

Interner Bericht  
DESY F41-73/7  
August 1973

DESY-Bibliothek  
27. SEP. 1973

Untersuchung der optischen Absorption von  
Natrium-Dampf für Photonenergien  
zwischen 30 eV und 150 eV

von

Hans-Wilhelm Wolff



Untersuchung der optischen Absorption von  
Natrium-Dampf für Photonenenergien  
zwischen 30 eV und 150 eV

Experimentelle physikalische Diplomarbeit  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
Hans-Wilhelm Wolff

Hamburg 1972



## Inhalt

	Seite
I. Einleitung	1
II. Theoretische Grundlagen	4
1. Quantenmechanische Beschreibung des Mehr- elektronenatoms	4
2. Gekoppelte Wellenfunktionen	7
3. Matrixdarstellung des Eigenwertproblems	11
4. Berechnung von Matrixelementen des Hamilton- operators	12
5. Spin-Bahn-Wechselwirkung	16
6. Übergangswahrscheinlichkeit	18
7. Bemerkung zu den durchgeführten Berechnungen	21
III. Experimentelle Durchführung	23
1. Beheizte Absorptionszelle zur Verwendung in der Vakuum-Ultraviolett-Spektroskopie	23
2. Das Heat-Pipe-System	26
3. Experimentelle Anordnung	29
4. Inbetriebnahme der Absorptionszelle	31
5. Auswertung der Photoplatten	33
IV. Ergebnisse und Diskussion	36
1. Übersicht über die Meßergebnisse	36
2. Die Linien im Bereich 30 - 39 eV	38
3. Der Bereich 39 - 50 eV	44
4. Die Autoionisationsstrukturen zwischen 65 und 70 eV	46
5. Relativer Verlauf der Kontinuumsabsorption. Vergleich mit dem Spektrum des Festkörpers	50
V. Zusammenfassung	56
Anhang	
A. Mögliche LS-Terme und Gesamtdrehimpulse einiger Konfigurationen	59
B. Energiematrizen ohne Konfigurationswechselwirkung	60
C. Energiematrizen mit Konfigurationswechselwirkung	69
Literatur	81

## I. Einleitung

Seit Anfang des Jahrhunderts ist Natrium als klassisches Beispiel für ein wasserstoffähnliches Atom bekannt; es verdankt diese Eigenschaft dem einen 3s-Elektron, welches sich außerhalb gefüllter Schalen befindet. Die diskreten Übergänge dieses Elektrons sind in Photoabsorptionsexperimenten bis zur Ionisationsgrenze bei 5,139 eV wiederholt und recht genau <sup>1</sup> vermessen worden.

Bei Anregung der nächstinneren 2p-Schale ist ein wasserstoffähnliches Verhalten nicht mehr zu erwarten, da die Wechselwirkung zwischen dem entstandenen Loch, dem angeregten und dem 3s-Elektron nicht vernachlässigt werden kann. Zur Untersuchung der Photoabsorption dieser Übergänge sind Photonenenergien von mindestens 30 eV notwendig; verglichen mit den Experimenten im Sichtbaren sind dabei zwei experimentelle Probleme zu lösen: Da herkömmliche Fenster (Quarz) in diesem Spektralbereich undurchsichtig sind, ist die beheizte Absorptionszelle direkt mit dem Vakuumsystem von Lichtquelle und Spektrograph zu verbinden; gleichzeitig aber darf der aggressive, heiße Dampf die Absorptionszelle keineswegs verlassen. Außerdem bedarf es einer Lichtquelle, die auch noch oberhalb 30 eV ein kontinuierliches Spektrum emittiert.

Die ersten Metaldampfspektren bei Anregung innerer Schalen wurden von Beutler <sup>2</sup> in den dreißiger Jahren durchgeführt. Ein Gegenstrom von Helium begrenzte die Dampfsäule auf die Absorptionszelle; bei seiner Lichtquelle benutzte er das Hopfield-Kontinuum (He<sub>2</sub>). Mit dieser Apparatur konnte er die Anregung der nächstinneren Schale von Hg <sup>3</sup>, Cd <sup>4</sup> und Zn <sup>5</sup> und außerdem die der Alkalimetalle K <sup>6</sup>, Rb <sup>7</sup> und Cs <sup>8</sup> untersuchen. Da sich das Hopfield-Kontinuum nur bis ca. 20 eV erstreckt, waren entsprechende Experimente an Lithium und Natrium nicht möglich. Erst die Verwendung kontinuierlicher Lichtquellen ausreichender Photonenenergien, wie des Elektronen-Synchrotrons <sup>9,10</sup> und der BRV-Quelle <sup>11</sup>, machten den Spektralbereich oberhalb von 20 eV für Absorptionsexperimente erst zugänglich. So wurde 1970 von

Ederer et al.<sup>12</sup> die Anregung der 1s-Schale des Lithiums mit Hilfe der Synchrotronstrahlung untersucht. Gleichzeitig mit der hier vorgestellten Arbeit folgten Connerade et al.<sup>13,14</sup> mit der Untersuchung der 2s- und 2p-Absorption des Natriums mit Hilfe der BRV-Quelle; wegen experimenteller Schwierigkeiten konnten von ihnen nur einige Anregungen angegeben werden.

Natrium ist das erste Atom, dessen Wellenfunktionen und Bindungsenergien nach dem Hartree-Fock-Verfahren errechnet wurden. (Fock und Petrashen 1934<sup>15</sup>) Während dieses numerische Verfahren wegen des hohen Aufwandes zunächst selten und dann meist auch nur für die Grundzustände der Atome und Ionen durchgeführt wurde, ermöglichen Großrechner heute die schnelle Berechnung beliebiger atomarer Zustände. Beim Vergleich mit experimentellen Ergebnissen eröffnet sich damit einerseits die Möglichkeit, zu überprüfen, inwieweit die bisher entwickelten quantenmechanischen Modelle zur Beschreibung atomarer Zustände überhaupt geeignet sind. Andererseits ergeben sich bei der Deutung von Spektren wertvolle Interpretationshilfen. Dementsprechend wurde in dieser Arbeit sehr viel Zeit für umfangreiche theoretische Berechnungen aufgewandt, die nach dem Hartree-Fock-Verfahren und insbesondere im Rahmen der von Slater<sup>16,17</sup>, Condon und Shortley<sup>18</sup> entwickelten Multiplett-Theorie durchgeführt wurden.

In der Festkörperphysik gibt es in letzter Zeit Versuche, die Anregung von Rumpfelektronen mit den entsprechenden atomaren Übergängen zu vergleichen, da das Bändermodell bei der Erklärung von Rumpf-Valenzband-Übergängen vielfach zu versagen scheint (z.B. in<sup>19</sup>). So waren atomare Berechnungen bei der Interpretation der Festkörperspektren der seltenen Erden<sup>20,21</sup> sehr erfolgreich. Schwierigkeiten gibt es auch bei den Absorptionsspektren des festen Natriums, Magnesiums und Aluminiums<sup>22</sup>, bei denen breite prominente Strukturen auftreten, die bisher nicht endgültig erklärt werden konnten. Ein Vergleich mit den entsprechenden atomaren Anregungen kann vielleicht hilfreich sein; es erschien daher wünschenswert, auch den Relativverlauf der Kontinuumsabsorption des atomaren Natriums zu vermessen.

Im folgenden Kapitel II werden die wesentlichen Voraussetzungen

und Eigenschaften des Mehrelektronenatommodells dargestellt, in dessen Rahmen die meisten der in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen vorgenommen wurden. Kapitel III behandelt die Durchführung der Experimente und insbesondere den Aufbau der nach dem Heat-Pipe-Prinzip arbeitenden Absorptionszelle. Die experimentellen Ergebnisse werden in Kapitel IV vorgestellt und mit vielen Abschätzungen und theoretischen Werten verglichen. Kapitel V gibt eine kurze Zusammenfassung.

## II. Theoretische Grundlagen

In seinem 2. Postulat macht Bohr (1913) die Annahme, daß Atome gewisse stationäre Zustände besitzen, denen zeitlich konstante Energien (z.B.  $E_i$ ,  $E_f$ ) zugeordnet werden können. Emission bzw. Absorption von Photonen der Energie  $h\nu$  lassen sich dann beschreiben durch

$$(1) \quad h\nu = |E_f - E_i|$$

Diese Beziehung ist nicht nur eine spezielle Form des Energiesatzes, sie spiegelt vielmehr den resonanten Charakter der "Atom-Photon-Wechselwirkung" wieder. Emissions- bzw. Absorptionsspektren sind somit eine "Abbildung" möglicher Energiezustände des Atoms. Der theoretischen Beschreibung dieser atomaren Zustände wollen wir uns im weiteren zuwenden.

### II.1 Quantenmechanische Beschreibung des Mehrelektronenatoms

Die Quantenmechanik identifiziert die Zustände eines Systems mit Wellenfunktionen  $\Psi$ . Die Wellenfunktionen eines stationären Zustandes der Energie  $E$  ergeben sich dann bekanntlich als Lösung der Schrödingergleichung

$$(2) \quad H\Psi = E\Psi$$

Unter Berücksichtigung elektrostatischer Wechselwirkung hat der Hamiltonoperator des  $N$ -Elektronenatoms die Form <sup>17</sup>

$$(3) \quad H = \sum_i \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{atomare Einheiten})$$

Die erste Summe erstreckt sich über alle  $N$  Elektronen; sie enthält die kinetische Energie und die Coulombwechselwirkung mit dem Kern. Die zweite Summe läuft über alle Elektronenpaare und beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen

untereinander; die einzelnen Terme dieser Summe beschreiben nichtlokale Potentiale. Der Hamiltonoperator Gl.(3) ist verglichen mit dem des Wasserstoffs so kompliziert, daß die Schrödingergleichung nicht mehr analytisch exakt lösbar ist. Um dennoch theoretische Aussagen über Mehrelektronensysteme machen zu können, sind wir auf Näherungen angewiesen :

1. Annahme : Jedes einzelne Elektron bewege sich unabhängig von den anderen im Feld des Kerns und dem gemittelten Feld, welches von den übrigen Elektronen herrührt. (Independent Particle Model). Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  ist in diesem Falle als Produkt der Einelektronenfunktionen  $\varphi_i$  schreibbar

$$(4) \quad \Psi = \prod_i \varphi_i$$

Für jede Wellenfunktion  $\varphi_i$  gilt die Schrödingergleichung

$$(5) \quad H \varphi_i = E_i \varphi_i \quad ;$$

insgesamt sind also N Gleichungen zu lösen, die wegen des Operators  $\frac{1}{r_{ij}}$  nicht unabhängig voneinander sind. Die Gesamtenergie des Atoms ergibt sich einfach als

$$(6) \quad E = \sum_i E_i$$

Selbst unter der vereinfachenden Annahme 1 ist die Lösung der Schrödingergleichung schwer zugänglich.

2. Annahme : Die gemittelte Ladungsverteilung der einzelnen Elektronenschalen sei kugelsymmetrisch. Für volle Schalen ist das eine gute Näherung, für nicht ganz gefüllte sicher eine grobe, aber nützliche Vereinfachung. Die Elektrodynamik gestattet dann, das der "Elektronenwolke" entsprechende Feld durch ein Zentralfeld zu ersetzen. (Central Field Model). Wie beim Wasserstoff sind in diesem Falle die Einelektronenwellenfunktionen

separabel. Unter Berücksichtigung des Spins spricht man von Spin-Orbitalen

$$(7) \quad \varphi_i = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\vartheta, \varphi) \chi_{m_s}(s)$$

$R_{nl}$ , die Radialfunktion, hängt dabei nur vom Radius ab.  
 $Y_{lm_l}$ , die normierte Kugelflächenfunktion, enthält den gesamten winkelabhängigen Teil der Lösungsfunktion; sie ist die gleiche wie beim Wasserstoff. Die Addition sämtlicher Funktionen einer vollen Unterschale  $l$  hat gerade die Eigenschaft der Kugelsymmetrie, die wir in Annahme 2 vorausgesetzt haben. (Unsöld'sches Theorem<sup>23</sup>). Die Spinfunktion  $\chi_{m_s}$  kann nur die Werte 1 oder 0 annehmen.

Die beiden Annahmen 1 und 2 sind im wesentlichen der Ausgangspunkt für das Hartree'sche Self-Consistent-Field-Verfahren<sup>17,24</sup>; nach Vorgabe eines Potentials gestattet es auf iterativem Wege, Wellenfunktionen, Energien und schließlich verbesserte Potentiale zu errechnen.

Ein wichtiges Prinzip wird bei diesem Verfahren nicht voll berücksichtigt: das Pauli-Prinzip. In der Quantenmechanik ist es gleichbedeutend mit der Forderung nach antisymmetrischen Wellenfunktionen<sup>17</sup>. So sind zum Beispiel nicht alle Wellenfunktionen  $\Psi$  Gl.(4) antisymmetrisch. Sie lassen sich aber "antisymmetrisieren", indem man schreibt

$$(8) \quad \Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_j (-1)^{p_j} \prod_i \varphi_i(k_{ij})$$

Summiert wird über alle  $N!$  möglichen Permutationen der Elektronenkoordinaten  $k_{ij}$ ;  $p_j$  ist dabei je nach Permutation gerade oder ungerade. Bis auf den Normierungsfaktor ist Gl.(8) nichts anderes als die Entwicklung einer Determinante, deren Koeffizienten Spin-Orbitale mit permutierten Koordinaten sind:

$$(9) \quad \Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}$$

Im  $i$ -ten Spin-Orbital  $\varphi_i(j)$  steht  $j$  dabei für die Koordinaten des  $j$ -ten Elektrons.

Auf die Darstellung der antisymmetrischen Wellenfunktionen durch so eine Determinante hat erstmalig Slater hingewiesen; man spricht seitdem von Slater-Determinanten<sup>16</sup>. Die Anwendung der Variationsrechnung auf den Hamiltonoperator Gl.(3) führt bei Slater-Determinanten auf die Gleichungen des Hartree-Fock-Verfahrens<sup>17,25-28</sup>; dieses Verfahren liefert realistischere Wellenfunktionen und Energien als die erwähnte Hartree'sche SCF-Methode, die nur von Produktfunktionen der Art Gl.(4) ausgeht.

## II.2 Gekoppelte Wellenfunktionen

Eine wichtige Eigenschaft der atomaren Elektronen blieb bisher unerwähnt : Bahndrehimpuls und Spin. Berücksichtigt man außerdem deren Richtungsquantelung und zusätzlich die Hauptquantenzahl, dann läßt sich jeder Einelektronenzustand durch genau 4 Quantenzahlen beschreiben :

Hauptquantenzahl	$n$
Bahndrehimpulsquantenzahl	$l$
$z$ -Komponente von $l$	$m_l$
$z$ -Komponente des Spins	$m_s$

(Die Spinquantenzahl wurde weggelassen, weil sie konstant =  $1/2$  ist.) Ein Zustand des  $N$ -Elektronenatoms ist dann durch  $4N$  Quantenzahlen festgelegt :

$$(10) \quad \Psi = \Psi \left( (n_1 l_1 m_{l_1} m_{s_1}) (n_2 l_2 m_{l_2} m_{s_2}) \dots (n_N l_N m_{l_N} m_{s_N}) \right)$$

Funktionen der Art  $\Psi$  heißen auch ungekoppelte Wellenfunktionen; zu ihnen gehören auch die Slater-Determinanten.

Neben der Energie ist auch der Gesamtdrehimpuls eine Erhaltungsgröße. Er ergibt sich aus den  $2N$  Drehimpulsen des Atoms durch vektorielle Addition (Vektormodell); dabei werden sukzessive

jeweils zwei Drehimpulse, z.B.  $\vec{J}_1$  und  $\vec{J}_2$  zu einem resultierenden Drehimpuls  $\vec{J}_{12}$  zusammengefaßt. Diese Addition von quantenmechanischen Drehimpulsen heißt Kopplung. In Analogie zum Vektormodell <sup>29,30</sup> gilt in der Quantenmechanik für die Drehimpulsoperatoren <sup>31-34</sup>

$$(11) \quad \hat{J}_{12} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2 \quad ,$$

wobei die Erwartungswerte dieser Operatoren durch die Drehimpulsquantenzahlen  $J_1$ ,  $J_2$  und  $J_{12}$  definiert sind :

$$(12) \quad \begin{aligned} |\vec{J}_1| &= \sqrt{J_1(J_1+1)} & |\vec{J}_2| &= \sqrt{J_2(J_2+1)} \\ |\vec{J}_{12}| &= \sqrt{J_{12}(J_{12}+1)} \end{aligned}$$

Bei vorgegebenen Drehimpulsquantenzahlen  $J_1$  und  $J_2$  lassen sich die möglichen  $J_{12}$  mit Hilfe der Verzweigungsregel ermitteln :

$$(13) \quad \begin{aligned} \text{Für } J_1 &\geq J_2 \\ J_{12} &= (J_1+J_2), (J_1+J_2-1), \dots, (J_1-J_2) \\ \text{d.h. } &(2J_2+1) \text{ verschiedene Werte} \end{aligned}$$

$$(14) \quad \begin{aligned} \text{Für } J_1 &\leq J_2 \\ J_{12} &= (J_2+J_1), (J_2+J_1-1), \dots, (J_2-J_1) \\ \text{d.h. } &(2J_1+1) \text{ verschiedene Werte} \end{aligned}$$

Für die z-Komponenten gilt

$$(15) \quad m_{J_{12}} = m_{J_1} + m_{J_2}$$

Die Reihenfolge der Addition der 2N Drehimpulse ist zunächst willkürlich, so daß man sich die verschiedensten Kopplungen denken könnte. Die Zwischenergebnisse einer solchen Addition sind aber, wie bereits das Vektormodell <sup>29</sup> zeigt, nicht in jedem

Fälle Erhaltungsgrößen; d.h. die Definition der entsprechenden Quantenzahlen kann unscharf oder sogar sinnlos sein. Die Quantenmechanik pflegt in so einem Falle von "nicht guten" Quantenzahlen zu sprechen. Ihre zugeordneten Operatoren  $\hat{J}_i$  kommutieren nicht mit dem Hamiltonoperator. D.h. die Wellenfunktion  $\Psi$ , die

$$(2) \quad H \Psi = E \Psi$$

und

$$(16) \quad \hat{J}^2 \Psi = J(J+1) \Psi \quad (\hat{J} \text{ ist der Operator des Gesamtdrehimpulses)}$$

genügt, ist nicht gleichzeitig Lösung von

$$(17) \quad \hat{J}_i^2 \Psi = J_i(J_i+1) \Psi \quad .$$

Als Faustregel läßt sich für realistische Kopplungen angeben : Kopple zuerst die Drehimpulse, deren Wechselwirkungsenergien am größten sind. Von der großen Anzahl der theoretisch denkbaren Kopplungen werden in der Literatur meist nur zwei genannt, LS- und jj-Kopplung.

LS-Kopplung : Die Wechselwirkung der Bahndrehimpulse untereinander ist größer als die Spin-Bahn-Wechselwirkung der einzelnen Elektronen. Kopplungsschema für 2 Elektronen :

$$(18) \quad (( l_1 l_2 )L, ( s_1 s_2 )S )J$$

jj-Kopplung : Die Spin-Bahn-Wechselwirkung des einzelnen Elektrons ist größer als die Bahn-Bahn-Wechselwirkung.

Kopplungsschema für 2 Elektronen :

$$(19) \quad (( l_1 s_1 )j_1, ( l_2 s_2 )j_2 )J$$

Fügen wir noch eine weitere hinzu :

jl- oder jK-Kopplung <sup>34-36</sup> :

$$(20) \quad ((( l_1 s_1 )j, l_2 )K, s_2 )J$$

Wie man leicht erkennt, ist sie dann zweckmäßig, wenn  
 a) die Wechselwirkung von  $l_1$  und  $s_1$  die größte ist und  
 b) die zwischen  $j$  und  $l_2$  größer als jene zwischen  $l_2$  und  $s_2$   
 und auch größer als die zwischen  $j$  und  $s_2$  ist.

Nun wollen wir uns der Konstruktion von gekoppelten Wellenfunktionen  $\hat{\Psi}$  aus ungekoppelten Funktionen  $\Psi$  (Slater-Determinanten) zuwenden; d.h. der Entwicklung von  $\hat{\Psi}$  nach der Basis, die von der Gesamtheit der Funktionen  $\Psi$  gebildet wird :

$$(21) \quad \hat{\Psi} = \sum \langle \Psi | \hat{\Psi} \rangle \Psi$$

Die Koeffizienten  $\langle \Psi | \hat{\Psi} \rangle$  sind dabei die bekannten Vektor-Kopplungs-Koeffizienten <sup>18,31-33,37</sup>; sie hängen von der speziellen Kopplung ab. Im Falle des Ein-Elektronen-Problems mit dem Kopplungsschema  $(l s) J$  sind jene Koeffizienten gerade die Clebsch-Gordan-Koeffizienten  $(l m_l s m_s | l s J M_J)$ .

$$(22) \quad \hat{\Psi}((l s) J M_J) = \sum_{m_l + m_s = M_J} (l m_l s m_s | l s J M_J) \Psi(l m_l m_s)$$

Sie haben die Eigenschaft, daß sie aus den Funktionen  $\Psi(l m_l m_s)$  eine Funktion  $\hat{\Psi}((l s) J M_J)$  konstruieren, die der Eigenwertgleichung

$$(16) \quad \hat{J}^2 \hat{\Psi} = J(J+1) \hat{\Psi}$$

genügt; der Operator  $\hat{J}$  ist dabei gleich der Summe der Operatoren  $\hat{l}$  und  $\hat{s}$ .

Sind mehr als zwei Drehimpulse zu koppeln, dann ist auf die im Kopplungsschema angegebenen Drehimpulspaare sukzessive der Formalismus Gl.(22) anzuwenden; die Entwicklungskoeffizienten sind somit Produkte von Clebsch-Gordan-Koeffizienten. Die auf diese Weise konstruierten Funktionen  $\hat{\Psi}$  wollen wir im Gegensatz zu den ungekoppelten- gekoppelte Wellenfunktionen nennen. Entsprechend Gl.(22) sind sie als Linearkombinationen von Slater-Determinanten darstellbar.

### II.3 Matrixdarstellung des Eigenwertproblems

Im letzten Abschnitt haben wir Eigenfunktionen des Gesamtdrehimpulsoperators nach Slater-Determinanten entwickelt; das ist nur ein Spezialfall der Entwicklung beliebiger Wellenfunktionen  $\Psi$  nach beliebigen Funktionen  $\psi_i$ , von denen wir annehmen, daß sie orthonormiert sind und ein vollständiges System bilden.

$$(23) \quad \Psi = \sum_i c_i \psi_i \quad \text{mit} \quad \int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

Wir können Gl.(23) auch interpretieren als Darstellung von  $\Psi$  durch den Vektor

$$(24) \quad \vec{\Psi} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

im Funktionenraum, der durch die  $\psi_i$  aufgespannt wird. Im gleichen Raum läßt sich das Eigenwertproblem Gl.(2) in Matrixschreibweise formulieren <sup>17,18,34,38</sup> :

$$(25) \quad H \vec{\Psi} = E \vec{\Psi}$$

mit

$$(26) \quad H = \begin{pmatrix} \langle 1 | H | 1 \rangle & \dots & \langle 1 | H | j \rangle & \dots \\ \langle 2 | H | 1 \rangle & \dots & \langle 2 | H | j \rangle & \dots \\ \vdots & & \vdots & \\ \langle i | H | 1 \rangle & \dots & \langle i | H | j \rangle & \dots \end{pmatrix}$$

und

$$(27) \quad \langle i | H | j \rangle = \int \psi_i^* H \psi_j d\tau$$

Kennt man also die Matrixelemente des Operators  $H$  in Bezug auf die Basis  $\{\psi_i\}$ , dann liefern die Eigenvektoren  $\vec{\Psi}$  die Lösung  $\Psi$ , dargestellt im Raum der  $\psi_i$ .  $E$  ist der zugehörige Erwartungswert des Operators  $H$ .

Die Transformation, die von der Darstellung in einer orthonormierten Basis I in eine andere, II, transformiert, ist eine unitäre Transformation U. Die Operatormatrix  $H^I$  transformiert sich in die Basis II durch <sup>39,40</sup>

$$(28) \quad H^{II} = U^{-1} H^I U$$

Entsprechend sind auch die Eigenvektoren  $\vec{\Psi}$  zu transformieren. Die Eigenwerte E von Gl.(25) bleiben bei dieser Transformation invariant.

#### II.4 Berechnung von Matrixelementen des Hamiltonoperators

Zur Berechnung der Matrixelemente

$$(29) \quad \int \Psi_u^* H \Psi_v d\tau$$

des Hamiltonoperators

$$(30) \quad H = \sum_i \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

wollen wir annehmen, daß die  $\Psi_u$  und  $\Psi_v$  einem vollständigen und orthonormierten System von Slater-Determinanten angehören. Zusätzlich fordern wir, daß die in den Slater-Determinanten enthaltenen Spin-Orbitale  $\varphi_a, \varphi_b, \dots$  orthonormiert sind.

$$(31) \quad \int \varphi_a^* \varphi_b d\tau = \delta_{ab}$$

Für die Kugelfunktionen  $Y_{lm}$  und Spinfunktionen  $\chi_{ms}$  sind die Orthonormierungsbedingungen automatisch bzw. nach Definition erfüllt, so daß Gl.(31) im Falle  $l_a = l_b$  gleichbedeutend mit

$$(32) \quad \int R_{n_a l_a} R_{n_b l_b} r^2 dr = \delta_{n_a n_b} \quad \text{ist.}$$

Trotz dieser Annahmen ist die Berechnung von Gl.(29) nicht ganz

einfach, wenn man bedenkt, daß die  $\Psi_u$  und  $\Psi_v$  für jeweils  $N!$  Summanden stehen, von denen jeder wiederum ein Produkt von  $N$  Spin-Orbitalen ist ( s. Gl.(8) ).

Am einfachsten ist noch die Berechnung der Matrixelemente der Einelektronenoperatoren  $\frac{\nabla_i^2}{2}$  und  $\frac{Z}{r_i}$ . Da sie jeweils nur auf das eine  $i$ -te Elektron wirken, sind wegen der vorausgesetzten Orthogonalität nur die Diagonalelemente von Null verschieden :

$$(33) \quad \int \Psi_u^* \left( \sum_i -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right) \Psi_v \, d\tau$$

$$= \delta_{uv} \sum_i \int \varphi_i^* \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right) \varphi_i \, d\tau = \delta_{uv} \sum_i I(n_i l_i)$$

Sie sind für alle  $\Psi_u$  aus derselben Konfiguration gleich und haben damit Einfluß nur auf die energetische Lage dieser Konfiguration, nicht aber auf ihre Aufspaltung.

Schwieriger wird die Berechnung der Matrixelemente des Operators  $\frac{1}{r_{ij}}$ . Auf Slater <sup>16,17</sup>, Condon und Shortley <sup>18</sup> verweisend, wollen wir nur kurz auf die Darstellung dieser Elemente eingehen.

Ersetzen wir die Slater-Determinanten  $\Psi_u$  und  $\Psi_v$  durch die Summe über die  $N!$  Produktfunktionen und wenden die Orthonormierungsbedingung Gl.(31) an, dann erhalten wir Ausdrücke der Art

$$(34) \quad \langle ab | \frac{1}{r_{ij}} | cd \rangle = \int \varphi_a^*(i) \varphi_b^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_c(i) \varphi_d(j) \, d\tau_i \, d\tau_j$$

Entwicklung des Operators  $\frac{1}{r_{ij}}$  nach Legendre-Polynomen liefert das wichtige Ergebnis

$$(35) \quad \langle ab | \frac{1}{r_{ij}} | cd \rangle = \delta_{m_{S_a} m_{S_c}} \cdot \delta_{m_{S_b} m_{S_d}} \cdot \delta_{(m_{l_a} + m_{l_b})(m_{l_c} + m_{l_d})}$$

$$\times \sum_{k=0}^{\infty} c^k(l_a m_{l_a}, l_c m_{l_c}) c^k(l_d m_{l_d}, l_b m_{l_b})$$

$$\times R^k(n_a l_a, n_b l_b, n_c l_c, n_d l_d)$$

Die Summe läuft rein formal ins Unendliche; notwendig dafür, daß der Koeffizient  $c^k(l_a m_{l_a}, l_c m_{l_c})$  von Null verschieden ist, sind die beiden Bedingungen :

$$(36) \quad k + l_a + l_c = \text{gerade}$$

und

$$(37) \quad |l_a - l_c| \leq k \leq l_a + l_c$$

Bemerkenswert an Gl.(35) ist, daß die Koeffizienten  $c^k$  von Integralen allein über die Winkelkoordinaten abhängen; dagegen entstehen die verallgemeinerten Slater-Integrale  $R^k$  durch Integration nur über den Radialanteil der Spin-Orbitale. Wie in II.1 erwähnt, sind die Funktionen, die die Winkelabhängigkeit beschreiben, gerade die vom Wasserstoff her bekannten Kugelfunktionen  $Y_{lm}$ ; d.h. die  $c^k$  lassen sich berechnen, ohne daß man die radialen Wellenfunktionen des betrachteten Atoms kennt.

Betrachten wir nur die Matrixelemente innerhalb einer einzigen Konfiguration, dann reduziert sich Gl.(35) auf zwei Typen von Integralen :

$$(38) \quad \langle ab | \frac{1}{r_{ij}} | ab \rangle = \sum_k a^k F^k$$

und

$$(39) \quad \langle ab | \frac{1}{r_{ij}} | ba \rangle = \sum_k b^k G^k$$

Das erste beschreibt die bekannte Coulomb'sche Abstoßung der Orbitale  $\psi_a$  und  $\psi_b$ ; das zweite Integral unterscheidet sich vom ersteren durch Austausch der beiden Elektronen. Es beschreibt ihre Austauschwechselwirkung. Mit Hilfe der "direkten" Integrale  $F^k$  und der Austauschintegrale  $G^k$  gilt dann für die Matrixelemente

$$(40) \quad \int \psi_u^* H \psi_v d\tau = \delta_{uv} \cdot \sum_i I(n_i l_i) + \sum_{i < j} \left( \sum_k a^k F^k - \sum_k b^k G^k \right)$$

Bei Kenntnis der Koeffizienten  $a^k$  und  $b^k$  läßt sich oft schon voraussagen, wie die Energieniveaus relativ zueinander liegen, ohne daß die Radialintegrale  $\bar{F}^k$  und  $G^k$  bekannt sind <sup>17,18,41</sup>. Man benutzt dabei die Eigenschaft dieser Integrale <sup>43</sup> :

$$(41) \quad \bar{F}^k \geq 0 \quad \text{und} \quad G^k \geq 0$$

Oft wird auch versucht, die Terme eines experimentellen Spektrums bei freier Verfügung über die  $\bar{F}^k$  und  $G^k$  durch Gl.(40) anzupassen. Auf diese Weise ergeben sich bei der Analyse von Spektren wertvolle Interpretationshilfen.

Diese von Slater <sup>16</sup> bereits im Jahre 1929 entwickelte Darstellung von Energiematrixelementen Gl.(40) ist auch heute noch die wichtigste Methode zur Berechnung der Multiplettaufspaltung von Atomen. Die Schwierigkeiten dieses Verfahrens liegen im wesentlichen darin, daß die Berechnung der Koeffizienten  $a^k$  und  $b^k$ , abgesehen von einfachen Konfigurationen, kompliziert und aufwendig ist.

Bei seiner Determinanten-Methode entwickelt Slater z.B. LS-gekoppelte Wellenfunktionen nach Slater-Determinanten; die Matrixelemente zwischen letzteren reduzieren sich mit Hilfe der Orthogonalitätsbedingungen auf Matrixelemente von Spin-Orbitalen, die tabelliert sind <sup>17,18</sup>.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte 1942 das elegante, aber nicht einfache Verfahren von Racah <sup>42-45</sup> durch Anwendung von Tensor-Operatoren (in Fortentwicklung der Vektor-Operatoren von Condon und Shortley); ebenso hilfreich sind seine "Fractional-Parentage"-Entwicklungen <sup>44,46</sup> und die Beiträge zum Umkoppeln von Wellenfunktionen.

Weitere Impulse kommen in neuerer Zeit von Fano und Racah <sup>47</sup> (1959), Prats <sup>48</sup>, Shore <sup>49</sup> und Goldschmidt <sup>50</sup>, die alle auf Racah's Tensor-Operatoren aufbauen. Das gleiche gilt für Fano's Orbiton-Methode <sup>51</sup> (1965), die einerseits für Computerberechnungen <sup>52</sup> gut geeignet ist, andererseits in der Abwandlung von Briggs <sup>53</sup> mit Hilfe der Graphen von Yutsis <sup>54</sup> besonders elegant zu handhaben ist.

## II.5 Spin-Bahn-Wechselwirkung

Der bisher benutzte Hamiltonoperator Gl.(3) gibt die Multi-pletstrukturen nur bei reiner LS-Kopplung richtig wieder und in diesem Falle auch nur die Schwerpunkte der LS-Terme. Bei der Untersuchung der LS-Termaufspaltung bzw. bei anderen Kopplungsverhältnissen muß zusätzlich die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt werden.

Dirac's relativistische Theorie des Elektrons <sup>55</sup> und die Arbeiten von Thomas <sup>56</sup> und Frenkel <sup>57</sup> legen nahe, die Spin-Bahn-Wechselwirkung des einzelnen Elektrons bei vorliegendem Zentralfeld ( - und das ist bei unserem Modell nach wie vor die Voraussetzung - ) durch den Operator

$$(42) \quad \xi(r) \hat{L} \cdot \hat{S}$$

zu beschreiben; mit dem Bahndrehimpulsoperator  $\hat{L}$  und dem Spinoperator  $\hat{S}$ .

Die Berechnung der zugehörigen Matrixelemente ist besonders einfach, wenn die Unterschalen jeweils nur ein einziges Elektron enthalten; unter der Voraussetzung von jj-gekoppelten Wellenfunktionen ergibt sich dann, daß nur die Diagonalelemente von Null verschieden sind <sup>18,34</sup>:

$$(43) \quad \langle (n_1 l_1 j_1 m_{j_1}) \dots (n_N l_N j_N m_{j_N}) | \sum_i \xi(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i | (n_1 l_1 j_1 m_{j_1}) \dots (n_N l_N j_N m_{j_N}) \rangle \\ = \sum_i \xi_{n_i l_i} \cdot \frac{1}{2} (j_i (j_i + 1) - l_i (l_i + 1) - s_i (s_i + 1))$$

Der Spin-Bahn-Parameter  $\xi_{n_i l_i}$  ist durch Integration der Radialwellenfunktionen berechenbar. Ähnlich, wie bei der elektrostatischen Wechselwirkung (s. II.4) ist damit auch hier eine Darstellung gelungen, die die Matrixelemente als Summen von Radialintegralen beschreibt.

Im Falle von N äquivalenten Elektronen mit Bahndrehimpuls l treten auch Nichtdiagonalelemente auf. Nehmen wir innerhalb

der betrachteten Unterschale LS-Kopplung an und ersetzen in Racah's <sup>44</sup> entsprechender Gleichung den Racah-Koeffizienten durch ein 6j-Symbol, dann ergibt sich für die Spin-Bahn-Wechselwirkung jener Schale  $l^N$  :

$$\begin{aligned}
 & \langle l^N \alpha LSJM_J | \sum_i \xi(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i | l^N \alpha' L'S'JM_J \rangle \\
 & = (-1)^{L+S'+J} [ (2l+1)(l+1)l ]^{1/2} \\
 (44) \quad & \times (l^N \alpha LS \| V^{(11)} \| l^N \alpha' L'S') \\
 & \times \begin{Bmatrix} L & S & J \\ S' & L' & 1 \end{Bmatrix} \times \xi_l
 \end{aligned}$$

- Ein Vergleich des Spin-Bahn-Parameters  $\xi$  mit den Slater-Parametern  $F^k$  und  $G^k$  kann Aufschluß über die vorliegende Kopplung geben. Im Falle von zwei Elektronen i und j gilt

$$(45) \quad \text{LS-Kopplung für } F^k, G^k \gg \xi_i, \xi_j$$

$$(46) \quad \text{jj-Kopplung für } F^k, G^k \ll \xi_i, \xi_j$$

$$(47) \quad \text{jk-Kopplung für } \xi_i > F^k, G^k > \xi_j$$

Nur in wenigen Fällen ist die Kopplung so eindeutig, wie in Gl.(45) - (47). Im allgemeinen hat sie intermediären Charakter und ist nicht nur von Atom zu Atom sondern auch von Konfiguration zu Konfiguration verschieden. Unter Voraussetzung eines reinen Coulombpotentials lassen sich gewisse Tendenzen aufweisen; für den Spin-Bahn-Parameter gilt dann <sup>18,34</sup>

$$(48) \quad \xi_{nl} \sim \frac{Z_{\text{eff}}^4}{n^3 l(l+1)(l+1/2)}$$

a) Wegen  $\xi_{nl} \sim Z_{\text{eff}}^4$  neigen gerade die schweren Atome zur jj-Kopplung.

b) Mit zunehmender Hauptquantenzahl  $n_j$  nimmt der Spin-Bahn-Parameter  $\xi_{n_j l_j}$  entsprechend  $\xi_{n_j l_j} \sim n_j^{-3}$  ab; wenn die  $F^k$  und  $G^k$  nicht in gleichem Maße kleiner werden, besteht bei zwei Elektronen  $n_i l_i$  und  $n_j l_j$  wegen Gl.(47) mit zunehmendem  $n_j$  die Tendenz zur jK-Kopplung.

c) Analoge Überlegungen weisen bei zunehmendem Bahndrehimpuls  $l$  ebenfalls auf die Tendenz zur jK-Kopplung hin.

Vervollständigen wir den bisher betrachteten Hamiltonoperator Gl.(3) durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung (des einzelnen Elektrons), dann hat er die Form

$$(49) \quad H = \sum_i \left( -\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \xi(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i$$

Obwohl er nur einen Teil der atomaren Wechselwirkungen berücksichtigt, gibt seine Anwendung in vielen Fällen die Multipllettstrukturen recht gut wieder. Einige weitere Effekte, die bei strenger Beschreibung ebenfalls berücksichtigt werden müßten, wie z.B. Hyperfeinaufspaltung<sup>58</sup>, relativistische -<sup>59-63</sup> und Korrelationseffekte<sup>64-74</sup> spielen eine zunehmende Rolle bei schwereren Elementen; bei leichteren Atomen können sie bei Berechnung der Multipllettaufspaltung vernachlässigt werden.

## II.6 Übergangswahrscheinlichkeit

Bisher haben wir uns lediglich mit der Berechnung der Energieniveaus beschäftigt, ohne Rücksicht auf die Frage, ob Übergänge zu diesen Niveaus überhaupt wahrscheinlich sind.

Nach Einstein ist die Absorptionswahrscheinlichkeit eines atomaren Gases mit der Atomzahldichte  $N$  bei einfallendem Licht der spektralen Energiedichte  $\varrho$  gleich

$$(50) \quad N B \varrho$$

Der für die "Atomsorte" und den speziellen Übergang charakteri-

stische Einstein-Koeffizient  $B$  (für isotrope Absorption bzw. isotrope induzierte Emission) ist der Messung direkt nicht zugänglich; bei bekanntem  $N$  wird er aus der Abnahme der spektralen Energiedichte  $\mathcal{S}$  bzw. der Intensität  $I$  (entlang des Weges  $x$ ) bestimmt. Das Differential  $dI$  ist dabei proportional zur negativen Absorptionswahrscheinlichkeit Gl.(50). Integration führt auf

$$(51) \quad I = I_0 e^{-\frac{NBhr}{c} \cdot x}$$

Der Vergleich mit dem bei vielen Absorptionsproblemen gültigen Lambert-Beer'schen Gesetz

$$(52) \quad I = I_0 e^{-\alpha x}$$

ergibt für den Absorptionskoeffizienten :

$$(53) \quad \alpha = \frac{NBhr}{c}$$

Wir haben stillschweigend angenommen, daß die im Spektrum sichtbaren Linien die energetische Breite Null haben; schon allein wegen der endlichen Lebensdauern (Unschärferelation) und weiterer Effekte, wie z.B. der Druck- und Doppler-Verbreiterung sind die Linienbreiten aber von Null verschieden. Wir tragen diesem Umstand Rechnung und führen den Absorptionskoeffizienten pro Frequenzintervall,  $\alpha_\nu$ , ein :

$$(54) \quad \int_{\text{Linie}} \alpha_\nu d\nu = \frac{NBhr}{c}$$

Condon und Shortley<sup>18</sup> zeigen, daß der Einstein'sche Koeffizient  $B$  ersetzt werden kann durch

$$(55) \quad B = \frac{8\pi^3}{3h^2c} \cdot \frac{S}{g} \quad (g = \text{Quantengewicht des Ausgangszustandes})$$

Die Linienstärke  $S$  ist für elektrische Dipolübergänge durch die

Summe der Quadrate der Dipolelemente aller Linienkomponenten

$$|\alpha J M_J\rangle \rightarrow |\alpha' J' M_{J'}\rangle$$

definiert :

$$(56) \quad S(\alpha J, \alpha' J') = \sum_{M_J} \sum_{M_{J'}} |\langle \alpha J M_J | P | \alpha' J' M_{J'} \rangle|^2$$

(P ist der Dipolmomentoperator)

Neben dem Absorptionskoeffizienten bzw. -querschnitt findet die Oszillatorstärke weitgehende Anwendung; sie hat gegenüber anderen Größen die Eigenschaft, daß sie gewissen einfachen Summenregeln genügt (z.B. der von Reiche, Thomas und Kuhn). Die gewichtete Oszillatorstärke  $gf$  hängt von der Wellenlänge  $\lambda$  und der Linienstärke  $S$  ab gemäß

$$(57) \quad gf = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{mc}{h e^2 \lambda} \cdot S(\alpha J, \alpha' J')$$

Zur theoretischen Voraussage sowohl des Absorptionsquerschnitts als auch der Oszillatorstärke ist in jedem Falle die Berechnung der Linienstärke  $S$  notwendig. Bei LS-gekoppelten Wellenfunktionen führt die Berechnung der Übergangselemente auf jene Auswahlregeln, die bereits vor der Quantenmechanik mit Hilfe des Korrespondenzprinzips oder empirisch ermittelt worden sind<sup>29,34,75</sup> :

a) Speziell beim Einelektronenübergang gilt für den Bahndrehimpuls  $l$  des "springenden" Elektrons

$$(58) \quad \Delta l = \pm 1$$

b) Beim Zweielektronenübergang

$$(59) \quad \Delta l_1 = \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta l_2 = 0, \pm 2$$

c) Auswahlregel für LS-Terme  $L_J^{(2S+1)}$  :

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1 && (0 \rightarrow 0 \text{ verboten}) \\ (60) \quad \Delta L &= 0, \pm 1 \\ \Delta S &= 0 \end{aligned}$$

a) und b) sind Spezialfälle der empirisch gefundenen Laporte'schen Regel, die aussagt, daß sich die Parität ( - bei einem elektrischen Dipolübergang - ) ändern muß.

Abweichungen von den für LS-Kopplung gültigen Auswahlregeln c) sind Anzeichen für nicht reine LS-Kopplung bzw. für andere als elektrische Dipolstrahlung. Um in solchen Fällen auch nur qualitative Voraussagen über die Oszillatorstärkeverhältnisse machen zu können, sind theoretische Berechnungen unumgänglich.

Im Falle nicht reiner LS-Kopplung geht man dabei z.B. von LS-gekoppelten Funktionen aus, bildet die Übergangsmatrixelemente, transformiert diese in das Funktionensystem, das der Schrödingergleichung genügt, und erhält dann gemäß Gl.(56) die Linienstärke S. Gl.(57) liefert die gewünschte Oszillatorstärke.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Dipolübergangselemente ähnlich wie die Matrixelemente der elektrostatischen - und der Spin-Bahn-Wechselwirkung in Winkel- und Radialanteil aufgespalten werden können. Racah's Tensor-Operatoren <sup>76,77</sup> und die Graphen von Yutsis <sup>54</sup> und Briggs <sup>53</sup> sind dabei nützliche Hilfsmittel. (s. auch <sup>78,79</sup>; zur Photoionisation s. <sup>80-85</sup>)

### II.7 Bemerkung zu den durchgeführten Berechnungen

Soweit im nachfolgenden ohne weiteren Zusatz von "Berechnungen" gesprochen wird, sind damit Rechnungen des in Kapitel II vorgestellten Modells gemeint. Es werden also die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander (Coulomb- bzw.

Austauschenergie) und die Spin-Bahn-Wechselwirkung des einzelnen Elektrons berücksichtigt. Der zugehörige Hamiltonoperator ist Gl.(49).

Die zur Lösung des Eigenwertproblems Gl.(25) notwendigen  $F^k$ -,  $G^k$ - und Spin-Bahn-Parameter wurden mit Wellenfunktionen berechnet, die vorher an Hand eines Hartree-Fock-Programms (Froese Fischer<sup>86,87</sup>) gewonnen wurden. Ebenso konnten die zur Berechnung der Oszillatorstärke notwendigen reduzierten Dipolmomente (und Überlappungsintegrale) mit jenen Hartree-Fock-Wellenfunktionen ermittelt werden. Die Organisation der übrigen Berechnungen wird durch das Flußdiagramm in Abb.1 erläutert.

Soweit nichts anderes angegeben ist, wurde Konfigurationswechselwirkung nicht berücksichtigt: D.h. die Rechnungen erfolgten nur im Unterraum, der jeweils durch eine einzige Konfiguration aufgespannt wird.

Neben diesen aufwendigen Rechnungen wurde in vielen Fällen die energetische Lage von Konfigurationen nach dem Hartree-Fock-Verfahren abgeschätzt. Die hierbei angegebenen Energiewerte beziehen sich auf den energetischen Schwerpunkt der jeweiligen Konfiguration.<sup>17</sup>

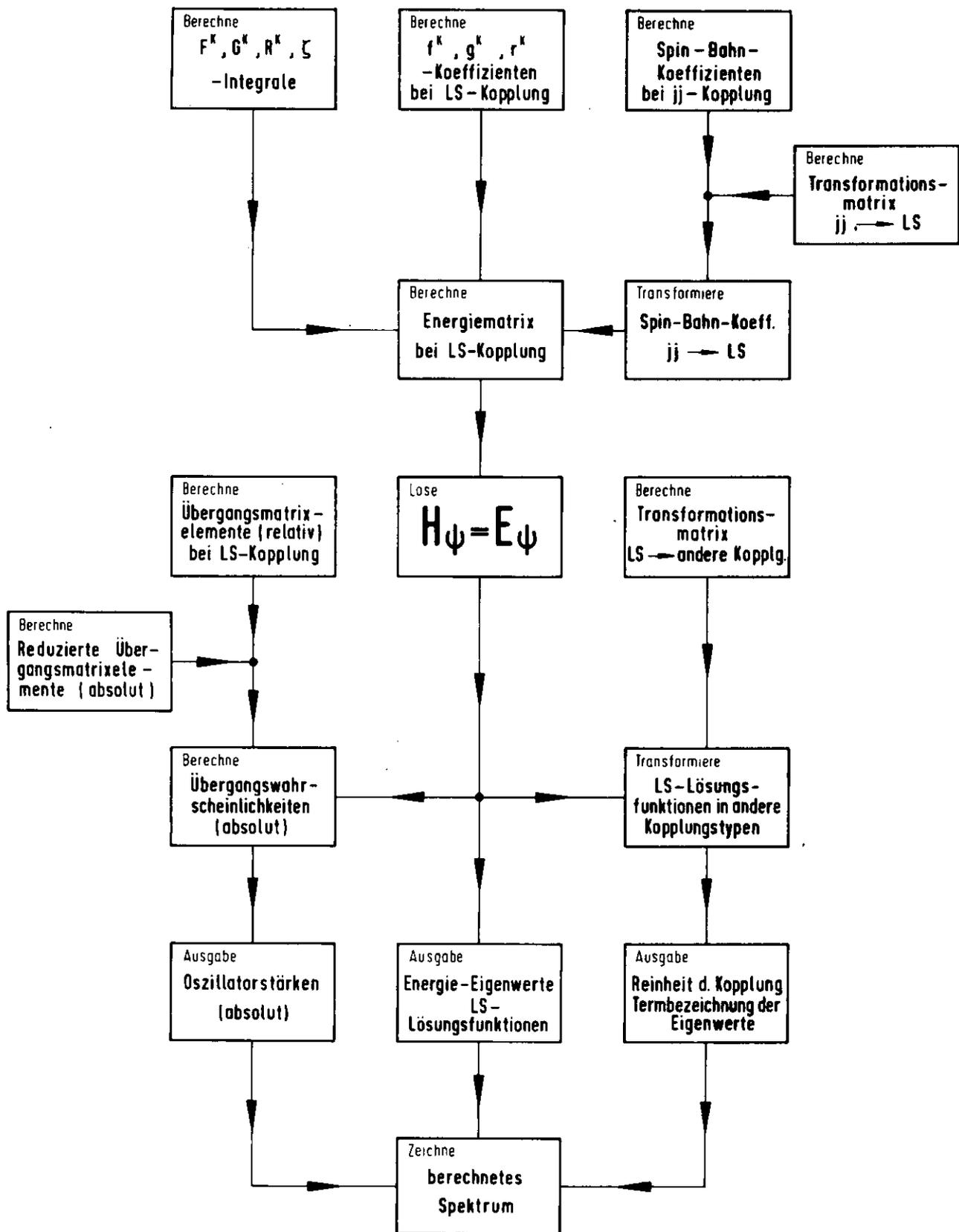


Abb. 1 Flußdiagramm zur Berechnung von atomaren Energien und Oszillatorstärken unter Berücksichtigung von Coulomb-, Austausch- und Spin-Bahn-Wechselwirkung

### III. Experimentelle Durchführung

Ziel des Experiments ist die Messung der Photoabsorption an freien Atomen, die im Gegensatz zur festen oder flüssigen Phase isoliert betrachtet werden sollen, so daß Wechselwirkungen der Atome untereinander ausgeschlossen werden können. Solche Bedingungen sind näherungsweise in der Gasphase bei geringen Dichten erfüllt. Festes Natrium hat bei 20°C einen atomaren Dampfdruck von ca.  $10^{-10}$  Torr<sup>88</sup>, der z.B. bei einer Absorptionslänge von einigen Metern für eine meßbare Absorption bei weitem nicht ausreicht. Eine Dampfdrucksteigerung durch Erhitzen des festen Natriums ist daher notwendig.

#### III.1 Beheizte Absorptionszellen zur Verwendung in der Vakuum-Ultraviolett-Spektroskopie

Herkömmliche beheizte Absorptionszellen unterscheiden sich im wesentlichen nach 2 Merkmalen :

a) Der Art der Beheizung und der damit erreichbaren Höchsttemperatur. Da bei fester Absorptionslänge die Dampfdrucke einen Mindestwert haben muß, ist die Zahl der meßbaren Substanzen durch die Höchsttemperatur des Absorptionsofens beschränkt.

Und b) der Art, wie die Dampfsäule gegen Lichtquelle und Spektrographen begrenzt ist (z.B. durch Fenster). Hiervon hängt der Spektralbereich ab, in dem die Absorption gemessen werden kann.

Die am weitesten verbreitete Art der Beheizung ist die Widerstandsheizung, bei der die von außen mit einem Widerstandsdraht umwickelte Absorptionszelle elektrisch erwärmt wird. Damit die Heizdrähte nicht zu schnell durch Oxydation zerstört werden, liegt die obere Temperaturgrenze bei ca. 1200°C. Höhere Temperaturen lassen sich erreichen, wenn sich die Heizdrähte unter Schutzgas befinden.

Bei anderen Systemen befindet sich die Heizquelle innerhalb

des Vakuumsystems; so z.B. beim King-Ofen <sup>89,90</sup> : Ein koaxial zum Strahlengang in die Absorptionszelle eingebautes Graphitrohr wird durch Stromfluß erhitzt; in diesem Rohr befindet sich die zu verdampfende Substanz. Das Graphitrohr gibt in hohem Maße Restgase ab, die durch Edelgase fortgespült werden müssen. Diesen Nachteil haben neuere, von der Industrie angebotene Heizstäbe, die ebenfalls direkt ins Vakuum eingebaut werden, nicht.

Bei der induktiven Heizung wird Wärme in der zu untersuchenden Substanz selbst, oder in einem Metallrohr innerhalb des Vakuumsystems frei. Die obere Temperaturgrenze hängt im wesentlichen von jenem Metallrohr ab. Die Kosten einer derartigen Heizung sind gegenüber denen der anderen geschilderten Methoden ziemlich hoch.

Die meisten Absorptionsmessungen an Dämpfen wurden bisher im Sichtbaren und im nahen Ultraviolett durchgeführt. In jenen Fällen läßt sich die Dampfsäule durch Quarzfenster begrenzen; ein zusätzlich eingelassenes Puffergas kann ein Beschlagen der Fenster verhindern. Die Quarzfenster sind bis ca. 1900 Å verwendbar. Beim Übergang zu kürzeren Wellenlängen können bis ca. 1050 Å LiF-Fenster benutzt werden. Unterhalb dieser Wellenlänge sind aber bei üblichen Fensterdicken keine genügend transparenten Materialien verfügbar. Eine Lösung bietet sich entweder mit dünnen Folien an, die in dem interessierenden Spektralbereich genügend durchlässig sind, oder mit einem völlig fensterlosen System, bei dem die Dampfsäule durch geschickt angeordnete Blenden und Puffergaszufuß auf die Absorptionszelle begrenzt wird.

Mit einem derartigen fensterlosen System führte Beutler <sup>2</sup> 1933 seine Absorptionsmessungen an den Alkalimetallen K <sup>6</sup>, Rb <sup>7</sup> und Cs <sup>8</sup> durch. Ein vom Spektrographen bzw. der Lichtquelle auf die Absorptionszelle gerichteter Edelgasstrom verhinderte ein Eindringen der Dämpfe in den Spektrographen und die Lampe. Connerade <sup>91,92</sup> wiederholte Beutlers Messungen an Rb und Cs mit einer ähnlichen Apparatur, ebenfalls mit Hilfe des Hopfield-Kontinuums; anschließend erweiterte Mansfield <sup>93</sup> die Messungen an K und Rb zu kürzeren Wellenlängen mit Hilfe der BRV-Quelle <sup>11,94</sup>.

Für unser Experiment wurde zunächst eine ähnliche fensterlose Absorptionszelle gebaut (Abb.2). Zur Heizung diente ein widerstandsbeheizter, aufklappbarer Rohrofen, der Temperaturen bis  $1100^{\circ}\text{C}$  zuließ. Zu Testzwecken wurde das Verhalten der Dampfsäule zunächst im Bereich der Hauptserie des Natriums, im nahen Ultraviolett, mit Quarzfenstern untersucht. Ziel der Experimente war, ohne Verwendung eines Puffergases ein Bedampfen der Fenster zu verhindern. Da Natrium in der Mitte der Absorptionszelle verdampft und sich an den kälteren Enden kondensiert, ist die Absorptionsmessung zeitlich begrenzt; ein weiteres Ziel war daher, die Dampfsäule möglichst lange aufrechtzuerhalten.

Nach dem 1. Fick'schen Gesetz ist der durch Diffusion bewirkte Massentransport proportional zum Konzentrationsgefälle und damit in sehr grober Näherung (bei gesättigten Dämpfen) auch proportional zum Temperaturgradienten. Aus diesem Grunde wurden an den Stellen großen Temperaturgefälles viele enge Blenden (5 mm  $\varnothing$  Öffnung) eingebaut. Es wurde dabei empirisch vorgegangen bis die Fenster nicht mehr merklich beschlugen. Bei dem Druck von  $10^{-4}$  Torr, der zwischen Fenster und äußerster Blende herrschte, müßte eigentlich durch die vielen koaxialen Blenden ein scharfer Atomstrahl ausgeblendet werden; da die Fenster aber völlig klar blieben, muß angenommen werden, daß die Streuung der Natriumatome in den Blendensystemen durch andere Natriumatome und durch Restgase (, die beim Verdampfen des Natriums frei werden,) so stark ist, daß es nur wenigen Natriumatomen gelingt, das Blendensystem zu verlassen; denn die meisten der gestreuten Atome treffen auf die wassergekühlten Blenden oder die kalte Rohrwandung auf und werden durch Kondensation der Gasphase entzogen.

Nach erfolgreichem Test wurde der Absorptionsofen ohne Fenster an das Vakuumsystem zwischen Synchrotron und Spektrograph angeschlossen; die erste erfolgreiche Messung im Vakuum-Ultraviolett folgte. Trotz dieses Erfolgs hatte der Absorptionsofen noch einen wesentlichen Nachteil : die auf ca. 40 Minuten begrenzte Betriebszeit, nach der alles Natrium verdampft und an den kalten Enden kondensiert war. Für ein neues Experiment war

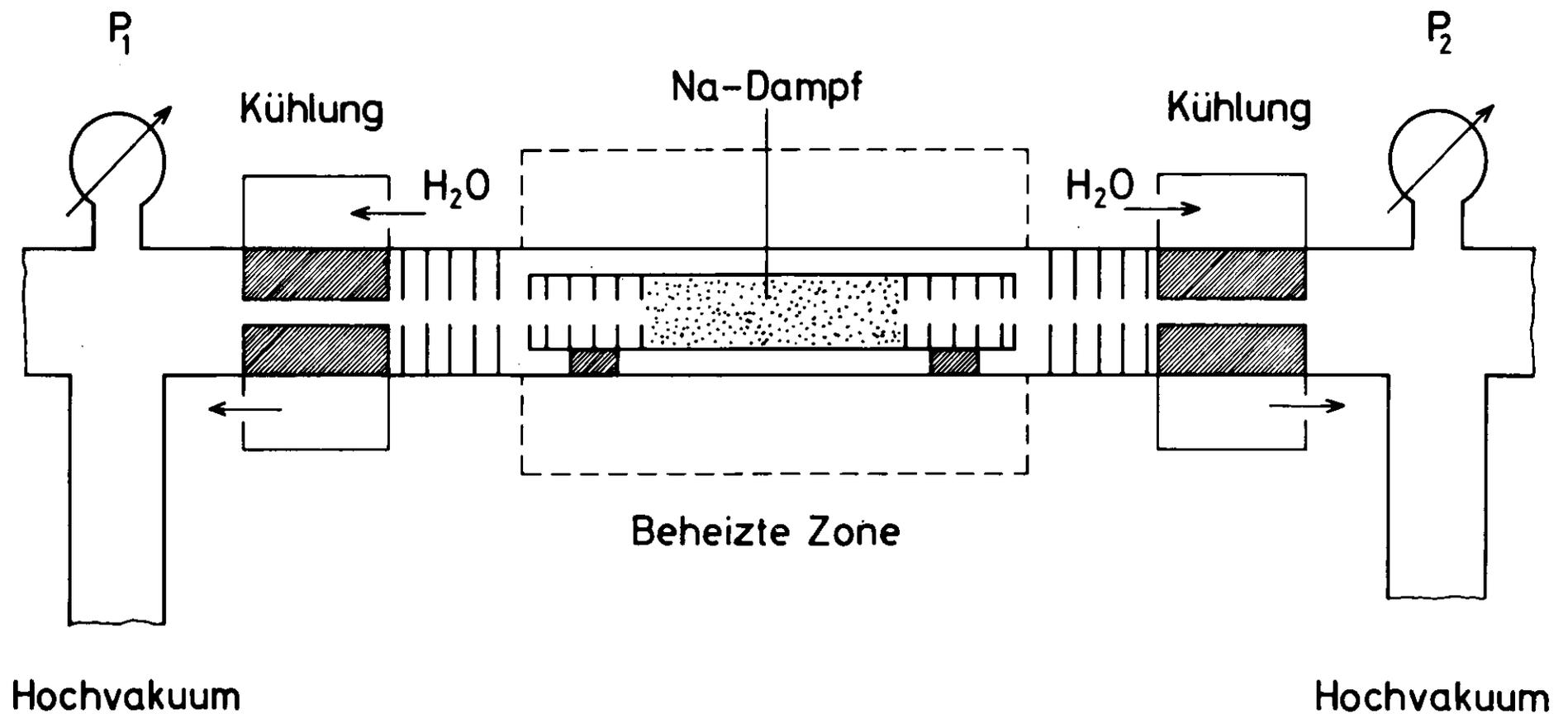


Abb.2 Schematischer Aufbau der fensterlosen, beheizten Zelle zur Messung der Photoabsorption an Metalldämpfen im Vakuum-Ultraviolett (Länge der Apparatur ca. 1m, Innendurchmesser der Blendensysteme 5mm)

dann ein erneutes Einfüllen von Natrium notwendig und damit eine Fülle von zeitraubenden Arbeiten, wie Auseinandernehmen, Waschen, Einbau und evtl. Neujustieren der Apparatur.

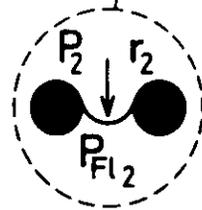
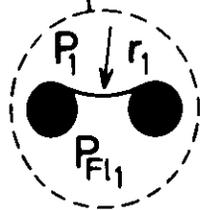
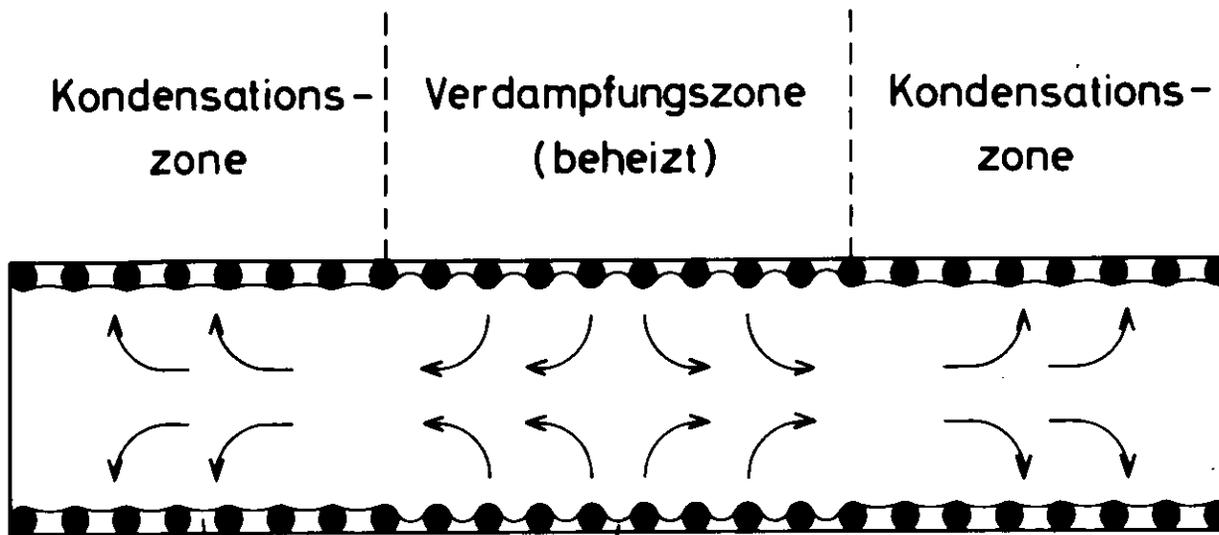
Die Betriebszeit läßt sich verlängern, indem man z.B. die Blendenquerschnitte stark verkleinert oder das kondensierte Natrium zu mindest zum Teil wieder in die Verdampfungszone zurückbringt. Im ersten Fall wird die Justierung schwieriger und außerdem, da es bei photographischen Aufnahmen auf das Produkt von Intensität mal Zeit ankommt, kompensiert der durch engere Blenden bedingte Intensitätsverlust einen Teil der gewonnenen Betriebsdauer. Die Entscheidung wurde daher für die 2. Lösung gefällt. Mit Hilfe der Schwerkraft sollte das flüssige Natrium auf einer schiefen Ebene in die Mitte der Absorptionszelle zurücklaufen. Noch während der ersten Vorversuche wurde eine andere wesentlich elegantere Methode bekannt, bei der ebenfalls das Kondensat stetig in die Verdampfungszone zurücktransportiert wird : Heat-Pipe.

### III.2 Das Heat-Pipe-System

Der Name Heat-Pipe wird erstmalig 1964 in einer Veröffentlichung ("Structures of very high thermal conductance") von Grover, Cotter und Erickson <sup>95</sup> erwähnt. Von Vidal und J. Cooper <sup>96</sup> stammt der Vorschlag, ein solches System in der Absorptionsspektroskopie zu benutzen.

Ein evakuiertes, abgeschlossenes Rohr <sup>97</sup> (Abb.3) ist innen mit einem Netz bedeckt, welches mit einer benetzenden Arbeitssubstanz, z.B. Wasser, Alkohol oder auch flüssigem Natrium getränkt ist. Das Heizen des Rohres führt bei geeigneter Temperatur schließlich zum Verdampfen der Arbeitssubstanz. Der Dampf strömt zu den Enden des Rohres und schlägt sich auf dem Netz nieder; das Kondensat wird auf Grund der Kapillarkräfte des Netzes wie von einem Docht in die Verdampfungszone zurückgesaugt. Dadurch entsteht ein stetiger Kreisprozeß.

In der Verdampfungszone wird Energie, die Verdampfungswärme,



$P_1, P_2$  Druck über der Flüssigkeit

$P_{Fl1}, P_{Fl2}$  Druck in der Flüssigkeit

$r_1, r_2$  Krümmungsradius

$\gamma$  Oberflächenspannung

$$P_{Fl1} = P_1 - \frac{2\gamma}{r_1}$$

$$P_{Fl2} = P_2 - \frac{2\gamma}{r_2}$$

$$\left. \begin{array}{l} r_1 > r_2 \\ P_1 \approx P_2 \end{array} \right\} \longrightarrow P_{Fl1} > P_{Fl2}$$

Abb.3 Schematischer Aufbau eines Heat-Pipe-Systems

aufgewandt, um die Atome von der flüssigen in die Gasphase zu überführen. Anschließend, in der Kondensationszone, wird diese Wärme als Kondensationswärme wieder frei. Auf diese Weise ist also Wärme transportiert worden. Hierin liegt die große Bedeutung von Heat-Pipe für Reaktortechnik und Raumfahrt, wo es z.B. oft darum geht, Kühlprobleme zu lösen, oder allgemeiner, Wärme zu transportieren. Das Heat-Pipe-System hat nämlich eine Wärmeleitfähigkeit, die ungefähr 1000 mal größer sein kann, als die der besten, bekannten Wärmeleiter. Das Ziel der Entwicklungslabors ist, Heat-Pipe-Systeme zu bauen, die eine noch höhere Wärmeleitfähigkeit besitzen, und gleichzeitig sehr hohe Wärmeströme vertragen. Da die Theorie <sup>98-100</sup> den geschilderten Mechanismus nicht voll zu beschreiben vermag, erfolgt die Entwicklung von optimalen Systemen daher empirisch, indem Kapillaritätsstrukturen, Abmessungen des Rohres und Arbeitssubstanz variiert werden. (Experimentelle Untersuchungen an Natrium-gefüllten Heat-Pipes s. Dorner et al. <sup>101</sup>)

Derart hochgezüchtete Systeme sind für eine nach dem Heat-Pipe-Prinzip arbeitende Absorptionszelle nicht notwendig. Um an die Problemstellung des letzten Kapitels anzuknüpfen, geht es zunächst nur darum, daß die kondensierten Atome auch wirklich in die Verdampfungszone zurückgesaugt werden. Eigene Versuche zeigen, daß dies bei flüssigem Natrium (400°C) mit Edelstahlnetzen von ca. 0,5 mm Maschenweite ohne Schwierigkeiten möglich ist. Um das Heat-Pipe-Prinzip im Spektralbereich unterhalb 1050 Å nutzen zu können, muß das netzausgekleidete Rohr ohne herkömmliche Fenster mit dem Vakuumsystem von Lichtquelle und Spektrograph verbunden werden. Wichtig ist dabei, daß sich der Natriumdampf auch tatsächlich im Bereich des Netzes und nicht etwa im angrenzenden Hochvakuum niederschlägt. Dieses läßt sich durch Einlaß eines Puffergases an den Enden der Absorptionszelle erreichen, welches bei ausreichendem Druck die Dampfsäule am Verlassen der Zelle hindert. Voraussetzung ist, daß sich dieser Druck stabil gegenüber dem angrenzenden Hochvakuum halten läßt. Das gelingt durch Begrenzung des Ofensystems durch Folien (Fenster), die einerseits so dünn sein müssen, daß sie im interessierenden Spektralbereich genügend transparent sind, andererseits aber stark genug sind, der Druckdifferenz von einigen Torr

standzuhalten. Der durch die Folien bedingte Intensitätsverlust läßt sich teilweise dadurch kompensieren, daß man sie gleichzeitig zur Unterdrückung höherer Ordnungen des Spektrographen benutzt; auf zusätzliche externe Filter kann dann verzichtet werden.

Die für die Absorption entscheidenden Parameter wie Druck (bzw. Temperatur) und Länge der Dampfsäule lassen sich durch Ändern des Puffergasdruckes und der Heizleistung in weitem Bereich variieren :

- a) Eine Erhöhung des Puffergasdruckes hat bei konstanter Heizleistung ein Verschieben der Übergangszone Dampf/Puffergas zur Ofenmitte zur Folge; dadurch wird die Dampfsäule kürzer, der Druck der Dampfsäule aber höher; der Dampfdruckkurve entsprechend steigt damit auch die Temperatur der Dampfsäule, ohne daß die Heizleistung erhöht wird.
- b) Eine Erhöhung der Heizleistung bei gleichbleibendem Puffergasdruck bewirkt eine Verlängerung der Dampfsäule. Trotz der höheren Heizleistung bleiben Druck und Temperatur des Dampfes konstant!

Aus Gründen des Gleichgewichts muß der Druck der Dampfsäule annähernd gleich dem des Puffergases sein ( - außerhalb der Übergangszone - ). Daher läßt sich der Druck des heißen Dampfes durch Messung des Puffergasdruckes recht genau bestimmen. (Ein ähnliches Verfahren, die sogenannte Kompensationsmethode <sup>88</sup>, wird zur Dampfdruckmessung von Metaldämpfen benutzt.)

Wie geschildert, findet bei Heat-Pipe ein steter Wärmefluß von der Mitte zu den Enden des Rohres statt. Befindet sich das System nach einer gewissen Anlaufzeit im dynamischen Gleichgewicht, dann haben sich wegen des Wärmezufusses auch Teile der nicht beheizten, vorher kalten Zone erwärmt; im Gegensatz zu herkömmlichen Öfen weist das Absorptionsrohr daher auch außerhalb der beheizten Zone (im Bereich der Dampfsäule) eine nur sehr geringe Temperaturdifferenz zur heißen Ofenmitte auf. Anschließend in der Übergangszone zwischen Dampf und Puffergas nimmt die Temperatur dann abrupt ab.

Die Beispiele veranschaulichen, daß ein Heat-Pipe-System gegen-

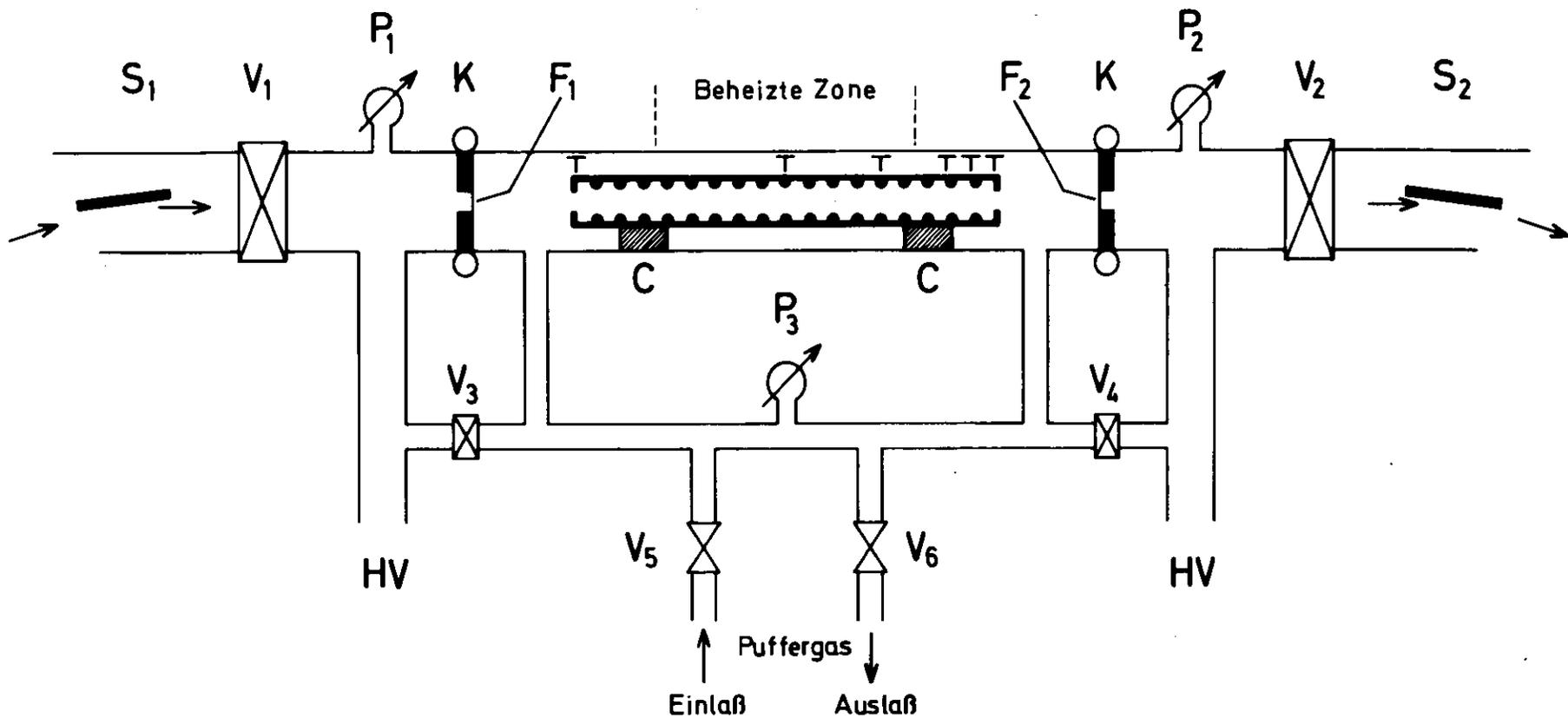
über herkömmlichen Absorptionsöfen wesentliche Vorteile besitzt. So lassen sich Länge und Druck (bzw. Temperatur) der Dampfsäule in einem weiten Bereich einstellen. Der Dampfdruck kann recht genau gemessen werden. Die variable Druckeinstellung gestattet durch Verändern des Dampfdrucks, z.B. atomaren und molekularen Anteil der Absorption zu trennen. Die Absolutmessung des Absorptionsquerschnittes scheint wegen dieser besser definierten Bedingungen einfacher, als bei üblichen Systemen. Die Betriebszeit des Systems ist bei einer einzigen Füllung fast unbegrenzt. Durch stetigen Puffergasaustausch kann die Dampfsäule von flüchtigeren Verunreinigungen, die im Spektrum stören könnten, befreit werden.

### III.3 Experimentelle Anordnung

Als Lichtquelle diene das Deutsche Elektronen-Synchrotron mit seiner Synchrotronstrahlung. Die Eigenschaften dieser Strahlungsquelle, die sich gegenüber herkömmlichen Quellen durch ein ideales Kontinuum - vom Infraroten bis zum Röntgengebiet - unterscheidet, sind in vielen Arbeiten<sup>9,10,102</sup> ausführlich behandelt worden, so daß auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet werden kann. Wesentlich ist, daß sich durch die Synchrotronstrahlung ein Spektralbereich erschloß, der vorher nur äußerst schwer und dann auch nur mit Linienquellen zugänglich war. Vermutlich hätte bereits Beutler<sup>2</sup> 1933 das Natriumspektrum im Bereich der 2p-Absorption gemessen, wenn er über eine Lichtquelle verfügt hätte, die auch jenseits des Hopfield-Kontinuums kontinuierliche Strahlung emittiert.

Nach streifender Reflexion an einem Planspiegel (S1 in Abb.4) gelangt die Synchrotronstrahlung zum Absorptionsofen. Diese Reflexion bietet den Vorteil, daß die harte Komponente der Strahlung, die einen hohen Streuuntergrund bewirken kann, stark unterdrückt wird.

Im Innern des Ofens befindet sich das mit einem Edelstahlnetz ausgekleidete und mit Natrium beschickte Rohr. Es ist coaxial auf zwei Kupferblöcken C im Innern des beheizten, äußeren Rohres gelagert. Die Thermoelemente T (Eisen-Konstantan) geben



C Kupferblöcke zur Zentrierung des inneren V2A-Rohres  
 F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> Fenster (dünne Folien)  
 HV Hochvakuumanschluß  
 K Kühlung der Fenster  
 P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> Ionisationsmanometer zur Steuerung der Ventile V<sub>1</sub> und V<sub>2</sub>

P<sub>3</sub> Absolutdruckmeßgerät zur Kontrolle des Puffergasdruckes  
 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> Spiegel  
 V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> Ventile zur Trennung der Zelle vom Synchrotron bzw. Spektrographen  
 V<sub>3</sub>, V<sub>4</sub> Ventile zur Trennung des äußeren und inneren Systems  
 V<sub>5</sub>, V<sub>6</sub> Ventile zum dosierten Ein- bzw. Auslassen des Puffergases

Abb.4 Schematischer Aufbau der nach dem Heat-Pipe-Prinzip arbeitenden, beheizten Absorptionzelle  
 (Abstand der Fenster F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> ca. 1,15 m)

Aufschluß über das Temperaturprofil der Dampfsäule und insbesondere über den Ort der Übergangszone Dampfsäule/Puffergas. Die eigentliche Absorptionszelle ist durch die Fenster  $F_1$ ,  $F_2$  und durch die Ventile  $V_3$ ,  $V_4$  vom Hochvakuumssystem getrennt. Durch Öffnen dieser Ventile kann sie evakuiert werden; nach Schließen jener Ventile kann über die Dosierventile  $V_5$ ,  $V_6$  Puffergas eingelassen bzw. von einer Vorpumpe abgesaugt werden. Der Puffergasdruck wird mit einem gasunabhängigen Absolutdruckmeßgerät (Datamatrix)  $P_3$  gemessen. Im äußeren System sorgt eine bei HV angeschlossene Turbomolekularpumpe für das notwendige Hochvakuum, das mit Hilfe der Ionisationsmanometer  $P_1$ ,  $P_2$  kontrolliert wird.

Während des Meßbetriebs beträgt der Druck im Innern der Absorptionszelle zwischen den Fenstern  $F_1$  und  $F_2$  ungefähr 0,1 bis 5 Torr; ein Bruch dieser dünnen Fenster würde bei starker Verringerung des Puffergasdruckes zu einer schnellen Ausbreitung der Dampfsäule in das angrenzende Hochvakuumssystem (Spektrograph usw.) führen. Um diesen kritischen Zustand zu verhindern, sorgt die Elektronik der Ionisationsmanometer  $P_1$  und  $P_2$  in so einem Falle für ein sofortiges Schließen der Ventile  $V_1$  und  $V_2$ .

Der Absorptionsofen ist fest auf dem Tisch eines massiven, justierbaren Gestells montiert (Abb.5). Da die Fenster einen geringeren Querschnitt (5mm  $\phi$ ) als der auffallende Lichtstrahl haben, können durch Höhenverstellung des Ofens mehrere Spektren auf eine einzige Photoplatte aufgenommen werden.

Das letzte Glied in der Kette von der Lichtquelle über die Absorptionszelle ist der Spektrograph. Es wurden zwei verschiedene Spektrographen benutzt. Ihre Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Beiden ist gemeinsam, daß jeweils ein sphärischer Vorspiegel die von der Absorptionszelle transmittierte Strahlung auf den Eintrittsspalt fokussiert. Neben einem Intensitätsgewinn haben die Vorspiegel den Vorteil, daß sie insbesondere bei dem Experiment mit dem ersten, fensterlosen Absorptionsofen (III.1) das Gitter vor einem eventuellen direkten Dampfstrahl schützen.

Beide Spektrographen arbeiten mit Rowlandmontierung in streifendem Einfall. Der eine, ein 2m-Spektrograph McPherson Model 247, gestattet nur photographische Auswertung. Der andere, ein

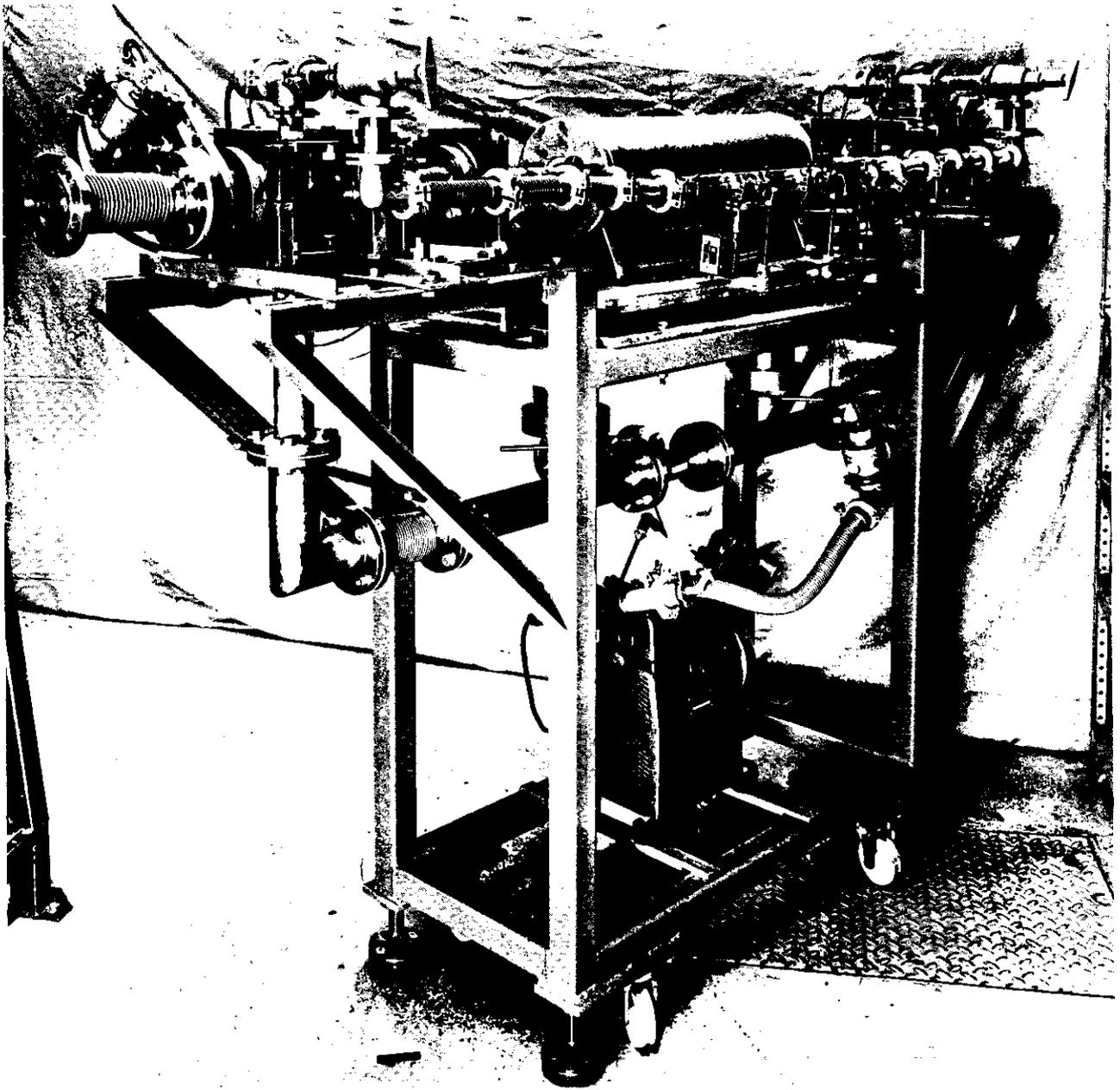


Abb.5 Nach dem Heat-Pipe-Prinzip arbeitende, beheizte  
Absorptionszelle zur Verwendung in der Vakuum-  
Ultraviolett-Spektroskopie  
(Schematischer Aufbau s. Abb.4)

Tabelle 1

Daten der verwendeten Spektrographen

	<u>McPherson Model</u>		<u>'Rowland'-Spektro-</u>
	<u>247</u>		<u>graph</u>
Durchmesser d. Rowlandkreises (m)	2,2176		1,0000
gewählter Ein- fallswinkel	82° 30' und 84° 30'		77° 14'
<u>benutzte Gitter</u> (Strich/mm)	600	1200	2400
bedampft mit	Al	Al	Au
Blazewinkel	2° 4'	2° 4'	4° 16'
Auflösung (Å)	bei 10µ Spalt 0,15            0,08		bei 15µ Spalt 0,1

Beide Spektrographen arbeiten mit Rowlandmontierung in streifendem Einfall.

in der Abteilung Synchrotronstrahlung gebautes 1m-Instrument, besitzt mit einem offenen Bendix-Multiplier, der direkt hinter dem auf dem Rowlandkreis fahrbaren Austrittsspalt montiert ist, die Möglichkeit zur photoelektrischen Registrierung. Die zum Messen des Photomultipliersignals benutzte Anordnung von Interlockverstärkern und Schreiber ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden (z.B. in <sup>103</sup>).

Während sich der erste Spektrograph mit seiner auch bei geringer Intensität erreichbaren Auflösung von 0,08 Å (durch genügend lange Belichtung) insbesondere für die Untersuchung der scharfen Strukturen eignete, war der zweite für die Messung des groben relativen Verlaufs der Absorption vorgesehen.

#### III.4 Inbetriebnahme der Absorptionszelle

Vor Beginn der Meßreihe wurden in das innere Absorptionsrohr, welches vorher mit 3 Lagen eines engmaschigen Edelstahlnetzes (Maschenweite ca. 0,5 mm) ausgekleidet war, ungefähr 90g festes Natrium eingefüllt. Das Abfüllen erfolgte unter Normalbedingungen (ohne Schutzgasatmosphäre); das Natrium war vorher mit Methanol vorsichtig gewaschen worden. Nach Anschluß der Thermoelemente und Einbau der wassergekühlten Fensterhalter, auf denen die eigentlichen Fenster bereits montiert waren, konnte mit dem Abpumpen begonnen werden. Um die empfindlichen Fenster nicht zu zerstören, mußte es sehr vorsichtig erfolgen. Bei Enddrucken von ca.  $10^{-5}$  Torr folgte die Prüfung der Fenster auf Dichtigkeit. Hierzu mußte die eigentliche Absorptionszelle durch Schließen der Ventile  $V_3$  und  $V_4$  (Abb.4) vom Hochvakuumsystem getrennt werden. Während in das innere System über das Ventil  $V_5$  vorsichtig Helium eingelassen wurde (bis zu 10 Torr), gaben die Ionisationsmanometer  $P_1$ ,  $P_2$  Aufschluß über die Leckrate der Fenster.

Natrium wurde nur sehr selten eingefüllt; mit der ersten Füllung wurden über 100 Stunden lang gemessen. Ein Fensterwechsel dagegen erfolgte häufiger. Je nach Spektralbereich wurden dabei 500 bis 1000 Å dicke Aluminium-, Magnesium-<sup>22</sup>, Silizium-<sup>104</sup> oder Bakelitfolien<sup>105</sup> als Fenstermaterialien benutzt.

Zur Überprüfung der Justierung des Strahlenganges vom Synchrotron über die Absorptionszelle bis in den Spektrographen wurden Leerspektren aufgenommen. Beim 2m-Spektrographen konnte zusätzlich der Photoemissionsstrom einer im direkten Bild aufgestellten, isolierten Metallplatte (mit einem Elektrometerverstärker) gemessen werden. Ohne zeitraubende Verwendung von Photoplatten war damit eine grobe Überprüfung der Justierung möglich. Ähnliche Dienste leistete ein geschlossener Photomultiplier, auf den über einen Spiegel das direkte Bild fiel. (Da er nur im sichtbaren Spektralbereich empfindlich war, konnte er nur bei Verwendung von Bakelitfenstern benutzt werden.)

Vor Beginn einer Meßschicht wurde Puffergas (Helium) vorgewählten Drucks in die Absorptionszelle eingelassen. Nach Überprüfung der Dichtigkeit der Fenster konnte mit dem Heizen begonnen werden. Bei sorgfältiger Kontrolle der Thermoelemente und des Puffergasdruckes stabilisierte sich das System schließlich nach ca. einer 3/4 Stunde bei den gewünschten Parameterwerten von Länge und Druck bzw. Temperatur der Dampfsäule. Typische Werte waren : Länge ca. 90 cm, Temperatur 450°C und Druck 1 Torr; dieser Druck ist bei jener Temperatur nach der Natrium-Dampfdruckkurve (Abb.6) ungefähr zu erwarten <sup>88,106-108</sup>. Geringe Abweichungen sind zu begründen durch die Eichungenauigkeit der Thermoelemente; außerdem dadurch, daß die Temperaturmessung nicht in der Dampfsäule selbst, sondern außen am inneren Rohr erfolgt. Weitere Fehler, die zu einer Abweichung des Dampfdrucks führen, werden verursacht durch Verunreinigungen innerhalb des flüssigen Natriums, sowie durch den Kapillardruck in den Maschen des Netzes. Berücksichtigt man zusätzlich, daß die Dampfdruckmessung auch noch durch Restgase (in der Dampfsäule) verfälscht werden kann, dann ist die Übereinstimmung des Druck/Temperatur-Verhaltens mit der auf anderem Wege gemessenen Natrium-Dampfdruckkurve zufriedenstellend. (Daß der Dampf, wie einige Heat-Pipe-Theorien <sup>100</sup> annehmen, teilweise nur zu 95% gesättigt ist, wurde hierbei nicht berücksichtigt). Die Dampfdruckkurve war daher für die Einstellung der Parameter des Systems sehr nützlich.

Schließlich wurde die Belichtungszeit festgelegt, die im Durchschnitt 3 bis 4 , in Einzelfällen bis zu 10 Stunden betrug; die

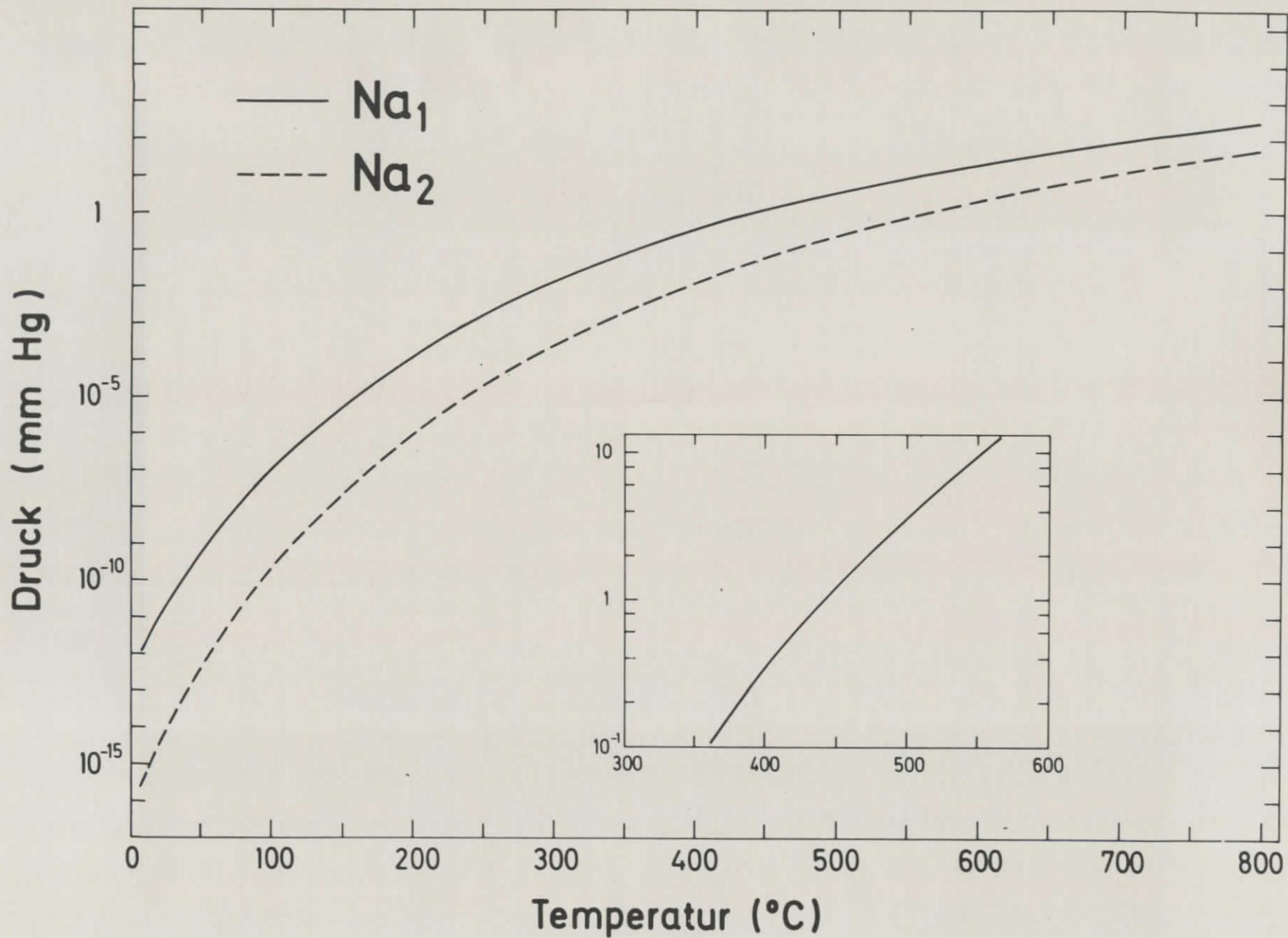


Abb.6 Dampfdruckkurve von gesättigtem Na-Dampf zwischen 0° und 800° C  
 (Daten aus Ref.<sup>88</sup>)

äußeren Ventile  $V_1$  und  $V_2$  (Abb.4) wurden geöffnet und die Belichtung der Photoplatte begann.

Bei den Messungen mit Hilfe des 1m-Spektrographen wurde analog verfahren. Da bei der photoelektrischen Registrierung im Gegensatz zur Photoplatte die Intensität nicht zeitlich integriert wurde, war zur Erreichung eines brauchbaren Signal-Rausch-Verhältnisses eine Erhöhung der Intensität durch Öffnen des Eintrittsspaltens notwendig; die damit verbundene Verschlechterung der Auflösung auf ca.  $0,2 \text{ \AA}$  war nicht kritisch, weil diese Messungen nur den groben Relativverlauf der Absorption wiedergeben sollten.

### III.5 Auswertung der Photoplatten

Die Auswertung der Photoplatten <sup>\*</sup>, - es wurden Q2 (Ilford)- und SWR (Kodak)-Platten benutzt - , wurde mit einem Doppelstrahl-Mikrodensitometer (Joyce) und einem Abbe'-Komparator (Zeiss Jena) des Instituts für Angewandte Physik Hamburg durchgeführt. Auf Grund seiner hohen Genauigkeit war der Komparator besonders zur exakten Ortsvermessung der scharfen Linien geeignet. Dagegen wurden Linienformen und Intensitätsverhältnisse mit dem Densitometer gut wiedergegeben. Breitere Linien, deren Ort auf der Photoplatte mit dem Komparator nur sehr unsicher angegeben werden konnte, wurden mit Hilfe der Densitometerkurven relativ zu benachbarten, bereits vermessenen Linien lokalisiert.

Im Bereich der scharfen Linien von  $403 - 322 \text{ \AA}$  ( $30 - 39 \text{ eV}$ ) wurde die Eichung besonders sorgfältig durchgeführt (Tabelle 4 und 5). Wegen höherer Genauigkeit war hierbei die Verwendung der von Connerade et al. <sup>13</sup> angegebenen und von uns ebenfalls gefundenen Linien zweckmäßiger als eine Anpassung an die wenigen abseits liegenden Heliumlinien (bei  $206 \text{ \AA}$ ) <sup>110,111</sup>. Connerade

<sup>\*</sup> Zur Verwendung von Photoplatten im Vakuum-Ultraviolett s. Edlén <sup>109</sup>.

et al. hatten zur Messung und Eichung die BRV-Quelle benutzt, deren Strukturen teilweise mit einer absoluten Genauigkeit von besser als  $\pm 0,025 \text{ \AA}$  vermessen sind. Zehn besonders scharfe Linien wurden aus dem Connerade'schen Spektrum ausgesucht; ihre auf unserer Photoplatte zu erwartenden relativen Abstände konnten mit Hilfe der Abbildungsgleichung des Gitters errechnet werden. Die eigentliche Eichung erfolgte dann durch Anpassung dieses Linienrasters an die entsprechenden von uns gemessenen Linien (bei kleinster Summe der Fehlerquadrate). Hiernach konnten die Wellenlängen (mit Fehler) der übrigen Linien durch Inter- bzw. Extrapolation ermittelt werden.

Die restlichen, nicht zur Eichung benutzten Connerade'schen Linien gaben bei Vergleich mit unseren Werten einen guten Anhalt für die Güte der Eichung : Scharfe Linien zeigen eine Abweichung, die ausnahmslos innerhalb der Fehlergrenze von  $\pm 0,025 \text{ \AA}$  liegt. Breitere Strukturen weisen teilweise größere Unterschiede auf; die Abweichungen sind verständlich, da Connerade diese breiten Linien, deren Lokalisierung mit dem Komparator unsicher ist, gerade mit jenem Instrument bestimmt hat. Da wir Komparator und Densitometer miteinander kombiniert eingesetzt haben, sind in diesem Falle unsere Wellenlängewerte vermutlich die genaueren.

Mit den zehn ausgewählten Eichlinien ließ sich der Bereich von  $403 - 322 \text{ \AA}$  nicht voll überdecken, so daß bei kürzeren Wellenlängen eine Extrapolation notwendig war. Der absolute Fehler wurde daher auf  $\pm 0,04 \text{ \AA}$  abgeschätzt; damit sollte berücksichtigt werden, daß die Abbildung des Spektrographen im extrapolierten Bereich nicht ganz ideal der benutzten Abbildungsgleichung gehorchen könnte, - wofür es allerdings keinen konkreten Hinweis gab.

Der Spektralbereich von  $322 - 82 \text{ \AA}$  ( $39 - 150 \text{ eV}$ ) wurde grob mit Hilfe der wenigen Heliumlinien (bei  $206 \text{ \AA}$ ) <sup>110,111</sup> des

Puffergases geeicht. Bei sehr vorsichtiger Abschätzung ist die Genauigkeit über den ganzen Bereich besser als  $1 \text{ \AA}$ . Auf eine genauere Eichung, die ein Wiederholen der Messungen mit anderen Eichgasen voraussetzt, wurde zunächst verzichtet; denn die Strukturen dieses Spektralbereiches sind fast ausnahmslos asymmetrisch und haben große natürliche Linienbreiten, die eine genauere, zweifelsfreie Zuordnung von Wellenlängewerten erschweren.

## IV. Ergebnisse und Diskussion

### IV.1 Übersicht über die Meßergebnisse \*

Das gemessene Absorptionsspektrum ist in Abb.7 dargestellt. Der Gesamtverlauf und die breiteren Strukturen stammen aus den Messungen mit dem 1m-Spektrographen; die scharfen Linien, besonders am Anfang, wurden durch Auswertung der Photoplatten (2m-Spektrograph) gewonnen und an den Gesamtverlauf angepaßt. Der absolute Maßstab der Absorption soll nur einen Anhalt geben; er wurde durch groben Vergleich des relativen Gesamtverlaufs mit den Kontinuumsberechnungen von McGuire <sup>113</sup> erhalten (siehe auch Abb.16).

Das diskrete Spektrum setzt oberhalb 30 eV mit zwei sehr intensiven Linien ein; neben wenigen breiteren Strukturen folgt eine Vielzahl scharfer Linien. Bei 38,5 eV ändert es sich abrupt mit breiten, asymmetrischen Strukturen, die sich bis 48 eV fortsetzen. Von dort verläuft das Kontinuum völlig glatt; zunächst bis 60 eV ansteigend fällt es bis zum Ende des Meßbereichs (bis 150 eV) stetig ab, lediglich unterbrochen von den sehr breiten und prominenten Maxima zwischen 65 und 70 eV.

Das vorgestellte Na-Absorptionsspektrum ist zum Teil auch von Connerade et al. <sup>113</sup> und von Ederer et al. <sup>114</sup> gemessen worden. Connerade et al., die eine fensterlose Absorptionszelle benutzten, hatten Schwierigkeiten, einen ausreichenden Dampfdruck zu bekommen; so wurden von ihnen im Bereich 30 - 38,5 eV nur 38 Linien gefunden, während aus unserer Messung über 100 hervorgehen. Noch krasser erscheint das Verhältnis zwischen 38,5 und 50 eV, wo Connerade et al. die Vielzahl der verbrei-

\* Im nachfolgenden wird die Lage sämtlicher Linien und Strukturen des gemessenen Spektrums in Elektronenvolt (eV) angegeben. Zur Umrechnung der Energie E bzw. der Wellenlänge L wurden die Werte von Taylor et al. <sup>112</sup> benutzt :

$$E \cdot L = 12398,541 \text{ eV} \cdot \text{Å} , \text{ mit einer Standardabweichung von } 0,041 \text{ eV} \cdot \text{Å} .$$

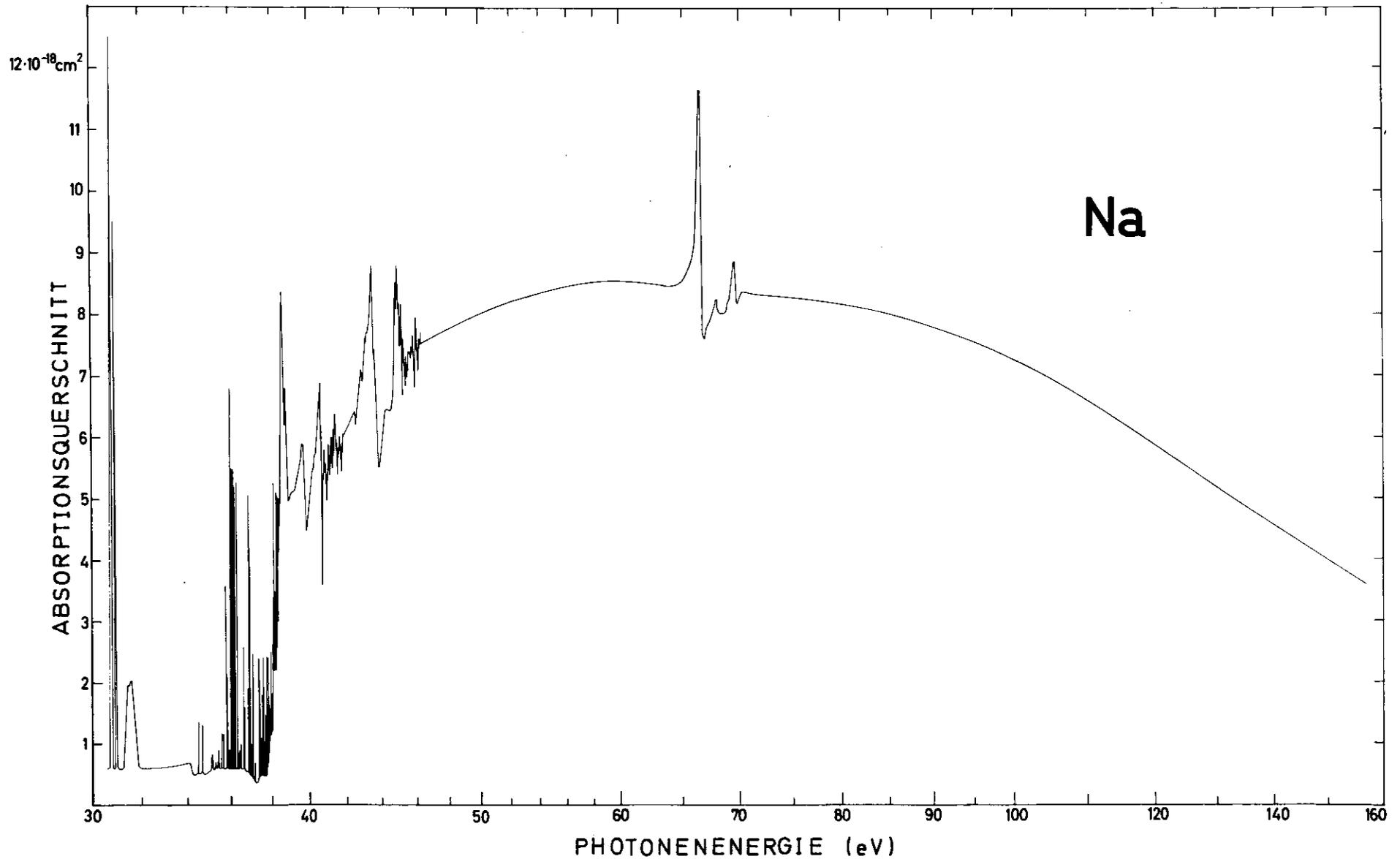


Abb.7 Absorptionsspektrum von Na-Dampf zwischen 30 und 150 eV  
 (Der absolute Absorptionsquerschnitt wurde durch grobe Anpassung an die  
 von McGuire <sup>113</sup> theoretisch berechnete Kontinuumsabsorption erhalten)

terten Linien vermutlich deswegen nicht sahen, weil sie von den Strukturen der benutzten BRV-Quelle überlagert wurden. Ederer et al. dagegen haben ihre Messungen mit Hilfe der Synchrotronstrahlung und einer nach dem Heat-Pipe-Prinzip arbeitenden Zelle durchgeführt. Die uns freundlicherweise überlassenen Aufnahmen lassen vermuten, daß sie nahezu so viele Details gefunden haben, wie wir. Dagegen sind die prominenten Strukturen zwischen 65 und 70 eV von ihnen nicht gemessen worden. Ebenso wurde weder von Connerade noch von Ederer der relative Gesamtverlauf der Absorption bestimmt.

Entsprechend der Bohr'schen Frequenzbedingung Gl.(1) ist das vorliegende Spektrum durch Übergänge von einem oder mehreren Anfangs- zu verschiedenen Endzuständen des Atoms zu deuten. Während sich Atome bei tiefen Temperaturen im Grundzustand befinden, nimmt die Besetzungswahrscheinlichkeit höherer Zustände mit steigender Temperatur zu. Der Ansatz der Boltzmann-Verteilung führt bei 500°C für den Grundzustand NaI  $3s \ ^2S_{1/2}$  und den nächsthöheren Zustand NaI  $3p \ ^2P_{1/2}$  zu einem Besetzungsverhältnis von

$$\frac{\text{NaI } 3s \ ^2S_{1/2}}{\text{NaI } 3p \ ^2P_{1/2}} \approx 10^{14} .$$

Damit kann der Grundzustand zweifelsfrei als Anfangszustand aller beobachteten Übergänge angesehen werden.

Bedingt durch das eine 3s-Elektron außerhalb gefüllter Schalen, ist Natrium seit Anfang des Jahrhunderts als klassisches Beispiel für ein wasserstoffähnliches Atom bekannt. Die durch Übergänge dieses 3s-Elektrons entstehende Hauptserie hat ihre Seriegrenze bei 5,139 eV<sup>1</sup>. Das anschließende Kontinuum, das wegen seines Minimums bei 6,5 eV von besonderem theoretischen Interesse ist, wurde bereits von Ditchburn et al.<sup>115</sup> (bis 7,7 eV), Hudson<sup>116</sup> (bis 12,4 eV) und Hudson et al.<sup>117</sup> (bis 20,6 eV) gemessen. Seaton<sup>118</sup>, Burgess und Seaton<sup>119</sup>, J.W. Cooper<sup>120</sup>, Boyd<sup>121</sup>, Sheldon<sup>122</sup>, Peach<sup>123</sup>, Manson und J.W. Cooper<sup>124</sup> haben es theoretisch berechnet (siehe auch Marr et al.<sup>125</sup> und Samson<sup>126</sup>).

Die Messungen von Hudson et al. lassen nach einem Maximum bei 19 eV einen steten Abfall des Kontinuums vermuten. Erstmalig oberhalb 30 eV treten wieder diskrete Strukturen auf: Gerade jene Linien, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden und in Abb.7 dargestellt sind.

#### IV.2 Die Linien im Bereich 30 - 39 eV

Nachdem alle diskreten Strukturen, die den Übergängen des einzelnen 3s-Elektrons zugeordnet werden, unterhalb von 5,139 eV liegen, können die ersten Linien bei 30 eV nur durch Anregung eines Elektrons der 2p-Schale erklärt werden. Auswahlregel Gl.(58) und Verzweigungsregel Gl.(13,14) lassen dann folgende Endkonfigurationen zu :

$$(61) \quad 1s^2 2s^2 2p^5 3s ns$$

mit den

$$\text{LS-Termen} \quad \left. \begin{array}{l} 2p^5 3s ({}^1P) ns \quad {}^2P \\ 2p^5 3s ({}^3P) ns \quad {}^{2,4}P \end{array} \right\} \quad \text{für } n \geq 4$$

Bei  $n=3$  ist wegen der aufgefüllten  $3s^2$ -Schale nur ein  $2p^5 3s^2 {}^2P$  zu erwarten.

$$(62) \quad 1s^2 2s^2 2p^5 3s nd \quad \text{für } n \geq 3$$

mit den

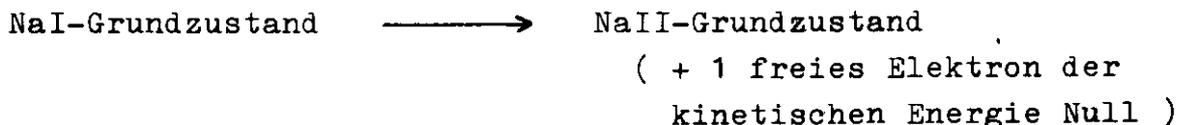
$$\text{LS-Termen} \quad \begin{array}{l} 2p^5 3s ({}^1P) nd \quad ({}^2P, {}^2D, {}^2F) \\ 2p^5 3s ({}^3P) nd \quad ({}^{2,4}P, {}^{2,4}D, {}^{2,4}F) \end{array}$$

Bei Anwendung der Auswahlregel für den Gesamtdrehimpuls Gl.(60) sind damit vom Na-Grundzustand aus insgesamt 17 Serien möglich (s. Anhang A), die gegen die 4 Seriengrenzen

$$(63) \quad \text{NaII} \quad 2p^5 3s \quad {}^3P_{2,1,0} \quad , \quad {}^1P_1$$

konvergieren.

Bei Erreichen dieser Seriengrenzen wird ein Elektron (mit der kinetischen Energie = Null) frei, und zurück bleibt jene NaII-Konfiguration Gl.(63); ihre energetische Lage ist bezüglich des NaII-Grundzustandes  $2p^6$  von Söderqvist<sup>127</sup> experimentell ermittelt worden. Um aber die Lage bezüglich des NaI-Grundzustandes zu erhalten, ist lediglich die Energie des Überganges



zu addieren; das ist aber gerade die bekannte 1. Ionisationsenergie des NaI von  $5,139 \text{ eV}^1$ . Für die Seriengrenzen ergeben sich damit die in Tabelle 2 angegebenen Werte. Sie sind in Abb. 8 und 13 durch Pfeile gekennzeichnet.

Die ersten beiden Linien in Abb.7 bei  $30,8 \text{ eV}$  gehören der Konfiguration  $2p^5 3s^2$  mit dem allein möglichen Term  $^2P$  an. Da er auf die fast volle  $2p^5$ -Schale zurückzuführen ist, muß er invertiert sein. Ein Vergleich von Aufspaltung und Oszillatorstärkeverhältnis mit den theoretischen Werten (Tabelle 3), die im Rahmen des in Kapitel II. vorgestellten Modells errechnet wurden, zeigt gute Übereinstimmung. Die Energieabweichung von  $\approx 0,5 \text{ eV}$  liegt innerhalb üblicher Fehlergrenzen des benutzten Hartree-Fock-Verfahrens.

Die nächsten Linien (Abb.8) werden nach Abschätzungen und Berechnungen bei  $35,5 \text{ eV}$  erwartet ( - Die Strukturen zwischen  $31$  und  $35,5 \text{ eV}$  sind vermutlich auf das molekulare  $\text{Na}_2$ -Spektrum zurückzuführen - ). Um eine genauere Interpretation durchführen zu können, wurden Energien und Oszillatorstärken der Konfigurationen  $2p^5 3s ns$  bis  $n=15$  und  $2p^5 3s nd$  bis  $n=8$  berechnet. Die Aufspaltung einiger Konfigurationen bezogen auf den jeweiligen Schwerpunkt, der LS- bzw. jj-Charakter der Kopplung<sup>\*</sup> und die

\* Der Kopplungscharakter wurde als gewichtetes Mittel der Quadrate der jeweils größten Eigenvektorkomponente (bei LS- bzw. jj-Basis) berechnet. Der Betrag der Eigenvektoren war vorher auf Eins normiert worden.

Tabelle 2

Seriengrenzen der Serien NaI  $2p^6 3s \rightarrow 2p^5 3s$  ns, nd

Grenze NaII $2p^5 3s$	Experiment (eV)	Theorie (eV)
$^3P_2$	37,9864	37,9864
$^3P_1$	38,0812	38,0813
$^3P_0$	38,1547	38,1547
$^1P_1$	38,4623	38,4622

Die experimentellen Werte wurden durch Auswertung der Daten aus Ref.<sup>1</sup> und <sup>127</sup> ermittelt; der Fehler ist kleiner als 0,0005 eV.

Die theoretischen Werte wurden bei Zugrundelegung der Struktur der zugehörigen Energiematrix (Anhang B) und freier Verfügung über die Schwerpunktsenergie,  $F^k$ -,  $G^k$ - und Spin-Bahn-Parameter durch Anpassung (nach dem kleinsten Fehlerquadrat) an die experimentellen Werte gefunden.

Tabelle 3

Experimentelle und theoretische Werte der Übergänge



		$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$
Energie (eV)	exp.	30,768	30,934
	theor.	30,298	30,473
Spin-Bahn-Aufspaltung (eV)	exp.		0,166
	theor.		0,174
Intensität (relativ)	exp.	1,4 *	1,0
	theor.	2,0	1,0
Oszillatorstärke (absolut)	theor.	0,14	0,07

Die theoretischen Werte wurden ohne Anpassung den in dieser Arbeit durchgeführten 'ab initio'-Berechnungen entnommen. (Matrixelemente in Anhang B)

\* Dieser Wert konnte nur grob abgeschätzt werden; er wurde durch Auswertung der Photoplatten gewonnen.

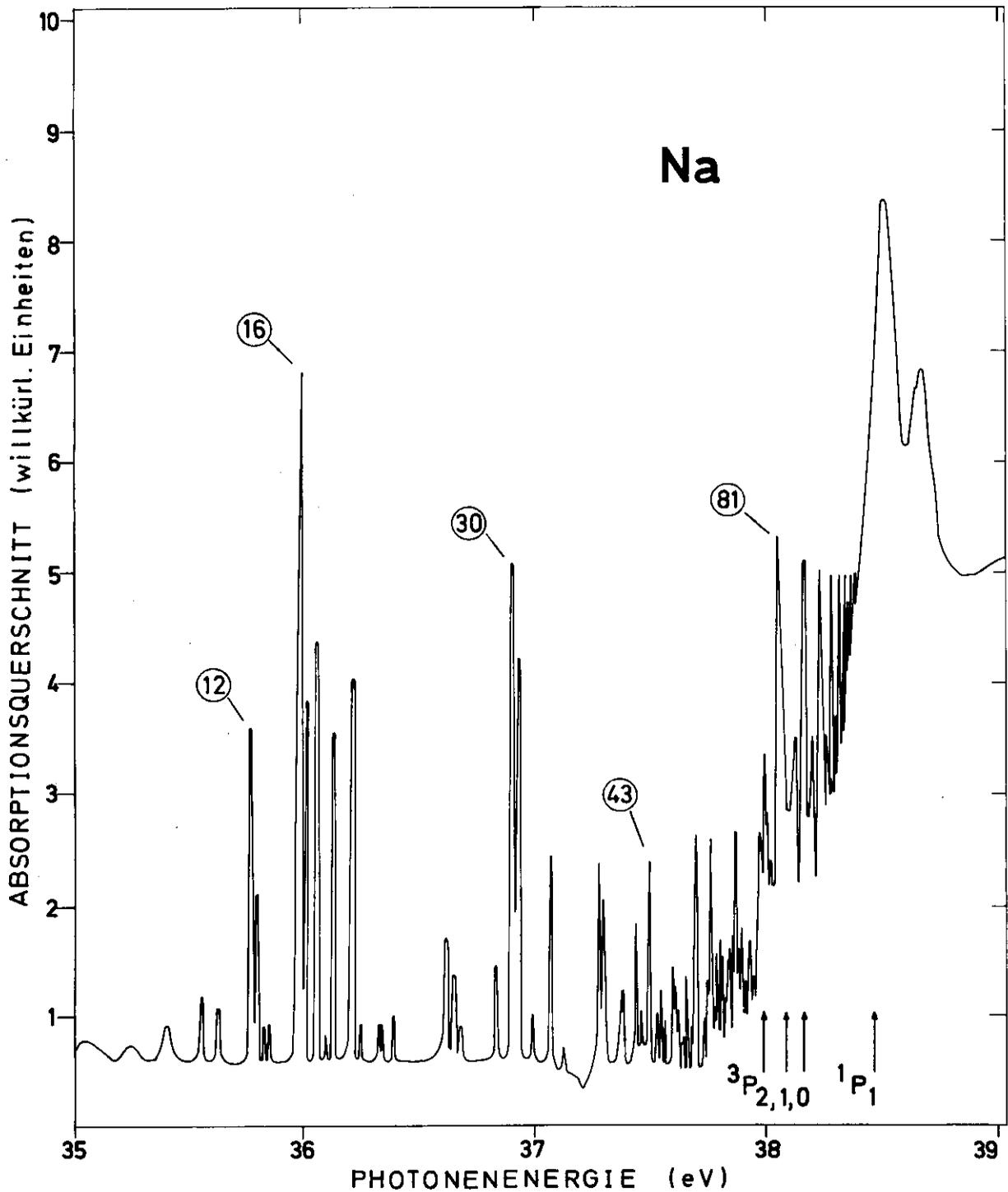


Abb.8 Absorptionsspektrum von Na-Dampf zwischen 35 und 39 eV  
 (Die Pfeile kennzeichnen die Seriengrenzen  $\text{NaII } 2p^53s$ ;  
 die Nummern der Linien beziehen sich auf die Angaben  
 in Tabelle 4 bzw. 5)

Tabelle 4

Linien der NaI 2p-Absorption  
vom Einsatz bei 30,7 eV bis zu den Ionisationsgrenzen  
NaII  $2p^5 3s^3 P$  bei 38,02 eV

Nr.	Energie (eV)	Wellenlänge (Å)	Zugeordnete End- zustände
1 c	30,768 ± 0,015	402,97 ± 0,20	$2p^5 3s^2 \ ^2P_{3/2}$
2 c	30,934 0,015	400,80 0,20	$2p^5 3s^2 \ ^2P_{1/2}$
3	31,491 0,024	393,72 0,30	molekular
4	34,128 0,038	363,30 0,40	
5	34,468 0,004	359,71 0,04	
6	34,628 0,004	358,05 0,04	
7	35,080 0,010	353,44 0,10	
8	35,254 0,010	351,69 0,10	
9	35,402 0,010	350,22 0,10	
10	35,566 0,004	348,61 0,04	$2p^5 3s(^3P)4s \ ^4P_{3/2}$
11	35,631 0,004	347,97 0,04	$2p^5 3s(^3P)4s \ ^4P_{1/2}$
12 c	35,768 0,004	346,64 0,04	$2p^5 3s(^3P)4s \ ^2P_{3/2}$
13 c+	35,790 0,004	346,42 0,04	$2p^5 3s(^3P)4s \ ^2P_{1/2}$
14	35,827 0,005	346,07 0,05	$2p^5 3s(^3P)3d \ ^4P_{3/2}$
15	35,852 0,005	345,83 0,05	$2p^5 3s(^3P)3d \ ^4P_{1/2}$
16 c	35,985 0,004	344,55 0,04	$2p^5 3s(^3P)3d$
17 c	36,018 0,004	344,23 0,04	$2p^5 3s(^3P)3d$
18 c+	36,056 0,004	343,87 0,04	$2p^5 3s(^3P)3d$
19	36,096 0,005	343,49 0,05	
20 c+	36,129 0,004	343,17 0,04	$2p^5 3s(^3P)3d$
21 c+	36,217 0,004	342,34 0,04	
22	36,242 0,005	342,10 0,05	

(Tab.4 Fortsetzung)

Nr.	Energie (eV)	Wellenlänge (Å)	Zugeordnete End- zustände
23	36,330 ± 0,005	341,28 ± 0,05	2p <sup>5</sup> 3s(1P)3d 2P
24	36,339 0,005	341,19 0,05	2p <sup>5</sup> 3s(1P)3d 2P
25	36,394 0,005	340,68 0,05	2p <sup>5</sup> 3s(1P)3d 2D <sub>3/2</sub>
26 c+	36,615 0,004	338,62 0,04	2p <sup>5</sup> 3s(3P)5s
27 c	36,643 0,004	338,36 0,04	2p <sup>5</sup> 3s(3P)5s
28	36,670 0,004	338,11 0,04	2p <sup>5</sup> 3s(3P)5s
29	36,834 0,004	336,61 0,04	
30 c+	36,906 0,004	335,95 0,04	2p <sup>5</sup> 3s(3P)4d
31 c+	36,929 0,004	335,74 0,04	2p <sup>5</sup> 3s(3P)4d
32	36,991 0,004	335,18 0,04	
33	37,070 0,004	334,46 0,04	2p <sup>5</sup> 3s(3P)4d
34	37,124 0,004	333,98 0,04	
35 c	37,273 0,004	332,64 0,04	2p <sup>5</sup> 3s(3P)5d
36 c+	37,292 0,005	332,47 0,04	2p <sup>5</sup> 3s(3P)5d
37	37,315 0,005	332,27 0,04	
38	37,372 0,005	331,76 0,04	
39	37,380 0,005	331,69 0,04	
40	37,392 0,005	331,58 0,04	
41 c	37,441 0,005	331,15 0,04	2p <sup>5</sup> 3s(3P)5d
42 c	37,460 0,005	330,98 0,04	
43 c+	37,497 0,005	330,65 0,04	
44	37,529 0,005	330,37 0,04	
45 c	37,544 0,005	330,24 0,04	
46	37,560 0,006	330,10 0,05	
47 c	37,596 0,005	329,78 0,04	
48	37,606 0,005	329,70 0,04	

(Tab.4 Fortsetzung)

Nr.	Energie (eV)	Wellenlänge (Å)	Zugeordnete End- zustände
49 c	37,619 ± 0,005	329,58 ± 0,04	
50	37,632 0,005	329,47 0,04	
51	37,643 0,006	329,37 0,05	
52 c	37,658 0,005	329,24 0,04	
53	37,678 0,006	329,07 0,05	
54	37,689 0,005	328,97 0,04	
55	37,692 0,006	328,94 0,05	
56 c	37,699 0,005	328,88 0,04	
57	37,735 0,005	328,57 0,04	
58	37,747 0,005	328,46 0,04	
59 c	37,760 0,005	328,35 0,04	
60	37,775 0,005	328,22 0,04	
61 c	37,785 0,005	328,13 0,04	
62 c	37,800 0,005	328,00 0,04	
63	37,808 0,005	327,93 0,04	
64	37,821 0,005	327,82 0,04	
65	37,835 0,005	327,70 0,04	
66 c	37,842 0,005	327,64 0,04	
67	37,855 0,005	327,53 0,04	
68 c	37,865 0,005	327,44 0,04	
69	37,884 0,005	327,28 0,04	
70 c+	37,897 0,005	327,16 0,04	
71	37,909 0,005	327,06 0,04	
72	37,918 0,005	326,98 0,04	
73	37,926 0,005	326,91 0,04	
74	37,933 0,005	326,85 0,04	

(Tab.4 Fortsetzung)

Nr.	Energie (eV)	Wellenlänge (Å)	Zugeordnete End- zustände
75	37,945 ± 0,006	326,75 ± 0,05	
76	37,959 0,005	326,63 0,04	
77	37,971 0,005	326,53 0,04	
	37,986	326,40	Grenze $2p^5 3s \ ^3P_2$
78 c	37,993 0,005	326,34 0,04	
79	38,003 0,005	326,25 0,04	
80	38,018 0,005	326,12 0,04	

Die mit 'c' gekennzeichneten Übergänge wurden, - allerdings zum Teil mit geringfügigen Abweichungen - , bereits von Connerade et al.<sup>13</sup> angegeben.

Die zehn mit '+' markierten Linien wurden zur Eichung benutzt (s. S.34).

'?' soll andeuten, daß die vorgenommene Interpretation nicht ganz gesichert ist.

Tabelle 5

Linien der NaI 2p-Absorption  
 von 38,05 eV bis zur Seriengrenze NaII  $2p^5 3s \ ^1P_1$  bei 38,46 eV

Nr.	Energie (eV)	Wellenlänge (Å)		eff. Haupt- quantenzahl	Zugeordnete End- zustände
81 c	38,050 ± 0,007	325,85 ± 0,06		5,74 ± 0,05	$2p^5 3s(^1P)$ 6d
	38,081	325,58			Grenze $2p^5 3s \ ^3P_1$
82 c	38,125 0,006	325,21	0,05	6,35 0,06	$2p^5 3s(^1P)$ 8s $^2P$
	38,155	324,95			Grenze $2p^5 3s \ ^3P_0$
83 c	38,161 0,007	324,90	0,06	6,72 0,08	$2p^5 3s(^1P)$ 7d
84 c	38,205 0,005	324,53	0,04	7,27 0,07	9s $^2P$
85 c	38,232 0,006	324,30	0,05	7,68 0,10	8d
86	38,258 0,005	324,08	0,04	8,15 0,09	10s $^2P_{3/2}$
87	38,265 0,005	324,02	0,04	8,30 0,10	10s $^2P_{1/2}$
88 c	38,279 0,006	323,90	0,05	8,61 0,14	9d
89	38,298 0,006	323,74	0,05	9,10 0,16	11s $^2P_{3/2}$
90	38,304 0,006	323,69	0,05	9,26 0,17	11s $^2P_{1/2}$
91 c	38,314 0,006	323,60	0,05	9,59 0,19	10d
92	38,331 0,005	323,46	0,04	10,18 0,18	12s
93 c	38,339 0,006	323,39	0,05	10,52 0,25	11d
94 c	38,358 0,006	323,23	0,05	11,44 0,33	12d
95	38,373 0,006	323,11	0,05	12,31 0,41	13d
96	38,384 0,006	323,01	0,05	13,22 0,50	14d
97	38,393 0,006	322,94	0,05	13,98 0,60	15d
98	38,400 0,006	322,88	0,05	14,76 0,70	16d

(Tab.5 Fortsetzung)

Nr.	Energie (eV)	Wellenlänge (Å)	eff. Haupt- quantenzahl	Zugeordnete End- zustände
99	38,406 ± 0,006	322,83 ± 0,05	15,52 ± 0,82	2p <sup>5</sup> 3s( <sup>1</sup> P)17d
100	38,411 0,006	322,79 0,05	16,22 0,93	18d
101	38,415 0,006	322,75 0,05	17,02 1,08	19d
102	38,419 0,006	322,72 0,05	17,70 1,21	20d
	38,462	322,36		Grenze 2p <sup>5</sup> 3s <sup>1</sup> P <sub>1</sub>

Die mit 'c' gekennzeichneten Übergänge wurden, - allerdings zum Teil mit geringfügigen Abweichungen - , bereits von Connerade et al.<sup>13</sup> angegeben.

Die effektiven Hauptquantenzahlen beziehen sich auf die aus den Daten Ref.<sup>1</sup> und <sup>127</sup> ermittelte Seriengrenze NaII 2p<sup>5</sup>3s <sup>1</sup>P<sub>1</sub> .

summierte Oszillatorstärke sind in Abb. 9, 10 und 11 dargestellt. (Matrizelemente s. Anhang B)

Nach den bei reiner LS-Kopplung gültigen Auswahlregeln für Bahndrehimpuls und Spin Gl.(60) sind vom Term  $^2S$  des Grundzustandes nur Übergänge nach  $^2P$  (oder  $^2S$ ) erlaubt; trotzdem treten im experimentellen Spektrum wesentlich mehr, also auch LS-verbotene Linien auf, was auf eine Abweichung von reiner LS-Kopplung hindeutet. Dieses wird durch den theoretisch berechneten LS-Charakter überwiegend bestätigt (Abb. 9, 10 und Tabelle 6). Wie die Rechnungen zeigen, erhalten die LS-verbotenen Linien durch Zumischung LS-erlaubter Zustände zum Teil so viel Oszillatorstärke, daß sich die ersteren auf Grund ihrer Intensität von den LS-erlaubten Linien nicht unterscheiden lassen.

Für kleine Hauptquantenzahlen ist der LS-Charakter dominant; trotz der mit steigender Hauptquantenzahl zunehmenden Tendenz zur  $jj$ -Kopplung ( - vermutlich auch zu einer  $jk$ -Kopplung - ) erscheint eine LS-Notation der Terme zweckmäßig, - soweit sie zweifelsfrei vorgenommen werden kann.

Zum Vergleich von Theorie und Experiment wurden die Konfigurationen  $2p^53s4s$  und  $2p^53s3d$  in Abb. 12 mit ihren relativen Oszillatorstärken eingezeichnet (s. auch Tabelle 6 und 7). Die Lage des Schwerpunktes der jeweils berechneten Konfiguration wurde dem experimentellen Spektrum angepaßt; die Aufspaltung ist ohne Korrektur aus der Rechnung übernommen worden. Bei den ersten 4 Linien (Nr. 10, 11, 12 und 13 bzw. D, A, E und B) liegt recht gute Übereinstimmung vor: sowohl in der relativen energetischen Lage, als auch in den Oszillatorstärkeverhältnissen. Diese Linien sind daher mit den Niveaus  $(^3P)4s$   $^4P_{3/2}$ ,  $^4P_{1/2}$ ,  $^2P_{3/2}$  und  $^2P_{1/2}$  zu interpretieren. Die folgenden Linien aber zeigen eine erhebliche Abweichung zwischen Theorie und Experiment. Der Grund ist in der großen Konfigurationswechselwirkung zu suchen, die bei den Rechnungen nicht berücksichtigt wurde: Zwei Linien (F und C) der theoretisch berechneten  $4s$ -Konfiguration liegen nämlich zwischen den Linien von  $3d$  und verursachen eine starke Veränderung der Lagen und Oszillatorstärken, so daß die schlechte Übereinstimmung begreiflich er-

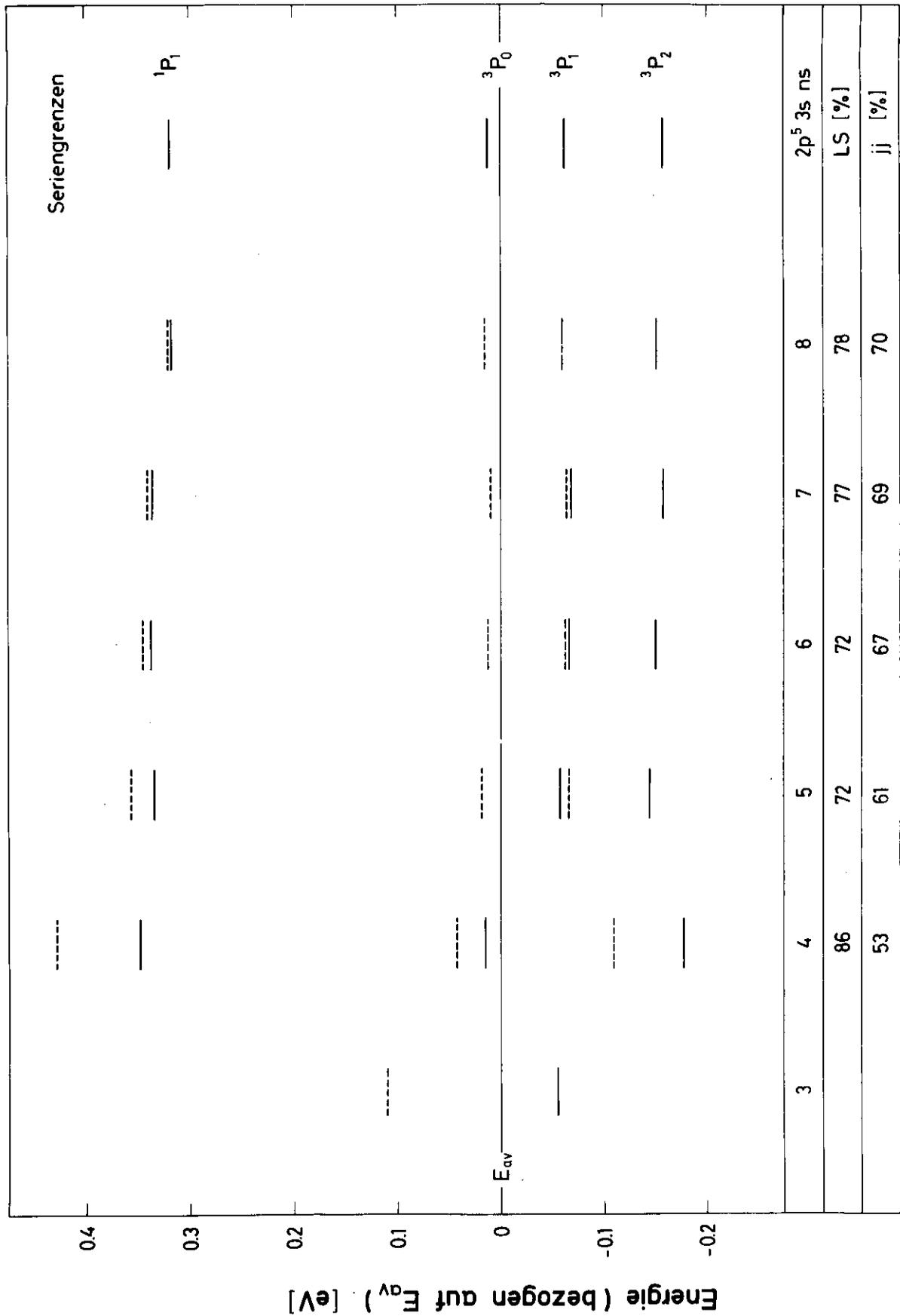


Abb.9 Theoretisch berechnete Multiplett-Aufspaltung und zugehöriger LS- bzw. jj-Kopplungscharakter der Konfigurationen NaI 2p<sup>5</sup>3s ns für n=3 bis n=8 und J=1/2- und J=3/2-Niveau

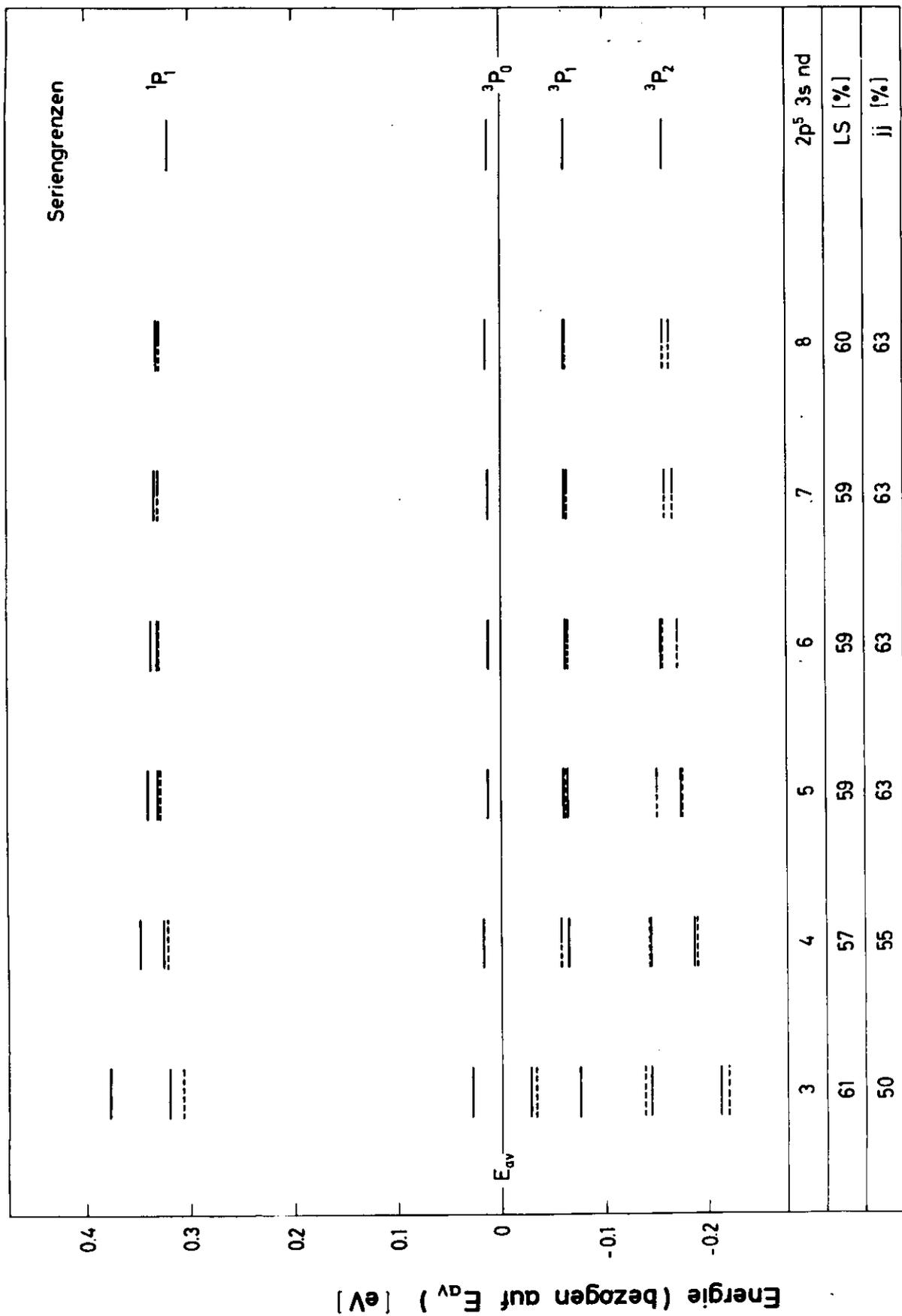


Abb.10 Theoretisch berechnete Multiplett-Aufspaltung und zugehöriger LS- bzw. jj-Kopplungscharakter der Konfigurationen NaI 2p<sup>5</sup>3s nd für n=3 bis n=8

----- J=1/2-Niveau  
 ----- J=3/2-Niveau  
 ----- dicht zusammen: J=1/2- und J=3/2-Niveau

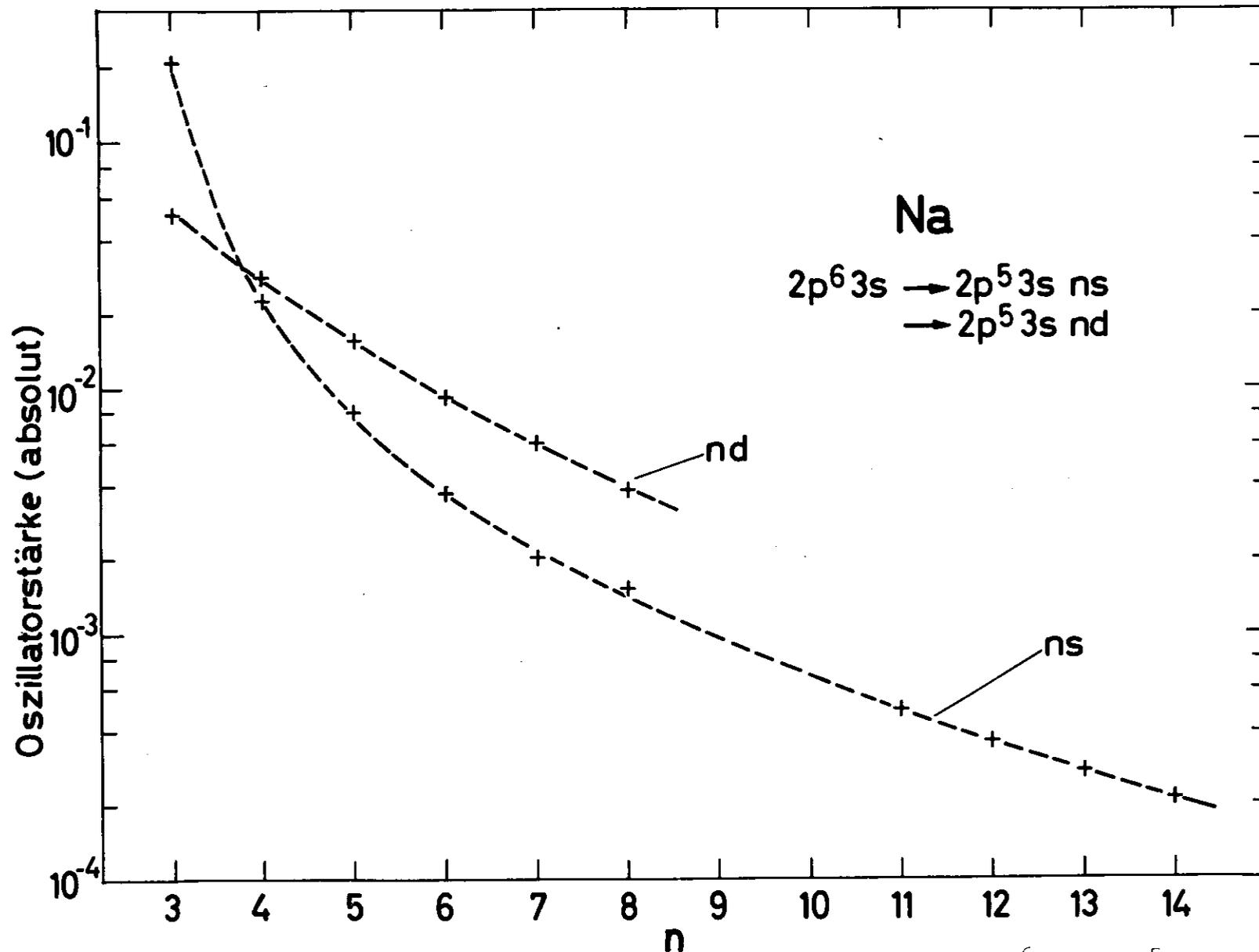
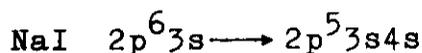


Abb.11 Theoretisch berechnete absolute Oszillatorstärke der Übergänge NaI  $2p^6 3s \rightarrow 2p^5 3s ns, nd$   
 (Die Oszillatorstärke wurde jeweils über sämtliche Linien der angegebenen Endkonfigurationen summiert. Die Abbildung zeigt insbesondere den verzögerten Einsatz der Oszillatorstärke der nd- gegenüber jenem der ns-Übergänge.)



Tabelle 6

Experimentelle und theoretische Werte der Übergänge



	$2p^5 3s(^3P)4s$				$2p^5 3s(^1P)4s$ *	
	$^4P_{3/2}$	$^4P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$
Energie (eV) exp.	35,566	35,631	35,768	35,790		
theor.	35,568	35,636	35,761	35,789	36,095	36,174
Intensität (relativ) exp.	17	: 15	: 100	: 37		
Oszillatorstärke (relativ) theor.	15	: 7	: 100	: 56	: 13	: $3 \cdot 10^{-5}$
Oszillatorstärke (absolut) theor.	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$
LS-Charakter (%) theor.	88	89	88	68	95	75
jj-Charakter (%) theor.	42	38	53	56	60	74
Bezeichnung der theor. Funktion in Abb.12 und Tabelle 7	D	A	E	B	F	C

Bei den theoretischen Werten wurde nur der energetische Schwerpunkt der Konfiguration an das experimentelle Spektrum angepaßt; Aufspaltung, Oszillatorstärke und Kopplungscharakter ergeben sich ohne Änderung aus den Berechnungen.

Die Zusammensetzung der Wellenfunktionen ist aus Tabelle 7 zu entnehmen. (Matrixelemente in Anhang B)

\* Diese Übergänge konnten im experimentellen Spektrum nicht eindeutig identifiziert werden.

Tabelle 7

Zusammensetzung der Wellenfunktionen  $\hat{\psi}$  der  
Konfiguration NaI  $2p^5 3s 4s$

Gesamtdrehimpuls  $J = 1/2$

		Basis		
		$\psi((^3P)4s \ ^4P_{1/2})$	$\psi((^3P)4s \ ^2P_{1/2})$	$\psi((^1P)4s \ ^2P_{1/2})$
$\hat{\psi}_A$	=	0,94	0,26	0,21
$\hat{\psi}_B$	=	-0,33	0,83	0,46
$\hat{\psi}_C$	=	-0,05	-0,50	0,86

Gesamtdrehimpuls  $J = 3/2$

		Basis		
		$\psi((^3P)4s \ ^4P_{3/2})$	$\psi((^3P)4s \ ^2P_{3/2})$	$\psi((^1P)4s \ ^2P_{3/2})$
$\hat{\psi}_D$	=	0,94	0,29	0,18
$\hat{\psi}_E$	=	-0,31	0,94	0,15
$\hat{\psi}_F$	=	-0,13	-0,20	0,97

In dieser Darstellung wurde von reinen LS-gekoppelten Basisfunktionen ausgegangen.

scheint. Da zusätzlich mit steigender Hauptquantenzahl die Dichte der Linien und die Verflechtung der einzelnen Konfigurationen immer stärker wird, können Berechnungen ohne Konfigurationswechselwirkung das zunehmend komplizierter werdende Spektrum schwerlich wiedergeben. Rechnungen sind damit nur sinnvoll, wenn simultan sehr viele Konfigurationen (z.B. 100) eingehen. Wegen des großen zeitlichen Aufwandes wurde darauf verzichtet.

Streng genommen müßte außerdem die Wechselwirkung mit dem darunterliegenden Kontinuum berücksichtigt werden. Wegen seines  $^2P$ -Charakters sollten insbesondere die diskreten  $^2P$ -Terme gestört werden. Hiermit ließe sich die in einigen Fällen zu große Linienbreite erklären; während fast alle Linien zwischen 35,5 und 38 eV eine der Auflösung entsprechende Breite von ca. 0,08 Å besitzen, fallen die Linien Nr. 12, 16 und 30 (mit ungefähren Halbwertsbreiten von 0,14 , 0,21 und 0,12 Å) in Abb.12 aus dem Rahmen  $\neq$ . Diese Erklärung wird dadurch bestätigt, daß Linie 12 tatsächlich  $^2P$ -Charakter hat; wir hatten sie nämlich gerade mit  $(^3P)4s \ ^2P_{3/2}$  interpretiert. Nach Vergleich dieser Linie mit dem zugehörigen  $^2P_{1/2}$  (Linie 13) hat es den Anschein, daß die Linien mit dem Gesamtdrehimpuls  $J=3/2$  stärker verbreitert werden als jene mit  $J=1/2$  . Dementsprechend könnte die Linie 16 mit  $(^3P)3d \ ^2P_{3/2}$  zu interpretieren sein und die benachbarte, schärfere Linie 17 mit dem zugehörigen  $J=1/2$ -Niveau. Diese Interpretation wird dadurch gestützt, daß die Berechnungen der Konfiguration  $2p^5 \ 3s \ 3d$  als erste intensive Linien tatsächlich ein  $^2P$  erwarten lassen.

Connerade et al.<sup>13</sup> stellen eine Interpretation vor, bei der sie die Quantendefekte (s. Gl.(65) ) sämtlicher Linien zu allen 4 Seriengrenzen berechnen. Durch Vergleich mit für s- bzw. d-Elektronen typischen Werten ordnen sie der einzelnen Linie

$\neq$  Dieser Teil des Spektrums wurde durch Auswertung der Photoplatten gewonnen. Hierbei konnte nicht mit voller Sicherheit geklärt werden, ob die drei angegebenen, sehr intensiven Linien auf Grund des beschränkten Kontrastumfangs der Photoplatte etwa nur scheinbar verbreitert sind! Um diese Frage zu beantworten, sind Messungen mit photoelektrischer Registrierung und besserer Auflösung notwendig.

dann Seriegrenze und Konfiguration zu. Mit Hilfe der Hund'schen Regel erfolgt darauf die Zuordnung der LS-Terme; hierbei setzen sie voraus, daß Terme, die gegen invertierte Seriegrenzen laufen, ebenfalls invertiert sind.

Bei einfachen Spektren kann ein derartiges Verfahren sehr hilfreich sein; bei einem so komplizierten, wie dem vorliegenden aber muß es als fragwürdig angesehen werden:

Die Aufspaltung und Verflechtung der Konfigurationen ist schon ohne Störungen so groß, daß in vielen Fällen die Zuordnung einer Konfiguration sehr unsicher ist.

Die Störung der Konfigurationen untereinander und die damit verbundene Verschiebung der Linien ist so stark, daß ein Vergleich mit typischen Quantendefekten zu zweifelhafter Zuordnung führen muß. Aus dem gleichen Grunde ist die Gültigkeit der verwendeten Hund'schen Regel und die Annahme invertierter Terme ungewiß, was durch Berechnungen bestätigt wird.

Dieses Verfahren, welches durch einen einzigen Parameter lediglich die Abweichung vom Wasserstoffverhalten charakterisiert, ist für ein so kompliziertes Spektrum einfach zu grob. Selbst wesentlich genauere Berechnungen im Rahmen des in Kapitel II. vorgestellten Modells vermögen, soweit sie ohne Konfigurationswechselwirkung durchgeführt werden, nur wenige Linien zweifelsfrei zu interpretieren.

Einfacher wird das Spektrum im Bereich 38 - 38,5 eV zwischen den Seriegrenzen  $^3P_0$  und  $^1P_1$  (Abb. 8 und 13); alle Linien konvergieren gegen die eine Seriegrenze  $^1P_1$ ; man kann erstmalig Seriencharakter erkennen. Auffallend sind die mit Erreichen der Seriegrenzen  $^3P$  zum Teil sehr breit werdenden Linien, die durch ihre Form an das von Beutler <sup>128</sup> gemessene Xe-Absorptionsspektrum ( $5p^6 \rightarrow p^5s,d$ ) zwischen den Grenzen  $^2P_{3/2}$  und  $^2P_{1/2}$  erinnern. In beiden Fällen ist die Verbreiterung auf Autoionisation zurückzuführen; genauer: auf die Wechselwirkung der diskreten Linien mit dem gerade einsetzenden Kontinuum. Die verbreiterten Linien gehören den Konfigurationen  $2p^5 3s (^1P) nd$  an; die zugehörigen Terme ( $^1P$ )  $nd$   $^2P_{1/2,3/2}$  und  $^2D_{3/2}$  sind jeweils zu einer einzigen breiten Linie überlagert, die sich vermutlich auch durch bessere instrumentelle Auflösung nicht in ihre Komponenten zerlegen läßt. Die weniger intensiven aber

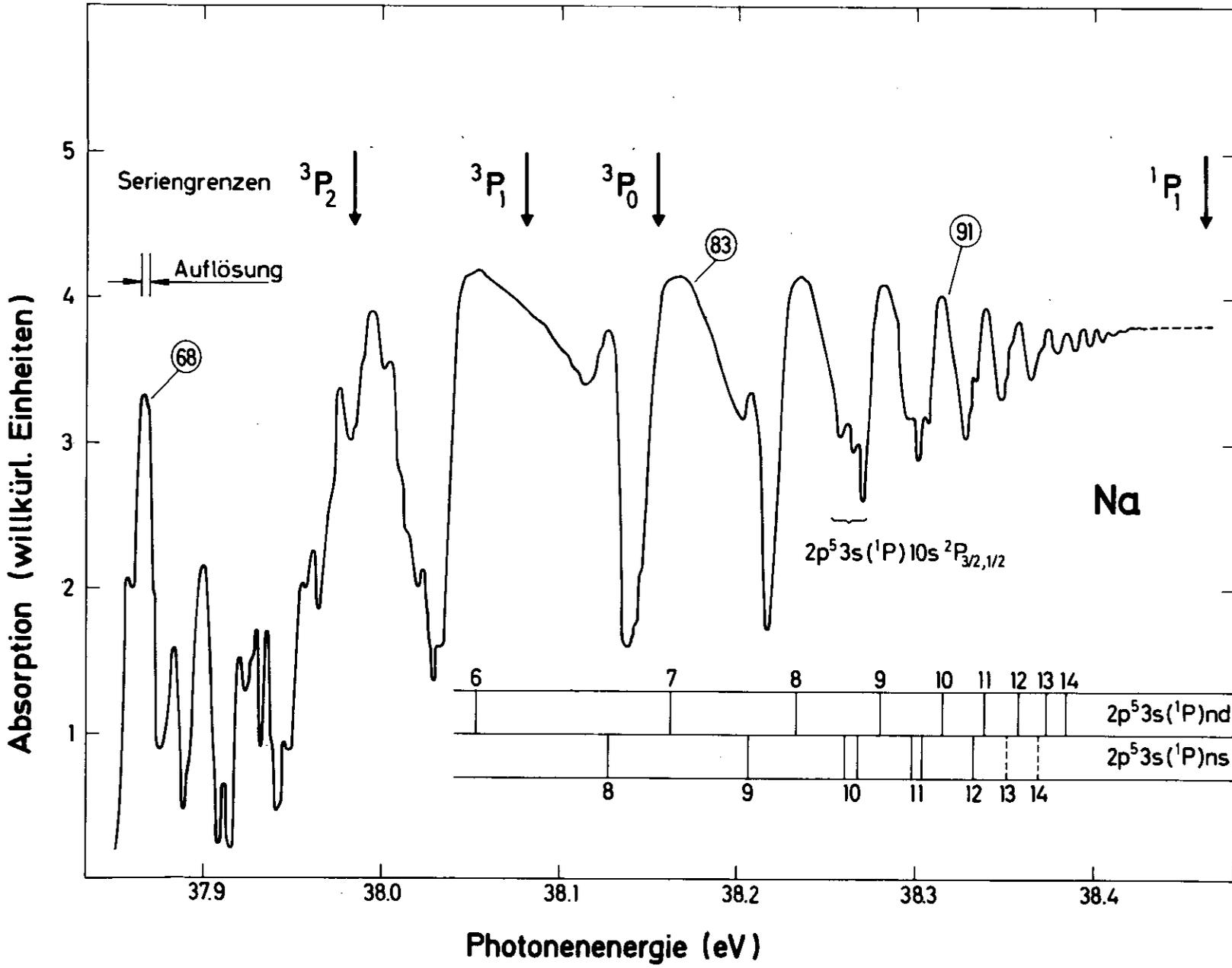


Abb.13 Absorptionsspektrum von Na-Dampf zwischen 37,85 und 38,45 eV  
 (Die Nummern der Linien wurden in Übereinstimmung mit Tabelle 4 und 5 gewählt.)

schärferen Linien gehören zur Konfiguration  $2p^5 3s ({}^1P) ns$ ; da sie kaum verbreitert sind, scheint ihre Wechselwirkung mit dem Kontinuum gering. In einigen Fällen gelingt sogar die Auflösung in die beiden allein möglichen Niveaus  ${}^2P_{1/2}$  und  ${}^2P_{3/2}$ . Das Ergebnis dieser Interpretation, die durch den ausgeprägten Seriencharakter stark erleichtert wird, ist in Abb. 13 eingetragen. Verschiedene voneinander unabhängige Wege führten zum gleichen Ergebnis:

a) Unter der Annahme von wasserstoffähnlichem Verhalten liefert der Ansatz der Rydbergformel

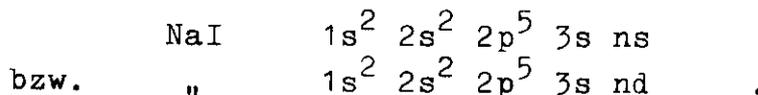
$$(64) \quad \Delta E_i = -\frac{R}{n_i^{*2}} \quad (R = \text{Rydbergkonstante})$$

die effektiven Hauptquantenzahlen  $n_i^*$ . ( $E_i$  ist der energetische Abstand von der Seriengrenze). Die für die äußeren s- bzw. d-Elektronen typischen Quantendefekte

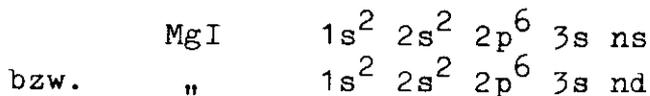
$$(65) \quad \mu = n_i - n_i^* ,$$

die entlang einer einzelnen Serie nahezu konstant sein sollten, führen zur eindeutigen Zuordnung der Linien zur Konfiguration  $2p^5 3s ({}^1P) ns$  bzw.  $nd$  (s. Tabelle 5). Diese Zuordnung ist in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß d-Orbitale wegen ihres geringeren Eintauchens in den Rumpf wasserstoffähnlicher als s-Orbitale sind.

b) Die Serien, deren Niveaus zu interpretieren sind, haben die Konfiguration



Das jeweils äußere Elektron  $ns$  bzw.  $nd$  "sieht" für hohes  $n$  einen Rumpf, der die Gesamtladung +1 aufweist. Ähnliche Konfigurationen liegen beim benachbarten Magnesium I mit

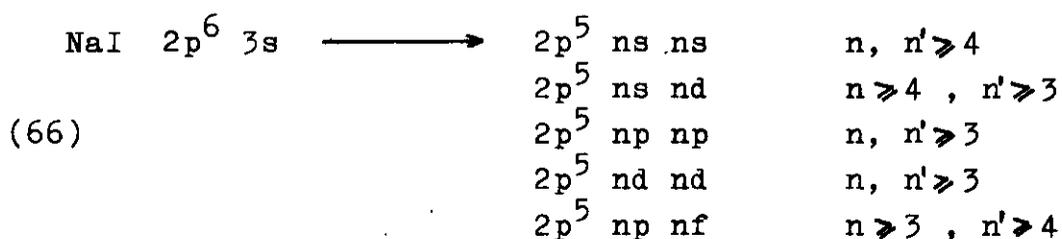


vor. Das bei Vergleich mit NaI zusätzliche 2p-Elektron wird teilweise durch die um +1 höhere Kernladung kompensiert. Da außerdem die 3s-Schale die innere nicht ganz volle  $2p^5$ -Schale des NaI teilweise abschirmt, sollten die äußeren Elektronen ns bzw. nd für hohes n kaum "merken", ob sie mit dem Rumpf des Na- oder des Mg-Atoms wechselwirken. Eine Anpassung des MgI-Spektrums <sup>129</sup> an das zu interpretierende Natriumspektrum am Ort der Seriengrenze führt nach Bestimmung der Konfigurationsschwerpunkte zu bemerkenswerter Übereinstimmung.

c) Die durchgeführten Berechnungen (nach Kapitel II.) können das experimentelle Spektrum nicht in allen Details wiedergeben, weil die an den breiten Linien sichtbare Wechselwirkung mit dem Kontinuum nicht berücksichtigt wurde. Sie liefern aber in guter Näherung die Schwerpunkte der Konfigurationen. Im Falle der Konfiguration ns, die nicht so stark durch die Kontinua gestört zu sein scheint, können darüber hinaus einige der Niveaus  $2p^5 3s ({}^1P)$  ns  ${}^2P_{1/2}$  und  ${}^2P_{3/2}$  zugeordnet werden.

#### IV.3 Der Bereich 39 - 50 eV

Nach den relativ scharfen Linien des letzten Kapitels ändert sich die Erscheinungsform des Spektrums (Abb.8) bei 38,6 eV abrupt mit dem Einsatz von breiten, asymmetrischen Strukturen, die sich in Abb.14 bis 48 eV fortsetzen. Die Anregung eines einzigen 2p-Elektrons scheidet für die Interpretation aus, da alle diskreten 2p-Zustände unterhalb von 38,462 eV ( ${}^1P_1$  - Seriengrenze) liegen. Die Ionisation der nächstinneren 2s-Schale, die in IV.4 diskutiert wird, ist erst bei ca. 70 eV zu erwarten, so daß in Übereinstimmung mit eigenen Rechnungen für den Bereich 39 - 53 eV nur Doppelanregungen des 3s- und eines 2p-Elektrons in Frage kommen. Nach der Auswahlregel Gl.(59) sind die wahrscheinlichsten Übergänge :



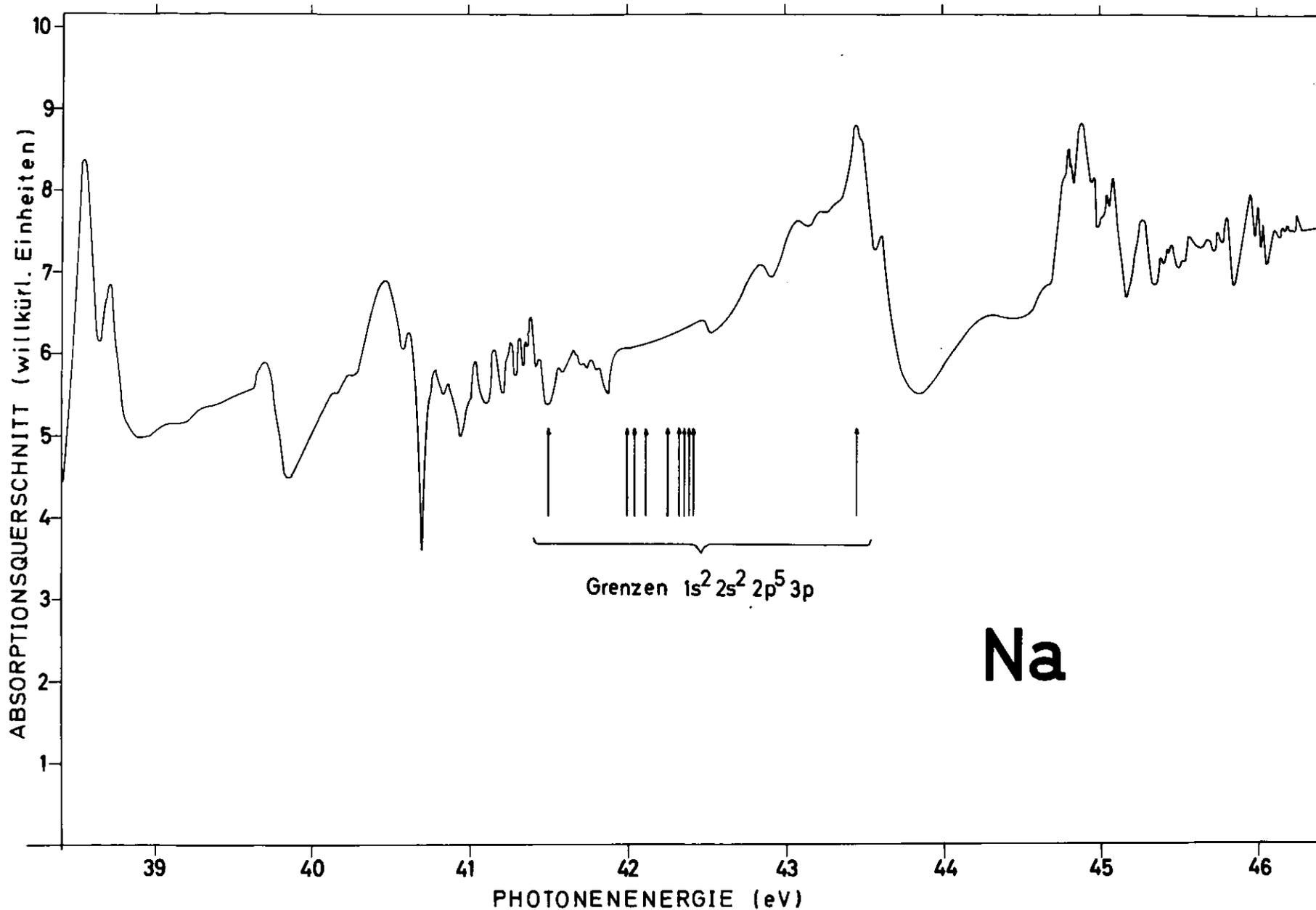


Abb.14 Absorptionsspektrum von Na-Dampf zwischen 38,5 und 46,5 eV  
 (Die zehn energetisch niedrigsten Seriengrenzen der in diesem Bereich möglichen Doppel-  
 anregungen wurden eingezeichnet.)

Ähnlich, wie in Kapitel IV.2 lassen sich einige Grenzen dieser Serien durch leichtes Umrechnen aus dem NaII-Spektrum<sup>127,129</sup> ermitteln (Tabelle 8); die tiefsten wurden in Abb.14 durch Pfeile gekennzeichnet. Sie zeigen insbesondere, daß das Spektrum zwischen 41,5 und 42,4 eV durch Wechselwirkung der Serien untereinander und mit den vielen Kontinua so geglättet wird, daß es nahezu strukturlos ist.

Bemerkenswert in diesem Spektrum sind die für Zweielektronenübergänge beachtlichen Oszillatorstärken (, verglichen mit denen der Einelektronenübergänge in Abb.8). Ein Teil dieser Oszillatorstärke scheint aus der Wechselwirkung mit den darunterliegenden Kontinua zu stammen; für eine derartige sehr starke Störung sprechen die breiten, asymmetrischen Strukturen und insbesondere die Fensterlinien zwischen 40,7 und 41,5 eV.

Übergänge, die Fensterlinien entsprechen, haben meist eine so geringe Oszillatorstärke, daß sie im Spektrum kaum sichtbar wären, wenn man ihre Kontinuumswechselwirkung vernachlässigte. Im Rahmen der Störungstheorie führt eine Berücksichtigung des Kontinuums zu einer starken energetischen Abstoßung zwischen dem diskreten Zustand und den benachbarten Kontinuumszuständen. Die Folge ist eine partielle Verdünnung der Kontinuumszustandsdichte und damit eine Zone verminderter Oszillatorstärke: In dem Kontinuum entsteht ein "Fenster", die Fensterlinie. Der zugehörige diskrete Zustand selbst liegt nicht im Schwerpunkt dieser Linie; er ist, bedingt durch die Repulsion, außerhalb des Fensters oder auf der Flanke zu suchen. (Auf Autoionisationslinien und deren Profile, - auch die Fensterlinien gehören dazu -, wird in IV.4 noch näher eingegangen.)

Die hohe Zahl der nach Gl.(66) auf kleinem Energieintervall liegenden Zustände und die mit der Verflechtung der Konfigurationen verbundenen großen Störungen lassen eine umfassende Interpretation des Bereichs 39 - 50 eV fast aussichtslos erscheinen. Trotzdem haben Ederer et al.<sup>114</sup> versuchsweise einige wenige Zuordnungen vorgenommen: So führten sie z.B. die beiden prominenten Linien bei 38,7 eV auf das Dublett  $2p^5 (3p^2 \ ^1S_0) \ ^2P_{1/2,3/2}$  zurück. Um diese Interpretation genauer zu überprüfen, wurden

Tabelle 8

Seriengrenzen der Doppelanregungen NaI  $2p^6 3s \rightarrow 2p^5 n l n' l'$   
für kleine Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahlen.

NaII Konfiguration	Term in jK-Notation	Gesamtdreh- impuls	Energie (eV)
$2p^5(^2P_{3/2}) 3p$	$3/2(1/2)$	1	41,4947
	$3/2(5/2)$	3	41,9941
		2	42,0421
		1	42,1078
	$3/2(3/2)$	2	42,2348
		0	42,3833
$2p^5(^2P_{1/2}) 3p$	$1/2(3/2)$	1	42,3210
		2	42,3481
		1	42,3981
	$1/2(1/2)$	0	43,4338
	$2p^5(^2P_{3/2}) 3d$	$3/2(1/2)$	0
		1	46,1338
		2	46,1526
$3/2(3/2)$		4	46,1940
		3	46,2019
		2	46,2613
		3	46,2666
$3/2(3/2)$		1	46,2712
$2p^5(^2P_{1/2}) 3d$	$1/2(5/2)$	2	46,4022
		3	46,4072
		2	46,4221
	$1/2(3/2)$	1	46,4470

(Tab.8 Fortsetzung)

NaII Konfiguration	Term in jK-Notation	Gesamtdreh- impuls	Energie (eV)
$2p^5(^2P_{3/2}) 4s$	$3/2(3/2)$	2	46,2404
		1	46,2871
$2p^5(^2P_{1/2}) 4s$	$1/2(1/2)$	0	46,3908
		1	46,4401
$2p^5(^2P_{3/2}) 5s$	$3/2(3/2)$	2 } 1 }	48,9382
$2p^5(^2P_{1/2}) 5s$	$1/2(1/2)$	0 } 1 }	49,1354
$2p^5(^2P_{3/2}) 4d$	$3/2(3/2)$	1	48,9770
$2p^5(^2P_{3/2}) 6s$	$3/2(3/2)$	2 } 1 }	50,2078
$2p^5(^2P_{1/2}) 6s$	$1/2(1/2)$	0 } 1 }	50,3889
NaIII ( $^2P_{3/2}$ )	Grenze		52,4431
NaIII ( $^2P_{1/2}$ )	Grenze		52,6122

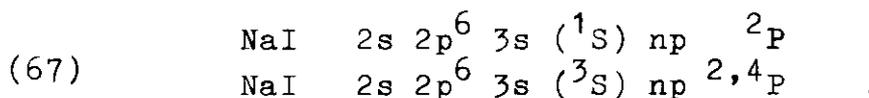
Sämtliche Werte wurden durch Umrechnung aus den Daten Ref.<sup>1</sup> und <sup>127</sup>  
bzw. <sup>129</sup> ermittelt. Der Fehler der Energiewerte ist kleiner  
als 0,0005 eV.

von uns die Energiematrizen der Konfiguration  $2p^5 3p^2$  (unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Aufspaltung, s. Anhang B) aufgestellt; die Lösung des Eigenwertproblems ergab zusammen mit anderen Abschätzungen, daß jener spezielle Term auf der hochenergetischen Seite dieser Konfiguration bei ca. 40 eV liegen müßte. Ederers Zuordnung scheint also nicht richtig zu sein. Darüberhinaus erbrachten diese Berechnungen eine Vielzahl dicht beieinander liegender Energieniveaus, so daß keine eindeutige Zuordnung vorgenommen werden konnte.

Der Bereich der hier diskutierten Doppelanregungen ist mit Erreichen der Grenzkonfiguration  $\text{NaIII } 2p^5$  beendet; diese obere Grenze liegt nach Auswertung spektroskopischer Daten <sup>129</sup> ( $\text{NaI}$ ,  $\text{NaII}$  und  $\text{NaIII}$ ) bei 52,612 eV. Bereits ab 47,2 eV ist das Spektrum aber wegen der vielen Seriengrenzen, die selbst wiederum gegen diese Grenze  $\text{NaIII } 2p^5$  konvergieren, völlig strukturlos.

#### IV.4 Die Autoionisationsstrukturen zwischen 65 und 70 eV

Zwischen 65 und 70 eV (Abb.7 und 15) gibt es erstmalig die Möglichkeit zur Ionisation der 2s-Schale. Die wahrscheinlichen Endkonfigurationen und Terme sind dann



Eine Doppelanregung der 2p-Schale kann hier ausgeschlossen werden, weil die Konfiguration  $\text{NaI } 2p^4 3s^2 3p$  nach Hartree-Fock-Berechnungen bei ca. 75,9 eV liegt; ähnlich wird die simultane Anregung von 2s- und 3s-Elektron zur Konfiguration  $\text{NaI } 2s \, 2p^6 \, 3p \, 4s$  erst bei 73,3 eV zu erwarten sein.

Connerade et al.<sup>13</sup>, die nur die Linie bei 66,6 eV sahen, interpretierten ihre rechte Kante als Seriengrenze  $2s \, 2p^6 \, 3s \, ({}^3S)$ ; die Linie selbst, so argumentierten sie, sei zu deuten als Häufungspunkt der Oszillatorstärke konvergierender Serienmitglieder. Ihre Interpretation wird von ihnen einerseits mit

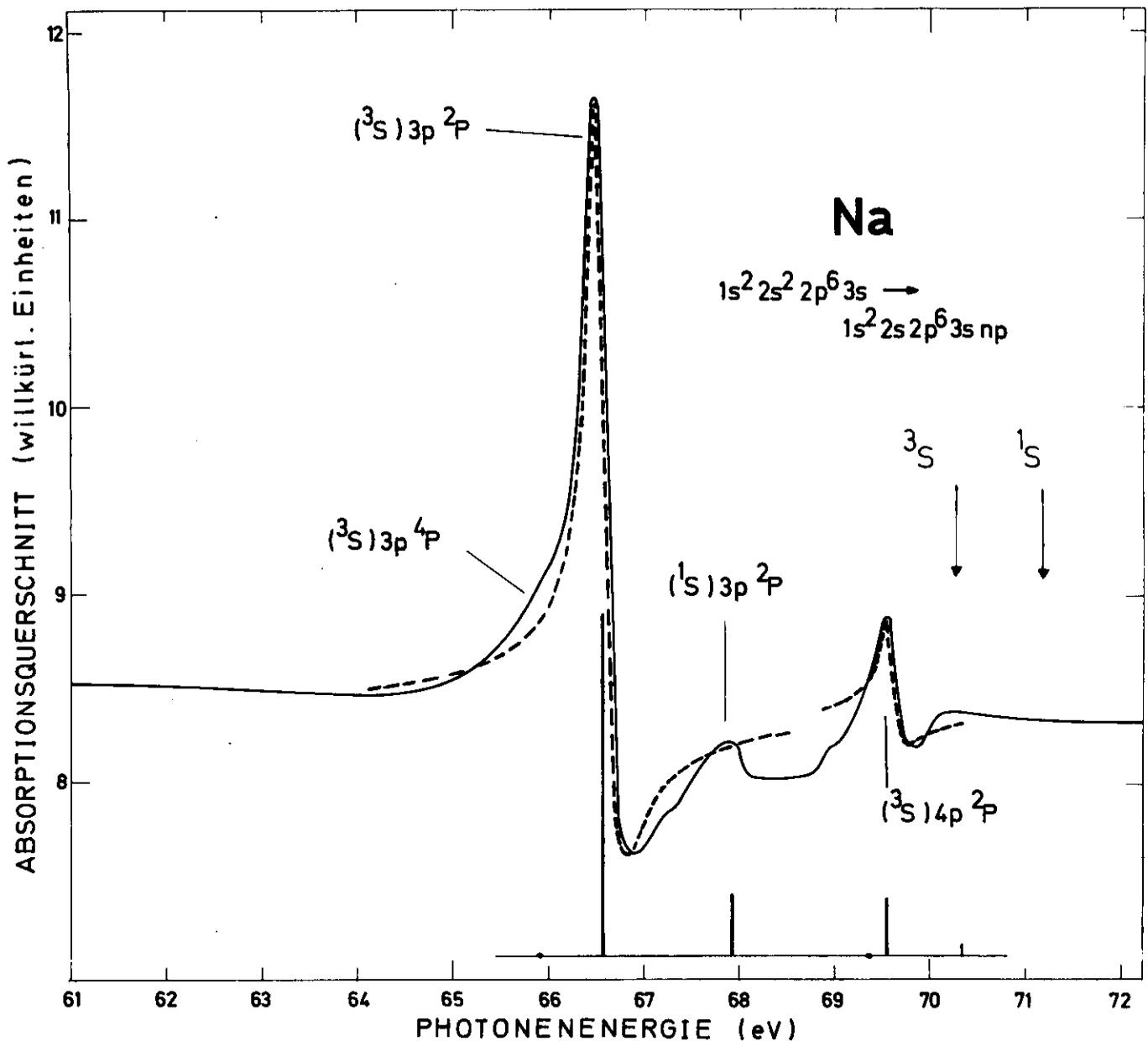


Abb.15 Absorptionsspektrum von Na-Dampf zwischen 61 und 72 eV

Die gestrichelten Kurven wurden durch Anpassung mit Hilfe von Fano's Formel <sup>132</sup> erhalten.

Unten: Theoretisch berechnetes Spektrum (ohne Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung; Anpassung an den Schwerpunkt der Konfigurationen); die theoretische Linie bei 68 eV liegt eigentlich bei 69 eV; da die Konfigurationswechselwirkung mit den Konfigurationen höherer Energie aber beträchtlich ist, wurde jene Linie nach ca. 68 eV verschoben. Die Seriengrenzen <sup>3</sup>S und <sup>1</sup>S sind das Ergebnis von Hartree-Fock-Berechnungen.

den Daten von Bearden und Burr <sup>130</sup> ( $L_{II,III} = 31,1$  und  $L_I = 63,3$  eV), andererseits durch Berechnungen an Hand des von uns ebenfalls benutzten Hartree-Fock-Programms <sup>86</sup> begründet. Die Natriumdaten von Bearden und Burr stammen zum Teil aus Photoemissionsmessungen an festem Natrium. Bei diesen Festkörpermessungen <sup>131</sup> wird die energetische Lage zum Beispiel eines Rumpfniveaus relativ zu einer Bezugsenergie (z.B. Vakuumenergie) ermittelt. Wegen dieses speziellen Bezugs kann das Ergebnis nicht direkt mit dem atomaren Absorptionsspektrum verglichen werden. Da aber die Rumpforbitale im Festkörper lokalisiert sind und sich von denen des entsprechenden Atoms nicht allzu stark unterscheiden (s. auch IV.5), können Photoemissionsmessungen dagegen den energetischen Abstand verschiedener Rumpfstände in guter Näherung wiedergeben. Anstatt, wie Connerade et al. den Einsatz der 2s-Absorption bei 63,3 eV zu erwarten, läßt sich aus jenen Daten nur der Schluß ziehen, daß der Abstand der Rumpfniveaus (Seriengrenzen)  $2s2p^63s$  und  $2s^22p^53s$   $63,3$  minus  $31,1$ , also  $32,2$  eV beträgt. Der Schwerpunkt der Seriengrenzen der Konfigurationen Gl.(67) ist beim Atom daher bei  $70,3 \pm 1$  eV und nicht wie Connerade et al. annehmen, bei  $66,6$  eV zu erwarten.

Die Hartree-Fock-Berechnungen, die von Connerade et al. zusätzlich zur Stützung ihrer Interpretation durchgeführt wurden, sind von uns nachvollzogen worden. Durch Zufall erhielten wir für die Seriengrenzen die gleichen Energiewerte. Eine genauere Untersuchung der radialen Wellenfunktionen 2s und 3s offenbarte aber eine sehr schlechte Orthogonalität; da Gl.(32) aber Vorbedingung für die richtige Energieberechnung ist, sind die Connerade'schen Werte zweifelhaft. In unseren folgenden Berechnungen, die eine wesentlich bessere Orthogonalität zeigten, ergab sich, daß die Seriengrenzen  $2s2p^63s$  ( $^3S$ ) und  $2s2p^63s$  ( $^1S$ ) zwischen 70 und 72 eV mit einem relativen Abstand von kleiner als 0,9 eV liegen müssen (Matrixelemente in Anhang B).

Mit einer anderen Methode läßt sich ebenfalls eine brauchbare Abschätzung für die gesuchte Ionisationsgrenze geben. Man baut die gewünschte Konfiguration aus den einzelnen Elektronen zu-

sammen, wobei die Wechselwirkungsenergien mit Hilfe spektroskopischer Daten ähnlicher Konfigurationen gewonnen werden :

Bei der Energieabschätzung von NaII  $2s2p^63s$  ist die in der Moore'schen Tabelle <sup>129</sup> angegebene Konfiguration NaIII  $2s2p^6$  nützlich. Bezogen auf den Grundzustand NaI hat sie die Energie 85,23 eV. Die Bindungsenergie des 3s-Elektrons an diesen NaIII-Rumpf sollte in guter Näherung gleich der an den MgIII  $2s^22p^6$ -Rumpf sein (15,03 eV). Der Schwerpunkt der gesuchten Seriengrenzen ist demnach bei 70,2 eV zu erwarten. Wenn man berücksichtigt, mit welchen einfachen Mitteln diese Energieabschätzung durchgeführt wurde, dann ist die Übereinstimmung mit dem Ergebnis der beiden ersten Methoden bemerkenswert. Die Strukturen zwischen 65 und 70 eV sind damit als Mitglieder der Serien Gl.(67) zu deuten, die gegen jene diskutierten Seriengrenzen konvergieren.

Bei den breiten, asymmetrischen Linienformen handelt es sich um Beutler-Fano-Profile <sup>132</sup> (s. auch Ref. <sup>133</sup>), die durch Wechselwirkung der diskreten Zustände mit den darunterliegenden Kontinua erklärt werden können. Je nach Phasenlage der Übergangsmatrixelemente der diskreten - bzw. Kontinuumswellenfunktionen kommt es auf Grund konstruktiver oder destruktiver Interferenzen auf der einen zu verstärkter, auf der anderen Seite zu verminderter Absorption. Hinzu kommt der bei den Fensterlinien (IV.3) begründete Effekt der Absorptionsverminderung, der bereits mit der Abstoßung der sich störenden Zustände erklärt wurde.

Für den Fall der Wechselwirkung eines diskreten Zustandes mit einem Kontinuum beschreibt Fano <sup>132</sup> den Wirkungsquerschnitt des Autoionisationsprofils mit

$$(68) \quad \sigma(\epsilon) = \sigma_a \frac{(q + \epsilon)^2}{(1 + \epsilon)^2} + \sigma_b \quad ,$$

$$\text{wobei} \quad \epsilon = (E - E_r) / \frac{1}{2}\Gamma \quad .$$

$\epsilon$  gibt die Abweichung der Photonenenergie  $E$  von der Resonanz-

energie  $E_r$  an;  $1/2 \Gamma$  ist die halbe Breite der Linie;  $\epsilon_a$  steht für den Teil des Kontinuums, der wechselwirkt, und  $\epsilon_b$  für den nicht wechselwirkenden Anteil; das Linienprofil wird durch den Profilindex  $q$  charakterisiert. Alle Parameter sind mit Hilfe der entsprechenden Wellenfunktionen berechenbar.

Nach Ermittlung dieser Parameter aus dem experimentellen Spektrum mit Hilfe der von Shore <sup>134</sup> angegebenen graphischen Methode konnten die Strukturen bei 66,6 und 69,6 eV durch die Formel Gl.(68) angenähert werden (gestrichelt in Abb.15). Für den Profilindex  $q$  ergaben sich dabei die Werte -2 bzw. -1,8 und für die Breite  $\Gamma$  0,3 bzw. 0,2 eV <sup>\*</sup>. Die Abweichungen zwischen dem theoretischen Linienprofil und dem experimentellen Spektrum lassen sich nach Berechnung der Energien und Oszillatorstärken (der diskreten Zustände, ohne Kontinuumswechselwirkung; Energiematrixelemente in Anhang B) begründen :

Die linke Schulter bei 66 eV enthält den Term  $2s2p^6 3s(3S)3p^4 P$ ; die Autoionisationslinie selbst ist wegen der großen Oszillatorstärke mit  $(3S)3p^2 P$  zu interpretieren; das Maximum bei 68 eV wurde nach Berücksichtigung starker Konfigurationswechselwirkung ( $2s2p^6 3s3p/2s2p^6 3s4p$ ; Matrixelemente in Anhang C) als  $(1S)3p^2 P$  erkannt. Die Rechnungen zeigen außerdem, daß die breite Linie bei 69,6 eV der Konfiguration  $2s2p^6 3s4p$  angehört. Die Oszillatorstärke und das der Struktur  $(3S)3p^2 P$  ähnliche Linienprofil lassen den Term  $(3S)4p^2 P$  vermuten.

Eine Aufspaltung der LS-Terme in die einzelnen Energieniveaus ist bei der Auflösung von ca. 0,03 eV im Spektrum nicht sichtbar. Der für diese Aufspaltung verantwortliche Spin-Bahn-Parameter  $\zeta$  des äußeren p-Elektrons muß in Übereinstimmung mit Gl.(48) recht klein sein; die Hartree-Fock-Berechnungen

<sup>\*</sup> Da diese Werte ( $q$  und  $\Gamma$ ) durch Auswertung der Photoplaten gewonnen wurden, sind sie mit einem nicht zu vernachlässigenden Fehler behaftet; der relative Fehler beträgt schätzungsweise 30%. - Bei der 2s-Absorption des benachbarten Neons <sup>135</sup> besitzt die der Konfiguration  $NeI 2s2p^6 3p$  zugeordnete Autoionisationslinie den Profilindex -1,6 ( $\pm 0,02$ ) und eine Breite  $\Gamma$  von 0,013 ( $\pm 0,002$ ) eV.

ergeben

$$\begin{aligned} \xi_{3p} &= 0,0036 \text{ eV} &= 29 \text{ cm}^{-1} \\ \xi_{4p} &= 0,0005 \text{ eV} &= 4 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad \neq$$

Die Breite der Linien läßt vermuten, daß auch bei besserer instrumenteller Auflösung die Spin-Bahn-Aufspaltung nicht sichtbar wird.

Nach Gl.(45) sollte bei einem Spin-Bahn-Parameter, der klein verglichen mit den elektrostatischen Energien  $F^k$  und  $G^k$  ist, die LS-Kopplung gegenüber anderen Kopplungstypen begünstigt sein. Dieses wird durch die Berechnungen vollauf bestätigt, die einen ausgeprägten LS-Charakter ergeben (Für die Hauptquantenzahl  $n=3$  beträgt er 77% und für  $n>3$  mehr als 99%).

#### IV.5 Relativer Verlauf der Kontinuumsabsorption Vergleich mit dem Spektrum des Festkörpers

Abb.16 zeigt noch einmal das in dieser Arbeit vorgestellte Absorptionsspektrum des Natrium-Dampfes. Der absolute Wirkungsquerschnitt der Abbildung bezieht sich nur auf die atomaren Berechnungen von McGuire<sup>113,136</sup> und Boyd<sup>121</sup>.

Zur Berechnung der Kontinuumsabsorption ermittelte McGuire die Wellenfunktionen durch Lösung der radialen Schrödingergleichung bei Verwendung des Rumpfpotentials, das von Herman und Skillman<sup>137</sup> in der Hartree-Fock-Slater-Näherung berechnet wurde. Die Absorptionsquerschnitte erhielt er unter Benutzung der Dipol-Längen-Formel<sup>80</sup>.

Boyd dagegen übernahm die gebundenen Hartree-Fock-Wellenfunk-

\* Die gemessenen Parameter  $\xi_{3p}$  und  $\xi_{4p}$  der vergleichbaren Magnesium I - Konfiguration<sup>129</sup>  $2s^2 2p^6 3snp$  sind 20 bzw. 2  $\text{cm}^{-1}$ .

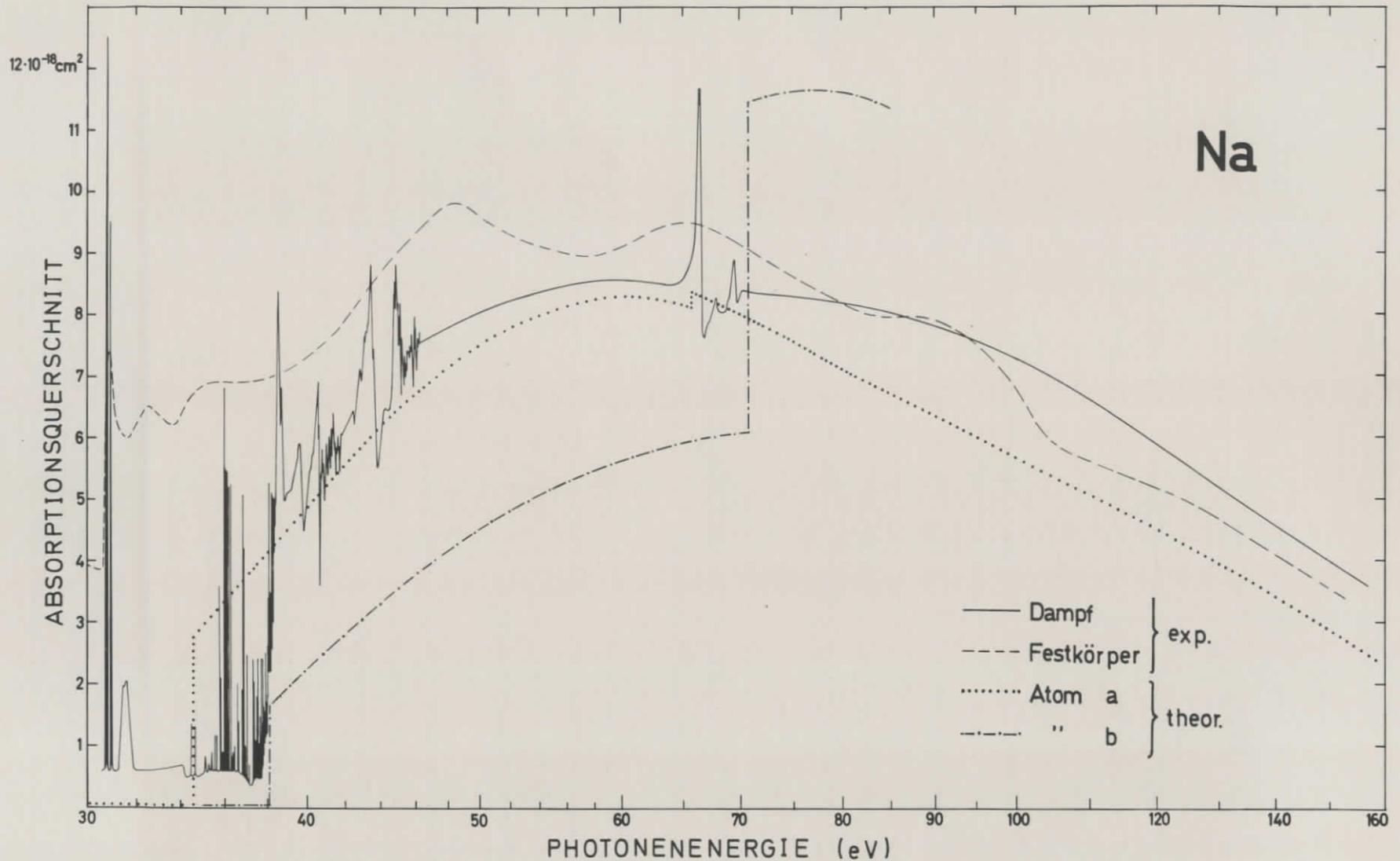


Abb.16 Vergleich des Absorptionsspektrums von Na-Dampf, des entsprechenden Festkörperspektrums <sup>22</sup> und der theoretischen atomaren Kontinuumsabsorption, die a) von McGuire <sup>113</sup> und b) von Boyd <sup>121</sup> berechnet wurde. (Der absolute Absorptionsquerschnitt gilt nur für a) und b).)

tionen von D.R. und W. Hartree <sup>138</sup>; die freien Orbitale wurden als Lösung der Schrödingergleichung ermittelt, wobei ein reines Coulomb-Potential angenommen wurde. Der Wirkungsquerschnitt ergab sich aus den Formeln, die von Bates <sup>82</sup> für die Photoionisation insbesondere der leichten Elemente angegeben sind; auch hier liegt die Dipol-Längen-Formulierung zu Grunde.

Der relative Anstieg des Kontinuums zwischen 39 und 60 eV wird gleichermaßen von McGuire und Boyd wiedergegeben. Er läßt sich durch den verzögerten Oszillatorstärkeeinsatz der  $2p \rightarrow d$  - Absorption, der durch die Zentrifugalbarriere <sup>81</sup> der d-Wellenfunktionen bedingt ist, erklären. Ein Vergleich der Ergebnisse von McGuire und Boyd zeigt aber, daß die Unterschiede der Absolutwerte recht groß sind. Insbesondere ist der Beitrag der 2s-Absorption am Einsatz (65 - 70 eV) bei Boyd um den Faktor 20 größer als bei McGuire. Verglichen mit dem experimentellen Spektrum scheint letzterer das Absorptionsverhältnis des 2p-Einsatzes (bei 35 eV) zu dem des 2s-Einsatzes (bei 65 eV) besser wiederzugeben als Boyd. Die großen Abweichungen liegen vermutlich weniger an den unterschiedlichen Potentialen und Wellenfunktionen, die beide benutzen, als vielmehr an einem numerischen Effekt, der in der angelsächsischen Literatur unter dem Namen "Cancellation" bekannt ist: Bei der Berechnung der Kontinuumsabsorption zeigt sich nämlich oft, daß die negativen und positiven Beiträge im Integranden des Dipolmoments nahezu gleich groß sind, so daß der relative Fehler des Integralwertes beträchtlich sein kann. Da der absolute Wirkungsquerschnitt nicht gemessen wurde, kann ein endgültiges Urteil über die beiden Berechnungen nicht gefällt werden.

In Abb.16 ist zusätzlich das von Haensel et al. <sup>22</sup> gemessene Photoabsorptionsspektrum (relativ) des festen Natriums eingezeichnet. Beim Vergleich fällt auf, daß die  $L_{II,III}$  - Kante ( $30,68 \pm 0,1$  bzw.  $30,84 \pm 0,1$  eV) mit dem entsprechenden Einsatz der atomaren 2p-Absorption ( $30,77 \pm 0,02$  bzw.  $30,93 \pm 0,02$  eV) nahezu zusammenfällt <sup>\*</sup>. Auch die Spin-Bahn-Aufspaltung der

<sup>\*</sup> Diese Übereinstimmung der Energie des Absorptionseinsatzes bei Atom und Festkörper ist keineswegs selbstverständlich: z.B. liegt die Mg  $L_{II,III}$  - Kante <sup>22</sup> bei 49,7 eV, der 2p-Einsatz des Mg-Atoms dagegen bei 54,8 eV <sup>114,139</sup>.

$2p^5$ -Schale stimmt mit 0,17 eV beim Atom und ca. 0,16 eV beim Festkörper gut überein. Indirekt wird damit gezeigt, daß die Wellenfunktionen des Rumpfes in Atom und Festkörper ähnlich sein müssen. Hiermit ist auch begründet, daß die relativen Energie-lagen von Rumpfständen in der festen - und der Gasphase in guter Näherung übereinstimmen sollten; eine Eigenschaft, die in Kapitel IV.4 zur Abschätzung von atomaren Eigenwerten mit Hilfe von Photoemissionsdaten des festen Natriums benutzt wurde. Sie wird auch plausibel, wenn man die räumliche Ausdehnung der atomaren Wellenfunktionen mit dem kleinsten Abstand zweier Festkörper- oder auch Molekülatome vergleicht: Zu diesem Zweck wurden die radialen Wellenfunktionen des NaI-Grundzustandes berechnet (Abb.17). Bei festem Natrium <sup>140</sup> und beim Na<sub>2</sub>-Molekül <sup>141</sup> beträgt der Abstand nächster Nachbarn 3,7Å ( 7 Bohr'sche Radien  $a_0$ ). Wegen ihrer geringen Ausdehnung werden sich die entsprechenden Orbitale 1s, 2s und 2p in Atom, Festkörper und Molekül kaum unterscheiden. Das 3s-Orbital dagegen, das beim Atom einen radialen Erwartungswert von 4,2  $a_0$  hat, wird beim Einbau in Festkörper oder Molekül stark mit anderen Atomen überlappen und dementsprechend verändert werden. Daher ist auch zu verstehen, daß Spektren, die durch Übergänge in weiter außenliegende Orbitale entstehen, stark vom Aggregatzustand abhängen. So zeigt das atomare Spektrum (Abb.16) zwischen 31 und 39 eV eine Vielzahl von diskreten Linien, während beim Festkörper nur zwei breite relative Maxima erkennbar sind.

Die Photoabsorption des Na<sub>2</sub>-Moleküls ist in diesem Energiebereich noch nicht gemessen worden; es ist aber zu vermuten, daß die breiten Strukturen zwischen 31,5 und 35,6 eV jenem Molekül angehören. (Bei der Messung des Dampfspektrums betrug der Molekularanteil ca. 5%).

Das Na<sub>2</sub>- Molekül hat eine Dissoziationsenergie von 0,7 eV <sup>141</sup>; so könnte vielleicht die Struktur bei 31,5 eV, die ca. 0,7 eV oberhalb der ersten beiden atomaren Linien liegt und eine angedeutete Aufspaltung von ca. 0,2 eV besitzt, durch den Übergang eines 2p-Elektrons in einen antibindenden Zustand erklärt werden; das Molekül könnte dabei in zwei neutrale Na-Atome zerfallen, von denen sich das eine im Grundzustand und das andere

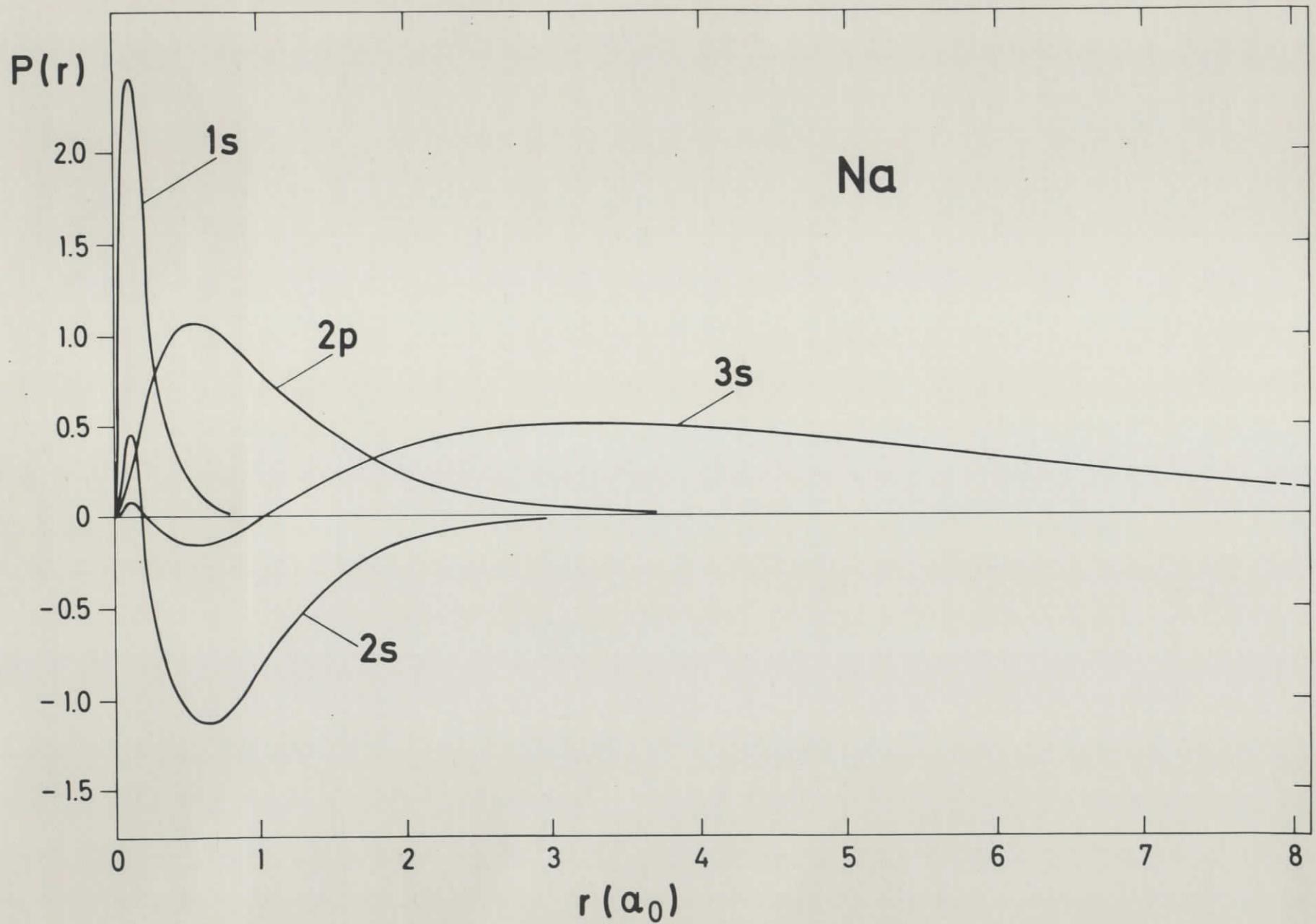


Abb.17 Radiale Wellenfunktionen  $P(r) = r \cdot R(r)$  von atomarem Natrium im Grundzustand



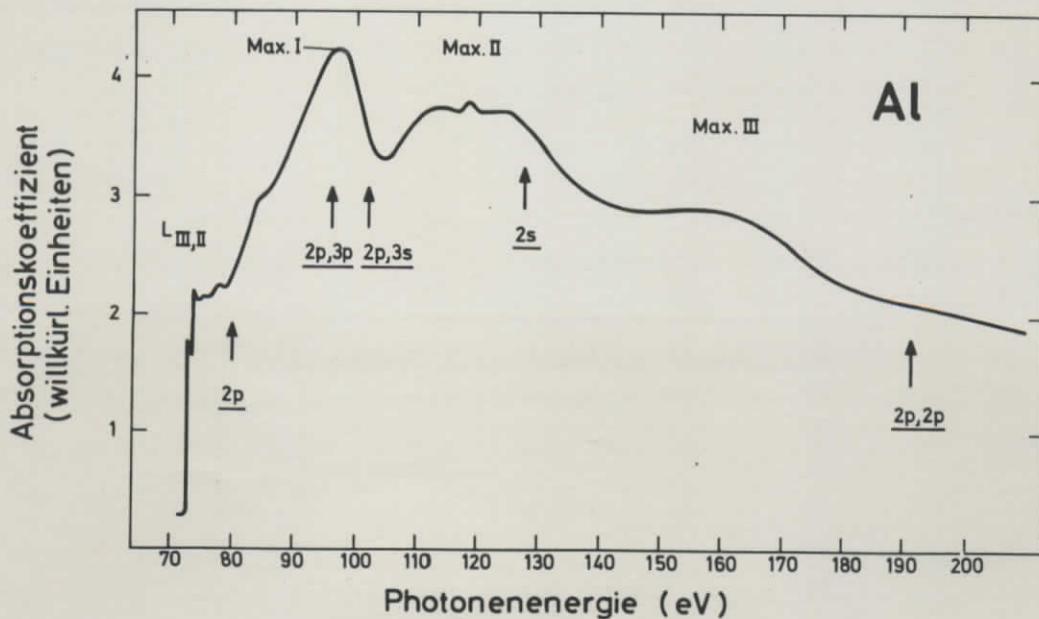
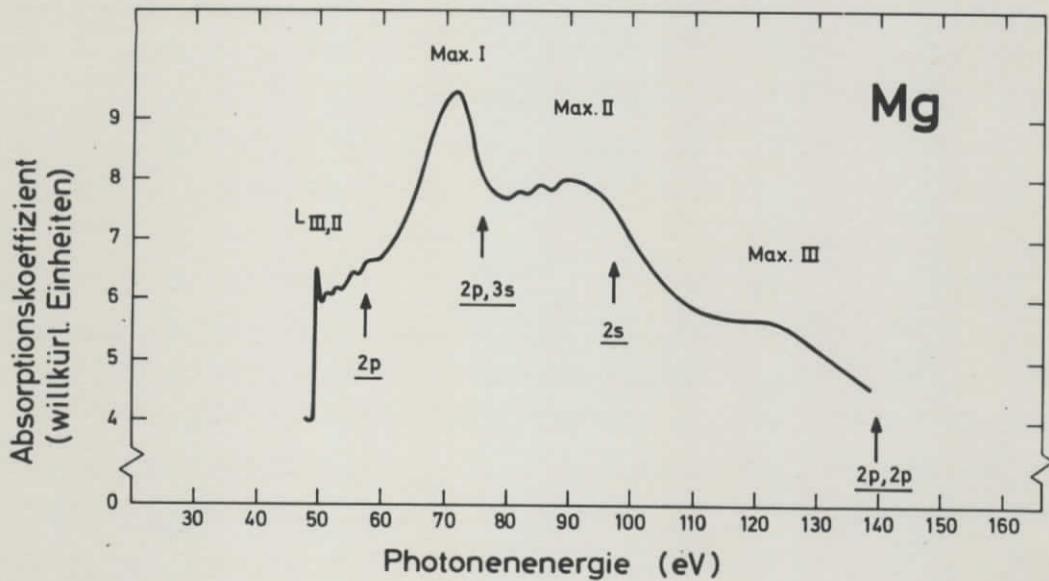
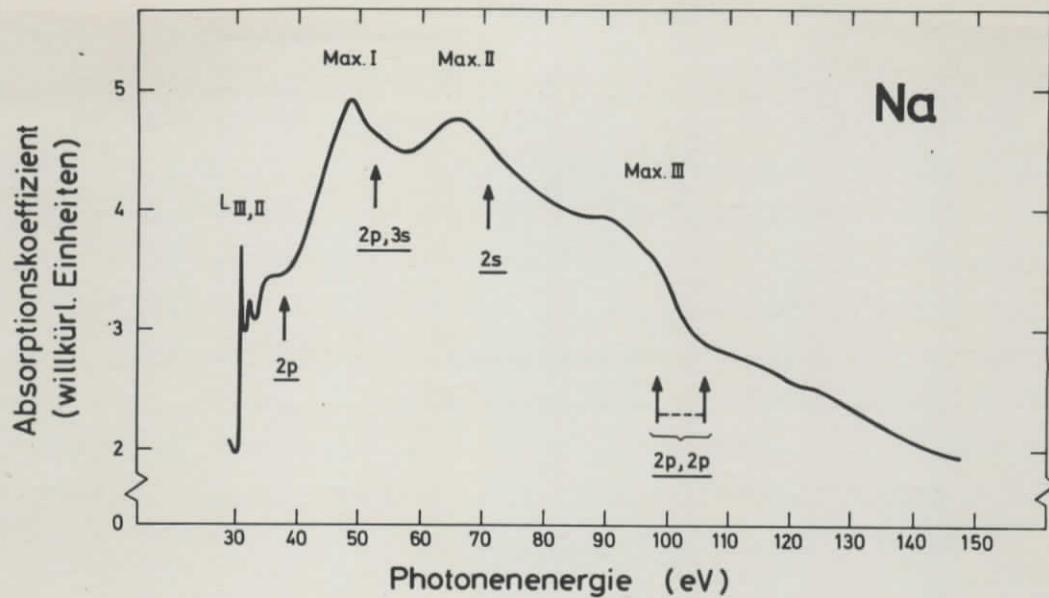


Abb.18 Vergleich der Absorptionsspektren der Metalle Natrium, Magnesium und Aluminium mit den Ionisationsgrenzen der entsprechenden Atome (Die Elektronen, die bei den durch Pfeile gekennzeichneten Energien frei werden, sind unterstrichen.)

einstimmen sollten. Für einen Vergleich mit dem Festkörperspektrum wurden daher für Na, Mg und Al die atomaren Ionisationsenergien von Rumpfelektronen ermittelt. Da das atomare Natrium ebenso wie das Magnesium<sup>114,139</sup> bei Absorption starke Doppelanregungen zeigt ( , - das Spektrum des atomaren Aluminiums wurde bisher nicht gemessen - , ), wurden außerdem die Ionisationsgrenzen von einigen Zweielektronenanregungen berechnet. Die Bestimmung der Energien erfolgte teils mit Hilfe spektroskopischer Daten<sup>129</sup>, teils an Hand von Hartree-Fock-Berechnungen. Die atomaren Energiewerte sind in Abb.18 durch Pfeile gekennzeichnet; die Bezeichnung gibt jeweils an, welche Elektronen das Atom verlassen haben.\*

In allen drei Spektren fällt auf, daß die Ionisationsgrenze der 2p-Anregung am hochenergetischen Ende des Feinstrukturbereiches liegt, der sich der  $L_{II,III}$ -Kante anschließt. Die übrigen Energiewerte sind fast ausnahmslos jeweils auf der hochenergetischen Seite am Abfall der Maxima I, II und III zu finden.

Um die gefundene Systematik noch genauer zu untersuchen, wurden die Energielagen der Maxima und der Ionisationsgrenzen in Abb.19 als Funktion der Kernladung aufgetragen.\*\* Entsprechend dem Moseley'schen Gesetz zeigen die atomaren Ionisationsenergien 2p und 2s annähernd quadratisches Verhalten. Auffällig ist der parallele Verlauf der Kurven 2p mit  $L_{II,III}$ , 2p,3s mit Max I und 2s mit Max II. Die Ionisationsenergie der 2p,2p-Anregung scheint bei Mg und Al aus dem Rahmen zu fallen. (Hier muß bemerkt werden, daß die starke Aufspaltung der  $2p^4$ -Schale von ca. 10 eV nicht berechnet wurde.)

\* Bei den Doppelanregungen der Art 2p,3s und 2p,3p ist der Vergleich von Atom und Festkörper etwas problematisch, weil die Elektronen 3s und 3p beim Metall im Gegensatz zum isolierten Atom nach unseren bisherigen Vorstellungen nahezu frei (Elektronengas) und an keinen bestimmten Atomrumpf gebunden sind.

\*\* Die Daten des benachbarten Neons wurden hinzugefügt; das von Keitel<sup>144</sup> untersuchte feste Neon zeigt bei 61 eV eine Struktur, deren Lage und Breite mit der atomaren Anregung von zwei 2p-Elektronen korreliert erscheint.

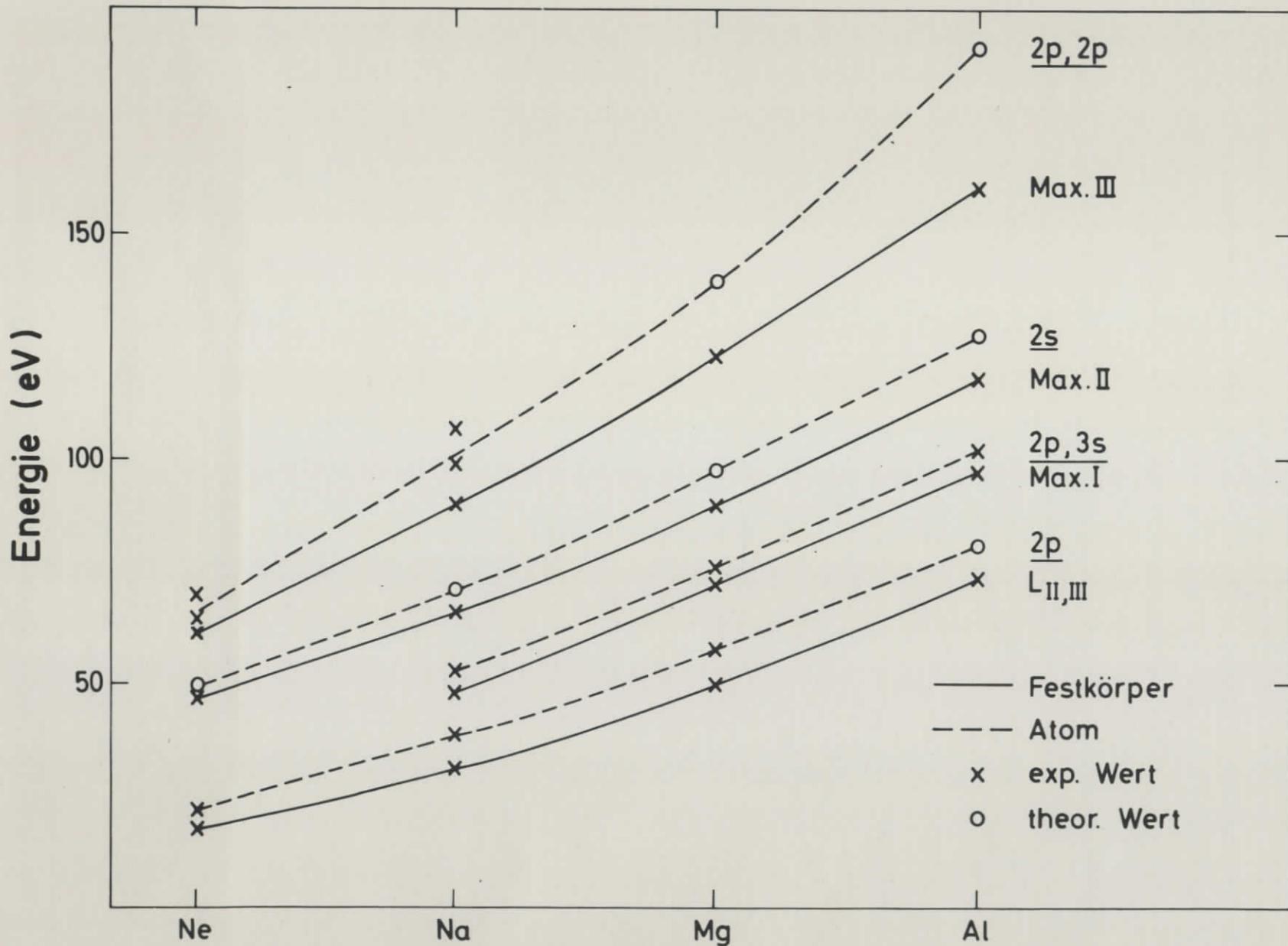


Abb.19 Vergleich der Energien der prominenten Festkörperstrukturen ( $L_{II,III}$ , Max I, II und III) mit denen der atomaren Ionisationsenergien für Neon, Natrium, Magnesium und Aluminium (s. Abb.18)

Die hier dargestellten bemerkenswerten Korrelationen zwischen atomaren Energiewerten und Festkörperspektren können keine endgültige Erklärung der auffälligen Maxima bringen. Im Zusammenhang mit den starken Doppelanregungen, die beim Natrium- und Magnesiumatom gefunden wurden, lassen sie doch vermuten, daß im Festkörper neben typischen Festkörpereffekten wie z.B. Plasmaronen auch Doppelanregungen eine Rolle spielen.

Photoemissionsmessungen an festem Natrium, Magnesium und Aluminium, bei denen gezielt nach solchen Doppelanregungen gesucht wird, könnten hier vielleicht Klarheit schaffen.

## V. Zusammenfassung

Mit Hilfe der Synchrotronstrahlung des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY wurden Photoabsorptionsmessungen an dampfförmigen Natrium im Photonenenergiebereich von 30 bis 150 eV durchgeführt<sup>145</sup>. Die beheizte Absorptionszelle arbeitete nach dem Heat-Pipe-Prinzip bei einem Natrium-Dampfdruck von ca. 1 Torr und einer Dampfsäulenlänge von ca. 90 cm. Das Spektrum wurde bei streifendem Einfall mit Gitterspektrographen in Rowlandmontierung gemessen, wobei entweder mit Photoplatten oder einem photoelektrischen Detektor gearbeitet wurde. Die erreichte Auflösung betrug  $0,08 \text{ \AA}$ . Die Wellenlängeneichung erfolgte an Heliumlinien und durch Anpassung an einige Linien des von Connerade et al.<sup>13</sup> gemessenen Natrium-Absorptionsspektrums.

Im Vergleich zu Connerade et al. konnte die Zahl der gefundenen Linien beträchtlich erweitert werden. Erstmals wurde auch der relative Verlauf der Kontinuumsabsorption in diesem Spektralbereich gemessen.

Bei den auftretenden Linien lassen sich drei Bereiche unterscheiden :

- a) Die Anregungen eines 2p-Elektrons in diskrete Zustände zwischen 30 und 39 eV mit einer Vielzahl von scharfen Linien. Sie konvergieren gegen vier Seriegrenzen; der typische Seriencharakter ist aber erst zwischen vorletzter und letzter Seriegrenze erkennbar.
- b) Die Strukturen zwischen 39 und 52 eV sind mit der simultanen Anregung eines 2p- und des äußeren 3s-Elektrons zu erklären. Zwischen diesen breiten, asymmetrischen Linien, die zum Teil mit beachtlicher Oszillatorstärke auftreten, sind Fensterlinien zu erkennen; sie weisen auf eine starke Wechselwirkung mit den darunterliegenden Kontinua hin.
- c) Die Autoionisationslinien zwischen 65 und 70 eV entstehen durch die Anregung eines 2s-Elektrons. Die typischen Beutler-Fano-Profile beweisen eine nicht zu vernachlässigende Kontinuumswechselwirkung.

Ein kleiner Teil der Ergebnisse der durchgeführten, umfang-

reichen, quantenmechanischen Berechnungen wurde vorgestellt; die Rechnungen erfolgten im Rahmen eines Mehrelektronenatommodells, bei dem zusätzlich zur Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern auch die Coulomb- und Austauschwechselwirkung der Elektronen untereinander sowie die Spin-Bahn-Aufspaltung berücksichtigt wurde. Zum Teil wurden die absoluten Energielagen und außerdem Multiplett-Aufspaltungen, absolute Oszillatorstärken und zusätzlich der Kopplungscharakter ermittelt.

Gute Übereinstimmung in den Aufspaltungen und relativen Oszillatorstärken bei Theorie und Experiment zeigen die ersten Linien bei 30 und 36 eV. Eine Interpretation der folgenden dicht beieinander liegenden Strukturen konnte nicht durchgeführt werden, da die Konfigurationswechselwirkung, die in den Berechnungen nicht berücksichtigt wurde, beträchtlich zu sein scheint.

Bei den Autoionisationslinien zwischen 65 und 70 eV wurde an Hand mehrerer Abschätzungen und Hartree-Fock-Berechnungen gezeigt, daß die hier von Connerade et al. durchgeführte Interpretation zu korrigieren ist.

Die Energie und Aufspaltung der Ionisationsgrenze der 2s-Anregung, die im Spektrum nicht sichtbar und bisher nur ungenau bekannt ist, wurde neu berechnet; sie liegt demnach zwischen 70 und 72 eV mit einer Aufspaltung von kleiner als 0,9 eV (Abstand  $^3S_1$ ,  $^1S_0$ ).

Der Vergleich des atomaren Spektrums mit dem entsprechenden Absorptionsverlauf des festen Natriums zeigt in Energielage und Aufspaltung eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen der  $L_{II,III}$ -Kante und dem Einsatz der atomaren 2p-Absorption. Eine direkte Zuordnung der übrigen Strukturen des Festkörperspektrums, insbesondere seiner drei auffälligen Maxima zwischen 48 und 90 eV, gelingt nur beim zweiten Maximum; es scheint mit der atomaren 2s-Absorption korreliert zu sein.

Es wurde begründet, daß beim Natrium die relativen Energielagen von Rump fzuständen in Atom und Festkörper nahezu übereinstimmen

sollten. Diese Eigenschaft berechtigte zu einem Vergleich von atomaren Ionisationsenergien mit den entsprechenden Festkörperspektren. Diese Untersuchungen wurden bei den Elementen Neon, Natrium, Magnesium und Aluminium durchgeführt. Da atomares Na und Mg auffallende Doppelanregungen zeigen, wurden zusätzlich die Ionisationsenergien von Zweielektronenanregungen berechnet. Der Vergleich dieser atomaren Energien mit den Strukturen der entsprechenden Festkörperspektren zeigt eine bemerkenswerte Korrelation. Sie legt die Vermutung nahe, daß vielleicht auch Doppelanregungen in den Spektren des festen Neons, Natriums, Magnesiums und Aluminiums eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen könnten.

Anhang A      Mögliche LS-Terme und Gesamtdrehimpulse  
einiger Konfigurationen

A1      Konfiguration     $2p^5 3s ns$

$$2p^5 3s ({}^1P) ns \quad {}^2P_{1/2, 3/2}$$

$$({}^3P) ns \quad {}^2P_{1/2, 3/2} , \quad {}^4P_{1/2, 3/2, 5/2}$$

A2      Konfiguration     $2p^5 3s^2$

$$2p^5 3s^2 \quad {}^2P_{1/2, 3/2}$$

A3      Konfiguration     $2p^5 3s nd$

$$2p^5 3s ({}^1P) nd \quad {}^2P_{1/2, 3/2} , \quad {}^2D_{3/2, 5/2} , \quad {}^2F_{5/2, 7/2}$$

$$({}^3P) nd \quad {}^2P_{1/2, 3/2} , \quad {}^2D_{3/2, 5/2} , \quad {}^2F_{5/2, 7/2} , \quad {}^4P_{1/2, 3/2, 5/2}$$

$${}^4D_{1/2, 3/2, 5/2, 7/2} , \quad {}^4F_{3/2, 5/2, 7/2, 9/2}$$

A4      Konfiguration     $2s 2p^6 3s np$

$$2s 2p^6 3s ({}^1S) np \quad {}^2P_{1/2, 3/2}$$

$$({}^3S) np \quad {}^2P_{1/2, 3/2} , \quad {}^4P_{1/2, 3/2, 5/2}$$

A5      Konfiguration     $2p^5 3p^2$

$$2p^5 (np^2 \quad {}^1S) \quad {}^2P_{1/2, 3/2}$$

$$(np^2 \quad {}^3P) \quad {}^2S_{1/2} , \quad {}^2P_{1/2, 3/2} , \quad {}^2D_{3/2, 5/2} , \quad {}^4S_{3/2} ,$$

$${}^4P_{1/2, 3/2, 5/2} , \quad {}^4D_{1/2, 3/2, 5/2, 7/2}$$

$$(np^2 \quad {}^1D) \quad {}^2P_{1/2, 3/2} , \quad {}^2D_{3/2, 5/2} , \quad {}^2F_{5/2, 7/2}$$

Anhang B      Energiematrizen ohne Konfigurationswechselwirkung

Bemerkung zur Berechnung der Matrizen

Sämtliche Matrixelemente wurden in Bezug auf reine LS-gekoppelte Basisfunktionen nach Fano's Orbiton-Methode<sup>51-53</sup> ermittelt. Soweit die Matrizen der elektrostatischen Wechselwirkung in Slater's 'Quantum Theory of Atomic Structure' (Anhang Vol.II)<sup>17</sup> enthalten sind ( $p^5_{ss}$  und  $p^5_{ds}$ ), ergeben sich bei einigen Elementen, die außerhalb der Diagonalen stehen, geringfügige Abweichungen gegenüber den in dieser Arbeit berechneten Koeffizienten. In einigen dieser Fälle wurden die Matrixelemente daher zusätzlich durch Entwicklung der Basisfunktionen nach Slater-Determinanten und anschließende Berechnung der Elemente in Bezug auf die enthaltenen Spin-Orbitale ermittelt. Die mit der letzteren Methode erhaltenen Werte stimmten ausnahmslos mit den vorher in dieser Arbeit berechneten Koeffizienten überein; daher wurde in allen Rechnungen jenen Werten gegenüber denen von Slater der Vorzug gegeben. (Wegen des ungeheuren rechnerischen Umfangs und der nur beschränkt zur Verfügung stehenden Zeit konnte nicht endgültig geklärt werden, in welcher Methode und durch welchen Fehler die Abweichungen zwischen unseren und den Slater'schen Werten hervorgerufen werden.)

Darüberhinaus wurden einige der theoretischen Spektren zusätzlich mit Hilfe von Slater's Koeffizienten berechnet; dabei ergab sich, daß die Abweichungen bei den Energiewerten gering, bei den Oszillatorstärken dagegen merklich sind.

B1 Konfiguration  $2p^5 3s ns$

Basisfunktionen	$(^3P)ns \ 4P$	$(^3P)ns \ 2P$	$(^1P)ns \ 2P$
Bezeichnung in der Tabelle	1	2	3

Gesamtdrehimpuls  $J = 1/2$

ELEMENT	I G0(3S,NS)	I G1(2P,3S)	I G1(2P,NS)	I Z(2P)
A( 1, 1)	I-0.50000000	-0.16666667	-0.16666667	0.83333333
A( 2, 1)	I 0.0	0.0	C.C	-0.23570226
A( 3, 1)	I 0.0	0.0	C.C	-0.40824829
A( 1, 2)	I 0.0	C.C	C.C	-0.23570226
A( 2, 2)	I 1.00000000	-0.16666667	C.33333333	0.66666667
A( 3, 2)	I-0.86602540	C.C	C.28867512	-0.57735027
A( 1, 3)	I 0.0	C.C	C.C	-0.40824829
A( 2, 3)	I-0.86602540	C.C	C.28867512	-0.57735027
A( 3, 3)	I 0.0	0.50000000	C.C	0.0

Gesamtdrehimpuls  $J = 3/2$

ELEMENT	I G0(3S,NS)	I G1(2P,3S)	I G1(2P,NS)	I Z(2P)
A( 1, 1)	I-0.50000000	-0.16666667	-0.16666667	0.33333333
A( 2, 1)	I 0.0	0.0	C.C	-0.37267800
A( 3, 1)	I 0.0	0.0	C.C	-0.64549722
A( 1, 2)	I 0.0	C.C	C.C	-0.37267800
A( 2, 2)	I 1.00000000	-0.16666667	C.33333333	-0.33333333
A( 3, 2)	I-0.86602540	C.C	C.28867512	0.28867513
A( 1, 3)	I 0.0	C.C	C.C	-0.64549722
A( 2, 3)	I-0.86602540	C.C	C.28867512	0.28867513
A( 3, 3)	I 0.0	0.50000000	C.C	0.00000000

Beispiel zur Benutzung der Tabellen :

$$\begin{aligned}
 & ( 2p^5 3s (^3P)ns \ 2P_{1/2} | H | 2p^5 3s (^1P)ns \ 2P_{1/2} ) = A(2,3) \\
 & = -0,86602540 \cdot G^0(3s,ns) + 0,28867512 \cdot G^1(2p,ns) - 0,57735027 \cdot Z(2p)
 \end{aligned}$$

H ist der Hamiltonoperator Gl.(49), Z(2p) der Spin-Bahn-Parameter des 2p-Elektrons.

Sämtliche Diagonalelemente beziehen sich auf die Schwerpunktsenergie der Konfiguration; d.h. zur Berechnung der absoluten Energie ist zusätzlich die Schwerpunktsenergie zu addieren <sup>17</sup>.

B2 Konfiguration  $2p^5 3s^2$

Gesamtdrehimpuls  $J = 1/2$

$$( 2p^5 3s^2 \ ^2P_{1/2} | H | 2p^5 3s^2 \ ^2P_{1/2} ) = E_{av} + 1,0 \cdot Z(2p)$$

Gesamtdrehimpuls  $J = 3/2$

$$( 2p^5 3s^2 \ ^2P_{3/2} | H | 2p^5 3s^2 \ ^2P_{3/2} ) = E_{av} - 0,5 \cdot Z(2p)$$

$E_{av}$  ist die Schwerpunktsenergie der Konfiguration.

B3 Konfiguration  $2p^5 3snd$

Gesamtdrehimpuls  $J = 1/2$

Basisfunktionen	$(^3P)nd \ ^4D$	$(^3P)nd \ ^4P$	$(^3P)nd \ ^2P$	$(^1P)nd \ ^2P$
Bezeichnung in der Tabelle	1	2	3	4

ELEMENT	I	F2(2P,ND)	G1(2P,3S)	G1(2P,ND)	G2(3S,ND)	G3(2P,ND)	Z(2P)	Z(ND)
A( 1, 1)	I	0.2CCCC000	-C.1CCCCC67	-C.CCCCC667	-0.10000000	-0.04285714	0.25000000	-1.25000000
A( 2, 1)	I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.25000000	0.25000000
A( 3, 1)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.35353339	-0.70710678
A( 4, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.61237244	0.00000000
A( 1, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.25000000	0.25000000
A( 2, 2)	I	-0.2CCCC000	-C.1CCCCC67	-C.CCCCC667	-0.10000000	-0.04285714	-0.41666667	-1.25000000
A( 3, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.11785113	-0.70710678
A( 4, 2)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.20412415	-0.60000000
A( 1, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.35353339	-0.70710678
A( 2, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.11785113	-0.70710678
A( 3, 3)	I	-0.2CCCC000	-C.1CCCCC67	C.93333333	C.20000000	-0.04285714	-0.33333333	0.50000000
A( 4, 3)	I	0.0	0.0	C.57735C23	-0.17320508	0.0	0.28867513	0.0
A( 1, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.61237244	0.00000000
A( 2, 4)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.20412415	0.0
A( 3, 4)	I	0.0	0.0	C.57735C23	-0.17320508	0.0	0.28867513	0.00000000
A( 4, 4)	I	-0.20000000	C.5CCCCC00	C.26666667	0.0	-0.04285714	-0.00000000	-1.50000000

Gesamtdrehimpuls  $J = 3/2$

Basisfunktionen	$(^3P)nd\ 4F$	$(^3P)nd\ 4D$	$(^3P)nd\ 4P$	$(^3P)nd\ 2D$			
	1	2	3	4			
Bezeichnung in der Tabelle				$(^3P)nd\ 2P$	$(^1P)nd\ 2D$	$(^1P)nd\ 2P$	
				5	6	7	
ELEMENT I F(2P,ND) I G(2P,3S) I G(2P,ND) I G(3S,ND) I G(2P,ND) I Z(2P) I Z(ND)							
*****							
I							
A( 1, 1)	I-0.05714285	-C.16666667	-C.C6666667	-0.10000000	-0.04285714	0.66666667	-1.33333333
A( 2, 1)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.27888668	0.27888668
A( 3, 1)	I 0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.00000000	-0.00000000
A( 4, 1)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.27888668	-0.55777335
A( 5, 1)	I 0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.00000000	-0.00000000
A( 6, 1)	I 0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.48304589	-0.00000000
A( 7, 1)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.00000000
-----							
A( 1, 2)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.27888668	-0.27888668
A( 2, 2)	I 0.20000000	-0.16666667	-C.C6666667	-C.10000000	-0.04285714	0.16666667	-0.83333333
A( 3, 2)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.44721360	0.44721360
A( 4, 2)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	-0.08333333	-0.83333333
A( 5, 2)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.25000000	-0.50000000
A( 6, 2)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	-0.14433757	0.00000000
A( 7, 2)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.43301270	0.00000000
-----							
A( 1, 3)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.00000000	-0.00000000
A( 2, 3)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.44721360	0.44721360
A( 3, 3)	I-0.20000000	-0.16666667	-C.06666667	-C.10000000	-0.04285714	-0.16666667	-0.50000000
A( 4, 3)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	-0.11180340	0.22360680
A( 5, 3)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.18633900	-1.11803399
A( 6, 3)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	-0.19364917	0.00000000
A( 7, 3)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.32274861	0.00000000
-----							
A( 1, 4)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.27888668	-0.55777335
A( 2, 4)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	-0.08333333	-0.83333333
A( 3, 4)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	-0.11180340	0.22360680
A( 4, 4)	I 0.20000000	-0.16666667	-C.C6666667	0.20000000	-0.04285714	0.16666667	0.41666667
A( 5, 4)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.50000000	-0.25000000
A( 6, 4)	I 0.0	C.C	C.C	-0.17320508	0.0	-0.14433757	-0.00000000
A( 7, 4)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	-0.43301270	0.00000000
-----							
A( 1, 5)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.00000000	-0.00000000
A( 2, 5)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.25000000	-0.50000000
A( 3, 5)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.18633900	-1.11803399
A( 4, 5)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.50000000	-0.25000000
A( 5, 5)	I-0.20000000	-0.16666667	C.53333333	0.20000000	-0.04285714	0.16666667	-0.25000000
A( 6, 5)	I 0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	-0.43301270	0.00000000
A( 7, 5)	I 0.0	C.C	C.57735023	-0.17320508	0.0	-0.14433757	-0.00000000
-----							
A( 1, 6)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.48304589	-0.00000000
A( 2, 6)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	-0.14433757	0.00000000
A( 3, 6)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	-0.19364917	0.00000000
A( 4, 6)	I 0.0	0.0	C.C	-0.17320508	0.0	-0.14433757	-0.00000000
A( 5, 6)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	-0.43301270	0.00000000
A( 6, 6)	I 0.20000000	0.50000000	-C.C6666667	0.0	-0.04285714	0.00000000	-1.25000000
A( 7, 6)	I 0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.75000000
-----							
A( 1, 7)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.00000000
A( 2, 7)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.43301270	0.00000000
A( 3, 7)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.32274861	0.00000000
A( 4, 7)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	-0.43301270	0.00000000
A( 5, 7)	I 0.0	0.0	C.57735023	-0.17320508	0.0	-0.14433757	-0.00000000
A( 6, 7)	I 0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.00000000	0.75000000
A( 7, 7)	I-0.20000000	C.50000000	C.26666667	0.0	-0.04285714	0.00000000	0.75000000

B4 Konfiguration 2s2p<sup>6</sup>3snp

Basisfunktionen	( <sup>3</sup> S) <sub>np</sub> <sup>4</sup> P	( <sup>3</sup> S) <sub>np</sub> <sup>2</sup> P	( <sup>1</sup> S) <sub>np</sub> <sup>2</sup> P
Bezeichnung in der Tabelle	1	2	3

Gesamtdrehimpuls J = 1/2

ELEMENT	I G0(2S,3S)	I G1(2S,NP)	I G1(3S,NP)	I Z(NP)
*****				
I				
A( 1, 1)	I -0.5CCCCCG	-C.16666667	-C.16666667	-0.83333333
A( 2, 1)	I 0.0	0.0	C.C	-0.47140452
A( 3, 1)	I 0.0	C.C	C.C	0.0
-----				
A( 1, 2)	I 0.0	C.C	C.C	-0.47140452
A( 2, 2)	I -0.5CCCCCG	C.33333333	C.33333333	C.33333333
A( 3, 2)	I 0.0	C.28867513	-C.28867513	0.0
-----				
A( 1, 3)	I 0.0	C.C	C.C	0.0
A( 2, 3)	I 0.0	C.28867513	-C.28867513	0.0
A( 3, 3)	I 1.5C000000	C.C	C.C	-1.00000000

Gesamtdrehimpuls J = 3/2

ELEMENT	I G0(2S,3S)	I G1(2S,NP)	I G1(3S,NP)	I Z(NP)
*****				
I				
A( 1, 1)	I -0.5CCCCCG	-C.16666667	-C.16666667	-0.33333333
A( 2, 1)	I 0.0	0.0	C.C	-0.74535599
A( 3, 1)	I 0.0	C.C	C.C	0.0
-----				
A( 1, 2)	I 0.0	C.C	C.C	-0.74535599
A( 2, 2)	I -0.5C000000	C.33333333	C.33333333	-C.16666667
A( 3, 2)	I 0.0	C.28867513	-C.28867513	0.0
-----				
A( 1, 3)	I 0.0	0.0	C.C	0.0
A( 2, 3)	I 0.0	C.28867513	-C.28867513	0.0
A( 3, 3)	I 1.5C000000	C.C	C.C	C.50000000

B5 Konfiguration  $2p^5 3p^2$

Gesamtdrehimpuls  $J = 1/2$

Basisfunktionen	$(3p^2 \ 1S) \ 2P$	$(3p^2 \ 3P) \ 2S$	$(3p^2 \ 3P) \ 2P$
Bezeichnung in der Tabelle	1	2	3
	$(3p^2 \ 3P) \ 4P$	$(3p^2 \ 3P) \ 4D$	$(3p^2 \ 1D) \ 2P$
	4	5	6

ELEMENT	I	F2(2P,3P)	I	F2(3P,3P)	I	GC(2P,3P)	I	G2(2P,3P)	I	Z(2P)	I	Z(3P)
*****												
I												
A( 1, 1)	I	0.0	C	.4ECCCCC	C	.C	C	.0	C	1.00000000	C	0.0
A( 2, 1)	I	0.0	C	0.0	C	.C	C	.0	C	0.13807119	C	0.47140452
A( 3, 1)	I	0.0	C	.C	C	1.CCCCCC	C	-.2C000000	C	0.47140452	C	-.66666667
A( 4, 1)	I	0.0	C	0.0	C	.C	C	.0	C	0.37377345	C	0.47140452
A( 5, 1)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	1.27240227	C	-1.05409255
A( 6, 1)	I	-.35777086	C	0.0	C	.74535595	C	0.02981424	C	0.0	C	0.0
-----												
A( 1, 2)	I	0.0	C	0.0	C	.C	C	.0	C	0.13807119	C	0.47140452
A( 2, 2)	I	0.4C000000	C	-.12CCCCC	C	-.33333333	C	-.13333333	C	-.06581768	C	0.15713484
A( 3, 2)	I	0.0	C	0.0	C	.C	C	.0	C	-.18916213	C	0.30473785
A( 4, 2)	I	0.0	C	0.0	C	.C	C	.0	C	0.02537757	C	-.33333333
A( 5, 2)	I	0.0	C	0.0	C	.C	C	.0	C	0.28679320	C	0.17568209
A( 6, 2)	I	0.0	C	0.0	C	.C	C	.0	C	0.20601133	C	0.0
-----												
A( 1, 3)	I	0.0	C	0.0	C	1.CCCCCC	C	-.20000000	C	0.47140452	C	-.66666667
A( 2, 3)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	-.18916213	C	0.30473785
A( 3, 3)	I	-.2C000000	C	-.12CCCCC	C	2.66666667	C	0.16666667	C	-.53934466	C	-.33333333
A( 4, 3)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	0.09763107	C	-.36785113
A( 5, 3)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	0.93263311	C	-.44986214
A( 6, 3)	I	0.0	C	.C	C	2.23606784	C	-.04472136	C	0.61707653	C	0.0
-----												
A( 1, 4)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	0.37377345	C	0.47140452
A( 2, 4)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	0.02537757	C	-.33333333
A( 3, 4)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	0.09763107	C	-.36785113
A( 4, 4)	I	-.2C000000	C	-.12CCCCC	C	-.33333333	C	-.13333333	C	0.13160114	C	-.77022006
A( 5, 4)	I	0.0	C	0.0	C	.C	C	.0	C	0.50992540	C	0.18633900
A( 6, 4)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	0.06366100	C	0.0
-----												
A( 1, 5)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	1.27240227	C	-1.05409255
A( 2, 5)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	0.28679320	C	0.17568209
A( 3, 5)	I	0.0	C	0.0	C	.C	C	.0	C	0.93263311	C	-.44986214
A( 4, 5)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	0.50992540	C	0.18633900
A( 5, 5)	I	0.4C000000	C	-.12CCCCC	C	-.33333333	C	-.13333333	C	1.47356120	C	-.55358145
A( 6, 5)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	-.26967233	C	0.0
-----												
A( 1, 6)	I	-.35777086	C	0.0	C	.74535595	C	0.02981424	C	0.0	C	0.0
A( 2, 6)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	0.20601133	C	-.83333333
A( 3, 6)	I	0.0	C	.C	C	2.23606784	C	-.04472136	C	0.61707653	C	-.58925565
A( 4, 6)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	0.06366100	C	0.41666667
A( 5, 6)	I	0.0	C	.C	C	.C	C	.0	C	-.26967233	C	0.18633900
A( 6, 6)	I	-.28C00000	C	-.12CCCCC	C	1.33333333	C	-.12666667	C	-.50000000	C	0.0

Gesamtdrehimpuls  $J = 3/2$

Basisfunktionen	$(3p^2 \ 1S) \ 2P$	$(3p^2 \ 3P) \ 2P$	$(3p^2 \ 3P) \ 2D$
Bezeichnung in der Tabelle	1	2	3

Basisfunktionen	$(3p^2 \ 3p) \ 4s$	$(3p^2 \ 3p) \ 4p$	$(3p^2 \ 3p) \ 4d$
Bezeichnung in der Tabelle	4	5	6
		$(3p^2 \ 1d) \ 2p$	$(3p^2 \ 1d) \ 2d$
		7	8

ELEMENT	I	F2(2P,3P)	F2(3P,3P)	G(2P,3P)	G2(2P,3P)	Z(2P)	Z(3P)
A( 1, 1)	I	0.0	C.4ECCCCC	C.C	0.0	-0.5000000	0.0
A( 2, 1)	I	0.0	0.0	1.CCCC0000	-0.2000000	-0.25482687	0.33333333
A( 3, 1)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.76352314	-0.74535599
A( 4, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	-0.16666667	-0.47140452
A( 5, 1)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.06981019	0.74535599
A( 6, 1)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.26352314	-0.74535599
A( 7, 1)	I	-0.3577086	C.C	C.74535595	0.02981424	-0.35355339	0.0
A( 8, 1)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.35355339	0.0
A( 1, 2)	I	0.0	C.C	1.CCCC0000	-0.2000000	-0.25482687	0.33333333
A( 2, 2)	I	-0.2000000	-C.12CCCCC	2.CCCCC6667	0.16666667	-0.11366257	-0.11111111
A( 3, 2)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.45780286	0.08178533
A( 4, 2)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.04784778	0.46567310
A( 5, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.04930231	-0.09394350
A( 6, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.00303534	-0.07272317
A( 7, 2)	I	0.0	C.C	2.236C6784	-0.04472136	-0.09015955	0.58925565
A( 8, 2)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.27022006	-0.00000000
A( 1, 3)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.76352314	-0.74535599
A( 2, 3)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.45780286	0.08178533
A( 3, 3)	I	0.04000000	-C.12CCCCC	-C.33333333	0.40666667	-0.87504250	-0.30710356
A( 4, 3)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.41164255	0.02427867
A( 5, 3)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.46616651	0.27372505
A( 6, 3)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.98419736	-0.39795105
A( 7, 3)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.92126666	0.26352314
A( 8, 3)	I	0.0	C.C	C.C	-0.18000000	0.15851812	-0.00000000
A( 1, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	-0.16666667	-0.47140452
A( 2, 4)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.04784778	0.46567310
A( 3, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	-0.41164255	0.02427867
A( 4, 4)	I	0.40000000	-C.12CCCCC	-C.33333333	-0.13333333	0.02932578	0.15355178
A( 5, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.17095928	0.80557446
A( 6, 4)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.22642863	0.25998093
A( 7, 4)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.08816020	1.66666667
A( 8, 4)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.32386246	-0.00000000
A( 1, 5)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.06981019	0.74535599
A( 2, 5)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.04930231	-0.09394350
A( 3, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	-0.46616651	0.27372505
A( 4, 5)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.17095928	0.80557446
A( 5, 5)	I	-0.20000000	-C.12CCCCC	-C.33333333	-0.13333333	0.43469752	-0.05555556
A( 6, 5)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.68233301	0.11921656
A( 7, 5)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.42204126	1.31761569
A( 8, 5)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.52076778	-0.00000000
A( 1, 6)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	-0.26352314	-0.74535599
A( 2, 6)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.00303534	-0.07272317
A( 3, 6)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.98419736	-0.39795105
A( 4, 6)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.22642863	0.25998093
A( 5, 6)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.68233301	0.11921656
A( 6, 6)	I	0.04000000	-C.12CCCCC	-C.33333333	-C.13333333	1.02468177	-0.67978155
A( 7, 6)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.57640954	0.26352314
A( 8, 6)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.94908754	-0.00000000
A( 1, 7)	I	-0.3577086	C.C	C.74535595	0.02981424	-0.35355339	0.0
A( 2, 7)	I	0.0	C.C	2.236C6784	-0.04472136	-0.09015955	0.58925565
A( 3, 7)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	-0.92126666	0.26352314
A( 4, 7)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.08816020	1.66666667
A( 5, 7)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.42204126	1.31761569
A( 6, 7)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.57640954	0.26352314
A( 7, 7)	I	-0.28000000	C.12CCCCC	1.33333333	-0.12666667	0.25000000	0.0
A( 8, 7)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.75000000	0.0
A( 1, 8)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.35355339	0.0
A( 2, 8)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.27022006	-0.00000000
A( 3, 8)	I	0.0	0.0	0.0	-0.18000000	0.15851812	-0.00000000
A( 4, 8)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.32386246	-0.00000000
A( 5, 8)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.52076778	-0.00000000
A( 6, 8)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.94908754	-0.00000000
A( 7, 8)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.75000000	0.0
A( 8, 8)	I	0.28000000	C.12CCCCC	-C.33333333	-0.07333333	0.25000000	0.0

B6 Konfiguration  $2p^5 3s$

Gesamtdrehimpuls  $J = 0$

Basisfunktion  $2p^5 3s \ ^3P_0$

```

ELEMENT   I G1(2P,3S) I Z(2P)
*****
I
A( 1, 1)  I -0.16666667  1.CCCCCCCC
-----
    
```

Gesamtdrehimpuls  $J = 1$

Basisfunktionen	$2p^5 3s \ ^3P_1$	$2p^5 3s \ ^1P_1$
Bezeichnung in der Tabelle	1	2

```

ELEMENT   I G1(2P,3S) I Z(2P)
*****
I
A( 1, 1)  I -0.16666667  C.5CCCCCCC
A( 2, 1)  I  0.0         -C.70710678
-----
A( 1, 2)  I  0.0         -C.70710678
A( 2, 2)  I  C.5CCCC000  C.C
-----
    
```

Gesamtdrehimpuls  $J = 2$

Basisfunktion  $2p^5 3s \ ^3P_2$

```

ELEMENT   I G1(2P,3S) I Z(2P)
*****
I
A( 1, 1)  I -0.16666667 -C.5CCCCCCC
-----
    
```

B7 Konfiguration 2s2p<sup>6</sup>3s

Gesamtdrehimpuls J = 0

Basisfunktion 2s2p<sup>6</sup>3s <sup>1</sup>S<sub>0</sub>

```
ELEMENT   I  G0(2S,3S)
*****
I
A( 1, 1)  I  1.5CCCCOO
```

Gesamtdrehimpuls J = 1

Basisfunktion 2s2p<sup>6</sup>3s <sup>3</sup>S<sub>1</sub>

```
ELEMENT   I  G0(2S,3S)
*****
I
A( 1, 1)  I -0.5CCCCOO
```

Anhang C Energiematrizen mit Konfigurationswechselwirkung

C1 Konfigurationen  $1s^2 2s^2 2p^5 3s ns$  /  $1s^2 2s^2 2p^5 3s n'd$

Orbitale	1s	2s	2p	3s	n'd	ns
Bezeichnung der $R^k$ -Integrale	1	2	3	4	5	6

Gesamtdrehimpuls  $J = 1/2$

Basisfunktionen	$(^3P)ns \ 4P$	$(^3P)ns \ 2P$	$(^1P)ns \ 2P$	$(^3P)n'd \ 4D$
Bezeichnung in der Tabelle	1	2	3	4
		$(^3P)n'd \ 4P$	$(^3P)n'd \ 2P$	$(^1P)n'd \ 2P$
		5	6	7

Gesamtdrehimpuls  $J = 3/2$

Basisfunktionen	$(^3P)ns \ 4P$	$(^3P)ns \ 2P$	$(^1P)ns \ 2P$	$(^3P)n'd \ 4F$
Bezeichnung in der Tabelle	1	2	3	4
	$(^3P)n'd \ 4D$	$(^3P)n'd \ 4P$	$(^3P)n'd \ 2D$	$(^3P)n'd \ 2P$
	5	6	7	8
			$(^1P)n'd \ 2D$	$(^1P)n'd \ 2P$
			9	10

EAV 1 bzw. EAV 2 ist die Schwerpunktsenergie der Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^5 3s ns$  bzw.  $1s^2 2s^2 2p^5 3s n'd$ .

ELEMENT	I	EAV 1	I	EAV 2	I	G(1S,NS)	I	G(2P,3S)	I	G(2P,NS)	I	Z(2P)	I	F2(2P,ND)	I	G(2P,3S)	I	G(2P,ND)	I	G2(3S,ND)	
-----																					
I																					
A1	1	1	1	1	1	C.C	0.0	-0.16666667	0.0	-0.16666667	0.0	0.83333333	0.0	0.0	0.0	C.C	0.0	C.C	0.0	0.0	
A1	2	1	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.23570226	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	3	1	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.40824829	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	4	1	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	5	1	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	6	1	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	7	1	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A1	1	2	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.23570226	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	2	2	1	1	1	C.C	0.0	-0.16666667	0.0	0.33333333	0.0	0.66666667	0.0	0.0	0.0	C.C	0.0	C.C	0.0	0.0	
A1	3	2	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	4	2	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	5	2	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	6	2	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	7	2	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A1	1	3	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.40824829	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	2	3	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	3	3	1	1	1	C.C	0.0	0.50000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	4	3	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	5	3	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	6	3	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	7	3	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A1	1	4	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	2	4	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	3	4	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	4	4	1	0.0	1	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.20000000	-0.16666667	-0.06666667	-0.10000000	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	5	4	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	6	4	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	7	4	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A1	1	5	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	2	5	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	3	5	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	4	5	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	5	5	1	0.0	1	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.20000000	-0.16666667	-0.06666667	-0.10000000	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	6	5	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	7	5	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A1	1	6	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	2	6	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	3	6	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	4	6	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	5	6	1	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	6	6	1	0.0	1	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.20000000	-0.16666667	0.93333333	0.20000000	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	7	6	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.57735023	-0.17320508	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A1	1	7	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	2	7	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	3	7	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	4	7	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	5	7	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	6	7	1	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A1	7	7	1	0.0	1	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.20000000	0.50000000	0.26666667	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

Matrix  $1s^2 2s^2 2p^5 3s ns / 1s^2 2s^2 2p^5 3s n'd$   $J=1/2$

ELEMENT	I	G3(2P,ND)	I	Z(2P)	I	Z(ND)	I	R1(35;63)	I	R2(15;16)	I	R2(15;61)	I	R2(25;26)	I	R2(25;62)	I	R2(35;36)	I	R2(45;46)	I	R2(45;64)
*****																						
I																						
A1	1, 1)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	2, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	3, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	4, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	5, 1)	I	0.0	C.0	C.C	0.0	0.20000000	-0.20000000	0.20000000	-0.20000000	-0.20000000	-0.20000000	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270
A1	6, 1)	I	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	7, 1)	I	0.0	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-----																						
A1	1, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	2, 2)	I	0.0	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	3, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	4, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	5, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	6, 2)	I	0.0	C.0	C.C	0.70710674	0.20000000	0.10000000	0.20000000	0.10000000	0.10000000	0.10000000	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270
A1	7, 2)	I	0.0	0.0	C.0	0.40824827	0.20000000	-0.10000000	0.20000000	-0.10000000	-0.10000000	-0.10000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-----																						
A1	1, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	2, 3)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	3, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	4, 3)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	5, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	6, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.40824827	-0.28284270	0.10000000	-0.28284270	0.10000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	7, 3)	I	0.0	C.0	C.C	0.23570225	0.0	-0.10000000	0.0	-0.10000000	-0.10000000	-0.10000000	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270
-----																						
A1	1, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	2, 4)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	3, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	4, 4)	I	-0.04285714	C.25000000	-1.25000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	5, 4)	I	0.0	0.25000000	C.25000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	6, 4)	I	0.0	0.35355339	-C.70710674	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	7, 4)	I	0.0	0.61237244	C.00000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-----																						
A1	1, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.20000000	-0.20000000	0.20000000	-0.20000000	-0.20000000	-0.20000000	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270
A1	2, 5)	I	0.0	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	3, 5)	I	0.0	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	4, 5)	I	0.0	C.25000000	C.25000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	5, 5)	I	-0.04285714	-C.41666667	-1.25000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	6, 5)	I	0.0	C.11785113	-C.70710674	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	7, 5)	I	0.0	0.20412415	-C.00000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-----																						
A1	1, 6)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.70710674	0.20000000	0.10000000	0.20000000	0.10000000	0.10000000	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270
A1	2, 6)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.40824827	-0.28284270	0.10000000	-0.28284270	0.10000000	-0.28284270	0.10000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	3, 6)	I	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	4, 6)	I	0.0	0.35355339	-C.70710674	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	5, 6)	I	0.0	0.11785113	-C.70710674	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	6, 6)	I	-0.04285714	-C.23333333	C.50000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	7, 6)	I	0.0	C.28867513	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-----																						
A1	1, 7)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	2, 7)	I	0.0	C.C	C.C	0.40824827	0.20000000	-0.10000000	0.20000000	-0.10000000	-0.10000000	-0.10000000	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270
A1	3, 7)	I	0.0	0.0	C.0	0.23570225	0.0	-0.10000000	0.0	-0.10000000	-0.10000000	-0.10000000	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270	-0.28284270
A1	4, 7)	I	0.0	0.61237244	C.00000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	5, 7)	I	0.0	C.20412415	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	6, 7)	I	0.0	C.28867513	C.00000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A1	7, 7)	I	-0.04285714	-0.00000000	-1.50000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Matrix  $1s^2 2s^2 2p^5 3s ns$  /  $1s^2 2s^2 2p^5 3s n'd$   $J=1/2$  (Fortsetzung)

ELEMENT	I	EAV 1	I	EAV 2	I	G(13S,NS)	I	G(12P,3S)	I	G(12P,NS)	I	Z(2P)	I	F2(2P,ND)	I	G(12P,3S)	I	G(12P,ND)	I	G(13S,ND)
*****																				
I																				
A( 1, 1)	I	1.CCCCCCCC	C.C	-C.CCCCCCCC	-0.16666667	-0.16666667	0.33333333	0.C	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 2, 1)	I	0.0	0.0	0.C	0.0	0.0	-0.37267800	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 3, 1)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	-0.64549722	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 4, 1)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 5, 1)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 6, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 7, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 8, 1)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 9, 1)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A(10, 1)	I	0.0	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-----																				
A( 1, 2)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	-0.37267800	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 2, 2)	I	1.CCCCC0000	C.C	1.CCCCC0000	-0.16666667	0.33333333	-0.33333333	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 3, 2)	I	0.0	C.C	-C.C66602540	0.0	0.28867512	0.28867513	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 4, 2)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 5, 2)	I	0.0	0.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 6, 2)	I	0.0	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 7, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 8, 2)	I	0.0	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 9, 2)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A(10, 2)	I	0.0	0.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-----																				
A( 1, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	-0.64549722	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 2, 3)	I	0.0	C.C	-C.C66602540	0.0	0.28867512	0.28867513	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 3, 3)	I	1.CCCCC00000	0.0	0.0	0.50000000	0.0	0.00000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 4, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 5, 3)	I	0.0	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 6, 3)	I	0.0	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 7, 3)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 8, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 9, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A(10, 3)	I	0.0	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-----																				
A( 1, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 2, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 3, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 4, 4)	I	0.0	1.CCCCC0000	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.05714285	-C.16666667	-0.06666667	-0.10000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 5, 4)	I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 6, 4)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 7, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 8, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 9, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A(10, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-----																				
A( 1, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 2, 5)	I	0.0	0.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 3, 5)	I	0.0	0.0	0.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 4, 5)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 5, 5)	I	0.0	1.00000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.20000000	-0.16666667	-0.06666667	-0.10000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 6, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 7, 5)	I	0.0	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 8, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 9, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A(10, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Matrix  $1s^2 2s^2 2p^5 3s ns$  /  $1s^2 2s^2 2p^5 3s n'd$   $J=3/2$

ELEMENT	I	EAV 1	I	EAV 2	I	G0(3S,NS)	I	G1(2P,3S)	I	G1(2P,NS)	I	Z(2P)	I	F2(2P,ND)	I	G1(2P,3S)	I	G1(2P,ND)	I	G2(3S,ND)
*****																				
I																				
A( 1, 6)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 2, 6)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		0.0
A( 3, 6)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		0.0
A( 4, 6)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		0.0
A( 5, 6)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 6, 6)	I	0.0		1.CCCCCC		C.C		0.0		0.0		0.0		-0.20000000		-0.16666667		-0.06666667		-0.10000000
A( 7, 6)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 8, 6)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		0.0
A( 9, 6)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		0.0
A(10, 6)	I	0.0		0.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
-----																				
A( 1, 7)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		0.0
A( 2, 7)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		0.0
A( 3, 7)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 4, 7)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		0.0
A( 5, 7)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 6, 7)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		0.0
A( 7, 7)	I	0.0		1.CCCCCC		C.C		0.0		0.0		0.0		0.20000000		-0.16666667		-0.06666667		0.20000000
A( 8, 7)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 9, 7)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		-0.17320508
A(10, 7)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
-----																				
A( 1, 8)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 2, 8)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		0.0
A( 3, 8)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 4, 8)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 5, 8)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 6, 8)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 7, 8)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		0.0
A( 8, 8)	I	0.0		1.CCCCCC		C.C		0.0		0.0		0.0		-0.20000000		-0.16666667		0.93333333		0.20000000
A( 9, 8)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		0.0
A(10, 8)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.57735023		-0.17320508		0.0
-----																				
A( 1, 9)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 2, 9)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		0.0
A( 3, 9)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 4, 9)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		0.0
A( 5, 9)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 6, 9)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 7, 9)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		-0.17320508
A( 8, 9)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		0.0
A( 9, 9)	I	0.0		1.CCCCCC		C.C		0.0		0.0		0.0		0.20000000		0.50000000		-0.06666667		0.0
A(10, 9)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
-----																				
A( 1,10)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 2,10)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		0.0
A( 3,10)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 4,10)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		0.0
A( 5,10)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		C.C		0.0
A( 6,10)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 7,10)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 8,10)	I	0.0		C.C		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.57735023		-0.17320508		0.0
A( 9,10)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A(10,10)	I	0.0		1.CCCCCC		C.C		0.0		0.0		0.0		-0.20000000		0.50000000		0.26666667		0.0

Matrix  $1s^2 2s^2 2p^5 3s ns$  /  $1s^2 2s^2 2p^5 3s n'd$   $J=3/2$  (Fortsetzung)



ELEMENT	I	G3(2P,ND)	I	Z(2P)	I	Z(ND)	I	R1(35;63)	I	R2(15;16)	I	R2(15;61)	I	R2(25;26)	I	R2(25;62)	I	R2(35;36)	I	R2(45;46)	I	R2(45;64)
*****																						
I																						
A( 1, 6)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.20000000		-0.20000000		0.20000000		-0.20000000		-0.28284270		-0.28284270		-0.20000000
A( 2, 6)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 3, 6)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 4, 6)	I	0.0		0.00000000		-C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 5, 6)	I	0.0		0.44721360		0.44721360		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 6, 6)	I	-0.04285714		-0.16666667		-C.50000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		C.0		0.0		0.0
A( 7, 6)	I	0.0		-0.11180340		C.22360680		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 8, 6)	I	0.0		0.18633900		-1.11603399		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 9, 6)	I	0.0		-0.19364917		C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A(10, 6)	I	0.0		0.32274861		C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
-----																						
A( 1, 7)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 2, 7)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 3, 7)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 4, 7)	I	0.0		0.27888668		-C.55777335		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 5, 7)	I	0.0		-0.08333333		-C.83333333		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 6, 7)	I	0.0		-0.11180340		C.22360680		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 7, 7)	I	-0.04285714		0.16666667		C.41666667		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		C.0		0.0		0.0
A( 8, 7)	I	0.0		0.50000000		-C.25000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 9, 7)	I	0.0		-0.14433757		-C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A(10, 7)	I	0.0		-0.43301270		C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		C.0		0.0		0.0
-----																						
A( 1, 8)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 2, 8)	I	0.0		0.0		C.C		0.70710674		0.20000000		0.10000000		0.20000000		C.10000000		-C.28284270		-0.28284270		C.10000000
A( 3, 8)	I	0.0		0.0		C.0		0.40824827		-0.28284270		0.10000000		-0.28284270		0.10000000		0.0		0.0		C.10000000
A( 4, 8)	I	0.0		0.00000000		-C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		C.0		C.0		0.0		0.0
A( 5, 8)	I	0.0		0.25000000		-C.50000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 6, 8)	I	0.0		0.18633900		-1.11803399		0.0		0.0		0.0		0.0		C.0		0.0		0.0		0.0
A( 7, 8)	I	0.0		0.50000000		-C.25000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 8, 8)	I	-0.04285714		0.16666667		-C.25000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 9, 8)	I	0.0		-0.43301270		C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A(10, 8)	I	0.0		-0.14433757		-C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		C.0		0.0		0.0
-----																						
A( 1, 9)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		C.0		0.0		0.0
A( 2, 9)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		C.C		0.0		0.0
A( 3, 9)	I	0.0		0.0		C.C		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 4, 9)	I	0.0		0.48304589		-C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 5, 9)	I	0.0		-0.14433757		C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 6, 9)	I	0.0		-0.15364517		C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 7, 9)	I	0.0		-0.14433757		-C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 8, 9)	I	0.0		-0.43301270		C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 9, 9)	I	-0.04285714		0.00000000		-1.25000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A(10, 9)	I	0.0		0.0		C.75000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
-----																						
A( 1,10)	I	0.0		0.0		C.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 2,10)	I	0.0		0.0		C.C		0.40824827		0.20000000		-0.10000000		0.20000000		-C.10000000		C.C		0.0		-0.10000000
A( 3,10)	I	0.0		0.0		C.0		0.23570225		0.0		-0.10000000		0.0		-0.10000000		-0.28284270		-0.28284270		-0.10000000
A( 4,10)	I	0.0		0.0		C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 5,10)	I	0.0		0.43301270		C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 6,10)	I	0.0		0.32274861		C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 7,10)	I	0.0		-0.43301270		C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 8,10)	I	0.0		-0.14433757		-C.C0000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A( 9,10)	I	0.0		0.00000000		C.75000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0
A(10,10)	I	-0.04285714		0.00000000		C.75000000		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0		0.0

Matrix  $1s^2 2s^2 2p^5 3s ns$  /  $1s^2 2s^2 2p^5 3s n'd$   $J=3/2$  (Fortsetzung)

C2 Konfigurationen  $1s^2 2s 2p^6 3s np$  /  $1s^2 2s 2p^6 3s n'p$

Orbitale	1s	2s	2p	3s	np	n'p
Bezeichnung der Rk-Integrale	1	2	3	4	5	6

Basisfunktionen	$(^3S)np \ ^4P$	$(^3S)np \ ^2P$	$(^1S)np \ ^2P$	$(^3S)n'p \ ^4P$		
Bezeichnung in der Tabelle	1	2	3	4		
					$(^3S)n'p \ ^2P$	$(^1S)n'p \ ^2P$
					5	6

EAV 1 bzw. EAV 2 ist die Schwerpunktsenergie der Konfiguration  $1s^2 2s 2p^6 3s np$  bzw.  $1s^2 2s 2p^6 3s n'p$ .

ELEMENT	I	EAV 1	I	EAV 2	I	GC(2S,3S)	I	G1(2S,NP)	I	G1(3S,NP)	I	Z(NP)	I	G0(2S,3S)	I	G1(2S,NP)	I	G1(3S,NP)	I	Z(NP)	
*****																					
I																					
A( 1, 1)	I	1.00000000	C	C	-0.50000000	-0.16666667	-0.16666667	-0.83333333	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 2, 1)	I	0.0	0	0	0.0	0.0	0.0	-0.47140452	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 3, 1)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 4, 1)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 5, 1)	I	0.0	G	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 6, 1)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A( 1, 2)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	-0.47140452	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 2, 2)	I	1.00000000	C	C	-0.50000000	0.33333333	0.33333333	0.33333333	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 3, 2)	I	0.0	G	C	C	0.28867513	-0.28867513	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 4, 2)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 5, 2)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 6, 2)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A( 1, 3)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 2, 3)	I	0.0	C	C	C	0.28867513	-0.28867513	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 3, 3)	I	1.00000000	0	0	1.50000000	0.0	0.0	-1.00000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 4, 3)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 5, 3)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 6, 3)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A( 1, 4)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 2, 4)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 3, 4)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 4, 4)	I	0.0	1	C	C	0.0	0.0	0.0	-0.50000000	-0.16666667	-0.16666667	-0.83333333	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 5, 4)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 6, 4)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A( 1, 5)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 2, 5)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 3, 5)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 4, 5)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 5, 5)	I	0.0	1	C	C	0.0	0.0	0.0	-0.50000000	0.33333333	0.33333333	0.33333333	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.47140452	
A( 6, 5)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A( 1, 6)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 2, 6)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 3, 6)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 4, 6)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 5, 6)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 6, 6)	I	0.0	1	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					

Matrix  $1s^2 2s 2p^6 3snp / 1s^2 2s 2p^6 3s n'p$   $J=1/2$

ELEMENT	I	RO(16;15)	RO(26;25)	RO(36;35)	RO(36;53)	RO(46;45)	RI(16;51)	RI(26;52)	RI(46;54)	RI(36;53)
*****										
I										
A( 1, 1)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	C.0	C.C
A( 2, 1)	I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 3, 1)	I	0.0	C.C	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 4, 1)	I	2.00000000	1.00000000	6.00000000	-1.00000000	1.00000000	-0.33333333	-0.33333333	-0.33333333	-0.40000000
A( 5, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	C.0	C.0
A( 6, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-----										
A( 1, 2)	I	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 2, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	C.0	C.0
A( 3, 2)	I	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 4, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 5, 2)	I	2.00000000	1.00000000	6.00000000	-1.00000000	1.00000000	-0.33333333	0.16666667	0.16666667	-0.40000000
A( 6, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.28867513	-0.28867513	0.0
-----										
A( 1, 3)	I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 2, 3)	I	0.0	C.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C.0
A( 3, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 4, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 5, 3)	I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.28867513	-0.28867513	0.0
A( 6, 3)	I	2.00000000	1.00000000	6.00000000	-1.00000000	1.00000000	-0.33333333	-0.16666667	-0.16666667	-0.40000000
-----										
A( 1, 4)	I	2.00000000	1.00000000	6.00000000	-1.00000000	1.00000000	-0.33333333	-0.33333333	-0.33333333	-0.40000000
A( 2, 4)	I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 3, 4)	I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 4, 4)	I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 5, 4)	I	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 6, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C.0
-----										
A( 1, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 2, 5)	I	2.00000000	1.00000000	6.00000000	-1.00000000	1.00000000	-0.33333333	0.16666667	0.16666667	-0.40000000
A( 3, 5)	I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.28867513	-0.28867513	0.0
A( 4, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C.0
A( 5, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 6, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-----										
A( 1, 6)	I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 2, 6)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.28867513	-0.28867513	C.0
A( 3, 6)	I	2.00000000	1.00000000	6.00000000	-1.00000000	1.00000000	-0.33333333	-0.16666667	-0.16666667	-0.40000000
A( 4, 6)	I	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 5, 6)	I	0.0	0.0	C.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 6, 6)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Matrix  $1s^2 2s 2p^6 3snp / 1s^2 2s 2p^6 3s n'p$   $J=1/2$  (Fortsetzung)

ELEMENT	I	EAV 1	I	EAV 2	I	GC(2S,3S)	I	GI(2S,NP)	I	GI(3S,NP)	I	Z(NP)	I	GO(2S,3S)	I	GI(2S,NP)	I	GI(3S,NP)	I	Z(NP)	
*****																					
I																					
A( 1, 1)	I	1.00000000	C	C	-0.50000000	-0.16666667	-0.16666667	-0.33333333	0.0	0.0	C	C	0.0	0.0	0.0	C	C	0.0	0.0	0.0	
A( 2, 1)	I	0.0	0	0	0.0	0.0	0.0	-0.74535599	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C	C	0.0	0.0	
A( 3, 1)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C	C	0.0	0.0	
A( 4, 1)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 5, 1)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C	C	0.0	0.0	
A( 6, 1)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A( 1, 2)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	-0.74535599	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 2, 2)	I	1.00000000	C	C	-0.50000000	0.33333333	0.33333333	-0.16666667	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 3, 2)	I	0.0	C	C	C	0.28867513	-0.28867513	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 4, 2)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C	C	0.0	0.0	
A( 5, 2)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C	C	0.0	0.0	
A( 6, 2)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A( 1, 3)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 2, 3)	I	0.0	C	C	C	0.28867513	-0.28867513	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C	C	0.0	0.0	
A( 3, 3)	I	1.00000000	0	0	1.50000000	0.0	0.0	0.50000000	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 4, 3)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C	C	0.0	0.0	
A( 5, 3)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 6, 3)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C	C	0.0	0.0	
-----																					
A( 1, 4)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 2, 4)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 3, 4)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 4, 4)	I	0.0	1.00000000	C	C	0.0	0.0	0.0	-0.50000000	-0.16666667	-0.16666667	-0.33333333	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 5, 4)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C	C	0.0	0.0	
A( 6, 4)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C	C	0.0	0.0	
-----																					
A( 1, 5)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 2, 5)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 3, 5)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 4, 5)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 5, 5)	I	0.0	1.00000000	C	C	0.0	0.0	0.0	-0.50000000	0.33333333	0.33333333	-0.16666667	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 6, 5)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
-----																					
A( 1, 6)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 2, 6)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 3, 6)	I	0.0	C	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 4, 6)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 5, 6)	I	0.0	0	0	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
A( 6, 6)	I	0.0	1.00000000	C	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

Matrix  $1s^2 2s 2p^6 3snp$  /  $1s^2 2s 2p^6 3s n'p$   $J=3/2$

ELEMENT	I	RO(16;15)	RO(26;25)	RO(36;35)	RO(36;53)	RO(46;45)	R1(16;51)	R1(26;52)	R1(46;54)	R2(36;53)
*****										
I										
A( 1, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 2, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 3, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 4, 1)	I	2.00000000	1.00000000	6.00000000	-1.00000000	1.00000000	-0.33333333	-0.33333333	-0.33333333	-0.40000000
A( 5, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 6, 1)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C.C
-----										
A( 1, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 2, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C.C
A( 3, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 4, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 5, 2)	I	2.00000000	1.00000000	6.00000000	-1.00000000	1.00000000	-0.33333333	0.16666667	0.16666667	-0.40000000
A( 6, 2)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.28867513	-0.28867513	0.0
-----										
A( 1, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 2, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	C.C	C.C
A( 3, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 4, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 5, 3)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.28867513	-0.28867513	0.0
A( 6, 3)	I	2.00000000	1.00000000	6.00000000	-1.00000000	1.00000000	-0.33333333	-0.16666667	-0.16666667	-0.40000000
-----										
A( 1, 4)	I	2.00000000	1.00000000	6.00000000	-1.00000000	1.00000000	-0.33333333	-0.33333333	-0.33333333	-0.40000000
A( 2, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 3, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 4, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 5, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 6, 4)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
-----										
A( 1, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C.C
A( 2, 5)	I	2.00000000	1.00000000	6.00000000	-1.00000000	1.00000000	-0.33333333	0.16666667	0.16666667	-0.40000000
A( 3, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.28867513	-0.28867513	0.0
A( 4, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C.C
A( 5, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 6, 5)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C.C
-----										
A( 1, 6)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C.C
A( 2, 6)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.28867513	-0.28867513	C.C
A( 3, 6)	I	2.00000000	1.00000000	6.00000000	-1.00000000	1.00000000	-0.33333333	-0.16666667	-0.16666667	-0.40000000
A( 4, 6)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
A( 5, 6)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	C.C
A( 6, 6)	I	0.0	0.0	C.C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Matrix  $1s^2 2s 2p^6 3snp / 1s^2 2s 2p^6 3s n'p$   $J=3/2$  (Fortsetzung)

Literatur

- 1 E.R. Thackeray, Phys.Rev. 75, 1840 (1949)
- 2 H. Beutler, Z.Physik 86, 495 (1933)
- 3 H. Beutler, Z.Physik 86, 710 (1933)
- 4 H. Beutler, Z.Physik 87, 19 (1933)
- 5 H. Beutler und K. Guggenheimer, Z.Physik 87, 176 (1933)
- 6 H. Beutler und K. Guggenheimer, Z.Physik 87, 188 (1933)
- 7 H. Beutler, Z.Physik 91, 131 (1934)
- 8 H. Beutler und K. Guggenheimer, Z.Physik 88, 25 (1934)
- 9 R. Haensel und C. Kunz, Z.Angew.Phys. 23, 276 (1967)
- 10 R.P. Godwin, in Springer Tracts in Modern Physics Vol. 51, Herausg. G. Höhler, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg - New York (1969), p.15
- 11 G. Ballofet, J. Romand und B. Vodar, Compt.Rend. 252, 4139 (1961)
- 12 D.L. Ederer, T. Lucatorto und R.P. Madden, Phys.Rev.Letters 25, 1537 (1970)
- 13 J.P. Connerade, W.R.S. Garton und M.W.D. Mansfield, Astrophys.J. 165, 203 (1971)
- 14 M.W.D. Mansfield und J.P. Connerade, Astrophys.J. 171, 391 (1972)
- 15 V. Fock und M. Petrashen, Phys.Z.Sowjet. 6, 368 (1934)
- 16 J.C. Slater, Phys.Rev. 34, 1293 (1929)
- 17 J.C. Slater, The Quantumtheory of Atomic Structure, McGraw-Hill, New York (1960)
- 18 E.U. Condon und G.H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge University Press, Cambridge (1970)
- 19 T. Åberg und J.L. Dehmer (wird veröffentlicht)
- 20 J.L. Dehmer, A.F. Starace, U. Fano, J. Sugar und J.W. Cooper, Phys.Rev.Letters 26, 1521 (1971)
- 21 J. Sugar, Phys.Rev. B5, 1785 (1972)

- 22 R. Haensel, G. Keitel, B. Sonntag, C. Kunz und P. Schreiber, Phys.Stat.Sol. (a) 2, 85 (1970)
- 23 A. Unsöld, Ann.d.Phys. 82, 379 (1927)
- 24 D.R. Hartree, Proc.Cambridge Phil.Soc. 24, 89 (1928)
- 25 V. Fock, Z.Physik 61, 126 (1930)
- 26 D.R. Hartree, Rept.Progr.Phys. 11, 113 (1947)
- 27 D.R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures, John Wiley & Sons, New York (1957)
- 28 C.C.J. Roothaan, Rev.Mod.Phys. 32, 179 (1960)
- 29 H.E. White, Introduction to Atomic Spectra, McGraw-Hill, New York (1934)
- 30 C. Candler, Atomic Spectra and the Vector Model, Hilger & Watts, London (1964)
- 31 A.R. Edmonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press, Princeton, N.J. (1957)
- 32 M.E. Rose, Elementary Theory of Angular Momentum, John Wiley & Sons, New York (1957)
- 33 B.R. Judd, Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, McGraw-Hill, New York (1963)
- 34 H.G. Kuhn, Atomic Spectra, Longmans, Green & Co, London (1964)
- 35 G. Racah, Phys.Rev. 61, 537 (1942)
- 36 G. Racah, J.Opt.Soc.Am. 50, 408 (1960)
- 37 M. Rotenberg, R. Bivins, N. Metropolis und J. Wooten jr., The 3-j and 6-j Symbols, Technology Press MIT, Cambridge, Mass. (1959)
- 38 D.I. Blochinzew, Grundlagen der Quantenmechanik, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt/M. - Zürich (1966)
- 39 R. Zurmühl, Matrizen und ihre technischen Anwendungen, Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg (1964)
- 40 G. Fano, Mathematical Methods of Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York (1971)
- 41 B. Edlén, in Handbuch der Physik Vol.27, Herausg. S. Flügge, Springer-Verlag, Berlin - Göttingen - Heidelberg (1964), p.80

- 42 G. Racah, Phys.Rev. 61, 186 (1942)
- 43 G. Racah, Phys.Rev. 62, 438 (1942)
- 44 G. Racah, Phys.Rev. 63, 367 (1943)
- 45 G. Racah, Phys.Rev. 76, 1352 (1949)
- 46 R.F. Bacher und S. Goudsmit, Phys.Rev. 46, 948 (1934)
- 47 U. Fano und G. Racah, Irreducible Tensorial Sets, Academic Press, New York (1959)
- 48 U. Fano, F. Prats und Z. Goldschmidt, Phys.Rev. 129, 2643 (1963)
- 49 B.W. Shore, Phys.Rev. 139, A 1042 (1965)
- 50 Z. Goldschmidt, Phys.Rev. A3, 1872 (1971)
- 51 U. Fano, Phys.Rev. 140, A 67 (1965)
- 52 A. Hibbert, Computer Phys.Comm. 1, 359 (1969)
- 53 J.S. Briggs, Rev.Mod.Phys. 43, 189 (1971)
- 54 A.P. Yutsis, I.B. Levinson und V.V. Vanagas, Mathematical Apparatus of the Theory of Angular Momentum, Akad.Nauk.Lit., S.S.R. Inst. Fiz. Mat., Publ. No. 3 (1960)  
Engl. Übersetzung: Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem (1962)
- 55 P.A.M. Dirac, The Principles of Quantum Mechanics, Oxford University Press, New York (1930)
- 56 L.H. Thomas, Nature 107, 514 (1926)
- 57 J. Frenkel, Z.Physik 37, 243 (1926)
- 58 L. Armstrong, Theory of the Hyperfine Structure of Free Atoms, Wiley-Interscience, New York (1971)
- 59 J.P. Desclaux, C.M. Moser und G. Verhaegen, J.Phys.B 4, 296 (1971)
- 60 T.E.H. Walker, J.Phys.B 4, 399 (1971)
- 61 J.P. Desclaux, D.F. Mayers und F. O'Brien, J.Phys.B 4, 631 (1971)
- 62 M. Jones, J.Phys.B 4, 1422 (1971)
- 63 I.P. Grant, Proc.Roy.Soc.London A262, 555 (1961)

- 64 D.F. Mayers, in New Directions in Atomic Physics Vol.I, Herausg. E.U. Condon und O. Sinanoğlu, Yale University Press, New Haven - London (1972), p.139
- 65 O. Sinanoğlu und K.A. Brueckner, (Herausgeber), Three Approaches to Electron Correlation in Atoms, Yale University Press, New Haven - London (1970)
- 66 O. Sinanoğlu, in New Directions in Atomic Physics Vol.I, Herausg. E.U. Condon und O. Sinanoğlu, Yale University Press, New Haven - London (1972), p.155
- 67 O. Sinanoğlu, J.Chem.Phys. 36, 706 (1962)
- 68 O. Sinanoğlu, J.Chem.Phys. 36, 3198 (1962)
- 69 O. Sinanoğlu und D. Fu-Tai Tuan, J.Chem.Phys. 38, 1740 (1963)
- 70 E. Clementi, J.Chem.Phys. 38, 2248 (1963)
- 71 E. Clementi, IBM J.Res.Develop. 9, 2 (1965)
- 72 A. Veillard und E. Clementi, J.Chem.Phys. 49, 2415 (1968)
- 73 P.L. Altick und A.E. Glassgold, Phys.Rev. 133, A632 (1964)
- 74 M.Y. Amus'YA, N.A. Cherepkov und L.V. Chernysheva, Soviet Physics JETP 33, 90 (1971)
- 75 S. Goudsmit und L. Gropper, Phys.Rev. 38, 225 (1931)
- 76 F. Rohrllich, Astrophys.J. 129, 441 (1959)
- 77 F. Rohrllich, Astrophys.J. 129, 449 (1959)
- 78 R.W. Nicholls und A.L. Stewart, in Atomic and Molecular Processes, Herausg. D.R. Bates, Academic Press, New York (1962), p.47
- 79 H.E. White und A.Y. Eliason, Phys.Rev. 44, 753 (1933)
- 80 A.L. Stewart, in Advances in Atomic and Molecular Physics Vol.3, Herausg. D.R. Bates und I. Estermann, Academic Press, New York - London (1967), p.1
- 81 U. Fano und J.W. Cooper, Rev.Mod.Phys. 40, 441 (1968)
- 82 D.R. Bates, Monthly Notices Roy.Astron.Soc. 106, 423 (1946)
- 83 D.R. Bates, Monthly Notices Roy.Astron.Soc. 106, 432 (1946)
- 84 R.W. Ditchburn und U. Öpik, in Atomic and Molecular Processes, Herausg. D.R. Bates, Academic Press, New York (1962), p.79

- 85 G.V. Marr, Photoionization Processes in Gases, Academic Press, New York - London (1967)
- 86 C. Froese Fischer, Computer Phys.Comm. 1, 151 (1969)
- 87 C. Froese, Can.J.Phys. 41, 1895 (1963)
- 88 A.N. Nesmeyanov, Vapor Pressure of the Chemical Elements, Herausg. R. Gary, Elsevier Publishing Co, Amsterdam - London - New York (1963)
- 89 A.S. King, Astrophys.J. 56, 318 (1922)
- 90 W.R.S. Garton, in Advances in Atomic and Molecular Physics Vol.2, Herausg. D.R. Bates und I. Estermann, Academic Press, New York - London (1966), p.93
- 91 J.P. Connerade, Astrophys.J. 159, 685 (1970)
- 92 J.P. Connerade, Astrophys.J. 159, 695 (1970)
- 93 M.W.D. Mansfield, Dissertation London (1969)
- 94 W.R.S. Garton, J.P. Connerade, M.W.D. Mansfield und J.E.G. Wheaton, Appl.Optics 8, 919 (1969)
- 95 G.M. Grover, T.P. Cotter und G.F. Erickson, J.Appl.Phys. 35, 1990 (1964)
- 96 C.R. Vidal und J. Cooper, J.Appl.Phys. 40, 3370 (1969)
- 97 Y. Eastman, Sci.Amer. 218, 38 (1968)
- 98 T.P. Cotter, USAEC Report LA-3246-MS, Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, Los Alamos, New Mexico (1965)
- 99 D.M. Ernst, IEEE - Thermoionic Conversion Specialist Conference, Palo Alto, California (1967)
- 100 E.K. Levy, Transactions of the ASME, Series B - J. Engineering Industrials 90, 547 (1968)
- 101 S. Dorner, F. Reiß und K. Schretzmann, Bericht KFK-512, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut f. Neutronenphysik und Reaktortechnik (1967)
- 102 J. Schwinger, Phys.Rev. 70, 798 (1946)
- 103 B. Sonntag, Dissertation Hamburg (1969)
- 104 C. Gähwiller und F.C. Brown, Phys.Rev. B 2, 1918 (1970)

- 105 K. Radler, Diplomarbeit Hamburg (1969)
- 106 R. Ladenburg und E. Thiele, Z.Phys.Chem. B 7, 161 (1930)
- 107 L.C. Lewis, Z.Physik 69, 786 (1931)
- 108 W.T. Hicks, J.Chem.Phys. 38, 1873 (1963)
- 109 B. Edlén, Rept.Progr.Phys. 26, 181 (1963)
- 110 R.P. Madden und K. Codling, Phys.Rev.Letters 10, 516 (1963)
- 111 R.P. Madden und K. Codling, Astrophys.J. 141, 364 (1965)
- 112 B.N. Taylor, W.H. Parker und D.N. Langenberg, Rev.Mod.Phys. 41, 375 (1969)
- 113 E.J. McGuire, Research Report SC-RR-721 Sandia Laboratories (1970)
- 114 D.L. Ederer (private Mitteilung), siehe auch:  
D.L. Ederer, T. Lucatorto und R.P. Madden, III. International Conference on Vakuum Ultraviolet Radiation Physics, Tokyo (1971), (unveröffentlicht)
- 115 R.W. Ditchburn, P.J. Jutsum und G.V. Marr, Proc.Roy. Soc.London A219, 89 (1953)
- 116 R.D. Hudson, Phys.Rev. 135, A 1212 (1964)
- 117 R.D. Hudson und V.L. Carter, J.Opt.Soc.Am. 57, 651 (1967)
- 118 M.J. Seaton, Proc.Roy.Soc.London A208, 418 (1951)
- 119 A. Burgess und M.J. Seaton, Monthly Notices Roy.Astron.Soc. 120, 121 (1960)
- 120 J.W. Cooper, Phys.Rev. 128, 681 (1962)
- 121 A.H. Boyd, Planetary Space Sci. 12, 729 (1964)
- 122 J.W. Sheldon, J.Appl.Phys. 37, 2928 (1966)
- 123 G. Peach, Mem.Roy.Astron.Soc. 71 (Part 1), 13 (1967)
- 124 S.T. Manson und J.W. Cooper, Phys.Rev. 165, 126 (1968)
- 125 G.V. Marr und D.M.Creek, Proc.Roy.Soc.London A304, 233 (1968)
- 126 J.A.R. Samson, in Advances in Atomic and Molecular Physics Vol.2, Herausg. D.R. Bates und I. Estermann, Academic Press, New York - London (1966), p.177

- 127 J. Söderqvist, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Uppsala (IV),  
9, No.7 (1934)
- 128 H. Beutler, Z.Physik 93, 177 (1935)
- 129 C.E. Moore, Natl. Bur. Standards (U.S.) Circ. No.467  
Vol.I (1949)
- 130 J.A. Bearden und A.F. Burr, Rev.Mod.Phys. 39, 125 (1967)
- 131 K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg,  
K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark,  
S.E. Karlsson, J. Lindgren und B. Lindberg, ESCA Atomic,  
Molecular and Solid State Structure Studied by Means of  
Electron Spectroscopy, Almqvist & Wiksells Boktryckeri AB,  
Uppsala (1967)
- 132 U. Fano, Phys.Rev. 124, 1866 (1961)
- 133 A. Temkin, (Herausgeber), Autoionization; Astrophysical,  
Theoretical, and Laboratory Experimental Aspects, Mono  
Book Corporation, Baltimore, Md. (1966)
- 134 B.W. Shore, J.Opt.Soc.Am. 57, 881 (1967)
- 135 K. Codling, R.P. Madden und D.L. Ederer, Phys.Rev.  
155, 26 (1967)
- 136 E.J. McGuire, Phys.Rev. 175, 20 (1968)
- 137 F. Herman und S. Skillman, Atomic Structure Calculations,  
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1963)
- 138 D.R. Hartree und W. Hartree, Proc.Roy.Soc.London A193,  
299 (1948)
- 139 G.H. Newsom, Astrophys.J. 166, 243 (1971)
- 140 C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John  
Wiley & Sons, New York - London - Sydney (1967), p.29
- 141 G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure  
Vol.I : Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand  
Reinhold Company, Cincinnati - New York - Toronto -  
Melbourne - London (1950)
- 142 F.S. Ham, Phys.Rev. 128, 82 (1962)
- 143 L. Hedin und S. Lundqvist, in Solid State Physics Vol.23,  
Herausg. F. Seitz, D. Turnbull und H. Ehrenreich, Academic  
Press, New York - London (1969), p.1

- 144 G. Keitel, Dissertation Hamburg (1970)
- 145 H.W. Wolff, K. Radler, B. Sonntag und R. Haensel  
(wird veröffentlicht), in dieser Arbeit sind die vor-  
liegenden Messungen teilweise enthalten.

Diese Untersuchungen wurden in der Abteilung Synchrotronstrahlung des II. Instituts für Experimentalphysik durchgeführt.

Zum Gelingen dieser Arbeit trugen bei

Herr Dr. B. Sonntag, der durch seine zahlreichen nützlichen Ratschläge bei der Entwicklung der Absorptionszelle und durch sein besonderes Interesse an den umfangreichen theoretischen Arbeiten immer wieder angeregt hat,

Herr Dipl.-Phys. K. Radler, insbesondere durch seine wertvolle Mithilfe bei der Konstruktion der Apparaturen,

und nicht zuletzt Herr Professor Dr. R. Haensel durch seine stets fördernde und lebhafteste Teilnahme an dem Fortgang dieser Arbeit.

Allen genannten gilt mein Dank, insbesondere auch für die tatkräftige Unterstützung und den unermüdlichen Einsatz bei der Durchführung der sehr zeitraubenden Absorptionsmessungen.

Dank gebührt auch den Werkstätten des Deutschen Elektronen-Synchrotrons unter der Leitung von Herrn Sparr und des II. Instituts unter der Leitung von Herrn Werner für den Bau der Absorptionszelle und Herrn Knaut und Frl. Budde für die Anfertigung der Zeichnungen.

Ich versichere, diese Arbeit selbständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Quellen angefertigt zu haben.