

Helium und He-artige Ionen

Bislang hatten wir unsere Betrachtungen auf Systeme beschränkt, die sich als effektive Einelektronensysteme in einem abgeschirmten, anziehenden Coulomb-Potenzial beschreiben ließen. Für die überwiegende Anzahl der Atome ist dieses einfache Modell aber nicht aufrecht zu erhalten, weil sich ja die Elektronen paarweise gegenseitig abstoßen und dem Pauli-Prinzip gehorchen müssen. Am Beispiel des Heliumatoms mit seinen zwei Elektronen kann man die grundlegenden Probleme und Methoden am deutlichsten kennen und verstehen lernen.

Hinweise für den Leser: Nach einer allgemeinen Einführung und einer Übersicht über die experimentellen Beobachtungen werden in Abschnitt 7.3 die quantenmechanischen Fundamente der Mehrelektronensysteme besprochen. Mit diesem Thema sollte man vertraut sein oder es mit der Lektüre dieses Abschnitts werden. Das wird vertieft in Abschnitt 7.4, wo wir uns auf die für Mehrelektronensysteme typischen Konfigurationen der angeregten He-Zustände konzentrieren. In Abschnitt 7.5 übertragen wir das im vorigen Kapitel Gelernte auf das He und He-ähnliche Ionen – eine für das Verständnis der weiteren Kapitel unverzichtbare Vertiefung. In Abschnitt 7.6 behandeln wir erstmals die wichtigen Auswahlregeln für E1-Übergänge in Mehrelektronensystemen. Das Thema Doppelanregung, welches wir in Abschnitt 7.7 behandeln, ist nicht nur für die Atomphysik von Bedeutung: es geht um Resonanzzustände, die in ein Kontinuum eingebettet sind, wie man sie in allen Bereichen der Physik findet. Damit verbunden sind typische Interferenzstrukturen, die unter dem Namen *Fano-Resonanzen* bekannt geworden sind, und mit deren Zustandekommen sich der Leser hier auf anschauliche Weise vertraut machen kann. Abschließend behandelt Abschnitt 7.8 die Erdalkaliatome: sie verhalten sich zum Helium wie die Alkaliatome zum H-Atom.

7.1 Einführung

Helium stellt mit der Kernladungszahl $Z = 2$ das einfachste aller Mehrelektronensysteme dar. Dennoch entzieht es sich, wie jedes Mehrelektronensystem, einer exakten Berechnung seiner Eigenschaften – dies gilt für das klassische Dreikörperproblem ebenso wie für die Quantenmechanik des Heliumatoms.

Helium ist ein sehr seltenes Element. Sein Vorhandensein auf der Erde verdankt es dem radioaktiven α -Zerfall: das He Atom ist ein α -Teilchen, das

zwei Elektronen eingefangen hat. Es wird typischerweise aus Erdgas isoliert, wo es mit bis zu 7% gefunden wird. Es gibt zwei Isotope: ${}^4_2\text{He}$ (mit einer relativen Häufigkeit von $w_{rel} = 99.999863(3)\%$, einer Atommasse $m({}^4_2\text{He}) = 4.0026032497(10)$ u und einem Kernspin $I = 0$) und das sehr seltene ${}^3_2\text{He}$ (mit $w_{rel} = 0.000137(3)\%$, $m({}^3_2\text{He}) = 3.0160293097(9)$ u und $I = 1/2$).

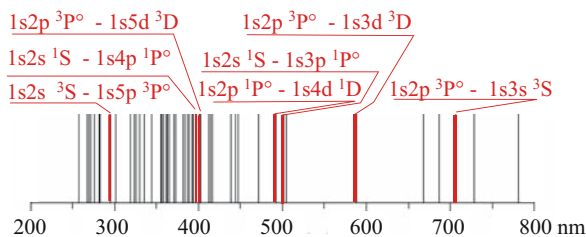


Abb. 7.1. Spektrogramm des Heliumatoms (He I) im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich nach NIST (2006). Nur einige, besonders intensive Übergänge (rot) sind hier beispielhaft benannt

Im Grundzustand werden die zwei Elektronen des He durch $1s^2\ 1S_0$ beschrieben. Das erste Ionisationspotenzial für die Abtrennung *eines* Elektrons beträgt 24.5873876 eV. Für die Ionisation des zweiten Elektrons (d. h. für das wasserstoffähnliche Ion He^+ , spektroskopisch auch He II) wird eine Energie $Z^2W_0/2 = 54.4177630$ eV benötigt. Die gesamte Bindungsenergie beider Elektronen beträgt somit 79.0051506 eV.

Dem entsprechend erstreckt sich das Spektrum des Heliums vom infraroten Spektralbereich (IR) über das sichtbare (VIS), das ultraviolette (UV) bis weit ins vakuum-ultraviolette Spektralgebiet (VUV) – sogenannten, weil man wegen der Luftabsorption im Vakuum arbeiten muss. Abbildung 7.1 zeigt ein Beispiel für ein typisches Spektrogramm im UV/VIS Bereich, das aus Daten des NIST (2006) zusammengestellt wurde. Beispielhaft sind die jeweils verantwortlichen Übergänge für einige wenige Linien in Abb. 7.1 angedeutet. Dieses UV/VIS Spektrum ist freilich nur ein Ausschnitt aus dem Gesamtspektrum des Heliums. Man kann sich leicht vorstellen, dass es in der Frühzeit der Atomphysik nicht ganz trivial war, daraus ein konsistentes Termschema herzustellen. Zumal es ein besonderes Merkmal der optischen Emission und Absorption des Heliums ist, dass *zwei scheinbar voneinander unabhängige Spektren auftreten* – ein *Singulett-* und ein *Triplettsystem*, die jeweils eine in sich geschlossene Zuordnung zu Termenergien erfordern. Man sprach daher in der Anfangszeit der Spektroskopie geradezu von zwei Arten von Helium: Para- und Orthohelium. Das ist inzwischen natürlich vollständig verstanden, und es handelt sich dabei um zwei verschiedene Weisen, wie sich die Spins der beiden Elektronen zueinander einstellen. Helium mit seinen zwei Elektronen ist somit *das* Prototyp-Atom, an welchem man alle grundlegenden Phänomene von Mehrlektronensystemen am klarsten studieren kann. Von besonderer Bedeutung (für alle Bereiche der Physik) ist dabei die *Austauschwechselwirkung*, die wir hier erstmals kennenlernen und verstehen werden.

7.2 Empirische Befunde: das He I Termschema

In Abb. 7.2 sind die Termniveaus des neutralen He-Atoms unterhalb der Ionisationsschwelle zusammenfassend schematisch dargestellt, wie sie aus umfangreichem experimentellen Material erschlossen wurden. Es gibt, wie schon erwähnt, zwei Termsysteme, die wir entsprechend der Aufspaltung ihrer Linien in eine Feinstruktur als Singulett- und Triplettssystem bezeichnen. Der Grundzustand des Heliumatoms gehört dem Singulettssystem an. Optische Dipolübergänge (mit Pfeilen in Abb. 7.2 angedeutet) werden nur innerhalb der beiden Systeme beobachtet. Es zeigt sich aber, dass z. B. durch Stoßprozesse sehr wohl Übergänge vom Singulett zum Triplettssystem induziert werden können und umgekehrt.

Offenbar ist die ℓ -Entartung des Wasserstoffatoms beim He bereits aufgehoben: eine Folge der Abschirmung der Kernladung, welche jedes der beiden Elektronen durch das jeweils andere Elektron erfährt. Ähnlich wie bei den Alkaliatomen kann man die Termniveaus rein empirisch durch effektive Quantenzahlen n^* mit einem Quantendefekt

$$\mu = n - n^* \tag{7.1}$$

oder durch eine effektive Ladung Z^* charakterisieren:

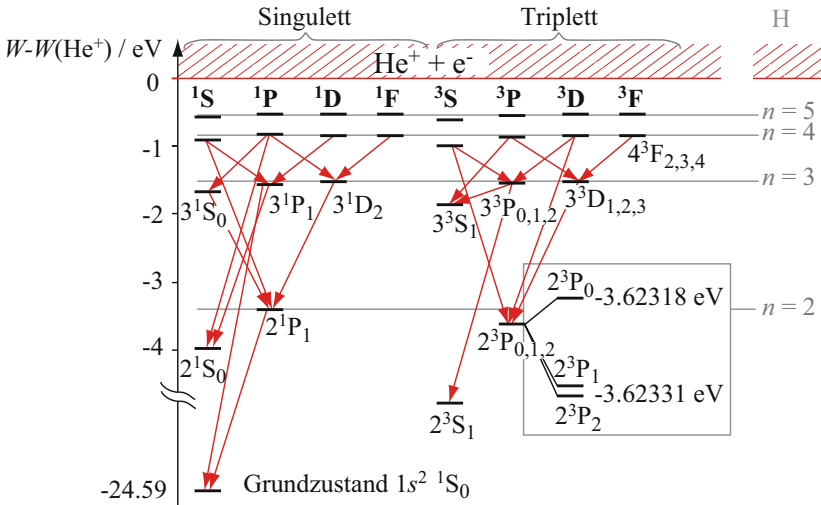


Abb. 7.2. Termniveaus des neutralen Heliumatoms (He I). Man beachte, dass die Lage des Grundzustands $1s^2 \ ^1S_0$ nicht maßstäblich gezeichnet ist. Die Spektren zerfallen in ein Singulett und ein Triplettssystem. Im Inset wird die (invertierte) Triplettaufspaltung der $1s2p \ ^3P_{0,1,2}$ Zustände gezeigt. Zum Vergleich sind rechts die äquivalenten Energien des H-Atoms eingezeichnet. Man sieht, dass der Quantendefekt mit wachsendem n rasch abnimmt. Er liegt stets unter 1

$$W_n = -\frac{Z^2 W_0}{2n^{*2}} = -\frac{Z^{*2} W_0}{2n^2}. \quad (7.2)$$

Für den Grundzustand des neutralen He ergibt sich mit der gemessenen Bindungsenergie von 24.5873876 eV: $n^* \simeq 1.487$ bzw. $Z^* \simeq 1.344$. Aus der „Sicht“ eines der beiden Elektronen ist das Coulomb-Potenzial des Atomkerns also schon im Grundzustand erheblich abgeschirmt. Für alle einfach angeregten Zustände des He liegt der Quantendefekt μ deutlich unter 1 und nimmt für größere n ebenso wie mit dem Drehimpuls ℓ rasch ab. Entsprechend gilt für die Abschirmung

$$q_s = Z - Z^*,$$

dass sie mit steigendem n und ℓ rasch gegen 1 konvergiert. Für $n > 3$ und $\ell > 0$ sind die Termniveaus sowohl im Singulett- wie im Triplettssystem bereits weitgehend wasserstoffartig. Wenn wir $1sn\ell$ als Konfiguration für die beiden Elektronen annehmen, so können wir das auch gut verstehen: das $1s$ Elektron befindet sich in einem nahezu H-Atom-artigen Zustand (allerdings mit $Z = 2$). Es schirmt die Ladung des Kerns stark ab, sodass das zweite Elektron im Wesentlichen eine Kernladung $Z = 1$ „sieht“. Dennoch verhält sich das angeregte Elektron im He anders als etwa das Leuchtelektron bei den Alkaliatomen, da seine Wechselwirkung mit dem zweiten Elektron nach wie vor sehr direkt ist. *Wichtig ist, sich klar zu machen, dass die beiden Elektronen grundsätzlich völlig ununterscheidbar sind!* Das wird sich in der quantenmechanischen Behandlung niederschlagen, und wir werden darin den Grund für die zwei Termsysteme erkennen.

7.3 Der Hamilton-Operator

7.3.1 Mehrelektronensysteme

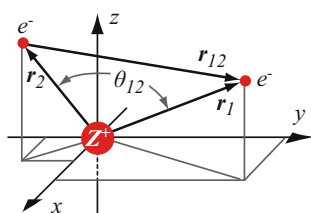


Abb. 7.3. Koordinaten für zwei Elektronenatom

Das Zweielektronensystem He wird durch zwei Ortsvektoren \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 charakterisiert, wie in Abb. 7.3 schematisch skizziert. Bislang haben wir noch keine formalen Instrumente für die Behandlung von Mehrelektronensystemen eingeführt. Wir lassen uns von der Intuition leiten und erweitern die allgemeine Regel zur Aufstellung der Ausdrücke von Observablen (Operatoren), indem wir die Energien für beide Elektronen einfach addieren. Wenn also die isolierten

Elektronen 1 und 2 durch

$$\hat{H}_1 = \frac{\hat{\mathbf{p}}_1^2}{2m_e} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \quad \text{bzw.} \quad \hat{H}_2 = \frac{\hat{\mathbf{p}}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \quad (7.3)$$

beschrieben werden, dann ist der Hamilton-Operator des Gesamtsystems

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{ee} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_e} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_e} - \frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (7.4)$$

Dabei haben wir neben der Energie der Einzelteilchen noch die Coulomb-Abstoßung \hat{H}_{ee} der beiden negativen Ladungen mit dem letzten Term berücksichtigt. Er sorgt dafür, dass das Problem die sphärische Symmetrie verliert, denn

$$r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \theta_{12}. \quad (7.5)$$

In atomaren Einheiten wird der Hamilton-Operator also

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_{ee} = \frac{\hat{p}_1^2}{2} - \frac{Z}{r_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (7.6)$$

Anhand von Abb. 7.4 verschaffen wir uns eine Übersicht über die „unge störten“ und die tatsächlichen Energien im neutralen He (He I) und im $\text{He}^+ + e^-$ (He II): Die Ionisationsenergie des wasserstoffähnlichen Ions He^+ ist $Z^2 W_0/2 = 2W_0 = 54.42 \text{ eV}$ (exakt), und entsprechend ist die Bindungsenergie eines zusätzlichen Elektrons in nullter Näherung ohne Berücksichtigung der Abschirmung $-Z^2 W_0/2 = -2W_0 = -54.42 \text{ eV}$. Die Bindungsenergie eines Elektrons *im Zustand* $n\ell$ ist $-Z^2 W_0/(2n^2)$. Somit wird in nullter Näherung die Energie des $1s2s$ - oder $1s2p$ -Zustands $-W_0/2 = -13.6 \text{ eV}$, *seine Anregungsenergie* $-W_0/2 - (-2W_0) = 1.5W_0$. Entsprechend hätten in dieser nullten Näherung zwei 2ℓ Elektronen eine Anregungsenergie von $3W_0$. Damit liegt der Zustand $2\ell 2\ell$ also bereits im Kontinuum des einfach ionisierten Heliums und hat in Bezug auf den $\text{He}^+ 1s^2 S_0$ Grundzustand die Energie W_0 , wie in Abb. 7.4 angedeutet. Wir werden diese *Doppelanregung* und das damit

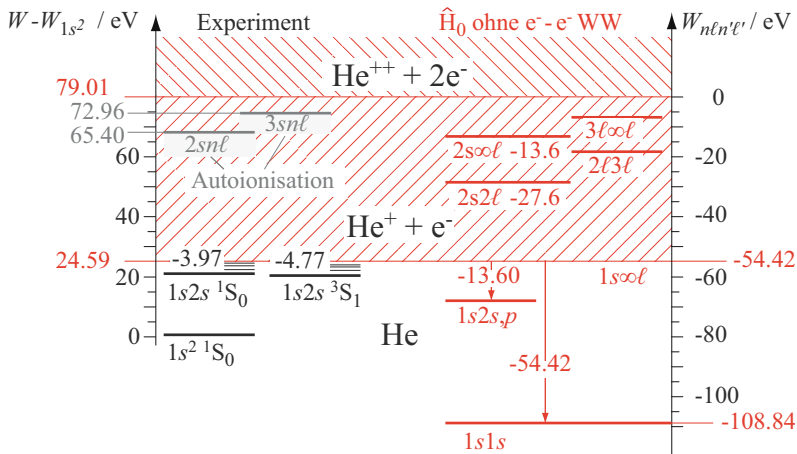


Abb. 7.4. Experimentell bestimmte Energien des He und des He^+ (links, schwarz) und Ansätze der Störungsrechnung in 0.-Ordnung (rechts, rot)

verbundene Phänomen der Fano-Resonanzen in Abschnitt 7.7 noch eingehend behandeln.

Mit (7.4) haben wir also einen von zwei Ortsvektoren abhängigen Hamilton-Operator zu behandeln. Wir tun das wieder in Polarkoordinaten. Unsere Wellenfunktionen hängen nunmehr von dem Koordinatensatz $\{r_1, \theta_1, \varphi_1, r_2, \theta_2, \varphi_2\}$ ab. Der einfachste Ansatz für die Wellenfunktionen ist ein Produktansatz

$$\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_1(r_1, \theta_1, \varphi_1) \varphi_2(r_2, \theta_2, \varphi_2). \quad (7.7)$$

Dieser *Produktansatz gilt streng nur für das Modell der unabhängigen Teilchen*, für zwei Elektronen also, deren Bewegung nicht korreliert ist und die voneinander nur ein mittleres Potenzial wahrnehmen. Für die weiter unten behandelten einfach angeregten Zustände des He ist das eine sehr gute Näherung. Wie wir sehen werden, ist diese jedoch für den Grundzustand sowie für alle doppelt angeregten Zustände nur sehr begrenzt brauchbar.

Die Wahrscheinlichkeit, Elektron 1 am Ort \mathbf{r}_1 und *gleichzeitig* Elektron 2 am Ort \mathbf{r}_2 im Volumenelement $d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2$ zu finden, ist analog zum Einelektronensystem

$$\begin{aligned} dw_{12} &= |\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \\ &= |\varphi_1(r_1, \theta_1, \varphi_1)|^2 |\varphi_2(r_2, \theta_2, \varphi_2)|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Die Wahrscheinlichkeit, Elektron 1 am Ort \mathbf{r}_1 zu finden und Elektron 2 irgendwo, wird damit

$$dw_1 = d^3\mathbf{r}_1 \int_2 |\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d^3\mathbf{r}_2 = |\varphi_1(r_1, \theta_1, \varphi_1)|^2 d^3\mathbf{r}_1, \quad (7.9)$$

wobei wir wie üblich angenommen haben, dass die Einteilchenwellenfunktionen normiert sind.

7.3.2 Vertauschungsoperator

In der knapperen Zustandsschreibweise ist

$$|\varphi(1, 2)\rangle = |\varphi_1\rangle |\varphi_2\rangle = |1\rangle |2\rangle = |n_1 \ell_1 m_1\rangle |n_2 \ell_2 m_2\rangle \quad (7.10)$$

eine orthonormierte Basis für die Zweiteilchenzustände

$$\begin{aligned} \langle \varphi_k | \varphi_i \rangle &= \langle \varphi_{1k} | \varphi_{1i} \rangle \langle \varphi_{2k} | \varphi_{2i} \rangle \\ &= \langle n_{1k} \ell_{1k} m_{1k} | n_{1i} \ell_{1i} m_{1i} \rangle \langle n_{2k} \ell_{2k} m_{2k} | n_{2i} \ell_{2i} m_{2i} \rangle = \delta_{ki}. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Dabei stehen i und k für die Gesamtheit aller Quantenzahlen

$$k = \{n_{2k} \ell_{2k} m_{2k} n_{1k} \ell_{1k} m_{1k}\},$$

während die Indizes 1 und 2 die beiden Elektronen bezeichnen.

Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass der Hamilton-Operator (7.6) selbst nicht abhängig vom Spin ist. In nullter Näherung ignorieren wir daher den Spin und halten fest, dass sich bei Vertauschung der beiden Elektronen die Energie nicht ändert. Daher kann die Vertauschung der Koordinaten \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 auch keine Energieänderung hervorrufen. Wir definieren den

$$\text{Vertauschungsoperator } \hat{P}_{12}\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (7.12)$$

Die beiden Zustände $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ und $\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ gehören zum gleichen, nicht entarteten Eigenwert und können sich daher nur um einen skalaren Faktor unterscheiden:

$$\hat{P}_{12}\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \lambda\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (7.13)$$

Zweimaliges Anwenden des Vertauschungsoperators stellt den ursprünglichen Zustand wieder her:

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}^2\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \lambda\hat{P}_{12}\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda^2\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{aligned} \quad (7.14)$$

Also wird $\lambda^2 = 1$ und $\lambda = \pm 1$, d. h.

$$\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \pm\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (7.15)$$

und es gibt somit (Orts-)Wellenfunktionen, die symmetrisch gegenüber der Vertauschung der beiden Elektronen sind, wir nennen sie $\varphi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ und antisymmetrische $\varphi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

7.3.3 Nullte Näherung: keine e - e Wechselwirkung

Im Geiste der Störungsrechnung beginnen wir zunächst damit, das „ungestörte“ Problem zu definieren, von dessen bekannter Lösung wir ausgehen. Wir vernachlässigen dafür also in (7.6) die

$$\text{Abschirmung (Störterm) } \hat{H}_{ee} = 1/r_{12} \quad (7.16)$$

und schreiben den **Hamilton-Operator** in

$$\begin{aligned} \text{nullter Näherung } \hat{H}_0 &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \\ \text{mit } \hat{H}_i &= \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i}. \end{aligned} \quad (7.17)$$

\hat{H}_i beschreibt einfach das Eigenwertproblem des Einteilchensystems, d. h. des H-Atoms, für dessen Energien

$$\hat{H}_i |n_i \ell_i m_i\rangle = W_{n_i} |n_i \ell_i m_i\rangle = -\frac{Z^2}{2n_i^2} |n_i \ell_i m_i\rangle \quad (7.18)$$

gilt. Für das Zweiteilchensystem wird damit in nullter Näherung

$$\begin{aligned}\widehat{H}_0 |\varphi\rangle &= \left[\widehat{H}_1 |\varphi_1\rangle \right] |\varphi_2\rangle + \left[\widehat{H}_2 |\varphi_2\rangle \right] |\varphi_1\rangle \\ &= \left[\widehat{H}_1 |n_1 \ell_1 m_1\rangle \right] |n_2 \ell_2 m_2\rangle + \left[\widehat{H}_2 |n_2 \ell_2 m_2\rangle \right] |n_1 \ell_1 m_1\rangle \\ &= (W_{n_1} + W_{n_2}) |n_2 \ell_2 m_2\rangle |n_1 \ell_1 m_1\rangle = (W_{n_1} + W_{n_2}) |\varphi\rangle,\end{aligned}$$

woraus für die Energie (a. u.) des He Atoms in nullter Näherung

$$W_{n_1 n_2}^{(0)} = W_{n_1} + W_{n_2} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (7.19)$$

folgt. Dies ist in Abb. 7.4 auf Seite 255 illustriert. Experimentell bestimmt und in der Literatur tabelliert werden die Energien W bzw. Ionisationspotenziale¹ W_I zur Anregung bzw. Entfernung *eines* Elektrons. Die *Gesamtenergie* des Grundzustands (Konfiguration $1s^2$) ergibt sich also aus den Ionisationspotenzialen des neutralen He und des einfach ionisierten He^+ :

$$W_{1s^2} = -W_I [\text{He} (1s^2)] - W_{1s} [\text{He}^+ (1s)] \quad (7.20)$$

Nun ergibt sich das Ionisationspotenzial des Heliumions $\text{He}^+(1s)$ mit $Z = 2$ zu

$$W_I [\text{He}^+(1s)] = -\frac{Z^2}{2} W_0 = -54.422 \dots \text{eV} . \quad (7.21)$$

Für den Vergleich mit Präzisionsmessungen muss man noch mit dem reduzierten Massenfaktor μ/m_e multiplizieren und weitere Korrekturen wie die Lamb-Shift berücksichtigen. Nach NIST (2006) ist $W_I [\text{He}^+(1s)] = 54.4177630 \text{ eV}$ und $W_I [\text{He} (1s^2)] = 24.5873876 \text{ eV}$. Somit wird

$$W_{1s^2} = -W_I [\text{He} (1s^2)] - W_I [\text{He}^+ (1s)] = -79.0051506 \text{ eV} . \quad (7.22)$$

Vergleichen wir diesen Wert mit der nullten Näherung (7.19)

$$W_{1s^2}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} W_0 \times 2 = -Z^2 W_0 = -108.8 \text{ eV} , \quad (7.23)$$

dann wird deutlich, dass es viel zu tun gibt, wenn man eine der experimentellen Genauigkeit entsprechende Rechengenauigkeit anstrebt.

7.3.4 Der Grundzustand – Störungsrechnung

Die Abschirmung (7.16) hat also einen erheblichen Einfluss. In einem ersten Schritt kann man versuchen, dies im Rahmen der Störungsrechnung zu berücksichtigen. Da $\widehat{H}_{ee} > 0$ ist, erwarten wir in der Tat damit dem experimentellen Wert näher zu kommen. Beim He-Grundzustand befinden sich beide

¹ Man nennt $W_I - W$ auch die *Bindungsenergie* dieses angeregten Elektrons.

Elektronen im $1s$ -Zustand, und mit (7.10) wird die *Wellenfunktion oder der Zustandsvektor in nullter Näherung*:

$$\varphi_{1s^2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2) \quad \text{oder} \quad |1s^2\rangle = |100\rangle|100\rangle \quad (7.24)$$

Wir benutzen also die Eigenfunktionen des H-Atoms (mit $Z = 2$). Damit wird *in erster Ordnung* Störungsrechnung nach (3.20) der Korrekturterm zur Energie:

$$\begin{aligned} \Delta W &= W_{1s^2} - W_{1s^2}^{(0)} = \langle \varphi_{1s^2} | \hat{H}_{ee} | \varphi_{1s^2} \rangle = \langle \varphi_{1s^2} | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{1s^2} \rangle \\ &= \langle 100 | \langle 100 | \frac{1}{r_{12}} | 100 \rangle | 100 \rangle = \int d^3\mathbf{r}_1 \int d^3\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_{100}(\vec{\mathbf{r}}_1)|^2 |\varphi_{100}(\vec{\mathbf{r}}_2)|^2 \end{aligned} \quad (7.25)$$

Die Auswertung dieses 6-fach-Integrals erfordert einige (weitgehend triviale) Rechnung. Als Ergebnis erhält man:

$$\Delta W = \frac{5}{8}ZW_0 = 34.01 \text{ eV},$$

sodass die Grundzustandsenergie in erster Ordnung Störungsrechnung

$$W_{1s^2}^{(1)} = -W_0Z^2 + \frac{5}{8}ZW_0 = -74.79 \text{ eV} \quad (7.26)$$

wird – angesichts der Simplizität des Ansatzes eine schon beachtlich gute Übereinstimmung auf ca. 5% mit dem experimentellen Resultat (7.22).

Tabelle 7.1. Einelektronenbindungsenergie bzw. Ionisationspotenzial des Grundzustands (in eV) für He und He-ähnliche Ionen: 0. und 1. Ordnung Störungsrechnung und Messwerte (experimentelle Daten nach NIST, 2006)

	0. Ordn.	1. Ordn.	Experiment
H ⁻	13.6	3.4	0.76
He	54.4	20.4	24.58741
Li ⁺	122.4	71.4	75.64018
Be ⁺⁺	217.7	149.6	153.8945
B ³⁺	340.1	255.1	259.3752
C ⁴⁺	489.9	387.7	392.0872

Es ist instruktiv, die Ionisationspotenziale (7.20) in nullter und erster Ordnung Störungsrechnung nach (7.23) und (7.26) mit den experimentell bestimmten Werten zu vergleichen. Dies ist in Tabelle 7.1 für die isoelektronische Serie Helium-artiger Ionen zusammengestellt. Offensichtlich ist die relative Genauigkeit der Störungsrechnung erster Ordnung umso besser je höher die Kernladungszahl ist. Ganz unbefriedigend ist sie für das H-Anion (der $1s^2\ ^1S_0$

Zustand ist der einzige überhaupt existierende, und auch experimentell nachgewiesene Zustand des H⁻). Beim vierfach ionisierten Kohlenstoffatom trifft die erste Ordnung Störungsrechnung den experimentellen Wert schon mit einer Genauigkeit von 1%.

7.3.5 Variationsrechnung und aktueller Status

Diese wichtige quantenmechanische Methode zur Bestimmung von Energien, insbesondere von Grundzustandsenergien, sei hier kurz erwähnt. Bei diesem *Ritz'schen* Variationsverfahren macht man Gebrauch von einem allgemein gült-

tigen Theorem, dass nämlich der minimale Energiewert, den man für eine gegebene Funktionsklasse berechnet, immer der beste ist. Man wählt also eine parametrisierte Funktion zur Beschreibung des Grundzustands, die im Prinzip die Eigenschaften des He-Atoms möglichst gut beschreiben kann. Sodann berechnet man die Energie als Erwartungswert des Hamilton-Operators als Funktion der die Wellenfunktion definierenden Parameter und variiert diese so, dass die Energie minimal wird. Man löst also einfach eine Extremwertaufgabe mit den Methoden der Analysis. Speziell für Helium haben sich die von *Hylleraas* vorgeschlagenen Funktionen

$$\Phi(s, t, u) = \exp(-ks) \sum_{\ell mn}^N c_{\ell, 2m, n} \cdot s^\ell \cdot t^{2m} \cdot u^n \quad (7.27)$$

mit $s = r_1 + r_2$, $t = r_1 - r_2$ und $u = r_{12}$

sehr bewährt. Man berechnet damit den Erwartungswert der Energie

$$W = \langle \Phi(s, t, u) | \hat{H} | \Phi(s, t, u) \rangle \quad (7.28)$$

und variiert nach k und den Koeffizienten $c_{\ell, 2m, n}$, um die minimale Energie zu erhalten. Die entsprechende Wellenfunktion beschreibt natürlich nicht mehr zwei unabhängige Teilchen, deren Wellenfunktion ja durch das Produkt zweier Einteilchenorbitale gegeben wäre. Vielmehr sind die *Elektronen in einer Hylleraas-artigen Wellenfunktion hoch korreliert*, sie merken also mehr voneinander, als sich durch ein gemitteltes Potenzial beschreiben ließe.

Mit diesem Ansatz erzeugen typischerweise schon 5 Parameter eine hohe Genauigkeit. Auf diese Weise erhielt bereits *Hylleraas* für das Helium $W_{1s1s} = -79.001$ eV, was mit dem experimentellen Wert von 79.0051506 eV zu vergleichen wäre. Moderne „state of the art“ Rechnungen ergeben – unter Berücksichtigung aller relevanten Korrekturen wie Lamb-Shift, Kernaussdehnung etc. und Umrechnung auf den aktuellen Wert von R_∞ – eine ungeahnte Übereinstimmung mit dem Experiment (s. Drake und Martin, 1998). So findet man z. B. $W_I [\text{He}(1s^2)] = 24.58738781(97)$ eV (Theorie) und nach NIST 24.5873876 eV (Experiment).

7.4 Die Energiezustände des He

7.4.1 Austausch identischer Teilchen

Bisher haben wir noch nicht explizite berücksichtigt, dass die beiden Elektronen quantenmechanisch ununterscheidbar sind und einen Spin haben. Als Fermionen müssen sie dem Pauli-Prinzip (3.1.2) gehorchen, das in seiner strengen mathematischen Formulierung besagt:

- Ein System von Fermionen wird durch Zustandsvektoren (Wellenfunktionen) beschrieben, die antisymmetrisch gegen Vertauschung von je zwei Elektronen sind.

Speziell für He und He-ähnliche Ionen bedeutet dies

$$\psi(1, 2) = -\psi(2, 1), \quad (7.29)$$

wobei wir mit der Abkürzung 1 bzw. 2 alle, das Elektron beschreibende Koordinaten meinen. Dies schließt ausdrücklich die Orts- *und* Spinkoordinaten ein. Die Ortswellenfunktion kann wegen der Symmetrie des Hamilton-Operators nach (7.15) symmetrisch oder antisymmetrisch sein. Die Gesamtwellenfunktion schreiben wir

$$\psi(1, 2) = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(1, 2) \quad . \quad (7.30)$$

Mit $\chi(1, 2)$ wird der Spinzustand der beiden Elektronen charakterisiert. Offensichtlich folgt aus (7.29) und (7.30), dass

- die Ortsfunktion $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ symmetrisch ist, wenn die Spinfunktion $\chi(1, 2)$ antisymmetrisch ist
- und umgekehrt die Ortsfunktion $\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ antisymmetrisch ist, wenn die Spinfunktion $\chi(1, 2)$ symmetrisch ist.

Für die Spinfunktion haben wir das notwendige Rüstzeug schon in Kapitel 6 bereitgestellt: zwei Elektronen mit Spin $s = 1/2$ koppeln entsprechend

$$\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 = \hat{\mathbf{S}} \quad (7.31)$$

zu $S = 1$ oder $S = 0$. Dies führt zu den in Tabelle 6.1 auf Seite 218 skizzierten Spin-Kombinationen und Zustandsvektoren $|\chi(1, 2)\rangle = |\chi_S^{M_S}\rangle$. Wir hatten dabei zwei Typen von Spinfunktionen identifiziert: die symmetrischen *Triplettfunktionen* mit $S = 1$ und $M_S = -1, 0, +1$

$$\begin{aligned} |\chi_1^1\rangle &= |\alpha(1)\alpha(2)\rangle, \quad |\chi_1^{-1}\rangle = |\beta(1)\beta(2)\rangle \quad \text{und} \\ |\chi_1^0\rangle &= \frac{|\alpha(1)\beta(2)\rangle + |\beta(1)\alpha(2)\rangle}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

sowie die antisymmetrische *Singulettfunktion* mit $S = 0$ und $M_S = 0$

$$|\chi_0^0\rangle = \frac{|\alpha(1)\beta(2)\rangle - |\beta(1)\alpha(2)\rangle}{\sqrt{2}}.$$

Die Nummern (1) und (2) in runden Klammern geben an, auf welches der beiden Elektronen sich die Funktion bezieht. Man beachte die Orthonormalität der Spinfunktionen:

$$\left\langle \chi_{S'S'}^{M'_S} \middle| \chi_S^{M_S} \right\rangle = \delta_{S'S} \delta_{M'_S M_S} \quad (7.32)$$

Dabei steht

$$\begin{aligned} |\alpha(1)\beta(2)\rangle &= \left| \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \right\rangle \quad \text{bzw.} \quad |\beta(1)\alpha(2)\rangle = \left| -\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \right\rangle \quad \text{etc.} \\ &\text{kurz für } |m_{s1} m_{s2}\rangle = |s_1 m_{s1}\rangle |s_2 m_{s2}\rangle. \end{aligned}$$

Der Gesamtbahndrehimpuls des Systems lässt sich ebenfalls nach den üblichen Regeln der Drehimpulskopplung aus den Einzelteilchenbahndrehimpulsen zusammensetzen:

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{L}}_2 \quad (7.33)$$

Wir benutzen die schon in Kapitel 6.2.9 eingeführte Terminologie, charakterisieren *Gesamtspin* und *Gesamtbahndrehimpuls* mit großen Buchstaben S und L und beschreiben die Zustände des Helium durch $n_1 \ell_1 n_2 \ell_2 \ 2S+1 L_J$. Man nennt, wie schon in Kapitel 6.2.9 erwähnt, die hier gewählte Kopplung *Russel-Saunders-Kopplung* (auch *LS-Kopplung*). Eine Alternative wäre die *jj-Kopplung*, bei der man zunächst Spin s und Bahn ℓ jedes einzelnen Elektrons miteinander zu einem Einzelelektronengesamtdrehimpuls \mathbf{j} koppelt und sodann die daraus resultierenden \mathbf{j}_i zu einem Gesamtdrehimpuls \mathbf{J} des Systems beider Elektronen koppelt. Wir werden in Abschnitt 7.4.3 genauer analysieren, warum beim He gerade die LS-Kopplung und *nicht* die jj-Kopplung angemessen ist.

Für den *Grundzustand* hatten wir mit (7.24) eine gegen Vertauschen von \mathbf{r}_1 mit \mathbf{r}_2 symmetrische Orts-Wellenfunktion angesetzt. Daher *muss* die *Spinfunktion antisymmetrisch* sein. Es gibt im Grundzustand des He keine Triplettkonfiguration. Die vollständige Grundzustandsfunktion wird somit:

$$|\psi_{1s^2}(1, 2)\rangle = |\varphi_{1s}(\mathbf{r}_1)\varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)\rangle \frac{|\alpha(1)\beta(2)\rangle - |\beta(1)\alpha(2)\rangle}{\sqrt{2}} \quad (7.34)$$

kurz = $|100\rangle |100\rangle |\chi_0^0\rangle = |1s^2\rangle |\chi_0^0\rangle$

Die Energie des Grundzustands ändert sich durch die zusätzlich in die Zustandsbeschreibung eingeführten Spinkoordinaten nicht, da der Hamilton-Operator (7.4) selbst weiterhin unabhängig vom Spin bleibt. Es handelt sich also mit $\ell_1 = \ell_2 = 0$ um einen

Singulett $1s^2 \ 1S_0$ Zustand

mit Gesamtspin $S = 0$ und Gesamtbahndrehimpuls $L = 0$.

Für die *angeregten Zustände* ist das anders. Wenn wir eine Konfiguration $\{n_1 \ell_1 n_2 \ell_2\}$ betrachten, bei der entweder $n_1 \neq n_2$ und/oder $\ell_1 \neq \ell_2$ gilt, dann können deren Orbitale vom Typ $\varphi_{n_1 \ell_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{n_2 \ell_2}(\mathbf{r}_2)$ im Prinzip *zwei verschiedene Ortswellenfunktionen für ununterscheidbare Teilchen* bilden:

$$\varphi_+(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_2) + \varphi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_2)\varphi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_1)] \quad (7.35)$$

$$\varphi_-(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_2) - \varphi_{n_1 \ell_1 m_1}(\mathbf{r}_2)\varphi_{n_2 \ell_2 m_2}(\mathbf{r}_1)] \quad (7.36)$$

Die *Gesamtwellenfunktionen* des einfach angeregten He sind also

Singulettzustände $\psi_S(1, 2) = \varphi_+(1, 2)\chi_0^0(1, 2)$ mit $M_S = 0$ oder (7.37)

Tripletzustände $\psi_T(1, 2) = \varphi_-(1, 2)\chi_1^{M_S}(1, 2)$ mit $M_S = -1, 0, 1$. (7.38)

7.4.2 Störungsrechnung für (einfach) angeregte Zustände

Wir suchen jetzt solche angeregten Zustände, bei denen sich *eines* der Elektronen immer noch im $1s$ Grundzustand $|100\rangle$, das *andere* aber in einem *angeregten Zustand* $|nlm\rangle$ befindet. In erster Ordnung Störungsrechnung erhalten wir mit dem Hamilton-Operator (7.6) für die *Singulett-* (7.37) bzw. *Tripletts-* (7.38) als Gesamtenergie

$$W_{S,T} = W^{(0)} + \langle \psi_{S,T} | \widehat{H}_{ee}(r_{12}) | \psi_{S,T} \rangle = W_1 + W_2 + H_{ee}^{(1)}_{\pm} \quad (7.39)$$

Zur Berechnung des Diagonalmatrixelements $H_{ee}^{(1)}_{\pm}$, welches die Änderung gegenüber dem ungestörten System ($W^{(0)} = W_1 + W_2$) bestimmt, berücksichtigen wir die Orthonormalität der Spinfunktionen (7.32) und die Tatsache, dass der Hamilton-Operator nicht explizite vom Spin abhängt, sodass der Spin ganz aus der Rechnung herausfällt:

$$H_{ee}^{(1)}_{\pm} = \langle \psi_{S,T} | \widehat{H}_{ee} | \psi_{S,T} \rangle = \langle \varphi_{\pm}(1,2) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{\pm}(1,2) \rangle$$

Einsetzen von (7.35) und (7.36) ergibt für den Störterm

$$H_{ee}^{(1)}_{\pm} = \frac{1}{2} \langle \varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_1) | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_{100}(\mathbf{r}_1) \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_2) \pm \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \rangle. \quad (7.40)$$

Man sieht leicht, dass der Störterm

$$\text{für ein Singulett} \quad H_{ee+}^{(1)} = J_{nl} + K_{nl} \quad (7.41)$$

$$\text{und für ein Triplett} \quad H_{ee-}^{(1)} = J_{nl} - K_{nl}, \quad (7.42)$$

wird, wobei wir zur Abkürzung das

$$\text{Coulomb-Integral} \quad J_{nl} = \int \int |\varphi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_{nlm}(\mathbf{r}_2)|^2 d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (7.43)$$

und das **Austauschintegral**

$$K_{nl} = \int \int \varphi_{100}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{nlm}^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{100}(\mathbf{r}_2) \varphi_{nlm}(\mathbf{r}_1) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (7.44)$$

eingeführen. Der Einfluss der beiden Integrale ist in Abb. 7.5 veranschaulicht.

Das *Coulomb-Integral*² hat eine direkte, sehr anschauliche Bedeutung: Gleichung (7.43) lässt sich (im SI-System) mit der

² Im SI System steht dort statt $1/r_{12}$ für die Coulomb-Abstoßung der beiden Elektronen $e_0^2 / (4\pi\epsilon_0 r_{12})$.

$$\begin{aligned} \text{Ladungsdichte} & \rho(\mathbf{r}) = e_0 |\varphi(\mathbf{r})|^2 & (7.45) \\ \text{und der Aufenthaltswahrscheinlichkeit} & w(\mathbf{r}) = |\varphi(\mathbf{r})|^2 \end{aligned}$$

auch schreiben als

$$J_{n\ell} = \int d^3\mathbf{r}_2 w_{n\ell m}(\mathbf{r}_2) \left\{ e_0 \int d^3\mathbf{r}_1 \frac{\rho_{100}(\mathbf{r}_1)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right\} \quad (7.46)$$

Man kann dies so lesen: $\{\}$ ist die (abstoßende) Wechselwirkungsenergie des Elektrons 2 am Ort \mathbf{r}_2 mit der Ladungsverteilung des anderen Elektrons, welches sich im Zustand $|100\rangle$ befindet (integriert über die gesamte Ladungsverteilung). Die äußere Integration mittelt dann über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons 2 im ganzen Raum. Insgesamt gibt das Integral die gemittelte, elektrostatische Abstoßung der beiden Elektronen wieder. Sie führt zu einer Termhebung wie in Abb. 7.5 skizziert.

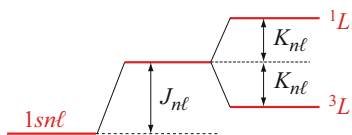


Abb. 7.5. Einfach angeregter He($1sn\ell$) Zustand mit Gesamtbahndrehimpuls L : Anhebung des Terms durch Coulomb-Abschirmung $J_{n\ell}$ und Aufspaltung in Singulett (1L) und Triplettzustände (3L) durch Austauschentartung (Austauschintegral $K_{n\ell}$)

Dagegen entzieht sich das Austauschintegral $K_{n\ell}$ einer anschaulichen Deutung. Es ist zwar auch elektrostatischer Natur ($1/r_{12}$ Term) aber es entsteht durch den typisch quantenmechanischen Effekt des Austauschs der beiden Elektronen als Folge der Symmetrisierung bzw. Antisymmetrisierung der Ortsfunktion. Dies wird besonders deutlich, wenn man den Störterm (7.41) bzw. (7.42) formal einheitlich als Operator schreibt:

$$\hat{H}_{ee}^{(1)} = J_{n\ell} - \frac{1}{2} \left(1 + 4\hat{\mathbf{S}}_1\hat{\mathbf{S}}_2 \right) K_{n\ell} \quad (7.47)$$

Der Gesamt-Hamilton-Operator wird damit, wie wir gleich zeigen werden, unter Verwendung des Einteilchen-Hamilton-Operators (7.3):

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + J_{n\ell} - \frac{1}{2} \left(1 + 4\hat{\mathbf{S}}_1\hat{\mathbf{S}}_2 \right) K_{n\ell} \quad (7.48)$$

Setzt man nämlich wie üblich nach der binomischen Formel

$$\hat{\mathbf{S}}_1\hat{\mathbf{S}}_2 = \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{S}}^2 - \hat{\mathbf{S}}_1^2 - \hat{\mathbf{S}}_2^2 \right) = \frac{1}{2} \left(\hat{\mathbf{S}}^2 - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right) = \frac{1}{4} \left(2\hat{\mathbf{S}}^2 - 3 \right)$$

und berücksichtigt, dass für den Gesamtspin $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$ (in atomaren Einheiten \hbar)

$$\hat{\mathbf{S}}^2 |SM_S\rangle = S(S+1) |SM_S\rangle$$

gilt, so wird der Erwartungswert von (7.47) in der Tat identisch mit (7.41) bzw. (7.42), je nachdem ob $S = 0$ oder 1 ist. Man spricht von der *Austauschwechselwirkung geradezu als von einer eigenen Art von Kraft, die aus dem Antisymmetrisierungsgebot der Gesamtwellenfunktion bei Fermionen resultiert*. Die Austauschwechselwirkung erzwingt die Aufspaltung in Singulett- und Tripletterm. Die Größe dieser Kraft wird durch das Austauschintegral K_{nl} , also durch eine rein elektrostatische Wechselwirkung bestimmt. Die Zustände, welche den Hamilton-Operator diagonal machen, müssen offenbar so beschaffen sein, dass auch $\hat{S}_1\hat{S}_2$ diagonal wird, was durch die Diagonalisierung von \hat{S}^2 geschieht. Unser ursprünglicher Ansatz, zunächst die Spins entsprechend $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$ zu koppeln, findet also im Auftreten des Operators $\frac{1}{2}(1 + 4\hat{S}_1\hat{S}_2)K_{nl}$ im Hamilton-Operator seine nachträgliche Begründung. Wir werden das im folgenden Abschnitt noch etwas präzisieren.

Man kann auch ganz anschaulich verstehen, warum bei ansonsten gleichen Quantenzahlen die Tripletzustände tiefer als die Singulettzustände liegen: bei den Tripletzuständen ist die Spinfunktion symmetrisch, die Ortsfunktion antisymmetrisch. Das heißt aber, dass die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, dass die beiden Elektronen sich am gleichen Ort aufhalten Null sein muss. Anders ausgedrückt: die Elektronen im Tripletzustand vermeiden einander, während die Elektronen im Singulettzustand durchaus am gleichen Ort sein können. Das führt zu einer kleineren abstoßenden Wechselwirkung bei Triplets im Vergleich zu Singulets. Da die Abstoßung einen positiven Beitrag zur Gesamtenergie liefert, liegen Triplets demnach tiefer als Singulets.

Ganz allgemein gilt die sogenannte **Hund'sche Regel**: *Bei ansonsten gleichen Quantenzahlen haben die Zustände mit der höchsten Multiplizität die niedrigste Energie. Unter diesen wiederum liegen die Zustände mit höchstem L am tiefsten.*

Abschließend sei hier darauf hingewiesen, dass die mit (7.48) eingeführte Schreibweise für die Austauschkraft auch für Vielteilchensysteme gilt. Sie spielt eine zentrale Rolle bei der Beschreibung des *Ferromagnetismus* von Festkörpern: Die Größe der Austauschwechselwirkung ist es, die bestimmt, ob die Parallelstellung vieler Spins energetisch besonders günstig ist, und damit ob ein Material ferromagnetisch sein kann oder nicht.

7.4.3 Ein Nachgedanke: welche Kraft stellt die Spins parallel oder antiparallel?

Die folgende Überlegung ist hilfreich, um zu verstehen, wie es kommt, dass die Spins sich parallel oder antiparallel einstellen. Man könnte ja versucht sein, anstatt der Gesamtwellenfunktion (7.30) eine andere Linearkombination von Eielektronenorbitalen zu wählen, sofern diese nur die Antisymmetrisierungsbedingung (7.29) erfüllen. Eine mögliche Realisierung solcher Zustände sind Slater-Determinanten, die wir in Kapitel 10 noch ausführlich besprechen und nutzen werden. Für den vorliegenden Fall des einfach angeregten He-Atoms

sind das die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
 \psi_1(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{n\ell}(1)\alpha(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2) & \varphi_{n\ell}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\
 \psi_2(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{n\ell}(1)\beta(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2) & \varphi_{n\ell}(2)\beta(2) \end{vmatrix} \\
 \psi_3(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\beta(1) & \varphi_{n\ell}(1)\alpha(1) \\ \varphi_{1s}(2)\beta(2) & \varphi_{n\ell}(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\
 \psi_4(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\beta(1) & \varphi_{n\ell}(1)\beta(1) \\ \varphi_{1s}(2)\beta(2) & \varphi_{n\ell}(2)\beta(2) \end{vmatrix}
 \end{aligned} \tag{7.49}$$

Die in Klammern () gesetzten Ziffern bezeichnen wieder die Koordinaten von Elektron 1 bzw. 2. Offensichtlich kann man $\alpha(1)\alpha(2)$ bzw. $\beta(1)\beta(2)$ aus $\psi_1(1,2)$ bzw. $\psi_4(1,2)$ vor die Klammer ziehen, sie entsprechen also den Triplettzuständen $\psi_T(1,2) = \varphi_-(1,2)\chi_1^{\pm 1}(1,2)$ mit antisymmetrischer Ortsfunktion nach (7.38), die wir auch bislang benutzt haben. Dagegen lassen sich die Zustände $\psi_2(1,2)$ und $\psi_3(1,2)$ nicht mit einem der schon bekannten Zustände identifizieren – obwohl sie eindeutig antisymmetrisch gegen Vertauschung von Elektron 1 und 2 sind, denn die Determinanten wechseln ja definitionsgemäß ihr Vorzeichen, wenn man Reihen vertauscht. Berechnen wir mit den Zustandsfunktionen $\psi_1(1,2)$ bis $\psi_4(1,2)$ den Hamilton-Operator (7.4) des He-Atoms, so erhalten wir die folgende 4×4 Matrixdarstellung:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \begin{pmatrix} W_{1s} + W_{n\ell} + J_{n\ell} - K_{n\ell} & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & W_{1s} + W_{n\ell} + J_{n\ell} - K_{n\ell} \end{pmatrix} \\
 &+ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & W_{1s} + W_{n\ell} + J_{n\ell} & -K_{n\ell} & 0 \\ 0 & -K_{n\ell} & W_{1s} + W_{n\ell} + J_{n\ell} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{7.50}$$

Diese Hamilton-Matrix besteht also aus einem diagonalen und einem nicht-diagonalen Anteil. $J_{n\ell}$ bzw. $K_{n\ell}$ sind wieder das Coulomb- bzw. das Austauschintegral, und W_{1s} bzw. $W_{n\ell}$ die Einteilchenenergien im $1s$ bzw. $n\ell$ Zustand. Die Slater-Determinanten (7.50) diagonalisieren den Hamilton-Operator ganz offensichtlich nur partiell, sind also kein vollständiger Satz von Eigenfunktionen. Wir können aber den nichtdiagonalen Teil, d. h. den 2×2 Block der zweiten Matrix (7.50), auf die übliche Weise diagonalisieren: mit

$$\det(\hat{H} - W) = 0$$

erhält man wieder die beiden Energien $W_{\pm} = W_{1s} + W_{n\ell} + J_{n\ell} \pm K_{n\ell}$. Das entspricht exakt dem Resultat der bisherigen Rechnung (7.39) mit (7.41) bzw.

(7.42), das wir mit den „richtigen“ Zustandsfunktionen (7.37) bzw. (7.38) erhalten hatten. Letztere, nämlich $\varphi_+(1, 2)\chi_0^0(1, 2)$ und $\varphi_-(1, 2)\chi_1^0(1, 2)$, ergeben sich natürlich auch aus der hier skizzierten Diagonalisierung als lineare Kombinationen von $\psi_2(1, 2)$ und $\psi_3(1, 2)$, während $\psi_1(1, 2)$ und $\psi_4(1, 2)$ bereits zum Triplettssystem gehören.

Wir finden also zusammenfassend bestätigt, was wir am Ende des letzten Abschnitts betont hatten: es ist die Austauschwechselwirkung, in (7.50) als Nichtdiagonalterme K_{nl} erkennbar, die für Parallel- bzw. Antiparallelstellung der beiden Elektronenspins sorgt! Kombinationen von Spinorbitalen, die nicht zugleich auch Spin und Bahndrehimpuls diagonalisieren, sind keine Eigenwerte des hier betrachteten Hamilton-Operators. Natürlich beruht diese Aussage ganz wesentlich darauf, dass die Austauschwechselwirkung alle anderen Störterme bei weitem überwiegt. Dies wird sich aber bei hohem Z deutlich ändern, denn dort kann die Spin-Bahn-Wechselwirkung viel größer als die Austauschwechselwirkung werden, was wir in Kapitel 10.5.1 belegen werden. Dann kann es zweckmäßig sein, den Hamilton-Operator zunächst in Bezug auf diese dominante LS-Wechselwirkung zu diagonalisieren und erst im Nachhinein ggf. die Austauschwechselwirkung als Störung hinzuzufügen. Dies erklärt also zwanglos den Übergang von der Russel-Saunders-Kopplung zur jj-Kopplung, die bei Atomen mit hohem Z anzutreffen ist.

7.5 Feinstruktur

Bei genauerer Betrachtung müssen wir natürlich auch beim Helium die Feinstrukturwechselwirkung (FS) berücksichtigen, also die sogenannte LS-Wechselwirkung des magnetischen Feldes der Bahn mit dem Spin des Elektrons. Da die Spins (und auch die Bahndrehimpulse) der Einzelelektronen hier aber bereits durch die Austauschwechselwirkung gekoppelt sind, gehen wir mit $\hat{\mathbf{L}}_1 + \hat{\mathbf{L}}_2 = \hat{\mathbf{L}}$ und $\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 = \hat{\mathbf{S}}$ von einem Kopplungsschema

$$|\ell_1 \ell_2 LM_L\rangle |s_1 s_2 SM_S\rangle \quad (7.51)$$

aus und koppeln dann den Gesamtbahndrehimpuls $\hat{\mathbf{L}}$ mit dem Gesamtspin $\hat{\mathbf{S}}$ zum Gesamtdrehimpuls $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ des Systems. Für diesen gelten wieder die üblichen Regeln. Man nennt dieses Kopplungsschema, wie schon erwähnt, *Russel-Saunders-Kopplung* oder (etwas missdeutbar) *LS-Kopplung*. Die Aufspaltung der Multipletts ergibt sich wieder zu $2S + 1$ (sofern $S < L$). Allerdings sind die Aufspaltungen zumindest bei kleinem Z nicht mehr einfach aus $\xi(\mathbf{r})\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}}$ ableitbar.

Im Hamilton-Operator muss man ja alle magnetischen Wechselwirkungen der Einzelelektronen berücksichtigen:

$$\hat{H}_{LS} = \sum \xi_i(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{L}}_i \hat{\mathbf{S}}_i \quad (7.52)$$

sowie auch alle Terme vom Typ $\hat{\mathbf{L}}_2 \hat{\mathbf{S}}_1$, $\hat{\mathbf{L}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2$ (Spin andere Bahn) aber auch die Spin-Spin Wechselwirkung. Diese ist nicht einfach $\propto \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2$ sondern muss

die korrekten Dipol-Dipol Wechselwirkungen berücksichtigen. Wir werden das für die Hyperfeinwechselwirkung zwischen Elektronenspin und Kernspin in Kapitel 9 näher ausführen. Das führt zu einer relativ komplizierten Rechnung, die sich nicht mehr mithilfe der Landé'schen Intervallregel (6.56) beschreiben lässt, und die wir hier nicht im Einzelnen herleiten wollen. Die Abweichung davon ist besonders bei sehr kleinem Z ausgeprägt und gerade beim Helium besonders drastisch. Abbildung 7.6 (links) zeigt dies für den Fall des ersten angeregten Triplett 2^3P -Zustands (die höchste, in Helium beobachtete FS-Aufspaltung). Hier sind die Termniveaus sogar invertiert, d. h. die energetisch höheren Zustände haben das kleinere J . Im Vergleich dazu sind auch die Triplettaufspaltungen von Li^+ und F^{7+} gezeigt. Bei Fluor ist wenigstens die

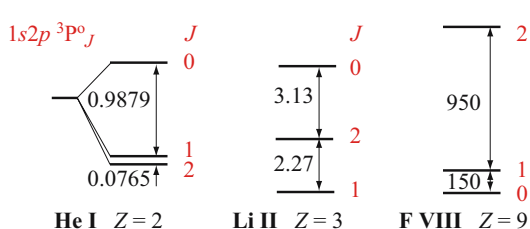


Abb. 7.6. Feinstrukturaufspaltung (cm^{-1}) des $1s2p^3P_J$ Zustands in He und He-ähnlichen Ionen. Man beachte die Inversion der Triplettzustände bei kleinem Z

Ordnung der Zustände wieder wie gewohnt, allerdings ist die Intervallregel (6.56), nach welcher die Abstände der Feinstrukturniveaus proportional zum höheren J sein sollten, noch nicht ganz erfüllt.

Bei größerem Z und einfach angeregten Zuständen, wie wir sie bisher behandelt haben, dominiert die *Spin-eigene-Bahn-Wechselwirkung* vom Typ $\xi_2(\mathbf{r}_2)\hat{\mathbf{L}}_2\hat{\mathbf{S}}_2$ (wenn wir das angeregte Elektron mit 2 kennzeichnen) und die Feinstrukturaufspaltung wird näherungsweise wieder

$$V_{LS} = \langle \xi_2(\mathbf{r}_2) \rangle \langle \hat{\mathbf{L}}_2\hat{\mathbf{S}}_2 \rangle = \frac{a}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)) \quad (7.53)$$

analog zum Einelektronensystem. Wir illustrieren die Verhältnisse in Abb. 7.7 am Beispiel zweier Erdalkalimetalle, die im Verhältnis zu Helium etwa die Rolle spielen, wie die Alkalimetalle im Verhältnis zum Wasserstoffatom (s. auch 7.8.1). Man sieht, dass schon beim Mg die Intervallregel wieder sehr gut erfüllt ist.

Insgesamt ist festzustellen, dass *beim He (und anderen leichten Atomen) der Spin-Bahn-Term (7.53) sehr viel kleiner ist als der Austauschterm (7.44)*. Daher kann die Spin-Bahn-Kopplung (für leichte Atome) als kleine Störung behandelt werden, welche die Kopplung der Spins aneinander nicht ändert. Wir halten hier aber noch einmal fest, dass dies bei großer Kernladungszahl Z und nicht zu großem n anders sein wird, da die Feinstrukturwechselwirkung mit $\alpha^2 Z^4/n^3$ wächst (s. (6.53) bzw. (6.55)). Wir werden in Kapitel 10 noch darauf eingehen und den *Zusammenbruch der Russel-Saunders-Kopplung bei großen Z* konstatieren.

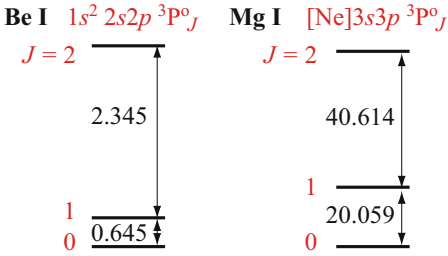


Abb. 7.7. Feinstrukturaufspaltung (cm^{-1}) der Erdalkalimetallatome Be ($Z = 4$) und Mg ($Z = 12$). Die Terme sind normal geordnet, d. h. zu höherem J gehört eine höhere Energie. Man beachte, dass beim Magnesium die Intervallregel $\Delta W_{FS} \propto J$ sehr gut erfüllt ist

Dagegen beträgt beim am meisten betroffenen He- 2^3P -Zustand die Feinstrukturaufspaltung nur 0.00013 eV (1.1 cm^{-1}), was mit der Singulett-Triplett Aufspaltung zwischen 2^1P und 2^3P von ca. 0.25 eV zu vergleichen ist – also ist die FS hier in der Tat eine sehr kleine Störung gegenüber der Austauschwechselwirkung, und die Beschreibung durch Singulett bzw. Triplettzustände ist eine exzellente Näherung.

7.6 Elektrische Dipolübergänge

Wir hatten bereits zu Eingang dieses Kapitels die Auswahlregeln für optische Übergänge im He-Atom angesprochen. Wir wollen He zum Anlass nehmen, einige grundlegende Überlegungen zu den Auswahlregeln für Absorption bzw. Emission bei Mehrelektronensystemen anzustellen. Dazu erweitern wir den bisher für Einteilchenprobleme benutzten Begriff des Dipoloperators (s. (4.25)). War dieser bislang einfach $\mathbf{D} = e_0 \mathbf{r}$ so wird bei einem System mit N aktiven Elektronen die Störungsenergie einfach die Summe aller Dipolterme für die einzelnen Elektronen sein (es handelt sich ja um Energiebeiträge, die sich additiv verhalten) und es wird

$$\hat{U}(\mathbf{r}, t) = \left(\sum_{i=1}^N e_0 \mathbf{r}_i \right) \cdot \mathbf{E}(t) = \mathbf{D} \cdot \mathbf{E}(t). \quad (7.54)$$

$\mathbf{D} = \sum_{i=1}^N e_0 \mathbf{r}_i$ ist also der Dipoloperator des untersuchten Atoms, während $\mathbf{E}(t)$ wieder das E-Feld der elektromagnetischen Welle beschreibt. Die Störungsrechnung verläuft ganz analog zum Einteilchenproblem. Lediglich das Dipolübergangsmatrixelement ist jetzt etwas komplizierter. Für He hat es die Form:

$$\mathbf{D}_{ba} = e_0 \langle \psi_b(1, 2) | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | \psi_a(1, 2) \rangle \quad (7.55)$$

Setzen wir die Wellenfunktion nach (7.37) und (7.38) ein, so erhalten wir

$$\mathbf{D}_{ba} = e_0 \left\langle \varphi_{b\pm}(1, 2) \chi_{S_b}^{M_{S_b}}(1, 2) \left| \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 \right| \varphi_{a\pm}(1, 2) \chi_{S_a}^{M_{S_a}}(1, 2) \right\rangle, \quad (7.56)$$

wobei wir in den Wellenfunktionen wieder $(\mathbf{r}_1) = (1)$ und $(\mathbf{r}_2) = (2)$ abkürzen. Wir notieren zunächst, dass weder \mathbf{r}_1 noch \mathbf{r}_2 auf den Spinanteil wirken. Daher

kann man diesen ausmultiplizieren und erhält:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{ba} &= e_0 \langle \varphi_{b\pm}(1, 2) | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | \varphi_{a\pm}(1, 2) \rangle \left\langle \chi_{S_b}^{M_{S_b}}(1, 2) \left| \chi_{S_a}^{M_{S_a}}(1, 2) \right. \right\rangle \quad (7.57) \\ &= e_0 \langle \varphi_{b\pm}(1, 2) | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | \varphi_{a\pm}(1, 2) \rangle \delta_{S_b S_a} \delta_{M_{S_b} M_{S_a}} \end{aligned}$$

Der *Spinzustand bleibt also unverändert*. Insbesondere gibt es in dieser Näherung *keine optischen Dipolübergänge zwischen Singulett- und Triplett-system (sogenannte Interkombinationslinien)*, und entsprechend bleibt auch die + bzw. – Symmetrie der Ortswellenfunktionen bei E1-Übergängen erhalten (dies gilt sogar für alle E-Übergänge, da der Spin dabei keine Rolle spielt): *diese Regel erklärt also die experimentelle Beobachtung der quasi isolierten Systeme von „Para- und Orthohelium“, d. h. zwischen Singulett und Triplettssystem*.

Beim He ist diese Regel recht streng erfüllt. Bei He-ähnlichen Ionen mit großem Z gibt es zunehmend auch (schwache) Interkombinationslinien: Wegen der starken Z Abhängigkeit der Spinbahnwechselwirkung (7.53) gewinnt diese bei Atomen mit höherem Z zunehmend an Bedeutung und die Wellenfunktionen müssen in erster Ordnung Störungsrechnung korrigiert werden. Der reinen Singulett- bzw. Triplettkonfiguration im Bild unabhängiger Teilchen werden jeweils auch Anteile von Konfigurationen aus dem Triplett bzw. Singulettssystem zugemischt (sogenannte *Konfigurationswechselwirkung (CI)*). Im gleichen Maße werden Interkombinationslinien möglich.

Im Modell unabhängigen Teilchen gilt aber über das Interkombinationsverbot hinaus eine noch weitergehende Übergangsregel: *erlaubt sind auch innerhalb des Singulett- bzw. Triplettsystems nur solche E1-Übergänge, die reine Einelektronenübergänge sind*, bei denen also nur ein Elektron seine Quantenzahlen nl ändert. Der Beweis ist etwas umständlich aber instruktiv: *Im Modell der unabhängigen Teilchen* wird ja der Ortsanteil durch symmetrisierte bzw. antisymmetrisierte Produktwellenfunktionen nach (7.35) bzw. (7.36) beschrieben. Nennen wir die Konfiguration vor dem Übergang $\{a\} = \{1a, 2a\} = \{n_{1a} \ell_{1a} m_{1a}, n_{2a} \ell_{2a} m_{2a}\}$ und die nach dem Übergang $\{b\} = \{1b, 2b\} = \{n_{1b} \ell_{1b} m_{1b}, n_{2b} \ell_{2b} m_{2b}\}$, dann wird das Dipolmatrixelement:

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{ba} &= e_0 \langle \varphi_{b\pm}(1, 2) | \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 | \varphi_{a\pm}(1, 2) \rangle \quad (7.58) \\ &= \frac{e_0}{2} \langle \varphi_{1b}(1) \varphi_{2b}(2) \pm \varphi_{1b}(2) \varphi_{2b}(1) | \mathbf{r}_1 \\ &\quad + \mathbf{r}_2 | \varphi_{1a}(1) \varphi_{2a}(2) \pm \varphi_{1a}(2) \varphi_{2a}(1) \rangle \end{aligned}$$

Da \mathbf{r}_1 nur auf den von \mathbf{r}_1 abhängigen Teil der Wellenfunktion wirkt, und \mathbf{r}_2 nur auf den von \mathbf{r}_2 abhängigen Teil, faktorisieren die Bestandteile von (7.58). Dabei entstehen dann Ausdrücke folgenden Typs:

$$\begin{aligned}
\mathbf{D}_{ba} = & \frac{1}{2} \langle \varphi_{1b}(1) | \varphi_{1a}(1) \rangle \langle \varphi_{2b}(2) | e_0 \mathbf{r}_2 | \varphi_{2a}(2) \rangle \\
& \pm \frac{1}{2} \langle \varphi_{1b}(1) | \varphi_{2a}(1) \rangle \langle \varphi_{2b}(2) | e_0 \mathbf{r}_2 | \varphi_{1a}(2) \rangle \\
& \pm \frac{1}{2} \langle \varphi_{2b}(1) | \varphi_{1a}(1) \rangle \langle \varphi_{1b}(2) | e_0 \mathbf{r}_2 | \varphi_{2a}(2) \rangle \\
& + \frac{1}{2} \langle \varphi_{2b}(1) | \varphi_{2a}(1) \rangle \langle \varphi_{1b}(2) | e_0 \mathbf{r}_2 | \varphi_{1a}(2) \rangle \\
& + \dots
\end{aligned}$$

sowie analoge Ausdrücke mit vertauschten \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 , die identische Ergebnisse liefern, da ja stets über den ganzen Raum integriert wird.

Die linken Integrale werden durch die Orthonormalität der Einelektronenzustände bestimmt und verschwinden, sofern nicht alle Quantenzahlen für ein Elektron vor und nach der Anregung identisch sind:

$$\begin{aligned}
\mathbf{D}_{fi} = & \delta_{1b1a} \langle \varphi_{2b}(\mathbf{r}) | e_0 \mathbf{r} | \varphi_{2a}(\mathbf{r}) \rangle \\
& \pm \delta_{1b2a} \langle \varphi_{2b}(\mathbf{r}) | e_0 \mathbf{r} | \varphi_{1a}(\mathbf{r}) \rangle \\
& \pm \delta_{2b1a} \langle \varphi_{1b}(\mathbf{r}) | e_0 \mathbf{r} | \varphi_{2a}(\mathbf{r}) \rangle \\
& + \delta_{2b2a} \langle \varphi_{1b}(\mathbf{r}) | e_0 \mathbf{r} | \varphi_{1a}(\mathbf{r}) \rangle
\end{aligned} \tag{7.59}$$

Die verbleibenden Integrale sind die Dipolübergangsmatrixelemente der entsprechenden Einelektronenübergänge: die Quantenzahlen des betreffenden Elektrons müssen vor und nach dem Übergang unterschiedlich sein und den üblichen Auswahlregeln für Einelektronensysteme genügen.

Das heißt also: Es gibt im Falle unabhängiger Teilchen (also bei Wellenfunktionen, die streng als Produkt von Einteilchenwellenfunktionen zu schreiben sind), keine Übergänge, bei denen sich die Quantenzahlen beider Elektronen ändern: *Nur solche Übergänge sind möglich, bei denen nur ein Elektron angeregt (abgeregt) wird, das andere Elektron aber im ursprünglichen Zustand verbleibt.*

Befindet sich z. B. ein Elektron im Grundzustand 100, so finden nur Übergänge $\{100nlm\} \longleftrightarrow \{100n'l'm'\}$ oder $\{100nlm\} \longleftrightarrow \{n'l'm'n'l'm\}$ statt, für welches die üblichen Auswahlregeln $\Delta\ell = \pm 1$ und $\Delta m = \pm 1, 0$ und gleichzeitig das schon besprochene Interkombinationsverbot $S_b = S_a$ gelten. Allerdings wird die in (7.57) angedeutete Regel für die Spinprojektion M_S bei Feinstrukturübergängen innerhalb des Triplettsystems durch die im FS-Kopplungsschema üblichen ΔJ und ΔM_J Regeln ersetzt, die wir in Kapitel 6.4 kennengelernt haben.

7.7 Doppelanregung und Autoionisation

7.7.1 Doppelt angeregte Zustände

Bislang sind wir bei der Beschreibung möglicher Zustände des He davon ausgegangen, dass sich ein Elektron im Grundzustand befindet, während das zweite

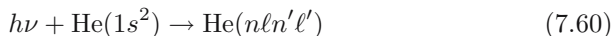
Elektron angeregt wird. Das muss aber nicht so sein. Man kann sich ja durchaus Zustände (Konfigurationen) denken, bei denen beide Elektronen angeregt sind. (Eine andere Frage ist dann, wie man solche Zustände anregen kann.) In nullter Ordnung Störungsrechnung haben diese Zustände die in (7.19) gegebene Energie. Betrachten wir etwa die Serie mit der Konfiguration $2lnl'$, dann ergibt sich (mit $n \geq 2$) in atomaren Einheiten

$$W_{2lnl'}^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{n^2} \right) \geq -\frac{Z^2}{4}.$$

Beim He ($Z = 2$) liegen diese doppelt angeregten Zustände also bei Energien $\geq -1W_0 = 27.2 \text{ eV}$, was wir mit der Bindungsenergie des He^+ von $-(Z^2/2)W_0 = 54.4 \text{ eV}$ zu vergleichen haben. Das heißt, die doppelt angeregten Zustände mit der Konfiguration $\{2lnl'\}$ und erst recht $\{3lnl'\}$ liegen im Ionisationskontinuum $\text{He}^+ + e^-$. Das wird sich auch bei Berücksichtigung des Coulomb- und Austauschintegrals nicht ändern, im Gegenteil: eine weitere Anhebung der Terme wird erfolgen. Diesen Befund hatten wir schon in Abb. 7.4 auf Seite 255 schematisch illustriert, wo die entsprechenden Termfolgen in nullter Ordnung Störungsrechnung (rechts, rot) und die experimentell gefundenen Anregungsenergien (links, hellgraue Bereiche) mit *Autoionisation* gekennzeichnet sind.

7.7.2 Autoionisation, Fano-Profil

Das Doppelanregungsverbot (7.59) scheint die eben beschriebenen, doppelt angeregten Zustände durch E1-Übergänge aus dem Grundzustand nicht anregbar zu machen. In erster Näherung ist das auch richtig. Aber in der Realität ist das *Bild unabhängiger Teilchen eben doch nicht ganz korrekt*. Wir hatten das schon beim Grundzustand diskutiert. Bei doppelt angeregten Zuständen, wie wir sie besprochen haben, kommen sich die beiden Elektronen sehr nahe und es genügt nicht mehr, dies einfach durch einen gemittelten Abschirmterm zu berücksichtigen. Moderne theoretische Rechnungen berücksichtigen dies auf verschiedene Weise, z. B. durch *Konfigurationswechselwirkung (CI)*, also durch eine Wellenfunktion die mehrere Konfigurationen linear überlagert, oder – sehr elegant – durch eine geschickte *Koordinatenwahl*, die möglichst explizite den Abstand der beiden Elektronen berücksichtigt und damit die *Korrelation* schon im Ansatz einführt. Unter Berücksichtigung dieser korrelierten Wellenfunktionen können nun in der Tat auch Mehrelektronenübergänge durch E1-Prozesse vom Typ



angeregt werden. Schöne Beispiele hierfür zeigen hochaufgelöste Absorptionsexperimente mit Synchrotronstrahlung wie die in Abb. 7.8 auf der nächsten Seite gezeigten $2lnl'$ und $3lnl'$ Serien. *Man beachte*: die benutzten Zustandsbezeichnungen machen deutlich, dass es sich um korrelierte Elektronenzustände

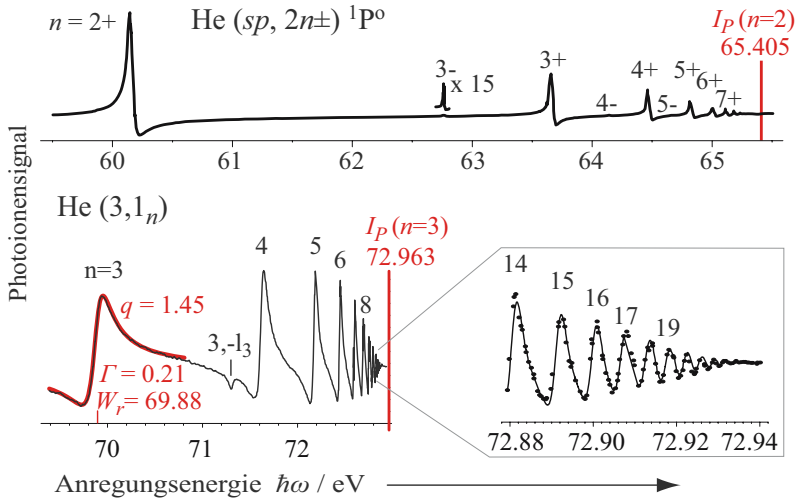


Abb. 7.8. He-Autoionisationsspektren aufgenommen mit hochaufgelöster Synchrotronstrahlung. Oben: Serie $(sp, 2n\pm)$ (Domke et al., 1991), unten links: Serie $(3, 1_n)$, unten rechts: vergrößerter Ausschnitt (Schulz et al., 1996). Rote, vertikale Linien markieren die Grenzen $\text{He}^+(n = 2)$ bzw. $\text{He}^+(n = 3)$, gegen welche die beiden Serien konvergieren. Für den Zustand $(3, 1_3)$ zeigt die rote Linie beispielhaft ein angepasstes Fano-Profil (7.66) mit den Parametern q, γ und W_r .

de handelt, für welche die Konfiguration $\{2ln'l' \text{ bzw. } 3ln'l'\}$ nur eine grobe Charakterisierung bietet.

Es erhebt sich hier sofort die Frage nach der eigenartigen Linienform, die direkt proportional zum Absorptionsquerschnitt ist (gemessen wurde der erzeugte He^+ Ionenstrom).³ Zur Erklärung stellen wir zunächst fest, dass die beobachteten Linien bzw. die Zustände $\text{He}(nln'l') = \text{He}^{**}$ (zwei Sterne für Doppelanregung) energetisch tatsächlich im Ionisationskontinuum des Heliums $\text{He}^+(1s) + e$ liegen. Die beiden Serien der doppelt angeregten Zustände $2ln'l'$ bzw. $3ln'l'$ für $n' \rightarrow \infty$ konvergieren gegen die entsprechenden angeregten Ionenzustände $\text{He}^+(2l)$ bzw. $\text{He}^+(3l)$.

Diese doppelt angeregten Zustände können entweder durch optische Übergänge unter Aussendung eines Photons in tiefer liegende einfach angeregte Zustände übergehen oder – da ihre Energie ja im Ionisationskontinuum liegt – durch Ionisation zerfallen, was der bei weitem effizientere Zerfallskanal ist:

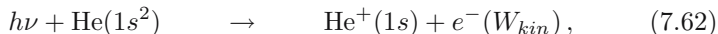


³ Es handelt sich hier also *nicht* um ein durch Differentiation entstandenes Signal, wie man es häufig in der Spektroskopie zur Verbesserung der Positionsbestimmung von Gauß-Verteilungen benutzt.

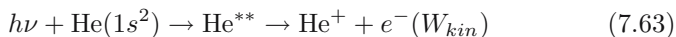
Man nennt diesen Prozess, bei dem ein im Ionisationskontinuum eingebetteter Zustand ionisiert *Autoionisation*. Die Anregungsenergie des He^{**} geht dabei zu einem Teil auf das freigesetzte Elektron über, das andere Elektron endet im $\text{He}^+(1s)$ Grundzustand des Ions.

Die besondere Form der Autoionisationslinien, wie sie in Abb. 7.8 gezeigt werden, erklärt sich nur aus einer speziellen Art von Interferenz. Der Endzustand $\text{He}^+ + e^-$ kann nämlich auf zwei verschiedene Weisen vom Grundzustand aus erreicht werden:

- entweder man induziert einen direkten Ionisationsprozess



- oder man regt einen dieser doppelt angeregten Zustände an, der nachfolgend ins Kontinuum zerfällt:



Die kinetische Energie der emittierten Elektronen ist in beiden Fällen gleich und (wie beim normalen Photoeffekt) nur von der Photonenenergie $W = \hbar\omega$ und dem Ionisationspotenzial des neutralen Heliums (W_I) bestimmt:

$$W_{kin} = \hbar\omega - W_I$$

Die experimentell beobachtete Linienform resultiert nun daher, dass man die beiden Prozesse (durch direkte Ionisation bzw. über die Resonanz He^{**}) prinzipiell nicht unterscheiden kann. Nennen wir die Wahrscheinlichkeitsamplituden für die beiden Prozesse c_d und c_r . Nehmen wir an, dass die zwei Prozesse durch die Amplituden

$$c_d = Ae^{-i\delta} \quad \text{und} \quad c_r = B(W)e^{i\phi(W)} \quad (7.64)$$

beschrieben werden. Nach den allgemeinen Grundprinzipien der Quantenmechanik müssen wir beide wegen der Ununterscheidbarkeit der beiden Prozesse kohärent addieren. Die Wahrscheinlichkeit, ein Absorptionssignal zu beobachten, ist dann gegeben durch

$$I(W) = |c_d + c_r|^2 = |Ae^{-i\delta} + Be^{i\phi}|^2 \quad (7.65)$$

$$A^2 + B^2 + 2AB \cos(\delta + \phi),$$

und man kann mit einem charakteristischen Interferenzmuster rechnen, wenn sich der Phasenwinkel ϕ im Resonanzbereich rasch ändert – wie dies in den Autoionisationsspektren Abb. 7.8 ja tatsächlich beobachtet wird. Eine quantitative Behandlung dieses Phänomens wurde erstmals von Fano (1961) beschrieben. Grob skizziert, setzt man die Amplitude A und Phase δ für die direkte

Photoionisation als im Wesentlichen konstant und unabhängig von der Photonenenergie W an. Für $B(W)$ nimmt man ein typisches Verhalten der (komplexen) Amplitude an, wie es bei jedem Durchgang durch eine Resonanz zu erwarten ist (z. B. bei erzwungenen Schwingungen am harmonischen Oszillator). Wir hatten dies ja bereits in 5.1.2 diskutiert: Die Amplitude $B(W)$ steigt und fällt in der Nähe einer Resonanzenergie W_r (Linienbreite Γ), während die Phase einen Sprung von Null nach π entsprechend (5.10) und Abb. 5.2 auf Seite 161 macht. Dann erhält man in der Tat sehr ausgeprägte Linienformen, wie sie im Experiment beobachtet werden. Das berühmte *Fano-Beutler'sche Linienprofil* ist gegeben durch

$$\frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \frac{W - W_r}{\Gamma/2} \tag{7.66}$$

mit dem sogenannten „*Fano lineshape parameter*“ q . Er beschreibt die relative Phase und Kopplungsstärke zwischen Kontinuumsamplitude und Resonanzamplitude. Typische Beispiele haben wir bereits in Abb. 7.8 kennengelernt. Im nächsten Abschnitt 7.7.3 wollen wir die möglichen Formen solcher Fano-Resonanzprofile systematisch untersuchen und verstehen lernen.

7.7.3 Resonanzlinienprofile

Resonanzen vom hier beschriebenen Typ gibt es in vielen Gebieten der Physik. Wir finden sie in der optischen Spektroskopie z. B. als Autoionisation, wie hier besprochen, es gibt sie in der Streuphysik bei der Elektronen-, Ionen-, Atom-Streuung aber auch der Hochenergiephysik. Solche Interferenzeffekte treten immer dann auf, wenn ein Endzustand auf mehreren, vom Prinzip her ununterscheidbaren Wegen erreicht werden kann, wovon eine Weg über eine Resonanz führt. Das mit dem Fano-Profil (7.66) beschriebene Verhalten lässt sich sehr einfach verstehen, wenn man sich das Zustandekommen des Resonanzphänomens einmal in komplexer Darstellung veranschaulicht.

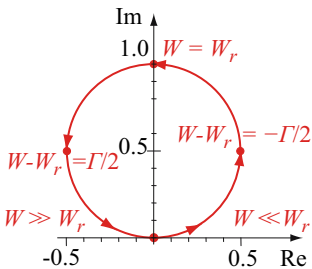


Abb. 7.9. Resonanzamplitude $B(W)$ in der komplexen Ebene

Mit der normierten Energie ε nach (7.66) schreibt sich Betrag $B(\varepsilon)$ und Phase $\phi(\varepsilon)$ bzw. Real- und Imaginärteil der Resonanzamplitude c_r nach (5.10) einfach:

$$B(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 + 1}} \tag{7.67}$$

$$\text{und} \quad \tan \phi = -\frac{1}{\varepsilon}$$

$$\text{Re } c_r = -\varepsilon B^2, \quad \text{Im } c_r = B^2$$

Wir hatten den Verlauf der Resonanzamplitude bereits in Abb. 5.2 auf Seite 161 veranschaulicht. Abbildung 7.9 zeigt die alternative Darstellung *in der komplexen Ebene*: Man verifiziert mit (7.67) leicht, dass

$$(\operatorname{Re} c_r)^2 + (\operatorname{Im} c_r - 1/2)^2 = (1/2)^2 \tag{7.68}$$

gilt. Wenn man also die Energie W als Parameter über die Resonanzenergie W_r durchstimmt, beschreibt c_r in der komplexen Ebene einen Kreis mit Radius $1/2$ um den Mittelpunkt $(0, i/2)$.

Zur Resonanzamplitude $c_r(W)$ müssen wir nun die (konstante) direkte Amplitude c_d addieren und erhalten entsprechend (7.65) mit (7.67) das Profil der Resonanzlinie (z. B. als Absorptionsquerschnitt):

$$\sigma(W) \propto \left| A e^{-i\delta} + B(\varepsilon) e^{i\phi(\varepsilon)} \right|^2 = \left| A e^{-i\delta} + \frac{-\varepsilon}{\varepsilon^2 + 1} + \frac{i}{\varepsilon^2 + 1} \right|^2 \tag{7.69}$$

Die Autoionisationsresonanz sieht man in der Nähe von W_r als Struktur auf dem Hintergrund des direkten Ionisationssignals. Je nach Phasenlage δ der direkten Amplitude ergeben sich durch vektorielle Addition der Amplituden c_d und $c_r(\varepsilon)$ in der komplexen Ebene sehr unterschiedliche Linienprofile. Dies ist für vier charakteristische Beispiele in Abb. 7.10 illustriert.⁴ Die Formen reichen von einem reinen, zusätzlichen Absorptionsprofil, wenn der Phasenwinkel

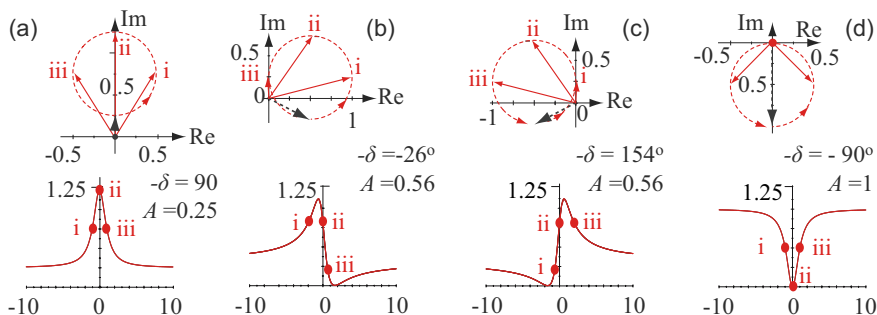


Abb. 7.10. Oben: Absorptionsamplitude (volle rote Pfeile) in der komplexen Ebene als Summe von direkter Ionisationsamplitude $c_d = A \exp(-i\delta)$ (gestrichelter, schwarzer Pfeil) und resonanter Amplitude $c_r(\varepsilon)$ (gestrichelter roter Kreis) nach (7.67) mit den Parametern A und δ . Unten: zu jeder Darstellung in der komplexen Ebene ist das sich daraus ergebende Fano-Profil (Signal, z. B. Absorptionsquerschnitt σ) als Funktion von $\varepsilon = (W - W_r)/(\Gamma/2)$ skizziert. Für je drei verschiedene Energien $W_i < W_{ii} < W_{iii}$ sind die komplexen Amplituden und das Signal durch i , ii , und iii markiert

⁴ Man kann aus (7.69) mit leichter Algebra auch die Fano'sche Formel (7.66) in der etwas allgemeineren Form

$$C \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} + D$$

$\delta = -90^\circ$ ist oder die direkte Amplitude verschwindet (a), über dispersionsartige Profile (b und c) bis hin zur vollständigen Auslöschung des direkten Ionisationssignals bei Resonanz, wenn direkte Amplitude und Resonanzamplitude gegenphasig und gleich groß sind (d).

7.8 Quasi-Zweielektronensysteme

7.8.1 Erdalkalien

Die Erdalkalimetallatome verhalten sich zum Heliumatom wie die Alkaliatome zum Wasserstoffatom: Die 2 Leuchtelektronen werden durch einen abgeschlossenen Atomrumpf von der vollen Kernladung stark abgeschirmt. Daher kann der Rumpf ganz ähnlich wie bei den Alkalien in Kapitel 3.2.3 im Wesentlichen durch ein abgeschirmtes Zentralpotenzial beschrieben werden, ohne dass es einer individuellen Berücksichtigung der einzelnen Rumpfelektronen bedürfte. Entsprechend sind die Termfolgen und Spektren der Leuchtelektronen denen des Heliums sehr ähnlich. Wir zeigen hier die Termschemata mit Übergängen (*Grotrian-Diagramme*) von Be und – etwas weniger vollständig – von Mg in Abb. 7.11 bzw. Abb. 7.12.

Die Erdalkalien haben sehr reichhaltige Spektren, in denen es auch zahlreiche Autoionisationslinien gibt. Die Ionisationsgrenze des Be I (Mg I) ist 9.32 eV (7.646231 eV). Um auch das zweite Valenzelektronen zu entfernen, braucht man zusätzlich 18.211153 eV (15.035266 eV). Dazwischen liegen viele angeregte Ionenzustände, zu denen jeweils autoionisierende Serien konvergieren, sogenannte „deplazierte“ *Terme* („displaced terms“), d. h. doppelt angeregte Zustände. Die Serien beginnen z. T. schon im neutralen Atom, wie in Abb. 7.11 bzw. Abb. 7.12 illustriert (und autoionisieren dann natürlich nicht). Das Singulett-Triplett Übergangsverbot für optische Übergänge gilt weiterhin recht streng für die Atome mit niedriger Ordnungszahl, obwohl solche *Interkombinationslinien* sehr schwach bereits im Be und etwas stärker beim Mg beobachtet werden. Sie sind durch gestrichelte schwarze Linien in Abb. 7.11 bzw. Abb. 7.12 angedeutet. Die Spin-Bahn-Kopplung erzeugt mit zunehmendem Z eine wachsende Konfigurationsmischung zwischen Singulett- und Triplettssystem, sodass die Voraussetzung für die Ableitung des Interkombinationsverbots (7.57) nicht mehr streng gültig sind.

gewinnen. Man findet:

$$q = -b \frac{\cos \delta}{C} \quad \text{und} \quad D = b^2 - C \quad \text{mit}$$

$$C = \left(b \sin \delta - \frac{1}{2} \right) \pm \frac{1}{2} \sqrt{4b^2 - 4b \sin \delta + 1}$$

Man beachte, dass alle Parameter über C eine Doppeldeutigkeit enthalten.

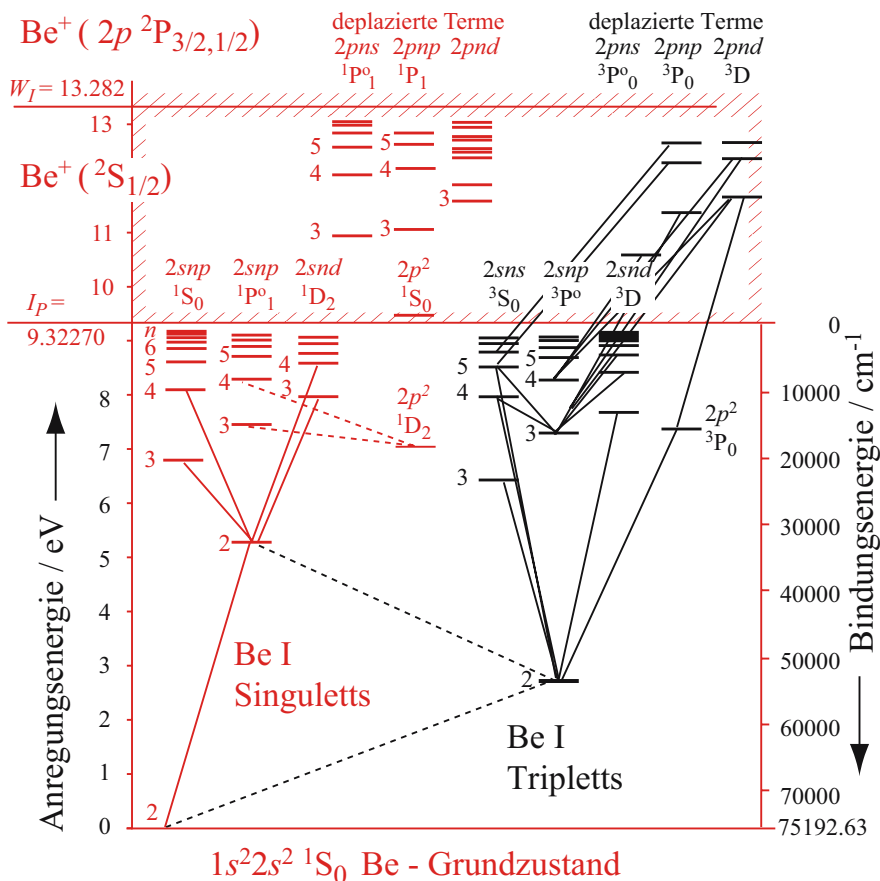


Abb. 7.11. Termschema des Berylliumatoms mit einiger Auswahl charakteristischer Übergänge (Grotrian-Diagramm). Die Singulett Terme sind rot, die Triplett Terme schwarz gekennzeichnet. Einige schwache Interkombinationslinien sind ebenfalls eingezeichnet (schwarz gestrichelt)

Die *Feinstrukturaufspaltung* im ersten angeregten 3P_J Zustand ist beim Be-Atom 0.645 cm^{-1} ($J = 0 \leftrightarrow J = 1$) bzw. 2.345 cm^{-1} ($J = 1 \leftrightarrow J = 2$) und beim Mg bereits 20.059 cm^{-1} bzw. 40.714 cm^{-1} – in beiden Fällen also normal geordnet (im Gegensatz zu He) im letzteren Falle sogar recht gut der Landé’schen Intervallregel (6.56) entsprechend (hier 1:2).

7.8.2 Quecksilber

Als letztes Beispiel für Termschemata von Quasizweielektronensystemen besprechen wir das Quecksilber, Hg. Mit der Kernladungszahl $Z = 80$ und Nucleonenzahlen von $A = 196 - 204$ gehört es zu den schweren Elementen. Seine

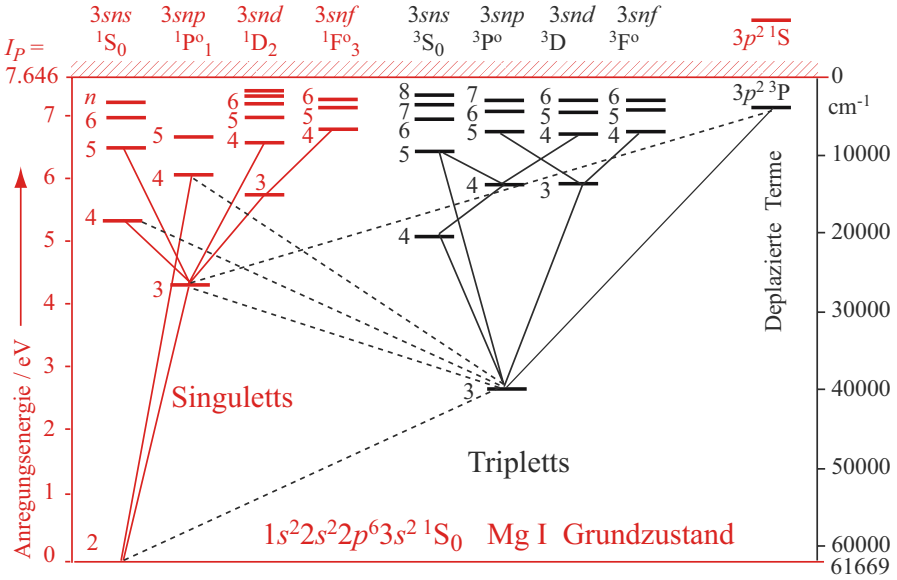


Abb. 7.12. Termschema des Magnesium Atoms (Grotrian-Diagramm) entsprechend Abb. 7.11 auf der vorherigen Seite

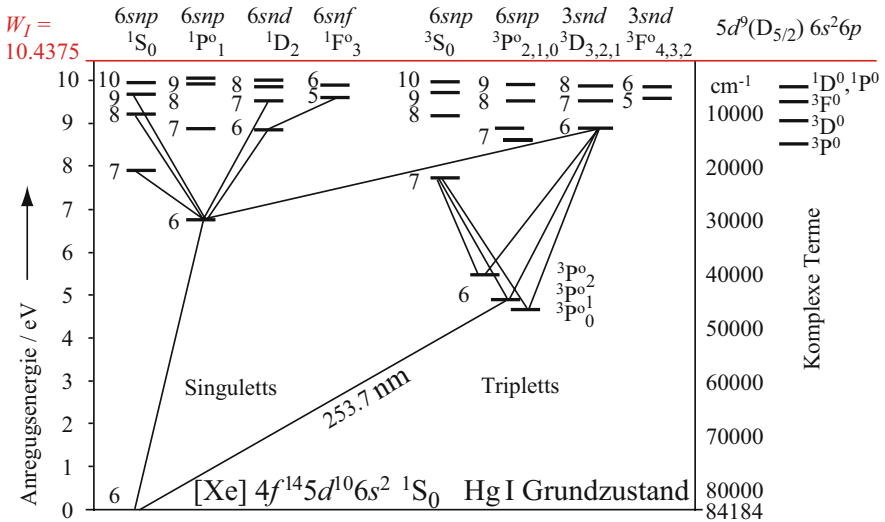


Abb. 7.13. Termschema von Quecksilber Hg I mit einer Auswahl von optischen Übergängen (Grotrian-Diagramm) in der LS-Kopplungsterminologie. Man beachte, dass die Interkombinationslinien zu den stärksten Linien des Hg gehören

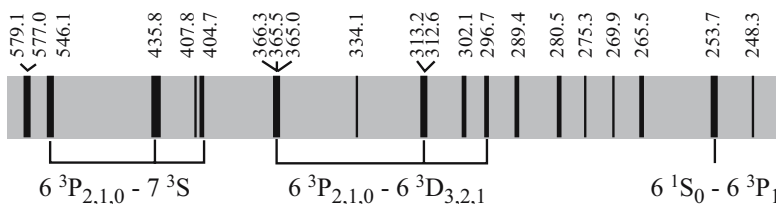


Abb. 7.14. Spektrogramm von Quecksilber (Wellenlängen in nm)

Grundzustandskonfiguration ist $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$, d. h. die K- bis N-Schalen sind vollständig gefüllt, die O-Schale ist gefüllt bis auf die $5f$ Elektronen. Der Aufbau der P-Schale wird mit zwei Elektronen begonnen. Für Atome mit so hohem Z gilt streng genommen die bislang in diesem Kapitel benutzte Russel-Saunders-Kopplung (LS-Kopplung) nicht mehr. Dennoch kann man die Spektren zwanglos einem Singulett- und einem Triplettssystem zuordnen, wie dies in Abb. 7.13 gezeigt ist. Zu beachten ist hier aber, dass wegen der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung die Interkombinationslinien (insbesondere der Übergang $6^1\text{S}_0 - 6^3\text{P}_1$ bei 253.7 nm) zu den stärksten Linien des Hg gehören, wie in dem Spektrumsausschnitt Abb. 7.14 angedeutet. Man sieht im Termschema auch, dass der 6^3P Zustand eine sehr ausgeprägte FS-Aufspaltung zeigt, die nicht mehr als klein gegenüber der Coulomb- und Austauschwechselwirkung angesehen werden kann. Die Feinstrukturaufspaltung des 6^3P_J^o -Zustands ist 1767 cm^{-1} ($J = 0 \leftrightarrow J = 1$) bzw. 4631 cm^{-1} ($J = 1 \leftrightarrow J = 2$) und erfüllt immerhin näherungsweise die Landé'sche Intervallregel. Im Vergleich dazu beträgt die Aufspaltung zwischen Singulett und Triplettssystem im Falle der 6^1P_1^o und 6^3P_2^o Niveaus bei 10026 cm^{-1} . Das macht deutlich, dass man die Spin-Bahn-Wechselwirkung gegenüber der Austauschwechselwirkung nicht mehr als kleine Störung auffassen kann und markiert den Beginn des Zusammenbruchs der Russel-Saunders-Kopplung (LS-Kopplung) für große Z .