

Autoionisation in Atomspektren

F. J. COMES, H. G. SÄLZER und G. SCHUMPE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **23 a**, 137–151 [1968]; eingegangen am 6. August 1967)

A detailed discussion of the phenomenon of autoionization and its influence on the absorption spectra of atomic gases is given. Some consideration is devoted to the calculation of cross sections. This theory is applied to the autoionizing Rydberg levels lying above the $^2P_{3/2}$ threshold of the rare gases krypton and xenon. A numerical calculation is described which allows the important parameters of Rydberg series to be calculated. These parameters are the so called unperturbed continuum, the lifetime and oscillator strength of the autoionizing states, the line shape parameter and the quantum defect. From absorption measurements in argon and krypton considerations follow concerning the behaviour of these terms at threshold. A further result of the calculations is the transition probability into the ionic states $^2P_{3/2}$ and $^2P_{1/2}$ at the $^2P_{1/2}$ limit. These values are compared with measured intensities of photoelectrons from a retarding potential experiment.

Eine auffallende Erscheinung in den Absorptionsspektren von Atomen und einfachen Molekülen im Bereich ihres Ionisationskontinuums ist das Auftreten von linienhafter Struktur. Dieses Phänomen ist auf die Existenz hochangeregter Zustände zurückzuführen. Den Übergang des Systems aus diesen Zuständen in energiegleiche kontinuierliche Zustände nennen wir Autoionisation. Von BEUTLER¹ wurden diese Prozesse an den Edelgasen studiert und dabei die für die strahlungslosen Zerfälle charakteristischen asymmetrischen Absorptionskurven beobachtet.

Während Autoionisation und Auger-Effekt grundsätzlich nicht verschieden sind und sowohl bei Atomen wie Molekülen vorkommen können, ist die Prädissoziation nur auf Moleküle beschränkt. Für beide Prozesse werden die dem Zerfall unterliegenden Zustände in einer quantenmechanischen Störungstheorie als eine Mischung von Konfigurationen beschrieben, von denen mindestens eine Konfiguration aus kontinuierlichen Zuständen besteht. Dieser Ansatz der Konfigurationsmischung, der auch in dem Fall sich überlagernder diskreter Termserien verwendet werden kann, gestattet es, eine gegenseitige Beeinflussung der Terme — die Konfigurationswechselwirkung — zu berücksichtigen.

In der Beschreibungsweise der Einelektronen-näherung bewegt sich jedes Elektron in einem Potentialfeld, das durch die Summe der Felder der übrigen Ladungsträger — dem Feld des Atomrumpfes — hervorgerufen wird. Der Anregung des am leichtesten gebundenen Elektrons entspricht eine Termserie, deren Konvergenzgrenze die Ioni-

sierungsgrenze I_1 sei. Einem fester gebundenen Elektron entspricht dann eine andere Termserie mit der Konvergenzgrenze I_2 , die notwendigerweise höher als I_1 liegt. Im Bereich zwischen I_1 und I_2 existieren für den Fall nicht vorhandener Wechselwirkung der beiden Konfigurationen diskrete Terme der nach I_2 konvergierenden Serie, die mit kontinuierlichen Termen des zuerst genannten Elektrons entartet sind. Dadurch treten im Fall bestehender Konfigurationswechselwirkung gebundene Zustände auf, die im Mittel nach einer charakteristischen Lebensdauer durch den Prozeß der sogenannten Autoionisation strahlungslos in das zu I_1 gehörige Ionisationskontinuum zerfallen. Im Bilde der exakten Theorie, bei der alle Wechselwirkungen in dem das System beschreibenden Hamilton-Operator enthalten sind, kann keine eindeutige Unterteilung in Termsysteme verschiedener Konfiguration vorgenommen werden. Nimmt man jedoch als Näherungslösung ein System voneinander unabhängiger Konfigurationen an, so müssen beim Übergang zur exakten Lösung Korrekturen angebracht werden, die man als das Ergebnis einer Vermischung dieser Konfigurationen auffassen kann. Die Korrekturen bestehen in Termverschiebungen, Änderungen der Übergangswahrscheinlichkeiten und der Berücksichtigung strahlungsloser Zerfälle zwischen den entarteten Zuständen des unvollständigen Modells und bewirken das Auftreten quasistationärer Zustände, die gleichzeitig Anteile verschiedener Konfigurationen enthalten.

Ähnlich wie mit zwei Termserien eines angeregten Elektrons bei verschiedenen Konfigurationen des Rumpfes verhält es sich in Molekülen mit den Serien von Schwingungsniveaus zweier verschiede-

¹ H. BEUTLER, Z. Phys. **93**, 177 [1935].



ner elektronischer Anregungszustände. Wenn Schwingungsterme des einen Zustandes energiegleich mit Zuständen des Dissoziationskontinuums des anderen elektronischen Niveaus sind, tritt bei vorhandener Konfigurationswechselwirkung ein Zerfall der quasistationären Zustände durch eine sogenannte Prädissoziation des Moleküls auf.

Der Wirkungsquerschnitt eines Atoms für die Absorption eines Lichtquants der Frequenz ν_{0n} wird in der Quantenmechanik unter Benutzung der Dipolnäherung berechnet zu

$$\sigma(\nu) = c \nu_{0n} |\langle \psi_0 | r | \psi_n \rangle|^2. \quad (1)$$

Der Zustand, in dem sich ein Atom zur Zeit $t=0$ nach der Absorption befindet, wird durch die Eigenfunktion ψ_n , der Anfangszustand vor der Absorption durch die Eigenfunktion ψ_0 beschrieben. Wenn der Zustand ψ_n im Gebiet diskreter Energierterme liegt und keine zusätzlichen Störungen auf das Atom wirken, kann dieses seinen Zustand nur durch Emission eines Photons wieder ändern. Falls das Spektrum der möglichen Energiewerte E_n kontinuierlich ist, tritt mit wesentlich größerer Wahrscheinlichkeit ein Zerfall des Atoms d. h. Ionisierung ein. Dieser Vorgang wird beschrieben durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$H\Psi = i\hbar\dot{\Psi} \quad (2)$$

mit der Anfangsbedingung $\Psi(t)_{t=0} = \psi_n$.

Die Eigenfunktionen ψ_n bestimmen also sowohl die Absorptionswahrscheinlichkeit als auch das zeitliche Verhalten des Atoms nach der Absorption. Deswegen wird in Abschnitt 2 zunächst die Berechnung der Eigenfunktionen autoionisierender Zustände beschrieben. Abschnitt 3 enthält die mit den Eigenfunktionen zu gewinnenden Aussagen über das Verhalten von Wirkungsquerschnitten. Diese können durch eine geeignete Wahl von Parametern an die Meßergebnisse quantitativ angepaßt werden. Das dazu ausgearbeitete Verfahren wird in Abschnitt 4 am Beispiel der Absorptionsspektren von Krypton und Xenon für das Gebiet in der Nähe der Ionisierungsgrenze beschrieben. Es handelt sich in beiden Fällen um Rydberg-Serien von autoionisierenden Termen. Die Abschnitte 5 und 6 beschäftigen sich mit den Besonderheiten der Konvergenzgrenze

von autoionisierenden Rydberg-Serien und dem nachfolgenden Absorptionskontinuum. Aus diesen Betrachtungen resultiert die Möglichkeit, mit den vorher berechneten Parametern die Größe der an diesen Konvergenzgrenzen neu hinzukommende kontinuierliche Absorption vorherzusagen. Die Ergebnisse können in den behandelten Fällen durch Messungen geprüft werden. Als Abschluß wird in Abschnitt 7 der zeitliche Verlauf der Ionisation bzw. Autoionisation behandelt.

1. Quantenmechanik der Eigenfunktionen

Der in der Gl. (2) verwendete Operator H sei der vollständige Hamilton-Operator des Atoms. Seine Eigenfunktionen ψ sind gegeben durch die Gleichung

$$H\psi = E\psi. \quad (3)$$

Da sich aus dem Operator H das gesamte Verhalten des betrachteten Atoms ableiten läßt, muß auch der Effekt der Autoionisation auf einer bestimmten Eigenschaft des Operators H beruhen. Diese Eigenschaft ist leicht in der Matrixdarstellung des Operators H zu diskutieren. In der Einleitung wurde ausgeführt, daß der Vorgang der Autoionisation in einem strahlungslosen Übergang aus einem Zustand diskreter Energie in ein Kontinuum anderer Konfiguration besteht. Das bedeutet, daß die Lösungen der Gl. (3) in der nullten Näherung in zwei Gruppen von Eigenfunktionen φ und χ zerfallen, die zu verschiedenen Konfigurationen gehören*. Die Funktionen φ und χ bilden zusammen einen vollständigen orthogonalen Satz normierter Funktionen, mit denen aus dem Operator H die Matrix \mathcal{H}' gebildet werden kann. Da es sich nur um die nullte Näherung der Energieeigenfunktion handelt, ist die Matrix \mathcal{H}' in diesem Fall keine Diagonalmatrix.

Die Nichtdiagonalglieder der Form

$$H'_{ik} = \langle \varphi_i | H | \chi_k \rangle = \langle \chi_k | H | \varphi_i \rangle^* = V_{ik} \quad (4)$$

sind Zahlenwerte, die die gegenseitige Beeinflussung der Konfigurationen zum Ausdruck bringen**. Die Größen V geben unter anderem die Wahrscheinlichkeit für die strahlungslosen Übergänge an.

PRATS und FANO² haben gezeigt, wie man die Funktionen φ und χ wählen muß, damit die übrigen

* Es werden der Einfachheit halber nur zwei verschiedene Konfigurationen betrachtet. Im allgemeinen existieren mehr als zwei Konfigurationen nebeneinander, aber es werden dadurch in dem hier dargestellten Zusammenhang keine neuen Effekte hervorgebracht.

** i und j indizieren bestimmte Eigenfunktionen φ sowie ihre Eigenwerte; k und l spielen diese Rolle für χ .

² F. PRATS u. U. FANO, in *Atomic Collision Processes*, edited by M. R. C. McDOWELL, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1964, S. 600.

Nichtdiagonalglieder der Matrix \mathcal{H}' verschwinden.

$$H'_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle = E_i \delta_{ij}, \quad (5)$$

$$H'_{kl} = \langle \chi_k | H | \chi_l \rangle = E_k \delta_{kl}. \quad (6)$$

(Für kontinuierliche Eigenwerte ist das Symbol δ_{kl} durch die Deltafunktion $\delta(k-l)$ zu ersetzen.) Es hat sich gezeigt, daß die in den Gln. (4)–(6) ausgedrückten Annahmen genügen, um das Problem der Autoionisation allgemein zu behandeln. Dazu muß in Gl. (4) eine der beiden Konfigurationen diskrete, die andere kontinuierliche Eigenwerte besitzen. Ohne diese Voraussetzung wird die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung (3) mit den Bedingungen (4)–(6) auch für andere Fälle verwendbar. Es können dann alle Systeme mit einer Wechselwirkung zwischen zwei Konfigurationen der nullten Näherung erfaßt werden. Dazu gehören z. B. rein diskrete Termserien, die unter dem Einfluß der Konfigurationswechselwirkung stehen oder auch Moleküle, die durch Prädissoziation zerfallen.

Da die Näherungsfunktionen φ und χ ein vollständiges Orthonormalsystem bilden, kann die exakte Lösung von Gl. (3) als Linearkombination dieser Funktionen angesetzt werden.

$$\psi_m = \sum_i a_{mi} \varphi_i + \sum_k b_{mk} \chi_k. \quad (7)$$

Der Querstrich über den Summenzeichen soll andeuten, daß außer der Summation über die diskreten Werte i bzw. k noch eine Integration über eine entsprechende kontinuierliche Variable auszuführen ist. Wenn man die Koeffizienten a und b zu einer Matrix \mathcal{A} zusammenfaßt und die Eigenfunktionen als Vektoren auffaßt, so läßt sich Gleichung (7) in der Form schreiben

$$\psi = \mathcal{A}(\varphi + \chi). \quad (8)$$

Die Matrix \mathcal{A} muß unitär sein. Es muß also gelten

$$\mathcal{A}^+ \mathcal{A} = \mathcal{A} \mathcal{A}^+ = 1. \quad (9)$$

Die Elemente von \mathcal{A} sind weiterhin so zu wählen, daß die durch die Gln. (4)–(6) definierte Matrix \mathcal{H}' bei einer Transformation mit \mathcal{A} in die Diagonalmatrix $\mathcal{H} = \mathcal{E}$ übergeführt wird.

$$\mathcal{H} = \mathcal{E} = \mathcal{A}^+ \mathcal{H}' \mathcal{A}. \quad (10)$$

Durch Multiplikation von links mit \mathcal{A} findet man

das Gleichungssystem

$$\mathcal{A} \mathcal{E} = \mathcal{H}' \mathcal{A}, \quad (11)$$

dessen Lösung nach Gl. (8) die exakten Eigenfunktionen ψ liefert. Um das Gleichungssystem (11) mathematisch behandeln zu können, müssen für die Größen V_{ik} geeignete Werte eingesetzt werden. In wieweit diese Werte den physikalischen Gegebenheiten entsprechen, kann hier nur der Vergleich der daraus berechneten Wirkungsquerschnitte mit den experimentellen Werten zeigen.

Für den Fall der Konfigurationswechselwirkung in einem System, das aus einer endlichen Zahl diskreter Terme besteht, kann die Matrixgleichung (11) für beliebig angenommene V_{ik} numerisch gelöst werden³. Eine Serie äquidistanter Terme, die von einem Term anderer Konfiguration gestört wird, ist mit der Annahme

$$V_{ik} = \text{const} \quad (\text{für alle } k) \quad (12)$$

von RICE⁴ und ebenso von FANO⁵ behandelt worden. Die Autoren fanden teilweise Ergebnisse, die mit Beobachtungen gut übereinstimmen, wenn man berücksichtigt, daß eine Serie äquidistanter Terme einem Kontinuum von Termen in einigen Eigenschaften gleicht. Auf der anderen Seite berechnen sich z. B. für die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem Grundzustand in alle möglichen angeregten Zustände aus diesem Formalismus keine zutreffenden Ergebnisse. Es läßt sich aber zeigen³, daß die Abweichungen auf die unphysikalische Annahme (12) zurückzuführen sind.

Für Systeme, bei denen eine Konfiguration ausschließlich diskrete Terme und die andere ein Termkontinuum enthält, in denen also Autoionisation auftritt, ist die Matrix \mathcal{A} von FANO⁶ berechnet worden. Das Ergebnis enthält die Größe V_{ik} noch als Variable.

2. Eigenwerte und Wirkungsquerschnitte

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Veränderung der Eigenfunktion durch die Konfigurationswechselwirkung ist durch Messungen nicht direkt feststellbar. Indirekt zeigt sie sich an den Erwartungswerten meßbarer Eigenschaften, welche mit diesen Eigenfunktionen gebildet werden. Dazu

³ F. J. COMES u. H. G. SÄLZER, Phys. Rev. **152**, 29 [1966].

⁴ O. K. RICE, Phys. Rev. **33**, 748 [1929]; J. Chem. Phys. **1**, 375 [1933].

⁵ U. FANO, Nuovo Cim. **12**, 156 [1935].

⁶ U. FANO, Phys. Rev. **124**, 1866 [1961].

gehören vor allem die Energieeigenwerte. Um diese zu berechnen, braucht man jedoch nicht die Matrixelemente

$$E_n = \langle \psi_n | H | \psi_n \rangle \quad (13)$$

zu bilden. Sie berechnen sich leichter aus der Determinante des Gleichungssystems (11)

$$|\mathcal{E} - \mathcal{H}'| = 0. \quad (14)$$

In einem diskreten Spektrum findet man dabei Verschiebungen der Energieeigenwerte, die man wie folgt beschreiben kann: Terme verschiedener Konfiguration stoßen sich durch den Einfluß der Konfigurationswechselwirkung gegenseitig ab. Diese Abstoßung wird um so größer, je geringer der Energieunterschied der ungestörten Terme ist und je größer die Werte V_{ik} sind⁷.

Liegt ein Kontinuum von Energiezuständen vor, dann ist auch noch unter dem Einfluß der Konfigurationswechselwirkung jeder Energiewert ein möglicher Eigenwert. Jedoch auch in kontinuierlichen Spektren kann von einer gegenseitigen Abstoßung der Terme gesprochen werden. Das zeigt sich, wenn ein diskreter Zustand der Konfiguration φ in ein Kontinuum der Konfiguration χ eingebettet ist. Dann wird nämlich der Anteil an der exakten Eigenfunktion ψ , der von der Konfiguration χ herührt, [in Gl. (7) durch die Koeffizienten b_{mk} ausgedrückt] in der Umgebung des diskreten Terms stark vermindert und in größerer Entfernung leicht erhöht. Ebenso wird der Anteil der Konfiguration φ , der vor der Störung nur an einer Stelle von Null verschieden war, über einen größeren Energiebereich ausgedehnt. Das Quadrat des Koeffizienten a_{mi} , der den Anteil der diskreten Konfiguration im Ausdruck für die exakte Wellenfunktion angibt, läßt sich, wenn i nur einen Wert annehmen kann, durch

$$|a_{mi}|^2 = \frac{1}{|V_{im}|^2 (\pi^2 + z_m^2)} \quad (15)$$

ausdrücken⁶, wobei z_m die Energie in Einheiten von $|V_{im}|^2$ angibt. Der Nullpunkt von z_m ist dabei um einen bekannten Betrag F gegen die ursprüngliche Position des diskreten Terms verschoben***.

$$z_m = (E_m - E_i - F)/|V_{im}|^2. \quad (16)$$

Die Gln. (15) und (16) beschreiben ein Lorentz-Profil mit einer Halbwertsbreite Γ der Größe

$$\Gamma = 2\pi |V_{im}|^2. \quad (17)$$

Die Verbreiterung eines einzelnen diskreten Terms φ_i wird also allein von V_{ik} bestimmt.

Besonders deutlich tritt der Einfluß der Konfigurationswechselwirkung in Absorptionsspektren zu Tage. Um die charakteristische Struktur in diesen Spektren genauer zu beschreiben, denkt man sich in der Gleichung für den Absorptionsquerschnitt (1) die exakte Lösung ψ_m als Eigenfunktion für den Endzustand eingesetzt. Durch Gl. (7) kann man die in Gl. (1) auftretenden Matrixelemente $\langle \psi_0 | r | \psi_m \rangle$ für den Übergang in den exakten Endzustand ausdrücken durch die Matrixelemente $\langle \psi_0 | r | \varphi_i \rangle$ und $\langle \psi_0 | r | \chi_k \rangle$, die für den Fall fehlender Konfigurationswechselwirkung zutreffend wären. Dabei ist angenommen worden, daß der Anfangszustand ψ_0 durch die Wechselwirkung zwischen den Konfigurationen φ und χ nicht verändert wird. Das ist bei optischer Anregung sicher erfüllt, da der Anfangszustand im allgemeinen zu einer von φ und χ verschiedenen Konfiguration gehört.

Die Ausdrücke $v_{0m} \langle \psi_0 | r | \varphi_i \rangle$ und $v_{0m} \langle \psi_0 | r | \chi_k \rangle$ wirken als Parameter, die in den Ausdruck für $v_{0m} \langle \psi_0 | r | \psi_m \rangle$ eingehen. Die hierdurch bestimmte Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts σ ist nur durch den Einfluß der Konfigurationswechselwirkung hervorgerufen. Ob diese Annahmen gerechtfertigt sind, zeigt sich, wenn man die berechneten Wirkungsquerschnitte mit den gemessenen vergleicht. Wenn ja, sollte sich nach geeigneter Wahl der besprochenen Matrixelemente und der Wechselwirkungsgröße V_{ik} die im Fall von Konfigurationswechselwirkung auftretende Struktur der Absorptionsspektren berechnen lassen. Im folgenden Abschnitt wird ein Beispiel für eine solche Berechnung gegeben.

Wenn die Wechselwirkung zwischen einem einzelnen diskreten Term und einem Kontinuum anderer Konfiguration stattfindet, kann das Entstehen des charakteristischen Absorptionsspektrums qualitativ wie folgt beschrieben werden: Man denkt sich die zunächst diskrete Absorptionslinie verschoben und verbreitert bis ihr Profil der Gl. (15) entspricht. Gleichzeitig wird das Absorptionskontinuum in der Umgebung der Linie um einen Anteil verkleinert, der an Stellen, die von der Resonanz eine größere

⁷ E. U. CONDON u. G. H. SHORTLEY, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge, The University Press, 1963, S. 37.

*** V_{im} bzw. die noch vorkommenden Funktionen χ_m bedeuten, daß in V_{ik} bzw. in χ_k für den Index k derjenige Wert einzusetzen ist, der sich aus $E_k = E_m$ für den vorgegebenen Wert von m berechnen läßt.

Entfernung haben, verschoben wird. Außerdem tritt zwischen den beiden Anteilen eine Interferenz auf, welche die Asymmetrie des Linienprofils erzeugt. Diese Linienform ist für solche Zustände, die durch Autoionisation zerfallen, charakteristisch. Ein Beispiel hierfür zeigt Abb. 1.

Obwohl die Kurvenform der ursprünglich diskreten Linien durch die Konfigurationswechselwirkung stark verändert wird, ändert sich der über das ganze Spektrum summierte Absorptionsquerschnitt nicht. Das kann in folgender Weise gezeigt werden. Der Einfluß der Konfigurationswechselwirkung auf ein System von Eigenfunktionen ist durch eine unitäre Transformation \mathcal{A} in ein anderes Funktionensystem berücksichtigt worden. Deswegen genügt es, allgemein das Verhalten von Matrixelementen bei einer unitären Transformation zu untersuchen. Zweckmäßig geht man dabei von dem Ausdruck

$$S = \langle \psi_0 | T_1 T_2 | \psi_0 \rangle \quad (18)$$

aus. T_1 und T_2 sind zunächst beliebige hermitesche Operatoren und ψ_0 beschreibt einen Zustand des Systems, der bei der unitären Transformation nicht verändert wird. Für die Gl. (18) läßt sich auch schreiben

$$S = \langle \psi_0 | T_1 \mathbf{1} T_2 | \psi_0 \rangle, \quad (19)$$

wobei $\mathbf{1}$ hier ein Einheitsoperator ist, der durch eine vollständige Summe von Projektionsoperatoren ausgedrückt werden kann:

$$\mathbf{1} = \sum_m |\psi_m\rangle \langle \psi_m|. \quad (20)$$

Die ψ_m bilden ein beliebiges vollständiges System von Eigenfunktionen. Durch Einsetzen von (20) folgt aus (19)

$$S = \sum_m \langle \psi_0 | T_1 | \psi_m \rangle \langle \psi_m | T_2 | \psi_0 \rangle \quad (21)$$

oder wegen der Hermitezität von T_2

$$S = \sum_m \langle \psi_0 | T_1 | \psi_m \rangle \langle \psi_0 | T_2 | \psi_m \rangle^*. \quad (22)$$

Da die Wahl des Orthogonalsystems in Gl. (20) willkürlich ist (man hätte ebensogut das System aus den Funktionen φ_i und χ_k bestehend nehmen können), muß also der Ausdruck (22) für alle Funktionensysteme, die sich durch eine unitäre Transformation ineinander überführen lassen, denselben Wert annehmen. Setzt man z. B. $T_1 = T_2 = r$, so er-

gibt sich, daß die Summe der Quadrate aller Dipolmomente, wie sie in der Gl. (1) vorkommen, bei unitärer Transformation erhalten bleibt.

$$S = \sum_m |\langle \psi_0 | r | \psi_m \rangle|^2 = \sum_i |\langle \psi_0 | r | \varphi_i \rangle|^2 + \sum_k |\langle \psi_0 | r | \chi_k \rangle|^2. \quad (23)$$

Ein ähnlicher Erhaltungssatz kann für den Gesamtwirkungsquerschnitt aus (22) abgelesen werden. Bekanntlich läßt sich die Gl. (1) auf die Form

$$\sigma(\nu) = \frac{C \cdot 2\pi}{\hbar} \langle \psi_0 | p | \psi_n \rangle \langle \psi_0 | r | \psi_n \rangle^* \quad (24)$$

bringen⁸, wobei p der Impulsoperator ist. Die Gl. (22) kann unmittelbar angewendet werden, wenn man $T_1 = p$ und $T_2 = r$ setzt. Sie liefert mit verschiedenen Orthogonalsystemen an Stelle von ψ_n den Beweis dafür, daß der über ein ganzes Spektrum summierte Wirkungsquerschnitt durch Anwendung einer unitären Transformation auf die Endzustände ψ_n nicht verändert wird.

Dieser zweite Erhaltungssatz entspricht der Summenregel für die Oszillatorenstärke von Thomas, Reiche und Kuhn und darf deswegen im Gegensatz zu Gl. (23) auch dann angewendet werden, wenn der Anfangszustand ψ_0 bei der unitären Transformation ebenfalls verändert wird.

3. Ermittlung der Parameter der Autoionisation für Krypton und Xenon

Zur experimentellen Prüfung der durch die Theorie der Konfigurationswechselwirkung vorhergesagten Eigenschaften von Absorptionsspektren sind gemessene Spektren erforderlich, in denen die Struktur von Autoionisationslinien gut aufgelöst ist. Das ist bisher für die Spektren der Edelgase Krypton und Xenon bei den verbreiterten Linien zwischen den Ionisierungsgrenzen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ am besten erfüllt. In diesem Energiegebiet kontinuierlicher Absorption liegen jeweils Rydberg-Serien von quasi-stationären s- bzw. d-Termen, die zur Grenze $^2P_{1/2}$ konvergieren.

Messungen der genannten Spektren sind u. a. in der vorliegenden Arbeit und von HUFFMAN u. Mitarb.^{9,10} durchgeführt worden. Dabei sind jeweils

⁸ H. A. BETHE u. E. S. SALPETER, Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, Springer-Verlag, Berlin 1957, S. 249.

⁹ R. E. HUFFMAN, Y. TANAKA u. I. C. LARRABEE, J. Chem. Phys. **39**, 902 [1963].

¹⁰ R. E. HUFFMAN, Y. TANAKA u. I. C. LARRABEE, Appl. Optics **2**, 957 [1963].

mehr als 10 Linien der Rydberg-Serie zu erkennen. Außer für die zwei oder drei niedrigsten Terme der d-Serien wird das Linienprofil jedoch mehr durch das begrenzte Auflösungsvermögen als durch den Einfluß der Konfigurationswechselwirkung geprägt. Deswegen wurden die Meßwerte in der Nähe der Konvergenzgrenze der Serie bei der folgenden Auswertung nicht berücksichtigt. Dieser Teil der Spektren wird im nächsten Abschnitt unter einem anderen Gesichtspunkt noch behandelt.

Auf das in dieser Arbeit gemessene Kryptonspektrum und das von HUFFMAN u. Mitarb.⁹ gemessene Xenonspektrum wurde die Theorie der Konfigurationswechselwirkung angewendet. Die aus der vorhergenannten Arbeit¹⁰ stammende Kryptonkurve wurde nicht benutzt, da die hier neu vermessene Absorptionskurve in wichtigen Punkten wesentlich genauer ist. Den Ausgangspunkt der Überlegungen bildet das schon bei FANO⁶ erwähnte Resultat, das das Quadrat der Matrixelemente für optische Übergänge aus einem Grundzustand ψ_0 in die Zustände einer durch Autoionisation zerfallenden Rydberg-Serie angibt. Mit geänderten Bezeichnungen lautet die für die Rechnung benutzte Endformel

$$|\langle \psi_0 | T | \psi_m \rangle|^2 = |\langle \psi_0 | T | \chi_m \rangle|^2 \cdot \cos^2 \Delta \left(\sum_i q_{im} \tan \Delta_i - 1 \right)^2. \quad (25)$$

$\langle \psi_0 | T | \chi_m \rangle$ bezeichnet dabei das Matrixelement für diejenigen Übergänge aus dem Grundzustand ψ_0 in die Zustände des Kontinuums χ_k , die im Falle nicht existierender Konfigurationswechselwirkung vorhanden wären. Denkt man sich für den Übergangsoperator T den Dipoloperator eingesetzt, so kann man durch Multiplikation mit der Frequenz und einem konstanten Faktor von dem Quadrat der Matrixelemente zu Wirkungsquerschnitten übergehen. Dabei wird der aus $\langle \psi_0 | T | \chi_k \rangle$ gebildete Wirkungsquerschnitt als ungestörtes Kontinuum σ_0 bezeichnet. Damit erhält jetzt die Gl. (25) die Form $\sigma(E_m) = \sigma_0(E_m) \cos^2 \Delta \left(\sum_i q_{im} \tan \Delta_i - 1 \right)^2$. (26)

Die Summation läuft über alle Terme der Rydberg-Serie. Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

$$\Delta_i = -\arctg \frac{\pi |V_{im}|^2}{E_m - E_i}, \quad (27)$$

$$\Delta = -\arctg \sum_i \frac{\pi |V_{im}|^2}{E_m - E_i}, \quad (28)$$

$$q_{im} = \frac{\langle \psi_0 | T | \varphi_i \rangle + P \int \frac{V_{ik} \langle \psi_0 | T | \chi_k \rangle}{E_m - E_k} dE_k}{\pi V_{im} \langle \psi_0 | T | \chi_m \rangle}. \quad (29)$$

Hierbei ist zu erwähnen, daß die Eigenfunktionen φ_i in (29) geringfügig anders definiert sind als die in den Gl. (4)–(6). Die Transformation zwischen den beiden Funktionssystemen ist von FANO⁶ angegeben worden. Hiermit wird der Verlauf des Absorptionsspektrums durch eine Reihe von Größen ausgedrückt, die nicht allgemein berechnet werden können. Diese Größen sollen im folgenden durch vereinfachende Annahmen auf eine möglichst geringe Anzahl von Parametern zurückgeführt werden.

In den betrachteten Spektren existieren jeweils zwei Rydberg-Serien von autoionisierenden Linien nebeneinander. Eine Serie von d-Termen liefert den Hauptanteil der Übergangswahrscheinlichkeit und zeigt eine so starke Linienverbreiterung, daß sich die Flanken der einzelnen Terme überlagern. Dagegen sind die Glieder der zweiten Serie, die aus s-Termen besteht, wenig verbreitert und können als lokale Störungen in dem Verlauf des d-Spektrums angesehen werden. Deswegen soll sich die Anwendung der Gl. (26) auf den spektralen Verlauf der d-Terme beschränken. Die in dem betrachteten Energiegebiet auch ohne Einfluß der Konfigurationswechselwirkung kontinuierlichen Zustände setzen sich aus einem s-Kontinuum und zwei d-Kontinua zusammen. Die Trennung zwischen den verschiedenen d-Kontinua kann in jedem Fall so vorgenommen werden, daß der eine Teil vollkommen mit den diskreten d-Zuständen in Wechselwirkung tritt, während die übrigen kontinuierlichen Zustände unbeeinflusst bleiben (vgl. FANO⁶). Der Beitrag der erstgenannten Zustände zum Absorptionsquerschnitt ist die bereits definierte Größe $\sigma_0(E_m)$, die Anteile des zweiten d-Kontinuums und des s-Kontinuums werden zusammen mit σ_{\min} bezeichnet und müssen zur rechten Seite der Gl. (26) addiert werden. Der Zahlenwert der Gl. (26) fällt jeweils an einer bestimmten Stelle zwischen zwei diskreten Termen auf Null ab. Deswegen nimmt in einem ideal aufgelösten Absorptionsspektrum der Wirkungsquerschnitt in seinem Minimum gerade den Betrag σ_{\min} an. Da die am besten aufgelösten Minima der betrachteten Messungen gleich große Absorptionsquerschnitte angeben, wird im weiteren Verlauf der Rechnung σ_{\min} als energieunabhängiger Parameter angesehen. Im Gegensatz dazu kann σ_0 , wie sich gezeigt hat, nicht im ganzen Spektrum konstant gehalten werden. Es genügt jedoch, an den Ionisierungsgrenzen $P_{1/2}$ und $P_{3/2}$ je einen Wert $\sigma_0(1/2)$ und $\sigma_0(3/2)$ als Parameter einzuführen und

die dazwischen liegenden Werte $\sigma_0(E_m)$ linear zu interpolieren.

Die Energiewerte E_i lassen sich als Glieder einer Rydberg-Serie aus der Gleichung

$$E_i = I - \frac{13,595}{(i + \kappa)^2} \quad (30)$$

berechnen. Die Ionisierungsenergie I ist aus spektroskopischen Messungen sehr genau bekannt, der Quantendefekt κ wird als Parameter mitgeführt und die Quantenzahl i durchläuft die Reihe der ganzen Zahlen. Die Größe von κ wurde dabei so gewählt, daß der erste Term der Rydberg-Serie die Quantenzahl $i=2$ besitzt, da die Energie E_1 , des in Wirklichkeit nicht existierenden Terms $i=1$, als Hilfsgröße für die Rechnung benötigt wurde. Durch die Konfigurationswechselwirkung wird von einem einzelnen Term nicht nur ein mit ihm entarteter Zustand beeinflusst, sondern auch die Zustände mit abweichenden Energiewerten werden verändert. Deswegen muß bei der Berechnung eines Spektrums in einem bestimmten Energiebereich auch der Einfluß von Zuständen, die sich außerhalb dieses Bereiches befinden, berücksichtigt werden. Bei der Summation in Gl. (26) dürfen also für Krypton die Werte $i=2$ und $i=3$ und für Xenon der Wert $i=2$ nicht ausgelassen werden, obwohl die zugehörigen Zustände bei Energien unterhalb der Ionisierungsgrenze $P_{3/2}$ liegen, und deswegen nicht durch Autoionisation zerfallen. Ebenso müssen alle Zustände des an der Grenze $P_{1/2}$ einsetzenden d-Kontinuums mit berücksichtigt werden. Dazu wurden die Energiewerte E_i nur bis zur Quantenzahl $i=20$ nach der Formel (30) berechnet. Für größere Quantenzahlen wurde eine Serie von Zuständen mit konstantem Energieabstand angesetzt. Auf diese Weise lassen sich die Eigenschaften eines Kontinuums annähern, wenn die Energiedifferenz zwischen benachbarten Termen so gering ist, daß sie bei einer Messung nicht aufgelöst werden könnten.

Zu jedem Wert der Quantenzahl i muß außer dem Energieeigenwert E_i eine Wechselwirkungsgröße V_{ik} und eine durch die Gl. (29) definierte Größe q_{im} angegeben werden, um die Gl. (26) auszuwerten. Diese Vielzahl von verschiedenen Funktionen der Energie läßt sich durch weitere Annahmen erheblich vereinfachen. Zunächst wird gefordert, daß die Wechselwirkungsgrößen V_{ik} in dem betrachteten spektralen Bereich und dessen Umgebung nicht von der Energie, d. h. dem Index k , abhängen soll. Dadurch wird der Integralausdruck in der Gl. (29) sehr klein. Die-

jenige Funktion, bei der der Integralausdruck weggelassen ist, wird im Weiteren mit Q_{im} bezeichnet. Diese einschneidende Annahme ist nur durch die spätere Übereinstimmung von berechnetem und gemessenem Spektrum nachträglich gerechtfertigt.

Weiterhin haben FANO und COOPER¹¹ gezeigt, daß die Wechselwirkungsgrößen V_{im} zu verschiedenen Quantenzahlen i nicht unabhängig voneinander sind, sondern sich in guter Annäherung aus einer einzigen Größe \mathcal{V} entsprechend der folgenden Gleichung herleiten lassen

$$|V_{im}|^2 = \mathcal{V}^2 \frac{E_{i-1} - E_{i+1}}{2}. \quad (31)$$

Da die auftretenden Energieeigenwerte schon besprochen sind, tritt damit für die vorliegende Berechnung nur die Größe \mathcal{V}^2 als neuer Parameter auf. Nach den Ergebnissen von FANO und COOPER¹¹ sollen außerdem die Werte q_{im} bzw. Q_{im} für alle Terme einer Rydberg-Serie gleich groß sein. Zusammen mit der angenommenen Energieunabhängigkeit der Größen V_{ik} folgt daraus, daß für die Berechnung des gesamten Spektrums ein einziger Wert q bzw. Q als Parameter an der Stelle aller q_{im} bzw. Q_{im} eingesetzt werden kann. Die Gl. (26) läßt sich dann in folgender Weise vereinfachen

$$\sigma(E_m) = \sigma_0(E_m) \cos^2 \Delta \left(q \sum_i \operatorname{tg} \Delta_i - 1 \right)^2 + \sigma_{\min}. \quad (32)$$

Durch Verwendung der Gln. (27) und (28) ergibt sich daraus

$$\sigma(E_m) = \sigma_0(E_m) \sin^2 \Delta (q - \operatorname{ctg} \Delta)^2 + \sigma_{\min}. \quad (33)$$

Setzt man zur Abkürzung

$$\eta = -\operatorname{ctg} \Delta, \quad (34)$$

das entspricht

$$1/\eta = \sum_i \frac{\pi |V_{im}|^2}{E_m - E_i}, \quad (35)$$

so erhält man schließlich

$$\sigma(E_m) = \sigma_0(E_m) \frac{(q + \eta)^2}{1 + \eta^2} + \sigma_{\min}. \quad (36)$$

Wenn alle bisher genannten Parameter zahlenmäßig bekannt sind, läßt sich zu jedem beliebigen Energiewert E_m mit den Gln. (31) und (35) die Größe η berechnen und daraus nach Gl. (36) der Absorptionsquerschnitt zur Energie E_m .

Die numerische Auswertung wurde mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine durchgeführt. Da-

¹¹ U. FANO u. J. W. COOPER, Phys. Rev. **137**, A 1364 [1965].

bei wurden in dem entsprechenden Energieintervall für eine große Zahl von Energiewerten, mit jeweils 0,0004 eV Abstand voneinander, die Absorptionsquerschnitte berechnet. Um das begrenzte Auflösungsvermögen einer Meßanordnung zu berücksichtigen, wurde jeweils aus den Querschnitten benachbarter Energien ein Mittelwert gebildet. Die Anzahl der dabei verwendeten Punkte, die zu dem Mittelwert mit verschiedenen Gewichten beitragen, wurde ebenfalls als variabler Parameter behandelt.

Mit einem schon an anderer Stelle⁴ genauer beschriebenen Verfahren wurden angenäherte Werte für die aufgezählten Parameter bestimmt, indem für verschiedene zunächst willkürlich angenommene Zahlenwerte die Absorptionsspektren berechnet und zusammen mit den gemessenen aufgezeichnet wurden. Dafür stand eine an den Elektronenrechner angeschlossene Zeichenmaschine zur Verfügung. Durch systematische Veränderung der angenommenen Zahlenwerte wurde versucht, die theoretische Kurve in möglichst gute Übereinstimmung mit der Meßkurve zu bringen. Mit diesen vorläufigen Parametern und etwa 100 Meßwerten für jedes der beiden Spektren ließ sich aus der Funktion für den Absorptionskoeffizienten in einem weiteren Rechenprogramm ein überbestimmtes lineares Gleichungssystem gewinnen. Dieses Gleichungssystem bildete den Anfangspunkt einer Ausgleichsrechnung, in der ein verbesserter Satz von Parametern berechnet wurde. Durch mehrfache Anwendung dieses Programms, wobei jeweils die berechneten Parameter aus einem Lauf als Ausgangswerte für den nächsten verwendet wurden, waren die den vorliegenden Meßwerten am besten angepaßten Parameterwerte leicht zu finden. Die Resultate und ihre mittleren Fehler sind in der

Tab. 1 zusammengefaßt. Es sind für Xenon zwei Spalten ($D = 0,0077$ eV und $D = 0,0027$ eV) mit unterschiedlichen Ergebnissen aufgeführt. Dabei bezeichnet D den konstanten energetischen Abstand zwischen den Termen mit der Quantenzahl $i \geq 20$. Die Gesamtzahl der Terme war auf 120 festgelegt,

		Xenon		Krypton	
		1	2	mittlerer Fehler	mittlerer Fehler
D	[eV]	0,0077	0,0027	—	0,0047
$\sigma_0(3/2)$	cm ⁻¹	1145	970	100	435
$\sigma_0(1/2)$	cm ⁻¹	940	795	100	525
σ_{\min}	cm ⁻¹	365	365	30	370
κ		0,691	0,639	0,004	0,771
\overline{V}^2		0,024	0,021	0,001	0,0141
q		1,85	2,05	0,1	2,45
p		0,32	0,29	—	0,22

Tab. 1. Parameterwerte der Kr- und Xe-Absorptionskurven (Abb. 1 und 2).

so daß durch die Größe D gleichzeitig ausgedrückt wird, wie groß der Bereich kontinuierlicher Zustände oberhalb der Ionisierungsgrenze $P_{1/2}$ ist, die zur Konfigurationswechselwirkung beitragen sollen. Da die Änderung von D offensichtlich einen erheblichen Einfluß auf die Zahlenwerte einiger Parameter hat, sind für diese die angegebenen mittleren Fehler bedeutungslos, solange keine genaueren Angaben über D gemacht werden können. Aus den vorliegenden Meßwerten sind solche Angaben nicht mit ausreichender Genauigkeit zu gewinnen, da die Veränderung des Absorptionsspektrums bei einer Variation von D durch Abänderung der restlichen Parameter wieder soweit rückgängig gemacht werden kann, daß innerhalb der Meßgenauigkeit keine Abweichung zwischen beiden Spektren festzustellen ist.

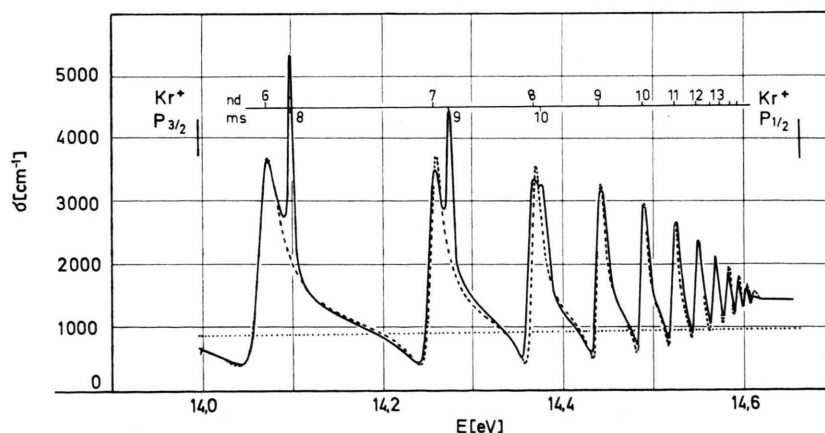


Abb. 1. Vergleich des gemessenen (—) — Auflösungsvermögen 0,45 Å — und gerechneten (---) Absorptionskoeffizienten von Krypton. Die punktierte Linie gibt den Betrag ($\sigma_{\min} + \sigma_0$) an.

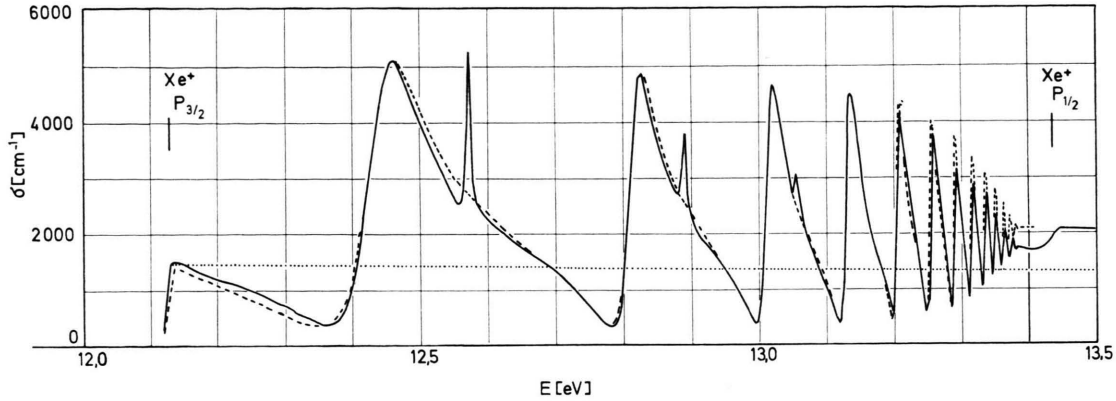


Abb. 2. Vergleich des gemessenen⁹ (—) und des gerechneten (---) Absorptionskoeffizienten von Xenon. Die punktierte Linie gibt den Betrag ($\sigma_{\min} + \sigma_0$) an.

In den Abb. 1 und 2 sind die in der beschriebenen Weise berechneten Spektren zusammen mit den experimentell erhaltenen aufgezeichnet. Die Übereinstimmung ist sehr gut, wenn man berücksichtigt, wie kompliziert das Gesamtspektrum ist. Besonders zu vermerken ist die Tatsache, daß im Bereich des nicht aufgelösten Spektrums dicht vor der Seriengrenze $^2P_{1/2}$ der integrierte Wert praktisch mit dem Wert der kontinuierlichen Absorption unmittelbar nach der Grenze identisch ist.

4. Verhalten des Absorptionsquerschnittes an einer Seriengrenze

Wenn wir das Absorptionsgesetz in der Form

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (37)$$

zur Bestimmung von Wirkungsquerschnitten $\sigma(E)$ verwenden, so kann man nur dann exakte σ -Werte aus I und I_0 bestimmen, wenn die Messung von I in einem Spektralgebiet erfolgt, in dem die Struktur des Wirkungsquerschnitts experimentell voll aufgelöst ist. Es sind I und I_0 jeweils die Zahl der Lichtquanten pro sec nach Durchlaufen einer Strecke x in einem Gas mit dem Absorptionskoeffizienten $\mu = n_0 \cdot \sigma$ und die primäre Zahl der Lichtquanten pro sec. Bei nicht vollständiger Auflösung des Spektrums geht der Wirkungsquerschnitt σ nur für den Fall schwacher Absorption ($\mu x \ll 1$) näherungsweise gegen den mittleren Wirkungsquerschnitt

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\Delta E} \int_{E_1}^{E_2} \sigma(E) dE, \quad \Delta E = E_2 - E_1. \quad (38)$$

ΔE entspricht der Spaltbreite des Registriergerätes. In den übrigen Fällen wird der gemessene Wirkungsquerschnitt σ_{gem} eine Funktion des Probengasdrucks p und ist von $\bar{\sigma}$ verschieden. Trägt man aber die für verschiedene Drücke gemessenen Werte σ_{gem} gegen den Druck p auf, dann läßt sich durch Extrapolation auf $p = 0$ der Mittelwert $\bar{\sigma}$ ermitteln.

Diese Verschiedenheit von σ_{gem} und $\bar{\sigma}$ hat eine wichtige Konsequenz für die Interpretation von Absorptionsspektren, wie sie in Abschnitt 3 besprochen wurden. Im Gebiet nicht aufgelöster Struktur hat der experimentell bestimmte Absorptionskoeffizient immer einen fehlerhaften Wert, der niedriger ist als der entsprechende mittlere Absorptionskoeffizient bei gleicher Energieunschärfe ΔE . Ein Gebiet nicht aufgelöster Struktur befindet sich aber grundsätzlich an der Konvergenzstelle von Rydberg-Serien, wie z. B. der $^2P_{1/2}$ -Serie bei den Edelgasen. Deshalb erwarten wir vor der Grenze in den Absorptionskurven eine systematische Abweichung, die auch experimentell gefunden wird^{9,10}. Wie später noch begründet wird, tritt in diesen Messungen an der Seriengrenze in Richtung kürzerer Wellenlängen gesehen immer ein sprunghafter Anstieg des Absorptionskoeffizienten auf. Wenn die Energieabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten in unmittelbarer Nähe der Seriengrenze bekannt ist, kann der Betrag des Meßfehlers berechnet werden.

Die zwischen den Ionenzuständen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ der Edelgase autoionisierenden Terme sind hochangeregte Zustände von Rydberg-Serien. Das Elektron ist so stark angeregt, daß der Atomrumpf im Vergleich zum Abstand des Elektrons näherungsweise als Punktladung angesehen werden kann, was

den Voraussetzungen des Wasserstoffproblems entspricht. Dieser Sachverhalt drückt sich auch in der Tatsache aus, daß diese Termserien durch eine Rydberg-Formel [Gl. (30)] wiedergegeben werden können. Wir werden also ein Verhalten des Absorptionskoeffizienten an der Seriengrenze finden, wie es an der Seriengrenze des Wasserstoffatoms angetroffen wird.

Die Oszillatorenstärken des Wasserstoffatoms für Übergänge aus dem Grundzustand sind bekannt¹². Der Absorptionsquerschnitt ist der Oszillatorenstärke proportional. Um das Verhalten des Absorptionskoeffizienten an der Seriengrenze zu überprüfen und mit dem Meßwert einer exakt mittelnden Apparatur mit endlichem Auflösungsvermögen vergleichbar zu machen, verteilt man die einzelnen Beiträge der Oszillatorenstärke in geeigneter Weise kontinuierlich über die Intervalle der Rydberg-Serien. Man integriert also das Spektrum, wie es eine solche Apparatur meßtechnisch integriert. Setzt man das Verfahren bis zur Seriengrenze fort und fügt dort den echt kontinuierlichen Bereich des Spektrums an, so erhalten wir das Ergebnis der Darstellung von Abb. 3.

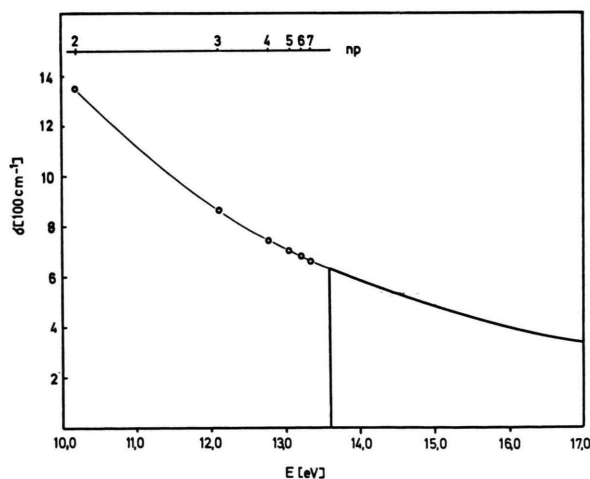


Abb. 3. Integrierter Wert des Absorptionskoeffizienten für das Wasserstoffatom im Bereich diskreter Absorption und anschließend das Ionisationskontinuum.

Die integrierten Werte der Oszillatorenstärke schließen sich ohne Diskontinuität an die Werte des Ionisationskontinuums an. Ein ähnliches Verhalten

zeigt der Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung an der Schwelle eines unelastischen Prozesses. BAZ¹³ hat gezeigt, daß unter gewissen Annahmen über die wirksamen Kräfte zwischen den Streupartnern nach dem Streuprozess der mittlere Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung unterhalb der Schwelle gleich dem totalen Wirkungsquerschnitt oberhalb der Schwelle ist. FONDA und NEWTON¹⁴ konnten die Stetigkeit des mittleren totalen Wirkungsquerschnittes an den Grenzen zu höheren Zuständen zeigen. Auch für Moleküle konnte experimentell nachgewiesen werden, daß an der Ionisierungsgrenze das vom Wasserstoffatom bekannte Verhalten auftritt. Das geht besonders deutlich aus Streuexperimenten von LASSETTRE¹⁵ hervor. Um über das Verhalten des Absorptionskoeffizienten an der Seriengrenze $^2P_{1/2}$ der Edelgase Argon, Krypton und Xenon Auskunft zu erhalten, müßte eine Extrapolation des gemessenen Wirkungsquerschnittes σ_{gem} für verschwindenden Druck ($p \rightarrow 0$) durchgeführt werden. Nimmt man aber die Kurvenform der praktisch voll aufgelösten ersten Resonanz in Krypton und Xenon auch für die weiteren Resonanzen an, so kann man das Verhalten an der Seriengrenze rechnerisch erfassen. Wie SÄLZER¹⁶ für Krypton zeigen konnte, berechnet sich unter diesen Bedingungen aus der gemessenen Absorption ein stetiger Verlauf des echten mittleren Absorptionskoeffizienten an der Seriengrenze. Die erwähnte Extrapolation von σ_{gem} für $p \rightarrow 0$ ist schwierig durchzuführen, da die Meßfehler für kleine Drucke groß werden. Es bietet sich jedoch bei der Messung mit der doppelten Ionisationskammer ein Verfahren an, das es erlaubt, den bei Anwendung der einfachen Absorptionsmessung durch Extrapolation für $p \rightarrow 0$ zu findende Wert auch schon bei endlichem Druck zu bestimmen.

Bei dem Verfahren der doppelten Ionisationskammer durchsetzt das Licht zwei völlig gleichartige Ionisationszellen bei gleichem Druck des Probengases. Die Anwendung des Absorptionsgesetzes führt im Bereich des Ionisationskontinuums des verwendeten Gases dazu, daß der Absorptionskoeffizient aus der Messung der beiden Ionenströme ohne Kenntnis der Intensität des ionisierenden Lichtes bestimmt werden kann. Bei Verwendung der beiden

¹² Siehe ⁸, S. 265.

¹³ A. I. BAZ, Sov. Phys.-JETP **9**, 1256 [1959].

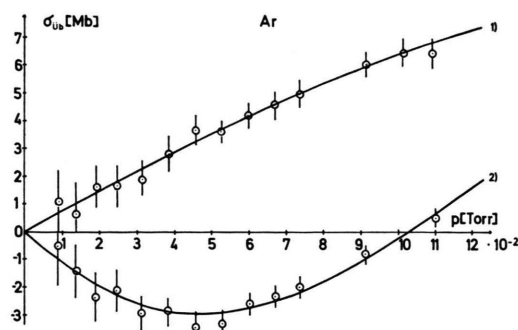
¹⁴ L. FONDA u. R. NEWTON, Ann. Phys. **7**, 133 [1959]. — R. NEWTON u. L. FONDA, ibid. **9**, 416 [1960].

¹⁵ E. N. LASSETTRE u. S. A. FRANCIS, J. Chem. Phys. **40**, 1208 [1964].

¹⁶ H. G. SÄLZER, Dissertation, Bonn 1966.

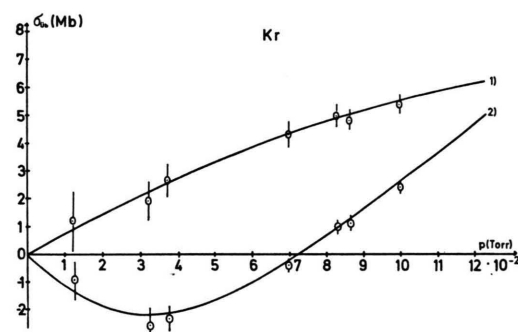
Ionenströme geht die Lichtintensität nicht mehr in die Endformel ein. Durch das begrenzte Auflösungsvermögen der Apparatur treten in den Meßwerten der einzelnen Ionenzellen ähnliche Fehler auf wie bei der Ausführung einer normalen Absorptionsmessung. Dieser schon weiter oben diskutierte Fehler führt aber hier im Gegensatz zur einfachen Absorptionsmessung dazu, daß der Unterschied von mittlerem und gemessenem Wirkungsquerschnitt nicht ständig positiv ist, sondern für kleiner werdenden Druck von positiven zu negativen Werten übergeht und für $p \rightarrow 0$ den Wert Null erreicht. Dieser Unterschied beider Wirkungsquerschnitte, den wir auch den systematischen Meßfehler des Verfahrens bezeichnen können, ist eine stetige Funktion des Probengasdruckes p . Der Wert Null wird dann außer bei $p = 0$ auch bei einem endlichen p -Wert erreicht. Ein solcher Nulldurchgang kann aber experimentell viel genauer ermittelt werden. Da das Absorptionskontinuum oberhalb $2P_{1/2}$ zunächst strukturlos ist, verschwindet hier der systematische Meßfehler. Man kann nun die Druckabhängigkeit des systematischen Meßfehlers für das Gebiet vor $2P_{1/2}$ berechnen für den Fall, daß $\bar{\sigma}$ an der Seriengrenze $2P_{1/2}$ einen stetigen Verlauf hat, d.h. daß der gemittelte Wirkungsquerschnitt $\bar{\sigma}$ vor der Seriengrenze stetig in den Wirkungsquerschnitt des strukturlosen Kontinuums übergeht. Das Ausmaß der Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem experimentell bestimmten Meßfehler läßt eine Beurteilung der Frage nach der Stetigkeit des mittleren Absorptionskoeffizienten an Seriengrenzen zu.

Ein solcher Vergleich ist für die Edelgase Argon und Krypton an der Seriengrenze $2P_{1/2}$ durchgeführt worden (Abb. 4 und 5). Die Größe des statistischen Fehlers der Einzelmessung ist durch senkrechte Striche in den Meßpunkten eingetragen. Der an der Seriengrenze auftretende systematische Meßfehler $\Delta\sigma$ ist in Megabarn angegeben. Die Abweichungen der experimentellen $\Delta\sigma$ -Werte von der berechneten Kurve in der Umgebung des Nulldurchgangs betragen $2/3$ Mb bei einem vorhandenen Absorptionsquerschnitt von 70 Mb. Für Krypton ist dieses Verhältnis $1/2$ zu 52 Mb. Die Unsicherheit in der Bestimmung des Nulldurchgangs ist $\leq 1\%$. Damit ist innerhalb der Meßgenauigkeit gezeigt, daß sowohl Argon als auch Krypton einen stetigen Verlauf des mittleren Absorptionskoeffizienten an der Seriengrenze $2P_{1/2}$ haben. Dieses Verhalten zeigen auch die berechneten Absorptionskurven in



1 Absorptionsmessung

2 doppelte Ionisationskammer

 Abb. 4. Systematischer Meßfehler $\Delta\sigma$ an der Seriengrenze $2P_{1/2}$ des Argons.


1 Absorptionsmessung

2 doppelte Ionisationskammer

 Abb. 5. Systematischer Meßfehler $\Delta\sigma$ an der Seriengrenze $2P_{1/2}$ des Kryptons.

Abb. 1 und 2 an, wie es in der Schlußbemerkung von Abschnitt 4 näher erläutert ist, so daß damit auch das Beispiel Xenon behandelt ist. Führt man andererseits die Messung der Absorptionskurve für denjenigen Probengasdruck aus, der dem Nulldurchgang von $\Delta\sigma$ entspricht, so wird an der Seriengrenze $\bar{\sigma}$ gemessen. Dieses ist in Abb. 6 für Argon gezeigt. Im Gegensatz dazu ist eine Absorptionsmessung von HUFFMAN u. Mitarb.⁹ gezeigt, die mit einer einfachen Absorptionskammer aufgenommen wurde. Der Sprung des Absorptionskoeffizienten an der Seriengrenze entspricht dem Meßfehler $\Delta\sigma$.

An dieser Stelle ist es sinnvoll, auf ein Argument von FANO und COOPER¹¹ einzugehen. Beide Autoren wenden den von FANO⁶ entwickelten Ausdruck für den bei der Autoionisation auftretenden Überschußabsorptionsquerschnitt auf Rydberg-Serien an, um das Verhalten des mittleren Absorptionsquerschnitts

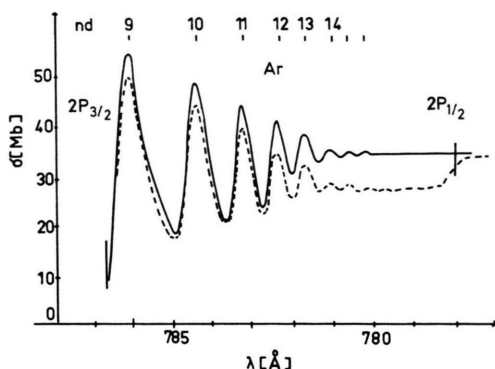


Abb. 6. Absorptionskoeffizient des Argons und Vergleich mit den Daten einer früheren Messung⁹ (-----).

tes $\bar{\sigma}$ in der Nähe der Seriengrenze zu studieren. Wir wollen unter dem Überschußabsorptionsquerschnitt denjenigen Wirkungsquerschnitt verstehen, der von dem gemittelten Beitrag der autoionisierenden Terme herrührt, das ist der mittlere Wirkungsquerschnitt vermindert um das ungestörte Kontinuum und σ_{\min} .

$$\sigma_{\text{üb}} = \bar{\sigma} - (\sigma_0 + \sigma_{\min}). \quad (39)$$

Wenn die Terme der autoionisierenden Serie durch einen Ausdruck der Form (30) wiedergegeben werden können, ergeben sich starke Vereinfachungen für die das System charakterisierenden Parameter. Mit dieser als Rydberg-Näherung bezeichneten Vereinfachung und der Annahme, daß $|V_{im}|^2$ verschwindend klein ist im Vergleich zum Abstand benachbarter Linien, haben die Autoren einen Ausdruck für den Überschußabsorptionsquerschnitt gewonnen.

$$\frac{\sigma_{\text{üb}}}{\sigma_0 + \sigma_{\min}} = \pi^2 \bar{V}^2 Q^2 (q^2 - 1). \quad (40)$$

Mit

$$Q^2 = \frac{\sigma_0}{\sigma_0 + \sigma_{\min}}. \quad (41)$$

$$\text{folgt daraus } \sigma_{\text{üb}} = \sigma_0 \pi^2 \bar{V}^2 Q^2 (q^2 - 1). \quad (42)$$

Dieser Ausdruck steht im Widerspruch zu den abgeleiteten Eigenschaften einer unitären Transformation, indem er für Werte von $|q| < 1$ negativ wird.

In Abschnitt 2 und in einer vorausgegangenen Arbeit³ konnte gezeigt werden, daß der exakte Wert für $\sigma_{\text{üb}}$ von dem Ausdruck (42) abweicht. Er ist nicht der Größe $(q^2 - 1)$ sondern der Größe Q^2 proportional. Damit entfällt aber die durch Gl. (42) entstehende Schwierigkeit, da jetzt nur positive

bzw. verschwindende Beiträge ($Q=0$) zum Absorptionsquerschnitt von autoionisierenden Termen möglich sind. Dieses Ergebnis steht auch zahlenmäßig in Einklang mit den Forderungen, die sich für eine unitäre Transformation ergeben.

5. Elektronenverhältnis

Bei der Absorption von Licht im Energiebereich des Ionisationskontinuums der Edelgase oberhalb $2P_{1/2}$ werden zwei Ionenzustände angeregt. Es treten zwei Gruppen von Photoelektronen auf, deren Intensität ein Maß für die Anregungswahrscheinlichkeit A des jeweiligen Ionenzustandes ist, wenn 100-proz. Ionisierungswahrscheinlichkeit vorausgesetzt wird. In einer Gegenfeldanordnung können beide Elektronengruppen getrennt gemessen werden. Das gemessene Intensitätsverhältnis der beiden Elektronengruppen, kurz Elektronenverhältnis genannt, gibt direkt das Verhältnis der Anregungswahrscheinlichkeiten in die Ionenzustände $2P_{3/2}$ und $2P_{1/2}$ an $\left[W = \frac{A(3/2)}{A(1/2)} \right]$.

Eine Messung von W ergab für Argon, Krypton und Xenon die Werte¹⁷

$$2,14; 1,69; 1,66.$$

Unter der Voraussetzung, daß an der Seriengrenze die Wirkungsquerschnitte $\bar{\sigma}$ und $(\sigma_0 + \sigma_{\min})$ stetiges Verhalten zeigen, läßt sich dieses Elektronenverhältnis auch mit den Formeln aus Abschnitt 3 gewinnen.

Die Ausgleichsrechnung liefert die besten Parameter zur Anpassung der theoretischen an die experimentelle Absorptionskurve. Einer dieser Parameter ist das ungestörte Kontinuum σ_0 . $\sigma_0 + \sigma_{\min}$ ist die Größe der kontinuierlichen Absorption zwischen $2P_{3/2}$ und $2P_{1/2}$ ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung. Setzen wir diesen Wert $\sigma_0 + \sigma_{\min}$ über die Seriengrenze $2P_{1/2}$ fort, so kann zusammen mit dem Meßwert für die Gesamtaborption σ unmittelbar das Elektronenverhältnis angegeben werden.

$$W = \frac{\sigma_0 + \sigma_{\min}}{\sigma - (\sigma_0 + \sigma_{\min})}. \quad (43)$$

Andererseits ergibt sich das Verhältnis W offensichtlich auch als Kehrwert des Ausdrucks (42), wenn $(q^2 - 1)$ durch Q^2 ersetzt wird.

$$W = (\pi^2 \bar{V}^2 Q^2 Q^2)^{-1}. \quad (44)$$

¹⁷ F. J. COMES u. H. G. SÄLZER, Z. Naturforsch. **19a**, 1230 [1964].

Neben der direkten Messung gibt es also zwei weitere Wege, auf denen man den Wert für W — das Elektronenverhältnis — bestimmen kann. Für Gl. (44) gelten ebenfalls die für Gl. (40) gemachten Voraussetzungen. Deshalb ist der nach dieser Formel berechnete Wert von W nur als Vergleichswert brauchbar. Bei der Bestimmung des Elektronenverhältnisses nach Gl. (43) werden drei Werte gebraucht: der Gesamtwirkungsquerschnitt σ , der Wert für das ungestörte Kontinuum σ_0 und σ_{\min} . Davon sind σ und σ_{\min} praktisch Meßwerte, während sich σ_0 unmittelbar aus der Ausgleichsrechnung ergibt. Diese Ausgleichsrechnung liefert einen festen Satz von optimal angepaßten Parametern zusammen mit den dazugehörigen Abweichungen. Ein bzw. zwei Sätze solcher Optimalwerte sind für Krypton bzw. für Xenon in Tab. 1 von Abschnitt 3 angegeben. Wie dort schon betont, verbleibt bei der Bestimmung der Parameter eine gewisse Unsicherheit durch den Beitrag, den die kontinuierlichen Zustände jenseits $^2P_{1/2}$ leisten. Von dieser verbleibenden Unsicherheit werden aber im wesentlichen nur Parameter wie das ungestörte Kontinuum σ_0 , oder was gleichbedeutend damit ist, der Parameter Q und der Quantendefekt beeinflusst. Die Größen σ_0 und Q ergänzen sich so, daß einem größeren Wert für das ungestörte Kontinuum ein kleinerer Wert von Q entspricht.

Man kann aber noch auf einem anderen Wege den Wert von σ_0 bzw. Q und damit von W bestimmen. Dazu suchen wir uns Stellen in der Absorptionskurve im Bereich der autoionisierenden Zustände aus, die gar nicht oder nur sehr wenig von dem Umfang der in der Rechnung berücksichtigten kontinuierlichen Zustände oberhalb $^2P_{1/2}$ beeinflusst werden. Dieses trifft für die Stellen des Absorptionsspektrums zu, die in der Umgebung der Position der ungestörten Terme liegen. Ihre Energiewerte E_i sind in Spalte 2 von Tab. 2 in Abschnitt 6 angegeben. Für die Energiewerte E_i verschwindet der Einfluß des Kontinuums exakt. Es wird hier nämlich ein Summand in Gl. (35) unendlich groß, und unabhängig von der Gesamtzahl der Terme, über die die Summation ausgeführt wird, ergibt sich $\eta = 0$. Wenn man die Meßpunkte in der Umgebung der Stelle $\eta = 0$ in die Rechenmaschine einliest und die Ausgleichsrechnung auf die aus den verbleibenden Stücken gebildete Kurve anwendet, erhält man einen Zahlenwert für Q , der nur wenig von dem Kontinuum jenseits $^2P_{1/2}$ beeinflusst wird. Ein Nachteil dieser Rech-

nungsart ist es, daß die Anzahl der zur Rechnung verwendeten Meßpunkte erheblich sinkt und der Kurvenvergleich fast ausschließlich in den steilen Flanken der verbreiterten Absorptionslinien vorgenommen wird. Das setzt aber eine hohe Genauigkeit des gemessenen Absorptionsquerschnitts voraus.

Mit dem errechneten Wert für das ungestörte Kontinuum und dem aus der Ausgleichsrechnung erhaltenen Frequenzverlauf der integrierten Absorptionskurve kann durch Differenzbildung der Gesamtanteil der Oszillatorenstärke der beiden autoionisierenden Rydberg-Serien und damit der Beitrag der einzelnen Übergänge berechnet werden. Dieses geschieht durch Aufteilung des integrierten Wertes auf die einzelnen Terme mit Hilfe der Rydberg-Formel. Die so gewonnenen Werte der Oszillatorenstärke für die niedrigsten Terme der d-Serie von Krypton und Xenon im Bereich des $^2P_{3/2}$ -Kontinuums sind in Tab. 2 aufgetragen. Die Oszillatorenstärken auf diese Weise zu gewinnen ist physikalisch eher gerechtfertigt als aus einer Auswertung der Linien zwischen zwei benachbarten Minima, wie dies bei der Bestimmung der Lebensdauer und Oszillatorenstärken von HUFFMAN und Mitarb.⁹ durchgeführt wurde.

i	E_i [eV]	E_{\max} [eV]	τ [10^{-14} sec]	f
Xenon				
3	12,435	12,460	0,7	0,1740
4	12,816	12,828	1,5	0,0792
5	13,014	13,020	2,8	0,0427
6	13,130	13,134	4,6	0,0257
7	13,204	13,207	7,0	0,0167
8	13,254	13,256	10,2	0,0114
9	13,289	13,290	14,2	0,0082
10	13,315	13,316	19,1	0,0061
11	13,334	13,335	25,1	0,0046
12	13,350	13,350	32,1	0,0036
Krypton				
4	14,067	14,072	2,7	0,0429
5	14,256	14,259	4,9	0,0249
6	14,368	14,370	8,1	0,0156
7	14,439	14,440	12,4	0,0104
8	14,488	14,488	18,0	0,0073
9	14,522	14,523	25,0	0,0053
10	14,547	14,548	33,6	0,0040
11	14,566	14,567	43,9	0,0031
12	14,581	14,581	56,2	0,0024
13	14,593	14,593	70,6	0,0019

Tab. 2. Termenergien, Lebensdauern und Oszillatorenstärken der berechneten Rydberg-Serien von Kr und Xe.

6. Zeitliches Verhalten

Die vorausgegangenen Kapitel haben sich mit Wirkungsquerschnitten für den optischen Übergang eines Atoms in Zustände oberhalb der niedrigsten Ionisierungsgrenze beschäftigt. Alle auf diese Weise angeregten Zustände sind instabil. Sie zerfallen entweder in ein Elektron und ein Ion, oder sie gehen unter Aussendung eines Lichtquants in einen tieferen Zustand über. Die bei weitem größte Wahrscheinlichkeit entfällt dabei auf die Ionisation. Deswegen wird die Möglichkeit der Lichtemission meist vernachlässigt.

Der Vorgang einer Ionisation läßt sich in verschiedener Weise darstellen. Zum Beispiel kann die Annahme gemacht werden, daß die Lichtabsorption bei einer sehr genau festgelegten Energie stattfindet. Nach der Unschärferelation muß es sich dann um einen Vorgang mit großer Zeitunbestimmtheit handeln. Das bedeutet, daß während einer gewissen Zeit die Absorption und der Zerfall des Atoms als stationäre Prozesse ablaufen. Ein über lange Zeit unveränderter Photonenstrom läßt einen ebenso konstanten Elektronenstrom entstehen, der sich von dem Atomrumpf im Zentrum entfernt. Die Eigenfunktion der Elektronen ist eine Überlagerung aus je einer Funktion des diskreten und des kontinuierlichen Spektrums. In großem Abstand vom Zentrum nähert sich der kontinuierliche Anteil des Stromes bei Integration über alle Richtungen einem konstanten endlichen Wert, während der diskrete Anteil verschwindet. Mit zunehmender Entfernung werden immer mehr Teilchen im kontinuierlichen Zustand angetroffen.

Der entgegengesetzte Fall liegt vor, wenn der Absorptionsvorgang zu einer bestimmten Zeit $t=0$ stattfinden soll. Dann müssen Eigenfunktionen mit allen möglichen Energiewerten berücksichtigt werden. Die Zeitabhängigkeit der dann auftretenden Wahrscheinlichkeitsverteilung läßt sich mit der Schrödinger-Gleichung (2) aus der Verteilung zur Zeit $t=0$ berechnen. Es ergibt sich ein zeitlich exponentielles Abklingen des Anteils der diskreten Konfiguration. Mit der Annahme, daß zur Zeit $t=0$ der Anteil der kontinuierlichen Konfiguration verschwindet, berechneten COULSON und ZALEWSKI¹⁸ die mittlere Lebensdauer der diskreten Terme zu $\tau = \hbar/2\pi|V_{im}|^2$. Das steht nach der Unschärfe-

relation in Einklang mit der Gl. (17), in der die Größe $2\pi|V_{im}|^2$ als Halbwertsbreite der durch Autoionisation zerfallenden Terme angesehen wurde. Mit Hilfe der Gl. (31) können somit aus dem Parameter \tilde{V}^2 die mittleren Lebensdauern zu den behandelten Autoionisationslinien berechnet werden. Sie sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Nach dem Korrespondenzprinzip gibt bei großen Quantenzahlen der Frequenzunterschied zwischen zwei benachbarten Rydberg-Linien näherungsweise die Umlauffrequenz des Elektrons in den angeregten Zuständen an, von denen aus die Emission der betreffenden Linien erfolgt. Drückt man den Energieabstand benachbarter Linien an der Stelle der i -ten Linie wie in Gl. (31) durch $(E_{i-1} - E_{i+1})/2$ aus, so ergibt sich für die Dauer eines Umlaufs im i -ten Quantenzustand

$$T = \frac{2\hbar}{E_{i-1} - E_{i+1}}. \quad (45)$$

Aus der Umlaufzeit T ergibt sich nach Division durch die mittlere Zerfallsdauer τ die Wahrscheinlichkeit p dafür, daß das Elektron während eines einzigen Umlaufs durch Autoionisation den Atomverband verläßt.

$$p = T/\tau = \frac{2\hbar \cdot 2\pi|V_{im}|^2}{(E_{i-1} - E_{i+1})\hbar}. \quad (46)$$

Unter Verwendung von Gl. (31) folgt daraus

$$p = 4\pi^2 \tilde{V}^2. \quad (47)$$

Dieser Ausdruck ist für alle Terme der Rydberg-Serie annähernd gleich groß. Da die Größe \tilde{V}^2 auch oberhalb der Ionisierungsgrenze der Serie definiert ist, bleibt das gewonnene Resultat ebenfalls in diesem Energiegebiet gültig. Die Elektronenbahnen sind dabei zu Hyperbeln entartet. Bei einer Ionisation wird nur eine halbe Hyperbelbahn (vom Scheitelpunkt ins Unendliche) durchlaufen. Somit ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit eines Überganges aus einem kontinuierlichen Zustand in einen anderen aus dieser korrespondenzmäßigen Überlegung der Wert

$$p = 2\pi^2 \tilde{V}^2. \quad (48)$$

Eine in der Arbeit von COULSON und ZALEWSKI¹⁸ durchgeführte quantenmechanische Rechnung ergibt nach Übersetzung in die hier verwendeten Bezeichnungen den Ausdruck

$$p = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi^2 \tilde{V}^2}{1 + \pi^2 \tilde{V}^2}\right), \quad (49)$$

¹⁸ C. A. COULSON u. K. ZALEWSKI, Proc. Roy. Soc. London **268**, 437 [1962].

aus dem sich Gl. (48) errechnet, wenn $\pi^2 \tilde{V}^2 \ll 1$ gesetzt werden kann. Die aus dieser Gleichung für p gewonnenen Werte sind in der letzten Zeile der Tab. 1 eingetragen.

7. Schlußbemerkung

Die Anwendung der Theorie der Autoionisation ermöglicht es, den Kurvenverlauf autoionisierender Atomzustände quantitativ zu beschreiben und damit die charakteristischen Parameter der autoionisierenden Zustände zu berechnen. Dieses gilt nicht nur für den einfachen Fall der Wechselwirkung eines diskreten Zustands mit einem Kontinuum, sondern auch für den komplizierten Fall der Wechselwirkung einer ganzen Rydberg-Serie von Termen mit mehreren Kontinua. Wie die Rechnungen in den vorausgegangenen Abschnitten gezeigt haben, läßt sich der Verlauf der Absorptionskurve einer solchen autoionisierenden Rydberg-Serie sehr genau durch die gerechnete Kurve wiedergeben. Das wurde für die Edelgase Krypton und Xenon gezeigt. Die Ausgleichsrechnung erbringt für eine solche Anpassung einen Satz von Parametern. Hierdurch können die Größe der Wechselwirkung und damit die Zerfallszeit der Terme, die Termverschiebung, der Absorptionskoeffizient des Kontinuums in der nullten Näherung d. h. ohne Konfigurationswechselwirkung, die Oszillatorenstärke der Übergänge, der Quantendefekt und das Elektronenverhältnis, das ist das

Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten in die beiden Kontinua $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ des Ions, berechnet werden.

Diese Werte wurden für die 10 niedrigsten Terme der autoionisierenden Serien angegeben. Während die meisten Parameter unkritisch vom Ausmaß der Berücksichtigung des Anteils der kontinuierlichen Zustände jenseits der $^2P_{1/2}$ -Seriengrenze sind, gilt dieses nicht für den Parameter Q . Deshalb läßt sich für Q und damit für den Wert des ungestörten Kontinuums von $^2P_{3/2}$ nur ein mittlerer Wert angeben. Dieser Wert ist empfindlich von der Genauigkeit der Messungen abhängig, und es wird in Zukunft notwendig sein, den Absorptionsquerschnitt mit einer größeren Genauigkeit als 5% zu bestimmen, um für den Wert des diskutierten Parameters engere Grenzen festlegen zu können.

Die Rechnungen haben weiter gezeigt, daß der integrierte Absorptionsquerschnitt an der Seriengrenze von autoionisierenden Rydberg-Serien stetig in das anschließende Kontinuum übergeht. Es treten also an einer solchen Seriengrenze keine Diskontinuitäten der Absorptionskoeffizienten auf im Einklang mit gleichwertigen Fällen in Molekül- und Kernphysik.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung zur Durchführung dieser Arbeit.

Die numerischen Rechnungen wurden auf der IBM 7090 im Institut für Instrumentelle Mathematik der Universität Bonn durchgeführt.