Lett.* 13 (25), 762-764 (1964)

CoSh70 E. U. Condon, G. H. Shortley; *The Theory of Atomic Structure*, Cambridge University Press, Cambridge (1970)

CoSu77 C. Corliss, J. Sugar; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 6 (4), 1253-1329 (1977)

CoTr74 G. Colliex, P. Trebbia; *Phys. Fenn.* 9 (Suppl. S1), 83-85 (1974)

Cowa73 R. D. Cowan; *Nucl. Instr. Meth.* 110, 173-182 (1973)

DaFe76 L. C. Davis, L. A. Feldkamp; *Solid State Commun.* 19 (5), 413-416 (1976)

DaFe77 L. C. Davis, L. A. Feldkamp; *Phys. Rev. B* 15 (6), 2961-2969 (1977)

DaFe78 L. C. Davis, L. A. Feldkamp; *Phys. Rev. A* 17 (6), 2012-2022 (1978)

DaFe78/1 L. C. Davis, L. A. Feldkamp; private Mitteilung

Deg0200 Degussa, DEGUSSIT-Oxidkeramik, Druckschrift T200

DegW100 Degussa, DEGUSSIT-Werkstoffe, Druckschrift W100

DeSt72 J. L. Dehmer, A. F. Starace; *Phys. Rev. B* 5 (5), 1792-1796 (1972)

DMYC74 R. E. Dietz, E. G. McRae, Y. Yafet, C. W. Caldwell; *Phys. Rev. Lett.* 33 (23), 1372-1375 (1974)

DSFS71 J. L. Dehmer, A. F. Starace, U. Fano, J. Sugar, J. W. Cooper; *Phys. Rev. Lett.* 26 (25), 1521-1525 (1971)

East68 G. Y. Eastman; *Scient. Amer.* 218 (5), 38-46 (1968)

Eder64 D. L. Ederer; *Phys. Rev. Lett.* 13 (25), 760-762 (1964)

Eder77 D. L. Ederer; private Mitteilung

Edle63 B. Edlén; in *Reports on Progress in Physics* 26, 181-212, ed. by A. C. Stickland, Inst. Phys. and Phys. Soc., London (1963)

Edmo57 A. R. Edmonds; *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, New Jersey (1957)

ELSM75 D. L. Ederer, T. H. Lucatorro, E. B. Saloman, R. P. Madden, J. Sugar; *J. Phys. B* 8 (3), L21-L25 (1975)

FaCo65 U. Fano, J. W. Cooper; *Phys. Rev.* 137 (5A), A1364-A1379 (1965)

FaCo68 U. Fano, J. W. Cooper; *Rev. Mod. Phys.* 40 (3), 441-507 (1968)

Falle71 M. J. B. Fairhead, D. W. O. Heddle; *J. Phys. E* 4, 89-92 (1971)

FaLe73 U. Fano, C. M. Lee; *Phys. Rev. Lett.* 31 (27), 1573-1576 (1973)

Fano61 U. Fano; *Phys. Rev.* 124 (6), 1866-1878 (1961)

Fano75 U. Fano; *J. Opt. Soc. Amer.* 65 (9), 979-987 (1975)

FCK74 A. W. Fliflet, R. L. Chase, H. P. Kelly; *J. Phys. B* 7 (16), L443-L446 (1974)

FeDa77 L. A. Feldkamp, L. C. Davis; "Atoms, Ions and Solids - The $M_{2,3}$ -Excitation Spectra", Vorabdruck, Beitrag zu: *Physics of Transition Metals*, Konf. in Toronto (1977)

FlKe74 A. W. Fliflet, H. P. Kelly; *Phys. Rev. A* 10 (2), 508-517 (1974)

Fock30 V. Fock; *Z. Phys.* 61, 126-148 (1930)

V. Fock; *Z. Phys.* 62, 795-805 (1930)

Froe67 C. Froese-Fischer; *Proc. Phys. Soc.* 90, 39-42 (1967)

Froe70 C. Froese-Fischer; *J. Phys. B* 3, 779-787 (1970)

Froe72 C. Froese-Fischer; *Comput. Phys. Commun.* 4, 107-116 (1972)

GCR64 G. M. Grover, T. P. Cotter, G. F. Erickson; *J. Appl. Phys.* 35, 1990-1991 (1964)

Gold57 J. Goldstone; *Proc. Roy. Soc. A* 239, 267-279 (1957)

Hans58 M. Hansen; *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1958)

Hart28 D. R. Hartree; *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 89-110 u. 111-132 (1928)

Haus66 H. H. Hausner (Ed.); *Coatings of High-Temperature Materials*, Plenum Press, New York (1966)

HCP71 *Handbook of Chemistry and Physics*, 52th edition, 1971 - 1972, The Chemical Rubber Co., 18901 Cranwood Parkway, Cleveland, Ohio

Hell76 K. H. Hellwege; *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer-Verlag, Berlin (1976)

HeLu73 M. M. Hessel, T. B. Lucatorro; *Rev. Sci. Instr.* 44 (5), 561-563 (1973)

HeSk63 F. Herman, S. Skillman; *Atomic Structure Calculations*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1963)

HCKu74 H.-J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz; DESY-SR-74/7, May 1974

Honig62 R. E. Honig; *RCA Review* 23 (4), 567-586 (1962)

HNS70 R. Haensel, P. Rabe, B. Sonntag; *Solid State Commun.* 8, 1845-1848 (1970)

Hunt65 W. R. Hunter; *J. Opt. Soc. Amer.* 55 (10), 1197-1198 (1965)

JSch58 G. Joos, F. Schopper; *Grundriß der Photographie und ihrer Anwendungen besonders in der Atomphysik*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main (1958)

Jucy69 A. P. Jucys; *Adv. Chem. Phys.* 14, 191-206 (1969)

Kalk78 G. Kalkoffen; Dissertation, Universität Hamburg (1978)

- KCC71 V. O. Kostroun, M. H. Chen, B. Crasemann; Phys. Rev. A 3 (2), 533-545 (1971)
- Kell66 H. P. Kelly; Phys. Rev. 144 (1), 39-55 (1966)
- Kell69 H. P. Kelly; Adv. Chem. Phys. 14, 129-190 (1969)
- Kell78 H. P. Kelly; Journal de Physique 39, Coll. C-4, suppl. au n° 7, 16-26 (1978)
- KeMa72 D. J. Kennedy, S. T. Manson; Phys. Rev. A 5 (1), 227-247 (1972)
- KKS76 E. E. Koch, C. Kunz, B. Sonntag; Internal Report, DESY F41-76/03, May 1976
- KoTo78 A. Kotani, Y. Toyozawa; in Synchrotron Radiation I, Chap. 4, ed. by C. Kunz, Topics in Current Physics, Springer-Verlag, Heidelberg (1978)
- KTRB77 G. C. King, M. Tronc, F. H. Read, R. C. Bradford; J. Phys. B 10 (12), 2479-2495 (1977)
- Kuhn64 H. G. Kuhn; Atomic Spectra, Longmans, Green & Co., Ltd., London (1964)
- LaCo77 M. Lamoureux, F. Combet Farnoux; V Int. Conf. VUV Rad. Phys., Extended Abstracts 1, 22, Montpellier (1977)
- LaTh58 A. M. Lane, R. G. Thomas; Rev. Mod. Phys. 30 (2.1), 257-353 (1958)
- LBII60 Zahlenwerte und Funktionen - Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen. Gleichgewichte Dampf - Kondensat und osmotische Phänomene. Landolt-Börnstein, Bd. II/2a, 1-31, Springer-Verlag, Berlin (1962)
- Lee74 C. M. Lee; Phys. Rev. A 10 (2), 584-600 (1974)
- LKMP73 L. Ley, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, R. A. Pollak, D. A. Shirley; Phys. Rev. B 8 (6), 2392-2402 (1973)
- Löwd69 P. O. Löwdin; Adv. Chem. Phys. 14, 283-340 (1969)
- LuMc76 T. B. Lucatorto, T. J. McIlrath; Phys. Rev. Lett. 37 (7), 428-431 (1976)
- LuMc77 T. B. Lucatorto, T. J. McIlrath; V Int. Conf. VUV Rad. Phys., Extended Abstracts 1, 5, Montpellier (1977)
- Lyma61 T. Lyman (Ed.); Metals Handbook, 8th edition, Vol. 1: Properties and Selection of Metals, Vol. 2: Heat Treating, Cleaning and Finishing, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1961)
- MaCo76 M. W. D. Mansfield, J. P. Connerade; Proc. Roy. Soc. Lond. A 352, 125-139 (1976)
- Made72 O. Madelung; Festkörpertheorie I. Elementare Anregungen, Springer-Verlag, Berlin (1972)
- MaGl70 I. I. Maissel, R. Glang; Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill Book Company, New York (1970)
- Maha74 G. D. Mahan; in Solid State Physics 29, 75-138, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York/London (1974)
- Mans77 M. W. D. Mansfield; Proc. Roy. Soc. Lond. A 358, 253-265 (1977)
- Marr67 G. V. Marr; Photoionization Processes in Gases, Academic Press, New York/London (1967)
- Matt76 R. D. Mattuck; A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem, McGraw-Hill Book Company, New York (1976)
- MCDW75 A. J. McAlister, J. R. Cuthill, R. C. Dobbyn, M. L. Williams, R. E. Watson; Phys. Rev. B 12 (8), 2973-2983 (1975)
- McGu67 E. J. McGuire; Phys. Rev. 161 (1), 51-59 (1967)
- McGu68 E. J. McGuire; Phys. Rev. 175 (1), 20-30 (1968)
- McGu72 E. J. McGuire; J. Phys. Chem. Solids 33, 577-580 (1972)
- McCo68 S. T. Manson, J. W. Cooper; Phys. Rev. 165 (1), 126-138 (1968)
- Mess64 A. Messiah; Quantum Mechanics, Vol. 1 und 2, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1964)
- Mies68 F. H. Mies; Phys. Rev. 175 (1), 164-175 (1968)
- Moor49 C. E. Moore; Atomic Energie Levels, Circ. NBS 467 (1949)
- MPlan Molybdän, Druckschrift Nr. 407/7/71, Metallwerk Plansee, Reutte (1971)
- Tantal, Druckschrift Nr. 427/11/71, Metallwerk Plansee, Reutte (1971)
- Wolfram, Druckschrift Nr. 249/9/69, Metallwerk Plansee, Reutte (1969)
- MZN78 H. H. Madden, D. M. Zehner, J. R. Noonan; Phys. Rev. B 17 (8), 3074-3088 (1978)
- Nesmb3 A. N. Nesmeyanov; Vapor Pressure of the Chemical Elements, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1963)
- News71 G. H. Newsom; Astrophys. J. 166, 243-247 (1971)
- NNTT74 S. Nakai, H. Nakamori, A. Tomita, K. Tsutsumi; Phys. Rev. B 9 (4), 1870-1873 (1974)
- NPMC73 D. J. Nagel, D. A. Papaconstantopoulos, J. W. McCaffrey, J. W. Criss; Proc. Int. Symp. X-Ray Spectr. Electr. Struct. Mat., Vol. 2, 51-80, München, 1972, ed. by A. Faessler, G. Wiech, Academic Press, New York (1973)
- ObNe73 R. S. Oberoi, R. K. Nesbet; Phys. Rev. A 8 (1), 215-219 (1973)
- PaHo72 R. L. Park, J. E. Houston; Phys. Rev. B 6 (4), 1073-1081 (1972)
- Pess77 V. M. Pessa; Phys. Rev. B 15 (2), 1223-1226 (1977)
- PfuE78 M. Pfuff; private Mitteilung
- Raca42 G. Racah; Phys. Rev. 61, 537 (1942)
- Raca42/1 G. Racah; Phys. Rev. 61, 186-197 (1942)
- Raca42/2 G. Racah; Phys. Rev. 62, 438-462 (1942)
- Raca43/3 G. Racah; Phys. Rev. 63, 367-382 (1943)
- RaSo76 K. Radler, B. Sonntag; Chem. Phys. Lett. 39, 371 (1976)
- ReSu75 J. Reader, J. Sugar; J. Phys. Chem. Ref. Data 4 (2), 353-440 (1975)
- Römp62 H. Römp; Chemie-Lexikon, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart (1962)
- RoSw60 J. Robins, J. Swan; Proc. Phys. Soc. (Lond.) 76, 857-869 (1960)
- SBS75 S. Süzer, M. S. Banna, D. A. Shirley; J. Chem. Phys. 63 (8), 3473-3477 (1975)
- Scha72 H. P. Schaefer III; The Electronic Structure of Atoms and Molecules, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts (1972)
- Schi68 L. I. Schiff; Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, New York (1968)
- Seat66/1 M. J. Seaton; Proc. Phys. Soc. (Lond.) 88, 801-814 (1966)
- Seat66/2 M. J. Seaton; Proc. Phys. Soc. (Lond.) 88, 815-832 (1966)
- ShCo78 S. P. Shannon, K. Codling; J. Phys. B 11 (7), 1193-1202 (1978)
- SHK69 B. Sonntag, R. Maensel, G. Kunz; Solid State Commun. 7, 597-599 (1969)

- ShMe68 B. W. Shore, D. H. Menzel; Principles of Atomic Spectra, John Wiley and Sons, Inc., New York (1968)
- ShTo68 A. Shibatani, Y. Toyozawa; J. Phys. Soc. Jap. 25 (2), 335-345 (1968)
- SKSKM77 N. Sandner, S. Krummacher, V. Schmidt, W. Mehlhorn, F. Willeumier, M. Y. Adam; V Int. Conf. VUV Rad. Phys., Extended Abstracts 1, 105, Montpellier (1977)
- Slat60 J. C. Slater; Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1 und 2, McGraw-Hill Book Company, New York (1960)
- SLS76 S. Süzer, S.-T. Lee, D. A. Shirley; J. Chem. Phys. 65 (1), 412-417 (1976)
- SMKM77 D. A. Shirley, R. L. Martin, S. P. Kowalczyk, F. R. McFeely, L. Ley; Phys. Rev. B 15 (2), 544-552 (1977)
- Sohe72 I. I. Sobel'man; Introduction to the Theory of Atomic Spectra, Pergamon Press, Oxford (1972)
- Sonn77 B. Sonntag; Journal de Physique 39, Coll. C-4, suppl. au n° 7, 9-15 (1977)
- Star72 A. F. Starace; Phys. Rev. B 5 (5), 1773-1784 (1972)
- StAr76 A. F. Starace, L. Armstrong, Jr.; Phys. Rev. A 13 (5), 1850-1865 (1976)
- Stra62 S. W. Strauss; Rpt. NRL Progr. PB 181068, 1-13 (1962)
- SuCo77 J. Sugar, C. Corliss; J. Phys. Chem. Ref. Data 6 (2), 317-384 (1977)
- Suga72 J. Sugar; Phys. Rev. B 5 (5), 1785-1792 (1972)
- SwAr77 J. R. Swanson, L. Armstrong, Jr.; Phys. Rev. A 15 (2), 661-667 (1977)
- SzPe78 F. Szmulowicz, D. M. Pease; Phys. Rev. B 17 (8), 3341-3355 (1978)
- Trac75 D. H. Tracy; Proc. Roy. Soc. Lond. A 344, 563-577 (1975)
- ViCo69 C. R. Vidal, J. Cooper; J. Appl. Phys. 40 (8), 3370-3374 (1969)
- WBRS76 H.-W. Wolff, R. Bruhn, K. Radler, B. Sonntag; Phys. Lett. 59A (1), 67-69 (1976)
- WeGa74 C. Wehenkel, B. Gauthé; Phys. Lett. 47A (3), 253-254 (1974)
- WeGa76 C. Wehenkel, B. Gauthé; II Int. Conf. Inner Shell Ioniz. Phenom., Pt. 2, 91-93, Freiburg (1976)
- Weis73 A. W. Weiss; in Advances in Atomic and Molecular Physics 9, 1-48, ed. by D. R. Bates, I. Estermann, Academic Press, New York (1973)
- Wend71 G. Wendin; J. Phys. B 4, 1080-1095 (1971)
- Wend72 G. Wendin; J. Phys. B 5, 110-132 (1972)
- Wend73/1 G. Wendin; J. Phys. B 6, 42-61 (1973)
- Wend73/2 G. Wendin; Phys. Lett. 46A (2), 119-120 (1973)
- Wend74 G. Wendin; Proc. IV Int. Conf. VUV Rad. Phys., Hamburg, ed. by E. E. Koch, R. Haensel, C. Kunz, Pergamon/Vieweg, Braunschweig (1974), S. 225-240
- Wend78 G. Wendin; "Many-Electron Effects in Photoionization", Beitrag zur Konf. "Photoionization of Atoms and Molecules", Daresbury, England (1978)
- WeNu78 G. Wendin, K. Nuroh; "On the Role of Autoionization and Super Coulter-Kronig Processes in Photoionization Spectra of 3d-Transition Metal Vapours and Solids", Vorabdruck (1978)
- Whit34 H. E. White; Introduction to Atomic Spectra, McGraw-Hill Book Company, New York (1934)
- WiEi47 E. P. Wigner, L. Eisenbud; Phys. Rev. 72 (1), 29-41 (1947)
- WiLa78 A. R. Williams, N. D. Lang; Phys. Rev. Lett. 40 (14), 954-957 (1978)
- Wolf77 H.-W. Wolff; Programmsystem zur Errechnung von atomaren Spektren, wird veröffentlicht
- Wolf79 H.-W. Wolff; Dissertation, Universität Hamburg (1979)
- Wood75 G. K. Woodgate; Elementare Struktur der Atome, R. Oldenbourg Verlag, München/Wien (1975)
- WPH76 R. E. Watson, M. L. Perlman, J. F. Herbat; Phys. Rev. B 13 (6), 2358-2365 (1976)
- YATC74 Lo I Yin, I. Adler, T. Tsang, M. H. Chen, D. A. Ringers, B. Crasemann; Phys. Rev. A 9 (3), 1070-1080 (1974)
- YTA77 Lo I Yin, T. Tsang, I. Adler; Phys. Rev. B 15 (6), 2974-2983 (1977)
- ZFGZ67 T. M. Zimkina, V. A. Fomichev, S. A. Gribovskii, I. I. Zhukova; Soviet Physics - Solid State 9 (5), 1128-1130 (1967)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit beruht auf Absorptionsmessungen, die in den Jahren 1976 - 1978 im II. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg am Deutschen Elektronensynchrotron (DESY) durchgeführt worden sind.

Die Anregung zu dieser Arbeit gab Herr Prof. Dr. B. Sonntag. Für seine intensive wissenschaftliche Betreuung und seinen persönlichen Einsatz danke ich ihm sehr. Durch wertvolle Diskussionsbeiträge hat Herr Dipl.-Phys. H.-W. Wolff diese Arbeit gefördert. Mein Dank gebührt ihm auch für die Durchführung der atomaren Rechnungen zum Eisen-Spektrum und für die Konzipierung der Ofenkonstruktion.

Viele Mitglieder des II. Instituts haben durch nutzbringende Anregungen zahlreiche Einzelprobleme zu lösen geholfen. Herr H. Zeiger hat die sorgfältig präparierten Fensterfolien angefertigt. Mitarbeiter der Werkstätten von DESY und des II. Instituts haben die Metallverarbeitungen beim Bau des Hochtemperaturofens ausgeführt. Allen danke ich für ihre Hilfe.

Die Fotoarbeiten haben Herr J. Schmidt und seine Mitarbeiterinnen erledigt. Einen Teil der mühevollen Schreibarbeit hat freundlicherweise meine Frau Ortrud übernommen. Für diese Unterstützungen bin ich sehr dankbar.

Schließlich möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für die aufopferungsvolle Unterstützung durch meine Frau, meine Mutter, Frau K. Bruhn, und meine Schwiegermutter, Frau R. Walk, zum Ausdruck bringen, die für eine Entlastung im familiären Bereich gesorgt haben, wodurch die Durchführung dieser Arbeit wesentlich erleichtert wurde.