

ELEKTRONENTRANSLATION  
IN ATOM-ATOM-STÖSSEN  
BEI NIEDRIGER ENERGIE

Vom Fachbereich Physik  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften**  
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

von

**Dipl. - Phys. Thomas Menzel**

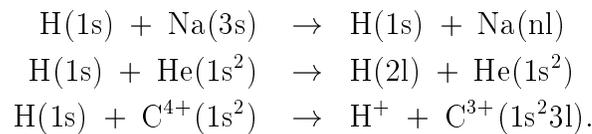
geboren am 15. 9. 1969  
in Peine

2000

Referent: Prof. Dr. J. Großer  
Korreferent: Prof. Dr. D. Zawischa  
Tag der Promotion: 02.02.2000  
Tag der Veröffentlichung: 14.03.2000

# Abstract

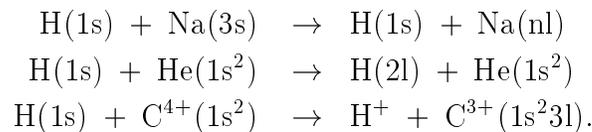
Using the method of coupled channel equations to determine excitation cross sections for inelastic atom-atom collisions one encounters the problem that certain coupling matrix elements remain nonzero for arbitrarily large internuclear distances. This suggests inelastic transitions even at infinite distances which seem to prevent the calculation of unique cross sections. In this work it is shown that the asymptotic form of the coupling matrix elements is required for a correct description of the asymptotic part of the scattering wave function. Using this result, a method to determine unique transition probabilities and excitation cross sections for inelastic atom-atom collisions with one active electron at energies near the threshold is developed. The method is applied to the following collisional systems:



The coupled channel equations are solved numerically at small internuclear distances. From these solutions the transition probabilities and the excitation cross sections are calculated. These data are compared with experimental results.

**Keywords:** atom-atom-collisions, integral cross-sections, electron translation

Bei der Verwendung der Methode der gekoppelten Kanalgleichungen zur Berechnung von Anregungsquerschnitten für inelastische Atom-Atom-Stöße tritt das Problem auf, daß einige Kopplungsmatrixelemente auch für beliebig große Kernabstände nicht den Wert null annehmen. Dies suggeriert inelastische Übergänge auch bei unendlich großen Kernabständen und verhindert scheinbar die Berechnung wohldefinierter Querschnitte. In dieser Arbeit wird gezeigt, daß die asymptotische Form der Kopplungsmatrixelemente notwendig ist, um die korrekte Asymptotik des Wellenfunktionsansatzes zu garantieren. Darauf aufbauend wird ein Verfahren zur eindeutigen Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten und Anregungsquerschnitten für inelastische Atom-Atom-Stöße mit einem aktiven Elektron bei Stoßenergien nahe der Prozeßschwelle entwickelt. Dieses Verfahren wird auf folgende Beispielsysteme angewendet:



Hierbei werden die gekoppelten Kanalgleichungen auf einem endlichen Kernabstandsbereich numerisch gelöst. Mit Hilfe des entwickelten Verfahrens werden hieraus Übergangswahrscheinlichkeiten und Anregungsquerschnitte bestimmt. Die berechneten Daten werden jeweils mit experimentell bestimmten Daten verglichen.

**Stichwörter:** Atom-Atom-Stöße, integrale Stoßquerschnitte, Elektronentranslation

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Wellenfunktionsentwicklung und gekoppelte Kanalgleichungssysteme</b>	<b>9</b>
2.1	Annahmen . . . . .	9
2.2	Hamiltonoperator, Koordinatensysteme und gekoppelte Kanalgleichungen . . . . .	10
2.2.1	Koordinatensystem und Hamiltonoperator . . . . .	10
2.2.2	Entwicklung der Wellenfunktion und gekoppelte Kanalgleichungen . . . . .	12
2.2.3	Alternative Koordinatensysteme . . . . .	13
2.3	Separation der Wellenfunktion in Radial- und Winkelanteil, gekoppeltes Radialgleichungssystem . . . . .	14
2.3.1	Elektronische Basis und Wellenfunktionsentwicklung . . . . .	14
2.3.2	Gekoppeltes Radialgleichungssystem . . . . .	18
2.4	Elektronische Basis und Größenordnungsabschätzungen . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Berechnung der S-Matrix</b>	<b>23</b>
3.1	Problematik der Elektronentranslation . . . . .	23
3.2	Die R-Matrix . . . . .	26
3.3	Freie Bewegung und Definition der S-Matrix . . . . .	27
3.3.1	Definition der S-Matrix . . . . .	27

3.3.2	Freie Bewegung in atomaren Eigenzuständen . . . . .	27
3.4	Asymptotische Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen . . . . .	30
3.4.1	Lösung für $R \rightarrow \infty$ . . . . .	30
3.4.2	Lösung für große Kernabstände . . . . .	31
3.4.3	Extrapolation der Lösungen für große Kernabstände nach $R \rightarrow \infty$ , Zusammenhang zwischen den Stromamplituden und der Lösung des gekoppelten Gleichungssystems . . . . .	36
3.5	Bestimmung der S-Matrix . . . . .	37
3.5.1	Berechnung der S-Matrix aus der asymptotischen Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen . . . . .	37
3.5.2	Berechnung der S-Matrix aus der Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen bei endlichen Kernabständen . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Beispiele</b>	<b>41</b>
4.1	Allgemeines . . . . .	41
4.1.1	Quantenchemische Daten . . . . .	41
4.1.2	Numerische Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen . . . . .	44
4.2	Das System $H + Na$ . . . . .	47
4.2.1	Potentiale und Matrixelemente . . . . .	47
4.2.2	Übergangswahrscheinlichkeiten . . . . .	49
4.2.3	Integrale Stoßquerschnitte . . . . .	54
4.2.4	Fehlerdiskussion . . . . .	56
4.3	Das System $H + He$ . . . . .	59
4.3.1	Potentiale und Matrixelemente . . . . .	59
4.3.2	Übergangswahrscheinlichkeiten . . . . .	61
4.3.3	Integrale Stoßquerschnitte . . . . .	64
4.4	Das System $H + C^{4+}$ . . . . .	66
4.4.1	Potentiale, Matrixelemente und gekoppelte Kanalgleichungen . . . . .	66

4.4.2	Diabatisierung . . . . .	68
4.4.3	Übergangswahrscheinlichkeiten . . . . .	71
4.4.4	Integrale Stoßquerschnitte . . . . .	74
4.5	Zusammenfassung . . . . .	77
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>79</b>
<b>A</b>	<b>Verallgemeinerte Kugelflächenfunktionen</b>	<b>81</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>83</b>



# 1

## Einleitung

Inelastische Stöße zwischen Atomen, Molekülen oder Ionen bei Stoßenergien knapp oberhalb der Prozeßschwelle bestimmen entscheidend die Eigenschaften von gasförmiger Materie außerhalb des thermischen Gleichgewichts. Beispiele hierfür sind Gaslasermedien, Nicht-Gleichgewichtsplasmen oder die Atmosphären bestimmter Sterne ([Lam 93], [Hol 96]). Daher besteht eine permanente Nachfrage nach Querschnittsdaten für niederenergetische inelastische Stoßprozesse. Diese Querschnittsdaten können sowohl experimentell als auch theoretisch bestimmt werden. Jedoch ist die experimentelle Bestimmung von Stoßquerschnitten bei niedrigen Stoßenergien mit erheblichem apparativen Aufwand verbunden. Die theoretische Behandlung inelastischer Stoßprozesse hingegen scheint auf den ersten Blick keine besonderen Schwierigkeiten zu bereiten. Das entsprechende Verfahren hierzu wurde von Mott und Massey vorgeschlagen und besteht aus zwei Schritten [MoM 65]. Ausgangspunkt des Verfahrens ist die Entwicklung der Gesamtwellenfunktion nach elektronischen Basisfunktionen. Im ersten Schritt werden bei festgehaltenen Kernen Potentiale und Matrixelemente zwischen den elektronischen Basisfunktionen berechnet. Diese Daten gehen in ein System gekoppelter Gleichungen (*gekoppelte Kanalgleichungen*) für die Schwerteilchenbewegung ein, das im zweiten Schritt gelöst wird. Aus dessen Lösung wird die S-Matrix bestimmt, mit deren Hilfe Übergangswahrscheinlichkeiten und Stoßquerschnitte berechnet werden können.

Bei der Berechnung inelastischer Stoßquerschnitte tritt allerdings ein schwerwiegendes Problem auf: Kopplungsmatrixelemente, die für inelastische Prozesse verantwort-

lich sind, können auch für beliebig große Kernabstände verschieden von null sein. Hierdurch werden inelastische Prozesse unter dem Einfluß eines beliebig weit entfernten Stoßpartners suggeriert. Dieses unter dem Namen „Elektronentranslation“ bekannte Problem konnte im Bereich hoher Stoßenergien (typischerweise einige keV) durch Einführung von „Elektronentranslationsfaktoren“ und klassischen Bahnen für die Schwerteilchenbewegung zufriedenstellend gelöst werden ([BaM 58],[MCr 94],[EHJ 94]). Solche Verfahren sind jedoch in dem hier interessierenden Energiebereich nicht mehr anwendbar. Die Berechnung von Querschnitten bei Stoßprozessen niedriger Energie verlangt, daß auch die Schwerteilchenbewegung quantenmechanisch behandelt wird. Hierfür wurde von Mott und Massey die Methode der gekoppelten Kanalgleichungen (Perturbed-stationary-state-Methode, Close-coupling-Methode) entwickelt [MoM 65]. Das Elektronentranslationsproblem blieb jedoch ungelöst. Es wurde sogar argumentiert, daß aufgrund der asymptotisch nicht verschwindenden Kopplungsmatrixelemente es mit der Close-coupling-Methode „... is then not possible to extract a meaningful S-matrix from the solution of (10)<sup>1</sup>“ [MCr 94]. Delos konnte zwar zeigen, daß das Elektronentranslationsproblem durch Verwendung von zustandsspezifischen Koordinaten in der Wellenfunktionsentwicklung auch im Rahmen der Close-coupling-Methode gelöst werden kann [Del 81]. Das von ihm vorgeschlagene Verfahren ist im Vergleich zum ursprünglichen Verfahren von Mott und Massey allerdings wesentlich komplizierter und wurde bisher nur vereinzelt angewendet. In der Praxis werden vielfach Verfahren angewendet, die asymptotische Kopplungen außer acht lassen. Dies geschieht z.B. durch willkürliche Abänderung der entsprechenden Matrixelemente, so daß diese für große Kernabstände den Wert null annehmen [GSV 90].

Ziel dieser Arbeit ist es, auf der Basis der ursprünglichen Formulierung von Mott und Massey ein Verfahren zu entwickeln, mit dem auf möglichst einfache Weise die S-Matrix unter Berücksichtigung der asymptotischen Form der Kopplungsmatrixelemente sinnvoll berechnet werden kann. Um das Verfahren in seiner einfachsten Form darzustellen, beschränkt sich diese Arbeit auf den Fall eines heteronuklearen Stoßsystems mit einem einzigen aktiven Elektron. Außerdem werden systematisch Terme vernachlässigt, die klein von der Ordnung des Verhältnisses zwischen Elektronen- und Kernmasse sind.

---

<sup>1</sup>(10) bezeichnet in [MCr 94] das System der gekoppelten Kanalgleichungen.

Die Grundlagen zur Beschreibung eines inelastischen Stoßprozesses werden in Kapitel 2 behandelt. Kapitel 3 enthält die Schilderung des entwickelten Verfahrens. Dieses wird in Kapitel 4 auf drei verschiedene Stoßsysteme angewendet, bei denen experimentelle Querschnitte als Vergleich verfügbar sind.

Kapitel 2 stellt eine Wiederholung bekannter Grundlagen dar. Der Schwerpunkt der eigenen Arbeit liegt in den Kapiteln 3 und 4.



# 2

## Wellenfunktionsentwicklung und gekoppelte Kanalgleichungssysteme

### 2.1 Annahmen

In dieser Arbeit wird ein Verfahren zur Lösung des Elektronentranslationsproblems für Schwerteilchenstöße im Rahmen einer quantenmechanischen Behandlung präsentiert. Dieses Verfahren wird hierbei in einer möglichst einfachen Form geschildert. Hierzu wird der einfachste Fall eines Stoßprozesses zweier Schwerteilchen betrachtet, bei dem inelastische Prozesse auftreten können. Der zugrunde liegende Hamiltonoperator wird durch entsprechende Annahmen vereinfacht. Diese lauten im einzelnen:

- Der Stoß findet zwischen zwei unterschiedlichen Schwerteilchen (Atome oder Ionen) statt.
- Von allen Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Teilchen werden nur elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt.
- Die Stoßenergien liegen in der Größenordnung der elektronischen Energien, d.h. überschreiten nicht einige 100 eV.
- Es wird der Fall eines einzigen Elektrons behandelt.

Nicht alle dieser Annahmen sind für die folgenden Ausführungen zwingend notwendig. Sie dienen lediglich dazu, daß der Hamiltonoperator zum einen eine einfache Struktur besitzt, zum anderen jedoch auch den Stoßprozeß möglichst realistisch beschreibt.

Die Annahme, daß explizit nur ein Elektron berücksichtigt wird, ist vielfach üblich. Es wird angenommen, daß hierdurch auch der Fall eines aktiven Elektrons und einer Vielzahl inaktiver Elektronen mit abgedeckt werden kann [BrM 92]. Die inaktiven Elektronen werden hierbei den jeweiligen Schwerteilchen zugeschrieben. Beispiele für Stoßsysteme mit einem aktiven Elektron werden in Kapitel 4 diskutiert. Durch die Forderung, daß die beteiligten Schwerteilchen unterschiedlich sein müssen wird erzwungen, daß die Wellenfunktion des Elektrons für große Kernabstände an einem der beiden Kerne lokalisiert ist.

## **2.2 Hamiltonoperator, Koordinatensysteme und gekoppelte Kanalgleichungen**

### **2.2.1 Koordinatensystem und Hamiltonoperator**

Ausgangspunkt für die Aufstellung des Hamiltonoperators ist ein ortsfestes Koordinatensystem, in dem alle Koordinaten von einem festen Punkt im Raum aus gemessen werden. Von diesem System aus wird eine Transformation auf Schwerpunkts- und Relativkoordinaten durchgeführt. Hierbei kann die Schwerpunktsbewegung absepariert werden. Sie wird im folgenden nicht weiter berücksichtigt, die Beschreibung des Stoßes erfolgt in einem mit dem Schwerpunkt bewegten System.

Auch in dem einfachsten Fall zweier Schwerteilchen und eines einzigen Elektrons gibt es für die Wahl von Relativkoordinaten beliebig viele Möglichkeiten. Unter diesen Möglichkeiten sind drei sogenannte *Jakobi-Koordinatensysteme* ausgezeichnet. Hierbei werden die Koordinaten des dritten Teilchens relativ zum Schwerpunkt der ersten beiden Teilchen gemessen. Abbildung 2.1 zeigt neben den Jakobi-Koordinatensystemen noch exemplarisch ein weiteres Koordinatensystem, bei dem alle Koordinaten relativ zur Position eines Schwerteilchens gemessen werden. A und B bezeichnen

die beiden Schwerteilchen ohne das Elektron. Sie haben die Massen  $M_A$  bzw.  $M_B$ , die Masse des Elektrons wird mit  $m_e$  bezeichnet.

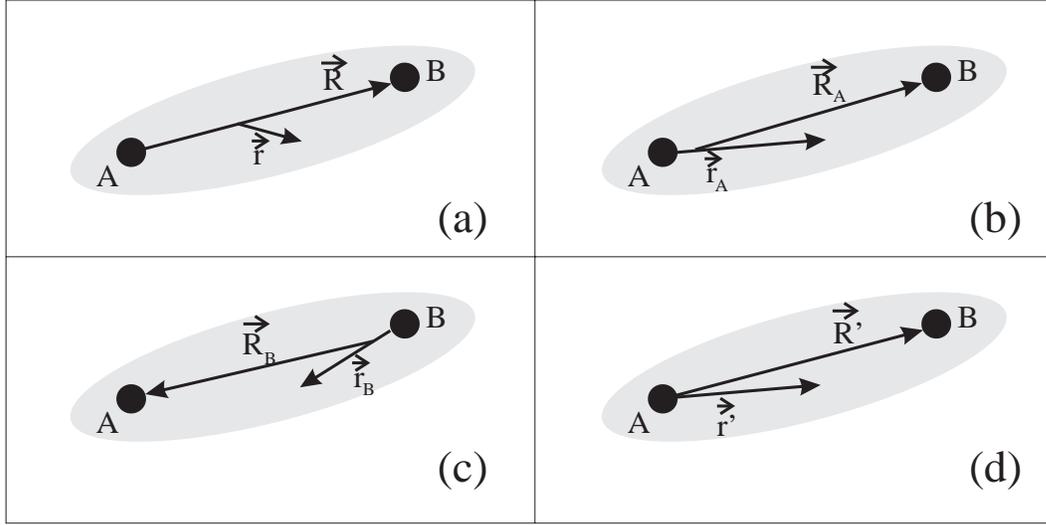


Abbildung 2.1: Verschiedene Wahlmöglichkeiten für die Relativkoordinaten: A und B bezeichnen die Schwerteilchen, die Elektronenverteilung ist durch graue Flächen symbolisiert, (a) - (c): Jakobi-Koordinatensysteme, (d): anderes Koordinatensystem.

Im folgenden wird exemplarisch das Jakobi-Koordinatensystem aus Abbildung 2.1(a) behandelt. Auf die anderen Koordinatensysteme aus Abbildung 2.1 wird in Abschnitt 2.2.3 eingegangen.

Die in Abbildung 2.1(a) definierten Jakobi-Koordinaten lauten ausgedrückt durch den Kernabstandsvektor  $\vec{R}'$  und den Vektor des Elektrons  $\vec{r}'$  relativ zu Schwerteilchen A aus Abbildung 2.1(d)

$$\begin{aligned}\vec{R} &= \vec{R}' \\ \vec{r} &= \vec{r}' - \frac{M_B}{M_A + M_B} \vec{R}'.\end{aligned}\quad (2.1)$$

Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  der Relativbewegung lautet in diesem Fall

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + \mathcal{H}_{int}(\vec{r}; \vec{R}).\quad (2.2)$$

Die hierbei auftretenden reduzierten Massen ausgedrückt durch die Massen  $m_e$ ,  $M_A$  sowie  $M_B$  sind

$$\begin{aligned}
M &= \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \\
m &= \frac{m_e (M_A + M_B)}{m_e + M_A + M_B}.
\end{aligned} \tag{2.3}$$

$\mathcal{H}_{int}$  bezeichnet den Operator der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den drei Teilchen, während die anderen Terme auf der rechten Seite von (2.2) Ausdrücke für die kinetische Energie der Relativbewegung sind. Die letzten beiden Terme in (2.2) definieren den sogenannten *elektronischen Hamiltonoperator*  $\mathcal{H}_{el}$ , dieser hängt von der Koordinate  $\vec{R}$  nur noch parametrisch ab:

$$\mathcal{H}_{el}(\vec{r}; \vec{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + \mathcal{H}_{int}(\vec{r}; \vec{R}). \tag{2.4}$$

## 2.2.2 Entwicklung der Wellenfunktion und gekoppelte Kanalgleichungen

Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  für die Relativbewegung der am Stoß beteiligten Teilchen muß die stationäre Schrödingergleichung

$$\mathcal{H} \Psi = E \Psi \tag{2.5}$$

erfüllen [Chi 74]. Der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  vertauscht mit dem Operator  $\mathcal{L}$  des Gesamtdrehimpulses (gebildet aus Schwerteilchendrehimpuls und elektronischem Bahndrehimpuls, da der elektronische Spin vernachlässigt wird). Daher kann ein Satz von Eigenfunktionen zu  $\mathcal{H}$  konstruiert werden, die gleichzeitig Eigenfunktionen zu  $\mathcal{L}^2$  und  $\mathcal{L}_Z$  sind. Dies definiert Quantenzahlen  $L$  und  $M_L$

$$\mathcal{L}^2 \Psi^{LM_L} = \hbar^2 L(L+1) \Psi^{LM_L}, \quad \mathcal{L}_Z \Psi^{LM_L} = \hbar M_L \Psi^{LM_L}. \tag{2.6}$$

Die Lage des  $(X, Y, Z)$ -Koordinatensystems im Raum ist hierbei beliebig gewählt, bleibt im folgenden jedoch fest. Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  wird zunächst nach Eigenfunktionen zu diesen Operatoren entwickelt:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_{LM_L} \Psi^{LM_L}(\vec{R}, \vec{r}). \quad (2.7)$$

Für festes  $L$  und  $M_L$  werden die Wellenfunktionen  $\Psi^{LM_L}$  für jeden Kernverbindungsvektor  $\vec{R}$  in einen vollständigen Satz elektronischer Basiszustände  $u^j$  entwickelt, die parametrisch von  $\vec{R}$  abhängen [MoM 65]

$$\Psi^{LM_L}(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_j G_j^{LM_L}(\vec{R}) u^j(\vec{r}; \vec{R}). \quad (2.8)$$

Setzt man den Hamiltonoperator (2.2) und die Wellenfunktionsentwicklung (2.8) in die stationäre Schrödingergleichung (2.5) ein, so ergibt sich nach Multiplikation mit  $(u^l)^*$  sowie Integration über die Elektronenkoordinate das folgende gekoppelte Gleichungssystem. Hier und im folgenden wird dabei der obere Index  $LM_L$  an den Schwerteilchenwellenfunktionen  $G_j(\vec{R})$  weggelassen.

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} + \langle u^l | \mathcal{H}_{el} | u^l \rangle - \frac{\hbar^2}{2M} \langle u^l | \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} | u^l \rangle - E \right) G_l(\vec{R}) = \quad (2.9)$$

$$- \sum_{j \neq l} \left( \langle u^l | \mathcal{H}_{el} | u^j \rangle - \frac{\hbar}{2M} \langle u^l | \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2} | u^j \rangle \right) G_j(\vec{R}) + \sum_j \frac{\hbar^2}{M} \langle u^l | \frac{\partial}{\partial \vec{R}} | u^j \rangle \frac{\partial G_j(\vec{R})}{\partial \vec{R}}.$$

Ein einzelner elektronischer Zustand in der Wellenfunktionsentwicklung (2.8) wird auch als „Kanal“ bezeichnet, ein Gleichungssystem von der Struktur (2.9) heißt auch *gekoppeltes Kanalgleichungssystem*.

### 2.2.3 Alternative Koordinatensysteme

Die Struktur des gekoppelten Kanalgleichungssystems hängt vom gewählten Koordinatensystem ab. Besonders einfach ist sie bei der Wahl von Jakobi-Koordinatensystemen (Abbildung 2.1(a)-(c)). Für die Koordinatensysteme aus Abbildung 2.1(b) und (c) erhält man ein zu (2.9) analoges gekoppeltes Kanalgleichungssystem. Für das Koordinatensystem aus Abbildung 2.1(d) hingegen tritt im Ausdruck des Hamiltonoperators der Relativbewegung ein Term mit gemischten Ableitungen nach sowohl der Elektronen- als auch der Kernkoordinate auf:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}'^2} - \frac{\hbar^2}{M_A} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}' \partial \vec{r}'} - \frac{\hbar^2 M}{2M_A^2} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}'^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}'^2} + \mathcal{H}_{int}. \quad (2.10)$$

Hieraus resultieren entsprechende zusätzliche Terme im gekoppelten Kanalgleichungssystem. Die Kopplungsmatrixelemente müssen jedoch ebenfalls in den gestrichenen Koordinaten berechnet werden. Hierbei ist mit Hilfe von (2.1) leicht nachzurechnen, daß folgender Zusammenhang besteht:

$$\langle u^l | \frac{\partial}{\partial \vec{R}} | u^j \rangle = \langle u^l | \frac{\partial}{\partial \vec{R}'} | u^j \rangle + \frac{M_B}{M_A + M_B} \langle u^l | \frac{\partial}{\partial \vec{r}'} | u^j \rangle. \quad (2.11)$$

Dies erscheint aufgrund von  $\vec{R} = \vec{R}'$  zunächst überraschend, ist jedoch normal für partielle Ableitungen, da auf der linken und rechten Seite von (2.11) jeweils andere Größen konstant gehalten werden. Es stellt sich heraus, daß der Unterschied in den Kopplungsmatrixelementen gerade die zusätzlichen Terme im Kanalgleichungssystem kompensiert, so daß die gekoppelten Kanalgleichungen in den Koordinatensystemen der Abbildungen 2.1(a) und (d) identisch sind [GMB 99].

## 2.3 Separation der Wellenfunktion in Radial- und Winkelanteil, gekoppeltes Radialgleichungssystem

### 2.3.1 Elektronische Basis und Wellenfunktionsentwicklung

Für den Kernverbindungsvektor  $\vec{R}$  werden Polarkoordinaten eingeführt:  $\vec{R} = (R, \theta, \phi)$ . Hierbei bezeichnet  $R := |\vec{R}|$  den Kernabstand. Der Azimutwinkel  $\theta$  sowie der Polwinkel  $\phi$  legen die Lage der Kernverbindungsachse im Raum fest.

In weiten Teilen dieser Arbeit sind die verwendeten elektronischen Wellenfunktionen Eigenfunktionen des elektronischen Hamiltonoperators (2.4). Solche Funktionen bewegen sich mit der Molekülachse mit. Daher ist es vorteilhaft, für die Elektronenkoordinaten ein mit der Kernverbindungsachse rotierendes Koordinatensystem zu verwenden. Dieses trägt die Achsenbezeichnungen  $\xi, \eta, \zeta$ . Ursprung des mitrotierenden Koordinatensystems ist der Massenschwerpunkt der beiden Schwerteilchen (siehe Abbildung 2.1(a)). Die  $\zeta$ -Achse fällt mit der Kernverbindungsachse zusammen, die  $\eta$ -Achse steht senkrecht sowohl auf der  $\zeta$ - als auch auf der  $z$ -Achse. Die  $\xi$ - $\zeta$ -Ebene schließt mit der  $x$ - $z$ -Ebene den Winkel  $\phi$ , die  $z$ -Achse mit der  $\zeta$ -Achse den Winkel  $\theta$

ein. Das  $(x, y, z)$ -System ist ein zum  $(X, Y, Z)$ -System für den Kernverbindungsvektor parallelverschobenes Koordinatensystem. Abbildung 2.2 zeigt den Zusammenhang zwischen den beiden Koordinatensystemen.

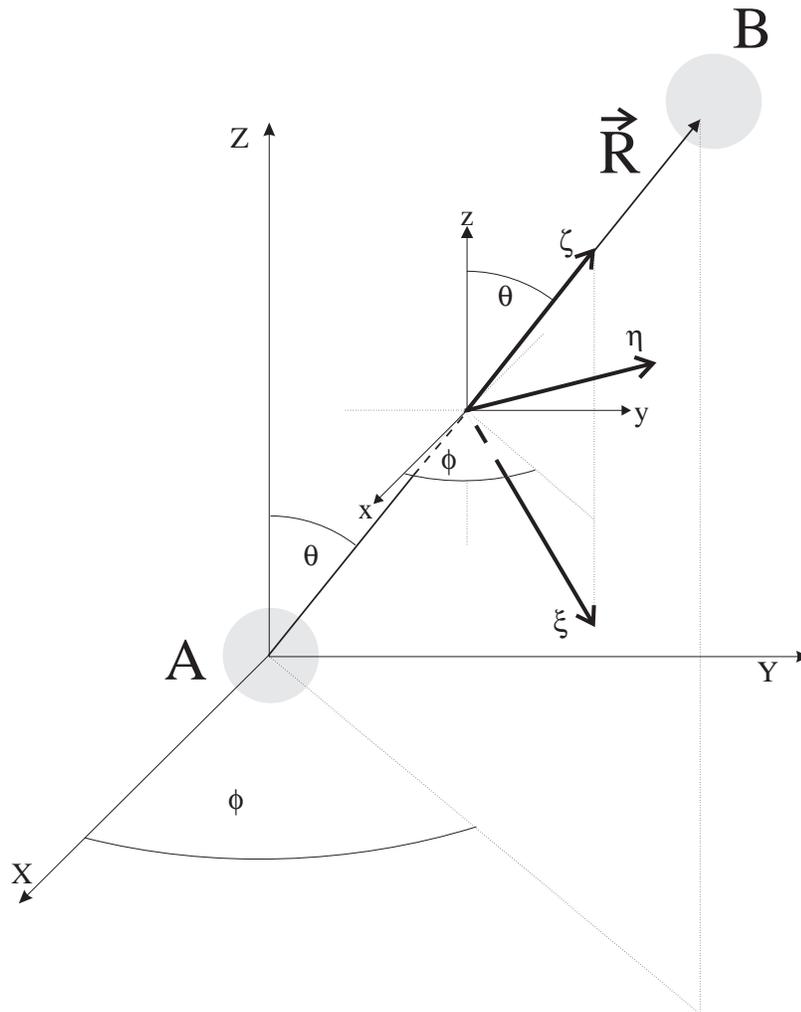


Abbildung 2.2: Zusammenhang zwischen dem  $(X, Y, Z)$ -Koordinatensystem und dem mitrotierenden Koordinatensystem  $(\xi, \eta, \zeta)$ . Das  $(x, y, z)$ -System ist ein zum  $(X, Y, Z)$ -System parallelverschobenes Koordinatensystem. Die  $\zeta$ -Achse fällt mit der Kernverbindungsachse zusammen. Die  $\eta$ -Achse steht senkrecht sowohl auf der  $\zeta$ - als auch auf der  $z$ -Achse. Die  $\xi$ - $\zeta$ -Ebene schließt mit der  $x$ - $z$ -Ebene den Winkel  $\phi$ , die  $z$ -Achse mit der  $\zeta$ -Achse den Winkel  $\theta$  ein.

Als elektronische Basisfunktionen  $w^j(\vec{r}; \vec{R})$  werden mitrotierende Wellenfunktionen gewählt. Dies sind Funktionen, die parametrisch statt von  $\vec{R}$  nur vom Kernabstand  $R$  abhängen

$$w^j(\vec{r}; \vec{R}) = f^j(\xi, \eta, \zeta; R). \quad (2.12)$$

Für einen festen Kernabstand ist  $w^j$  für alle  $\theta$  und  $\phi$  dieselbe Funktion von  $\xi, \eta, \zeta$ . Die  $w^j$  sind nicht notwendigerweise Eigenfunktionen zum elektronischen Hamiltonoperator  $\mathcal{H}_{el}$ . Sie werden jedoch als Eigenzustände zur  $\zeta$ -Komponente des Operators  $\mathcal{J}$  des elektronischen Bahndrehimpulses gewählt. Zu ihrer Charakterisierung wird im folgenden neben der Numerierung durch den Index  $j$  zusätzlich die Projektion  $\Lambda$  des elektronischen Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse angegeben:

$$\mathcal{J}_\zeta w^{j\Lambda}(\vec{r}; R) = \hbar\Lambda w^{j\Lambda}(\vec{r}; R). \quad (2.13)$$

Im Gegensatz zu der Konvention für die Beschreibung zweiatomiger Moleküle kann  $\Lambda$  zunächst auch negative Werte annehmen. Da der elektronische Spin nicht berücksichtigt wird, ist  $\Lambda$  ganzzahlig:  $\Lambda = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Bei  $\Lambda = 0$  muß zusätzlich zwischen  $\Sigma^+$ - und  $\Sigma^-$ -Zuständen unterschieden werden. Zustände mit positivem und negativem  $\Lambda$  gehen durch Spiegelung der Elektronenkoordinate an der  $\xi$ - $\zeta$ -Ebene ineinander über [Gro 86].

Die Entwicklung der Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  (für festes  $L$  und  $M_L$ ) nimmt damit die Form

$$\Psi^{LM_L}(\vec{R}, \vec{r}) = e^{iM_L\phi} \sum_{j\Lambda} \frac{1}{R} \Theta_{M_L\Lambda}^L(\theta) \bar{G}_{j\Lambda}(R) w^{j\Lambda}(\vec{r}; R) \quad (2.14)$$

an ([Gro 86], [Wig 31]). Hierin sind die  $\bar{G}_{j\Lambda}$  die (zunächst unbekannt) Radialfunktionen der Schwerteilchenbewegung (oberer Index  $LM_L$  aus Gründen der Übersichtlichkeit wiederum weggelassen), die  $\Theta_{M_L\Lambda}^L$  sind verallgemeinerte Kugelflächenfunktionen, deren relevante Eigenschaften in Anhang A zusammengestellt sind.

Werden nur  $\Sigma$ -Zustände betrachtet, so vereinfacht sich (2.14) mit Hilfe von (A.7) nach neuer Normierung zu

$$\Psi^{LM_L}(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_j \frac{1}{R} Y_{LM_L}(\theta, \phi) \bar{G}_{j0}(R) w^{j0}(\vec{r}; R) \quad (2.15)$$

mit den Kugelflächenfunktionen  $Y_{LM_L}(\theta, \phi)$ .

Im Rahmen dieser Arbeit werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur Stoßprozesse mit  $M_L = 0$  betrachtet. Diese Bedingung ist in vielen Fällen von praktischer Bedeutung erfüllt, so z.B. für einlaufende ebene Wellen in Z-Richtung und einem elektronischen s-Zustand zu Beginn des Stoßes [BrM 92]. Hiermit reduziert sich (2.14) mit Hilfe von (A.8) zu

$$\Psi^{L0}(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_{j\Lambda} \frac{1}{R} Y_{L\Lambda}(\theta, \phi)|_{\phi=0} \bar{G}_{j\Lambda}(R) u^{j\Lambda}(\vec{r}; R). \quad (2.16)$$

Die Kugelflächenfunktionen  $Y_{L\Lambda}$  werden hierbei an der Stelle  $\phi = 0$  ausgewertet, der Ausdruck auf der rechten Seite von (2.16) ist somit unabhängig von  $\phi$ .

Die Interpretation des Wellenfunktionsansatzes scheint einfach zu sein: Wählt man für  $R \rightarrow \infty$  die elektronischen Basisfunktionen  $u^{j\Lambda}$  als atomare Eigenzustände, so scheint ein einzelner Term in (2.16) die freie Bewegung der Atome in dem entsprechenden atomaren Eigenzustand zu beschreiben. Die Absolutquadrate der  $\bar{G}_{j\Lambda}$  sind folglich ein Maß für die Besetzung der entsprechenden elektronischen Zustände. Ist zu Beginn des Stoßes nur der Zustand  $u^{j\Lambda}$  besetzt, so sollte daher nur in einem Term eine einlaufende Welle auftreten. Auslaufende Wellen kommen hingegen aufgrund inelastischer Übergänge während des Stoßes in mehreren Kanälen vor. Daher sollten die Radialfunktionen für festes  $L$  die folgende Form annehmen [BrM 92]

$$\bar{G}_{j'\Lambda'}(R) \sim \frac{1}{\sqrt{k_{j'\Lambda'}}} \left( e^{-ik_{j\Lambda}R} \delta_{jj'} \delta_{\Lambda\Lambda'} + (-1)^{L+1} S_{j\Lambda, j'\Lambda'} e^{ik_{j'\Lambda'}R} \right) \text{ für } R \rightarrow \infty, \quad (2.17)$$

wobei die Absolutquadrate der  $S_{j\Lambda, j'\Lambda'}$  den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den einzelnen Kanälen entsprechen [NiU 84] und

$$k_{j\Lambda} := \lim_{R \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2} (E - H_{j\Lambda}(R))} \quad (2.18)$$

die asymptotische Wellenzahlen im Kanal  $j\Lambda$  ist.  $H_{j\Lambda}(R)$  steht für das Matrixelement  $\langle u^{j\Lambda} | \mathcal{H}_{el} | u^{j\Lambda} \rangle$ .

### 2.3.2 Gekoppeltes Radialgleichungssystem

Mit Hilfe des Hamiltonoperators (2.2) und des Wellenfunktionsansatzes (2.14) erhält man aus der stationären Schrödingergleichung nach Multiplikation mit  $(u^{j'\Lambda'})^*(\vec{r}; R)$  und Integration über die Elektronenkoordinaten das folgende gekoppelte Kanalgleichungssystem für die Radialfunktionen  $\bar{G}_{j\Lambda}(R)$ :

$$\begin{aligned}
& \left( -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + H_{j\Lambda}(R) + \frac{\hbar^2 (L(L+1) - \Lambda^2)}{2MR^2} - E \right) \bar{G}_{j\Lambda}(R) = \\
& - \sum_{j' \neq j} \langle u^{j\Lambda} | \mathcal{H}_{el} | u^{j'\Lambda} \rangle \bar{G}_{j'\Lambda}(R) \\
& + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{j'} \left[ 2 \langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda} \rangle \frac{d}{dR} \bar{G}_{j'\Lambda}(R) + \langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | u^{j'\Lambda} \rangle \bar{G}_{j'\Lambda}(R) \right] \\
& - \frac{\hbar^2}{2MR^2} \sum_{j'} \frac{1}{2\hbar^2} \langle u^{j\Lambda} | \mathcal{J}_+ \mathcal{J}_- + \mathcal{J}_- \mathcal{J}_+ | u^{j'\Lambda} \rangle \bar{G}_{j'\Lambda}(R) \tag{2.19} \\
& - \frac{\hbar^2}{2MR^2} \sum_{j'} \frac{1}{\hbar} \left[ \sqrt{(L+\Lambda)(L-\Lambda+1)} \langle u^{j\Lambda} | \mathcal{J}_+ | u^{j',\Lambda-1} \rangle \bar{G}_{j'\Lambda-1}(R) \right. \\
& \quad \left. + \sqrt{(L+\Lambda+1)(L-\Lambda)} \langle u^{j\Lambda} | \mathcal{J}_- | u^{j',\Lambda+1} \rangle \bar{G}_{j'\Lambda+1}(R) \right].
\end{aligned}$$

Hierbei ist  $\mathcal{J}_\pm := \mathcal{J}_\xi \pm i\mathcal{J}_\eta$  der Aufsteige- bzw. Absteigeoperator des elektronischen Bahndrehimpulses in mitrotierenden Koordinaten.

Für Details dieser Rechnung wird auf [Gro 86] verwiesen. Dort wird ein anderes Koordinatensystem als in Abbildung 2.1(a) verwendet, jedoch ist der Ansatz für den Hamiltonoperator derselbe wie in Gleichung (2.2), so daß die in [Gro 86] erhaltenen Gleichungen auf das Koordinatensystem aus Abbildung 2.1(a) übertragen werden können.

Auf der linken Seite von (2.19) stehen neben den verbleibenden Radialanteilen des Operators  $\frac{\partial^2}{\partial R^2}$  noch die Diagonalelemente von  $\mathcal{H}_{el}$  (*Potentiale*), die aus dem Winkelanteil von  $\frac{\partial^2}{\partial R^2}$  resultierenden Zentrifugalterme sowie die Energie  $E$ . Die Terme in den ersten drei Summen auf der rechten Seite koppeln Zustände mit gleichem  $\Lambda$  und werden als *Radialkopplungsterme* bezeichnet. Die weiteren Terme auf der rechten Seite heißen auch *Rotationskopplungsterme*, sie koppeln Zustände mit unterschiedlichem  $\Lambda$ .

Falls sämtliche Terme auf der rechten Seite von (2.19) für einen Kernabstandsbereich identisch verschwinden, entkoppelt das Gleichungssystem in diesem Bereich. Dies bedeutet, daß die einzelnen Radialfunktionen  $\bar{G}_{j\Lambda}(R)$  in diesem Bereich unabhängig voneinander sind. Es gibt also z.B. einen Satz von Lösungen, bei dem die  $\bar{G}_{j\Lambda}$  nur für ein einziges Paar  $(j, \Lambda)$  von null verschieden ist. Damit scheint das System in diesem Bereich stets im elektronischen Zustand  $u^{j\Lambda}(\vec{r}; R)$  zu bleiben, es scheinen also keine Übergänge aufzutreten. Die Terme auf der rechten Seite von (2.19) scheinen daher inelastische Übergänge zwischen den einzelnen Kanälen zu bewirken.

## Symmetrietypen

Das gekoppelte Gleichungssystem (2.19) besitzt zwei Typen von Lösungen, die spezifische Symmetrieeigenschaften haben. Jede Lösung von (2.19) kann als Linearkombination hiervon geschrieben werden [Gro 86]. Analog zur Theorie zweiatomiger Moleküle [BHH 75] werden diese beiden Typen mit e bzw. f bezeichnet. Für sie gilt:

$$e - \text{Typ} : \quad \begin{cases} \bar{G}_{j-\Lambda}(R) = \bar{G}_{j\Lambda}(R) & \text{für alle } j \text{ mit } \Lambda \neq 0 \\ \bar{G}_{j\Sigma^-}(R) = 0 & \text{für alle } j \text{ und } \Sigma^- \text{ Zustände} \end{cases} \quad (2.20)$$

$$f - \text{Typ} : \quad \begin{cases} \bar{G}_{j-\Lambda}(R) = -\bar{G}_{j\Lambda}(R) & \text{für alle } j \text{ mit } \Lambda \neq 0 \\ \bar{G}_{j\Sigma^+}(R) = 0 & \text{für alle } j \text{ und } \Sigma^+ \text{ Zustände.} \end{cases} \quad (2.21)$$

(2.19) zerfällt damit in zwei isolierte Gleichungssysteme; je eines für die beiden Typen e und f.

Da die Eingangskanäle sämtlicher in dieser Arbeit angeführten Anwendungsbeispiele  $\Sigma^+$ -Zustände sind, wird hier nur der „Fall e“ diskutiert. In diesem Fall kann die Wellenfunktion nach symmetrisierten elektronischen Basisfunktionen  $u^{j\Lambda^+}(\vec{r}; R)$  entwickelt werden, die für  $\Lambda \neq 0$  Linearkombinationen der bisherigen Basisfunktionen  $u^{j\Lambda}$  und  $u^{j-\Lambda}$  sind ( $u^{j\Lambda^+} = u^{j\Lambda} + (-1)^\Lambda u^{j-\Lambda}$ ) und für  $\Lambda = 0$  unverändert bleiben [Gro 86]. Für  $M_L = 0$  ergibt sich

$$\Psi^{L0} = \sum_{j, \Lambda \geq 0} \frac{1}{R} Y_{L\Lambda}(\theta, \phi)|_{\phi=0} F_{j\Lambda}(R) u^{j\Lambda^+}(\vec{r}; R). \quad (2.22)$$

Für den neuen Satz Radialwellenfunktionen  $F_{j\Lambda}$ , die mit den bisherigen Radialfunktionen zusammenhängen mittels

$$F_{j\Lambda}(R) := \begin{cases} \bar{G}_{j\Lambda}(R) & \Lambda \neq 0 \\ \frac{\bar{G}_{j\Lambda}(R)}{\sqrt{2}} & \Lambda = 0, \end{cases} \quad (2.23)$$

erhält man das folgende gekoppelte Kanalgleichungssystem:

$$\begin{aligned} & \left( -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + H_{j\Lambda}(R) + \frac{\hbar^2 (L(L+1) - \Lambda^2)}{2MR^2} - E \right) F_{j\Lambda}(R) = \\ & - \sum_{j' \neq j} \langle u^{j\Lambda} | \mathcal{H}_{el} | u^{j'\Lambda} \rangle F_{j'\Lambda}(R) \\ & + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{j'} \left[ 2 \langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda} \rangle \frac{d}{dR} F_{j'\Lambda}(R) + \langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | u^{j'\Lambda} \rangle F_{j'\Lambda}(R) \right] \\ & - \frac{\hbar^2}{2MR^2} \sum_{j'} \frac{1}{2\hbar^2} \langle u^{j\Lambda} | \mathcal{J}_+ \mathcal{J}_- + \mathcal{J}_- \mathcal{J}_+ | u^{j'\Lambda} \rangle F_{j'\Lambda}(R) \\ & - \frac{\hbar^2}{2MR^2} \sum_{j'} \frac{1}{\hbar} \left[ \sqrt{(L+\Lambda)(L-\Lambda+1)} \langle u^{j\Lambda} | \mathcal{J}_+ | u^{j',\Lambda-1} \rangle g_{j',\Lambda-1} F_{j'\Lambda-1}(R) \right. \\ & \quad \left. + \sqrt{(L+\Lambda+1)(L-\Lambda)} \langle u^{j\Lambda} | \mathcal{J}_- | u^{j',\Lambda+1} \rangle g_{j,\Lambda} F_{j'\Lambda+1}(R) \right]. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Hierbei ist

$$g_{j,\Lambda} := \begin{cases} 1 & \text{für } \Lambda > 0 \\ \sqrt{2} & \text{für } \Lambda = 0 \\ 0 & \text{für } \Lambda < 0. \end{cases} \quad (2.25)$$

Das System (2.24) ist der Ausgangspunkt dieser Arbeit. Seine Form unterscheidet sich von der des Gleichungssystems (2.19) durch leicht abgeänderte Rotationskopplungsterme. Allerdings läuft  $\Lambda$  in (2.24) nur noch über nicht-negative Werte. Aus den Gleichungen (2.20) und (2.23) können die Lösungen zu negativen Werten von  $\Lambda$  berechnet werden.

Für den Typ f ergibt sich ein ähnliches Gleichungssystem. Das Problem der Elektrontranslation kann hierfür analog zu dem in Kapitel 3 geschilderten Verfahren gelöst werden.

## 2.4 Elektronische Basis und Größenordnungsabschätzungen

Durch Wahl einer geeigneten Basis ist es möglich, die Struktur des gekoppelten Kanalgleichungssystems (2.24) weiter zu vereinfachen. Hierzu bieten sich zwei Alternativen an:

- Eine Basis mit der Eigenschaft, daß alle Terme des ersten Summanden auf der rechten Seite von (2.24) verschwinden

$$\langle u^{j\Lambda} | \mathcal{H}_{el} | u^{j'\Lambda} \rangle = 0 \text{ für alle } R \text{ und } j \neq j' \quad (2.26)$$

wird als *adiabatische Basis* bezeichnet. Die entsprechenden Zustände sind für alle Kernabstände  $R$  Eigenzustände des elektronischen Hamiltonoperators. In diesem Falle sind jedoch die im allgemeinen nicht verschwindenden Matrixelemente  $\langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda} \rangle$  und  $\langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | u^{j'\Lambda} \rangle$  mit  $R$  variierende Funktionen. Insbesondere im Bereich von vermiedenen Potentialkurvenkreuzungen können diese Matrixelemente sehr stark vom Kernabstand abhängig sein [MRY 85].

- Eine Basis mit der Eigenschaft

$$\langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda} \rangle = 0 \text{ für alle } R \quad (2.27)$$

wird als *diabatische Basis* bezeichnet. In einer solchen Basis treten im Gegensatz zur adiabatischen Basis jedoch mit dem Kernabstand veränderliche Außerdiagonalterme für die Matrixeinträge des elektronischen Hamiltonoperators auf.

In einer Basis, die sich nur langsam mit dem Kernabstand ändert, d.h. für die gilt

$$\frac{\partial}{\partial R} u^{j\Lambda}(\vec{r}; R) = \mathcal{O} \left( \frac{1}{a} u^{j\Lambda}(\vec{r}; R) \right), \quad (2.28)$$

wobei  $a$  die typische räumliche Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktion ist, lassen sich die auftretenden Kopplungsterme abschätzen. Das Symbol  $\mathcal{O}$  bedeutet hierbei, daß die Terme links und rechts vom Gleichheitszeichen von der gleichen Größenordnung sind. Die Abschätzung (2.28) ist sicherlich für sich mit den Kernen bewegende atomare elektronische Eigenzustände erfüllt, da in diesem Fall der Operator  $\frac{\partial}{\partial R}$

die Basisfunktionen typischerweise mit einem Faktor der Größenordnung  $1/a$  multipliziert. Liegt die kinetische Energie der Kernbewegung in der gleichen Größenordnung wie die kinetische Energie der Elektronenbewegung, so gilt für das Produkt aus Wellenzahl  $k$  für die atomare Bewegung und räumlicher Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktion  $ka = \mathcal{O}(\sqrt{M/m_e})$ . Damit kann man die Größenordnung der einzelnen Terme von (2.24) wie folgt abschätzen: Die Terme auf der linken Seite sind von der Größenordnung  $(\hbar^2/2m_e a^2)F_{j\Lambda}$ . Die Matrixelemente von  $\mathcal{H}_{el}$  sind von der Größenordnung  $\hbar^2/2m_e a^2$ , daher sind die entsprechenden Terme im Gleichungssystem von der gleichen Größenordnung wie die Terme auf der linken Seite. Die Terme mit den  $\frac{\partial}{\partial R}$ - bzw. den  $\mathcal{J}_{\pm}$ -Matrixelementen sind relativ zu den Termen auf der linken Seite von (2.24) von der Größenordnung  $\sqrt{\frac{m_e}{M}}$ , die Terme mit den  $\frac{\partial^2}{\partial R^2}$ - bzw. den  $\mathcal{J}_+ \mathcal{J}_- + \mathcal{J}_- \mathcal{J}_+$ -Matrixelementen relativ zu den führenden Termen auf der linken Seite von (2.24) jedoch nur von der Größenordnung  $\frac{m_e}{M}$ . Für den Fall der in Kapitel 4 behandelten Stoßsysteme ist die reduzierte Masse der Schwerteilchenbewegung stets von der Größenordnung der Masse des Wasserstoffatoms und es gilt  $\sqrt{\frac{m_e}{M}} \approx \frac{1}{40}$  bzw.  $\frac{m_e}{M} \approx \frac{1}{1600}$ . Bei Verwendung einer adiabatischen Basis, die in einem Kernabstandsbereich zusätzlich (2.28) erfüllt, sind die Terme auf der rechten Seite von (2.24) in diesem Bereich folglich deutlich kleiner als die führenden Terme auf der linken Seite.

# 3

## Berechnung der S-Matrix

### 3.1 Problematik der Elektronentranslation

Die Lösung des gekoppelten Gleichungssystems (2.24) und die Berechnung von inelastischen Anregungsquerschnitten aus diesen Lösungen scheinen auf den ersten Blick ohne Schwierigkeiten durchführbar. In der Praxis treten jedoch verschiedene Probleme auf.

Ein Problem besteht in der Abhängigkeit der in das Gleichungssystem eingehenden Potentiale und Matrixelemente vom gewählten Koordinatensystem [MRY 85]. Diese Daten scheinen daher nicht eindeutig definiert zu sein. Selbst im einfachsten Fall eines Zweizustandsmodells für das Modellsystem  $\text{He}^+ + \text{Ne}$  scheinen die erhaltenen Stoßquerschnitte erheblich von der Koordinatenwahl abzuhängen [ZyD 86]. Dies wurde oftmals als prinzipielles Problem der Methode der gekoppelten Kanalgleichungen angesehen. Es ist jedoch inzwischen bekannt, daß die Struktur der zu lösenden Kanalgleichungssysteme vom Koordinatensystem abhängt [Bot 93], [GMB 99]. Hierdurch wird gerade die Abhängigkeit der Matrixelemente vom gewählten Koordinatensystem kompensiert, so daß die zu lösenden gekoppelten Kanalgleichungen und somit auch die resultierenden Querschnitte unabhängig vom Koordinatensystem sind. Hierauf wurde bereits in Abschnitt 2.2.3 eingegangen.

Ein wesentlich ernsteres Problem resultiert aus dem asymptotischen Verhalten der Kopplungsmatrixelemente für große Kernabstände: Für  $R \rightarrow \infty$  werden die elektro-

nischen Basisfunktionen  $u^{j\Lambda}(\vec{r}; R)$  aus dem Wellenfunktionsansatz (2.14) als atomare Eigenfunktionen gewählt. Sie sind von der Struktur

$$u^{j\Lambda}(\vec{r}; R) = f^{j\Lambda}(\xi', \eta', \zeta') \quad \text{für } R \rightarrow \infty \quad (3.1)$$

und bewegen sich mit einem der Kerne mit, ohne ihre Form zu ändern.  $\xi' = \xi, \eta' = \eta, \zeta' = \zeta - \gamma_{j\Lambda}R$  sind die Komponenten der Elektronenkoordinate in dem mitrotierenden Koordinatensystem aus Abbildung 2.2, allerdings gemessen von demjenigen Schwerteilchen aus, bei dem sich das aktive Elektron für  $R \rightarrow \infty$  befindet.  $\gamma_{j\Lambda}$  ist der in Tabelle 3.1 definierte kanalspezifische Skalierungsfaktor.

Die atomaren Eigenfunktionen sind für  $R \rightarrow \infty$  Eigenzustände zum atomaren Hamiltonoperator  $\mathcal{H}_{el}^{at}$ , der dem elektronischen Hamiltonoperator aus Gleichung (2.4) ähnlich ist, jedoch eine unterschiedliche reduzierte Masse  $m_{j\Lambda}$  (siehe Tabelle 3.1) im Term der kinetischen Energie enthält. Dieser Unterschied ist jedoch klein von der Ordnung  $\mathcal{O}\left(\frac{m}{M}\right)$  relativ zu führenden Termen und wird im folgenden vernachlässigt:

$$\mathcal{H}_{el}^{at} u^{j\Lambda}(\vec{r}; R) = V_{j\Lambda} u^{j\Lambda}(\vec{r}; R) \quad \text{für } R \rightarrow \infty \quad (3.2)$$

$$\text{mit } V_{j\Lambda} = \lim_{R \rightarrow \infty} H_{j\Lambda}(R).$$

Im Rahmen dieser Näherung sind die atomaren Eigenfunktionen also auch Eigenzustände zum elektronischen Hamiltonoperator  $\mathcal{H}_{el}$  für  $R \rightarrow \infty$  mit den entsprechenden Eigenwerten  $H_{j\Lambda}$ .

Für die in die gekoppelten Kanalgleichungen eingehenden Matrixelemente gelten bei Verwendung von Eigenzuständen zu  $\mathcal{H}_{el}$  die mit Hilfe von (2.1) leicht nachzurechnenden Relationen

$$H_{j\Lambda}(R) = H_{j\Lambda}(R') \quad (3.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar R^2} \langle u^{j\Lambda} | \mathcal{J}_{\pm} | u^{j'\Lambda'} \rangle &= \frac{1}{\hbar R^2} \langle u^{j\Lambda} | \mathcal{J}'_{\pm} | u^{j'\Lambda'} \rangle \\ &\pm \frac{m}{\hbar^2 R} \gamma_{j'\Lambda'} (H_{j'\Lambda'} - H_{j\Lambda}) \langle u^{j\Lambda} | \xi' \pm i\eta' | u^{j'\Lambda'} \rangle \end{aligned} \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda'} \rangle &= \langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R'} | u^{j'\Lambda'} \rangle - \gamma_{j'\Lambda'} \langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial(\zeta - \gamma_{j'\Lambda}R)} | u^{j'\Lambda'} \rangle \\ &= \langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R'} | u^{j'\Lambda'} \rangle - \frac{m}{\hbar^2} \gamma_{j'\Lambda'} (H_{j'\Lambda'} - H_{j\Lambda}) \langle u^{j\Lambda} | \zeta' | u^{j'\Lambda'} \rangle. \end{aligned} \quad (3.5)$$

	$m$	$M$	$m_{j\Lambda}$	$M_{j\Lambda}$	$\gamma_{j\Lambda}$
Elektron bei Kern A	$\frac{m_e(M_A + M_B)}{m_e + M_A + M_B}$	$\frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$	$\frac{m_e M_A}{m_e + M_A}$	$\frac{(M_A + m_e)M_B}{m_e + M_A + M_B}$	$-\frac{M_B}{M_A + M_B}$
Elektron bei Kern B			$\frac{m_e M_B}{m_e + M_B}$	$\frac{(M_B + m_e)M_A}{m_e + M_A + M_B}$	$\frac{M_A}{M_A + M_B}$

Tabelle 3.1: *Definition der reduzierten Massen und der Skalierungsfaktoren  $\gamma_{j\Lambda}$ . Die kanalspezifischen Massen  $m_{j\Lambda}$  und  $M_{j\Lambda}$  sind für Zustände, die sich asymptotisch mit Kern A oder Kern B bewegen verschieden, die Differenzen  $m_{j\Lambda} - m$  und  $M_{j\Lambda} - M$  sind klein.*

$\frac{\partial}{\partial R'}$  bezeichnet hierbei den Operator der Ableitung nach dem Kernabstand bei festgehaltenem  $\vec{r}' = (\xi', \eta', \zeta')$ ,  $\mathcal{J}'_{\pm} := \mathcal{J}_{\xi'} \pm i\mathcal{J}_{\eta'}$  ist der Auf- bzw. Absteigeoperator des elektronischen Bahndrehimpulses in diesen Koordinaten. Gleichung (3.4) und die zweite Identität in (3.5) folgen durch Ausnutzung der Vertauschungsrelation  $[\mathcal{H}_{el}, \omega] = -(\hbar^2/m) (\partial/\partial\omega)$  mit  $\omega = \xi, \eta, \zeta$ .

Für atomare Eigenzustände mit definierter Parität kann nur jeweils einer der beiden Terme auf der rechten Seite von (3.4) von null verschieden sein, für  $R \rightarrow \infty$  sind die entsprechenden Matrixelemente unabhängig vom Kernabstand. Die  $\mathcal{J}'_{\pm}$ -Matrixelemente zwischen atomaren Eigenzuständen ungleicher Parität können für  $R \rightarrow \infty$  folglich proportional zu  $R$  ansteigen. Als Konsequenz fallen die entsprechenden Kopplungsterme in den gekoppelten Kanalgleichungen (2.24) nicht wie erwartet mit  $R^{-2}$ , sondern nur mit  $R^{-1}$  ab. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um ein konzeptionelles Problem, da die Rotationskopplungsterme weiterhin für  $R \rightarrow \infty$  verschwinden.

Von anderer Qualität ist das Verhalten der Radialkopplungsmatrixelemente. Da die  $\frac{\partial}{\partial R'}$ -Matrixelemente für  $R \rightarrow \infty$  gegen null konvergieren, folgt aus Gleichung (3.5)

$$\langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda} \rangle \xrightarrow{R \rightarrow \infty} -\frac{m}{\hbar^2} \gamma_{j'\Lambda} (H_{j'\Lambda} - H_{j\Lambda}) \langle u^{j\Lambda} | \zeta' | u^{j'\Lambda} \rangle. \quad (3.6)$$

Dies ist ein unerwartetes Resultat. Falls das atomare Übergangsdipolmatrixelement  $\langle u^{j\Lambda} | \zeta' | u^{j'\Lambda} \rangle$  zwischen zwei für  $R \rightarrow \infty$  energetisch nicht entarteten Zuständen von null verschieden ist, verschwindet auch das entsprechende Matrixelement der Radialkopplung im gekoppelten Kanalgleichungssystem nicht. Gemäß der am Ende von Abschnitt 2.3.2 gegebenen Interpretation der Struktur des gekoppelten Kanalgleichungs-

systems scheinen hierdurch elektronische Übergänge selbst zwischen zwei unendlich weit entfernten Stoßpartnern möglich zu sein. Dies widerspricht der physikalischen Erwartung und wird als prinzipielles Problem der Methode der gekoppelten Kanalgleichungen angesehen [MCr 94]. Ein Verfahren zur Lösung dieses Problems wird in diesem Kapitel entwickelt.

## 3.2 Die R-Matrix

In den folgenden Abschnitten wird das gekoppelte Gleichungssystem (2.24) für große Kernabstände analytisch gelöst. Um die Lösung für alle Kernabstände zu erhalten, muß die gefundene asymptotische Lösung an die Lösung des gekoppelten Kanalgleichungssystems für den Bereich kleiner Kernabstände angeschlossen werden. Dies geschieht an einem im folgenden mit  $R_{\text{Anschluß}}$  bezeichneten Kernabstand.

Für die folgende Argumentation genügt es vorauszusetzen, daß die gekoppelten Kanalgleichungen auf dem Intervall  $(0, R_{\text{Anschluß}}]$  bereits gelöst seien. Alle Lösungen, die die üblichen Randbedingungen  $F_{j\Lambda} \rightarrow 0$  für  $R \rightarrow 0$  erfüllen, werden durch die *R-Matrix* charakterisiert, die die Werte der Radialfunktionen mit deren Ableitungen verknüpft:

$$F_{j\Lambda}(R_{\text{Anschluß}}) = \sum_{j'\Lambda'} R_{j\Lambda, j'\Lambda'} \left. \frac{dF_{j'\Lambda'}(R)}{dR} \right|_{R_{\text{Anschluß}}} . \quad (3.7)$$

Die R-Matrix enthält alle Eigenschaften der Lösungen für  $R < R_{\text{Anschluß}}$ , die benötigt werden, um die  $F_{j\Lambda}$  in den Bereich größerer Kernabstände fortzusetzen.

In der Literatur finden sich verschiedene Definitionen der R-Matrix. Die hier gewählte Definition ist bis auf ein Vorzeichen identisch mit [Lig 79]. Ein expliziter Ausdruck für die R-Matrix wurde von Wigner und Eisenbud angegeben ([Wig 48], [WiE 47]), dieser ist jedoch viel komplizierter als der hier verwendete Ausdruck.

## 3.3 Freie Bewegung und Definition der S-Matrix

### 3.3.1 Definition der S-Matrix

Für  $R \rightarrow \infty$  bewegen sich die Stoßpartner unabhängig voneinander. Die Gesamtwellenfunktion ist in diesem Fall eine Überlagerung von freien Bewegungen in atomaren Eigenzuständen (der Index  $LM_L$  an der Wellenfunktion wird im folgenden erneut aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen):

$$\Psi = \sum_{j\Lambda} k_{j\Lambda}^{-1/2} \left( a_{j\Lambda}^+ \Psi_{j\Lambda}^+ + a_{j\Lambda}^- \Psi_{j\Lambda}^- \right). \quad (3.8)$$

Hierbei beschreiben die  $\Psi_{j\Lambda}^\pm$  die freie ein- bzw. auslaufende Bewegung im atomaren Eigenzustand  $u^{j\Lambda^\pm}$ . Die asymptotischen Wellenzahlen  $k_{j\Lambda}$  aus Gleichung (2.18) wurden hierbei eingefügt, damit die  $a_{j\Lambda}^\pm$  die Amplituden der ein- bzw. auslaufenden Ströme in den entsprechenden atomaren Zuständen bezeichnen.

Die S-Matrix verknüpft die ein- und auslaufenden Stromamplituden  $a_{j\Lambda}^\pm$  aus Gleichung (3.8) in den verschiedenen Kanälen. Sie ist durch die Gleichung

$$a_{j\Lambda}^+ = (-1)^{L+1} \sum_{j'\Lambda'} S_{j\Lambda, j'\Lambda'} a_{j'\Lambda'}^- \quad (3.9)$$

definiert [MoM 65].

### 3.3.2 Freie Bewegung in atomaren Eigenzuständen

Die freie Bewegung in einem atomaren Eigenzustand wird für  $R \rightarrow \infty$  durch genau einen Summanden aus (3.8) beschrieben. Ihr entsprechen ein- bzw. auslaufende Kugelwellen. Da vor bzw. nach dem Stoß jedoch nicht die Atomkerne, sondern die *Atom Schwerpunkte* eine freie Bewegung ausführen, hängen die Kugelwellen vom kanalabhängigen Vektor

$$\vec{R}_{j\Lambda} := \vec{R} + \gamma_{j\Lambda} \frac{m_{j\Lambda}}{M} (\vec{r} - \gamma_{j\Lambda} \vec{R}) \quad (3.10)$$

ab. Dieser Vektor verbindet den Massenschwerpunkt des Atoms, bei dem sich das Elektron asymptotisch befindet, mit dem Kern des anderen Atoms (siehe auch Abbil-

dung 3.1).  $\gamma_{j\Lambda}$  und  $m_{j\Lambda}$  sind in Tabelle 3.1 definiert. Die freie ein- bzw. auslaufende Bewegung im atomaren Eigenzustand  $u^{j\Lambda+}(\vec{r}; R)$  wird demzufolge beschrieben durch

$$\Psi_{j\Lambda}^{\pm} = Y_{L\Lambda}(\theta_{j\Lambda}, \phi_{j\Lambda})|_{\phi_{j\Lambda}=0} \frac{e^{\pm ik_{j\Lambda}R_{j\Lambda}}}{R_{j\Lambda}} u^{j\Lambda+}(\vec{r}; R) \quad \text{für } R \rightarrow \infty. \quad (3.11)$$

Hierbei bezeichnet  $Y_{L\Lambda}$  die Kugelflächenfunktionen,  $(R_{j\Lambda}, \theta_{j\Lambda}, \phi_{j\Lambda})$  sind die Kugelkoordinaten von  $\vec{R}_{j\Lambda}$ .

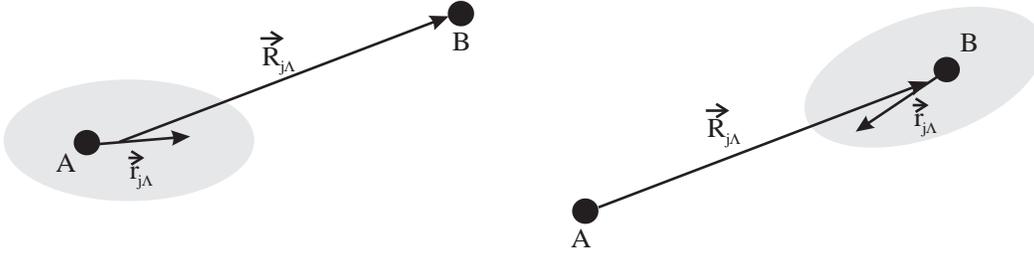


Abbildung 3.1: Kanalspezifische Koordinate  $\vec{R}_{j\Lambda}$  für den Fall, daß sich das aktive Elektron im Grenzfall  $R \rightarrow \infty$  bei Schwerteilchen A (links) oder bei Schwerteilchen B (rechts) aufhält. A und B bezeichnen die jeweiligen Schwerteilchen, die grauen Flächen symbolisieren die Elektronenverteilung.  $\vec{R}_{j\Lambda}$  verbindet den Massenschwerpunkt des Atoms, bei dem sich das aktive Elektron asymptotisch befindet, mit dem Kern des anderen Atoms.

Um den Ausdruck für die freie Bewegung in einem atomaren Eigenzustand mit dem Wellenfunktionsansatz (2.14) für die Radialfunktionen (2.23) vergleichen zu können, wird (3.11) nach vom Kernabstandsvektor  $\vec{R}$  abhängigen ein- und auslaufenden Kugelwellen entwickelt. Hierbei und im folgenden werden Terme, die klein von der Ordnung  $\mathcal{O}(\frac{m}{M})$  relativ zu führenden Termen sind, vernachlässigt.

Eine längere Rechnung ergibt, daß in dieser Näherung nur der Unterschied zwischen  $R_{j\Lambda}$  und  $R$  im Exponenten von Gleichung (3.11) einen zu berücksichtigenden Effekt verursacht, da dieser Term mit der Wellenzahl  $k_{j\Lambda}$  multipliziert wird. Die Unterschiede zwischen  $\theta_{j\Lambda}$  und  $\theta$  bzw.  $\phi_{j\Lambda}$  und  $\phi$  ergeben Terme, die (außer für  $\theta = 0, \pi$ ) mit  $R^{-2}$  abfallen und daher vernachlässigbar sind. Resultat der Entwicklung ist (für  $R \rightarrow \infty$ )

$$\Psi_{j\Lambda}^{\pm} = Y_{L\Lambda}(\theta, \phi)|_{\phi=0} \frac{e^{\pm ik_{j\Lambda}R}}{R} \left( 1 \pm i k_{j\Lambda} \gamma_{j\Lambda} \frac{m}{M} (\zeta - \gamma_{j\Lambda} R) \right) u^{j\Lambda+}(\vec{r}; R). \quad (3.12)$$

Die Entwicklung des Produktes  $(\zeta - \gamma_{j\Lambda} R) u^{j\Lambda+}(\vec{r}; R)$  nach den elektronischen Basisfunktionen  $u^{j'\Lambda'+}(\vec{r}; R)$  ergibt wegen  $\zeta' = \zeta - \gamma_{j\Lambda} R$

$$\Psi_{j\Lambda}^{\pm} = Y_{L\Lambda}(\theta, \phi)|_{\phi=0} \sum_{j'\Lambda'} \frac{e^{\pm i k_{j\Lambda} R}}{R} (t^{\pm})_{j'\Lambda', j\Lambda} u^{j'\Lambda'+}(\vec{r}; R) \quad \text{für } R \rightarrow \infty \quad (3.13)$$

mit

$$(t^{\pm})_{j\Lambda, j'\Lambda'} = \delta_{\Lambda'\Lambda} \left( \delta_{jj'} \pm i \frac{m}{M} \gamma_{j'\Lambda'} k_{j'\Lambda'} \langle u^{j\Lambda+} | \zeta' | u^{j'\Lambda'+} \rangle \Big|_{R \rightarrow \infty} \right). \quad (3.14)$$

Die  $(t^{\pm})_{j\Lambda, j'\Lambda'}$  definieren Matrizen  $\mathbf{t}^{\pm}$ . Diese koppeln nur Zustände mit gleichem  $\Lambda$ . Da die  $\zeta'$ -Matrixelemente zwischen Eigenzuständen zu  $\mathcal{J}_{\zeta}$  und den symmetrisierten Basisfunktionen gleich sind ( $\langle u^{j\Lambda+} | \zeta' | u^{j'\Lambda'+} \rangle = \langle u^{j\Lambda} | \zeta' | u^{j'\Lambda} \rangle$ ), folgt

$$\begin{aligned} (t^{\pm})_{j\Lambda, j'\Lambda'} &= \delta_{\Lambda'\Lambda} \left( \delta_{jj'} \pm i \frac{m}{M} \gamma_{j'\Lambda'} k_{j'\Lambda'} \langle u^{j\Lambda} | \zeta' | u^{j'\Lambda} \rangle \Big|_{R \rightarrow \infty} \right) \quad (3.15) \\ &= \delta_{\Lambda'\Lambda} \left( \delta_{jj'} \pm 2i \frac{k_{j'\Lambda'}}{k_{j'\Lambda'}^2 - k_{j\Lambda}^2} \langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda} \rangle \Big|_{R \rightarrow \infty} \right). \end{aligned}$$

Gleichung (3.13) ist ein zunächst überraschendes Ergebnis. Es steht im Gegensatz der in Abschnitt 2.3.1 gegebenen bisherigen Interpretation des Wellenfunktionsansatzes (2.14). (3.13) besagt, daß die Wellenfunktion zur Beschreibung der freien Bewegung in einem atomaren Eigenzustand  $u^{j\Lambda+}(\vec{r}; R)$  für  $R \rightarrow \infty$  nicht nur aus einem Term mit dem Zustand  $u^{j\Lambda+}(\vec{r}; R)$  besteht, sondern aufgrund der  $\mathbf{t}^{\pm}$ -Matrizen zusätzliche Terme mit anderen atomaren Eigenzuständen enthält. Diese sind typischerweise von der Größenordnung  $\mathcal{O}\left(\sqrt{\frac{m}{M}}\right)$  kleiner als der führende Term. Die zusätzlichen Terme werden benötigt, um die Wahl der für  $R \rightarrow \infty$  unangemessenen Koordinaten zu korrigieren.

Wird die Gesamtwellenfunktion (3.8) für  $R \rightarrow \infty$  mit Hilfe von (3.13) in der Form des Wellenfunktionsansatzes (2.22) geschrieben, so ergeben sich die Radialfunktionen  $F_{j\Lambda}$  zu

$$\begin{aligned} F_{j\Lambda}(R) &= \sum_{j'\Lambda'} \left( t_{j\Lambda, j'\Lambda'}^+ k_{j'\Lambda'}^{-1/2} e^{i k_{j'\Lambda'} R} a_{j'\Lambda'}^+ \right. \\ &\quad \left. + t_{j\Lambda, j'\Lambda'}^- k_{j'\Lambda'}^{-1/2} e^{-i k_{j'\Lambda'} R} a_{j'\Lambda'}^- \right) \quad \text{für } R \rightarrow \infty. \quad (3.16) \end{aligned}$$

Gleichung (3.16) gibt den Zusammenhang zwischen der asymptotischen Form der Radialfunktionen und den ein- bzw. auslaufenden Stromamplituden in den einzelnen Kanälen an. Zur Beschreibung der freien Bewegung in dem Kanal  $j_{\text{ein}}\Lambda_{\text{ein}}$  (d.h.  $\alpha_{j\Lambda}^{\pm} = \delta_{jj_{\text{ein}}}\delta_{\Lambda\Lambda_{\text{ein}}}$ ) wird daher nicht nur ein einzelner Term  $F_{j_{\text{ein}}\Lambda_{\text{ein}}}$  aus der Wellenfunktionsentwicklung benötigt, sondern eine Linearkombination aller Terme  $F_{j'\Lambda'}$ , deren zugehörige atomare Basisfunktionen  $u^{j'\Lambda'+}$  mit dem Ausgangszustand  $u^{j_{\text{ein}}\Lambda_{\text{ein}}+}$  durch atomare Übergangsdipolmatrixelemente  $\langle u^{j_{\text{ein}}\Lambda_{\text{ein}}+} | \zeta' | u^{j'\Lambda'+} \rangle$  verbunden sind.

## 3.4 Asymptotische Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen

### 3.4.1 Lösung für $R \rightarrow \infty$

Für  $R \rightarrow \infty$  vereinfacht sich das zugrunde liegende gekoppelte Kanalgleichungssystem (2.24) wesentlich. Vernachlässigt man Terme der Größenordnung  $\mathcal{O}\left(\frac{m}{M}\right)$  relativ zu führenden Termen und verwendet eine adiabatische Basis (siehe Gleichung (2.26)), so folgt aus (2.24)

$$\left( \frac{d^2}{dR^2} + k_{j\Lambda}^2 \right) F_{j\Lambda}(R) = - \sum_{j'} 2 \langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda} \rangle \frac{d}{dR} F_{j'\Lambda}(R) \quad \text{für } R \rightarrow \infty. \quad (3.17)$$

Hierbei sind alle auftretenden Matrixelemente unabhängig vom Kernabstand. Das Kanalgleichungssystem (3.17) koppelt nur Zustände mit gleichem  $\Lambda$ . Die  $\langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda} \rangle$  können gemäß (3.6) auch von null verschiedene Werte annehmen. Die Terme auf der rechten Seite von (3.17) sind relativ zu den Termen auf der linken Seite von der Größenordnung  $\mathcal{O}\left(\sqrt{\frac{m}{M}}\right)$ .

Durch Einsetzen kann leicht nachgerechnet werden, daß Gleichung (3.16) mit den  $t^{\pm}$ -Matrizen aus (3.15) bis auf Terme der Größenordnung  $\mathcal{O}\left(\frac{m}{M}\right)$  relativ zu führenden Termen Lösung von (3.17) ist. Das ist ein bemerkenswertes Ergebnis: Einerseits beschreibt (3.16) die freie Bewegung der beiden Schwerteilchen. Andererseits löst (3.16) auch das gekoppelte Kanalgleichungssystem (2.24) für  $R \rightarrow \infty$ . Die nicht verschwindenden Kopplungsmatrixelemente in den gekoppelten Kanalgleichungen kompensie-

ren für  $R \rightarrow \infty$  also genau den Unterschied zwischen Kern- und Schwerpunktsabstand in der Wellenfunktionsentwicklung. Beide Effekte drücken sich durch Außerdiagonalelemente in den  $t^\pm$ -Matrizen aus.

### 3.4.2 Lösung für große Kernabstände

Für numerische Anwendungen ist es zweckmäßig, eine Lösung des zugrunde liegenden gekoppelten Kanalgleichungssystems nicht nur für  $R \rightarrow \infty$  sondern bereits für große Kernabstände zu kennen. Ist diese Lösung bekannt, so genügt es, die Kanalgleichungen auf einem endlichen Kernabstandsbereich numerisch zu integrieren und daran die gefundene Lösung für große Kernabstände anzuschließen. Um (2.24) für große Kernabstände zu lösen, wird eine adiabatische Basis verwendet. Außerdem werden folgende Näherungen gemacht:

- Terme von der Größenordnung  $\mathcal{O}\left(\frac{m}{M}\right)$  relativ zu führenden Termen werden vernachlässigt.
- Terme von der Größenordnung  $\mathcal{O}\left(\frac{1}{\kappa^2} \frac{d\kappa}{dR}\right)$  relativ zu führenden Termen werden ebenfalls vernachlässigt. Dies entspricht der WKB-Näherung [Sch 92]. Die lokalen Wellenzahlen  $\kappa$  in den einzelnen Kanälen sind dabei definiert als

$$\kappa_{j\Lambda}(R) := \sqrt{\frac{2M}{\hbar^2} \left( E - H_{j\Lambda}(R) - \frac{\hbar^2(L(L+1) - \Lambda^2)}{2MR^2} \right)}. \quad (3.18)$$

- Der Kernabstand  $R$  ist größer als ein „kritischer Wert“  $R_0$ , so daß die elektronischen Zustände und die Kopplungsmatrixelemente mit hinreichender Genauigkeit durch ihre asymptotischen Ausdrücke gegeben sind. Die genauen Anforderungen an die Wahl von  $R_0$  werden weiter unten zusammengestellt.

#### Form des gekoppelten Kanalgleichungssystems

Mit Hilfe der Gleichungen (3.4) bzw. (3.5) wird das Kanalgleichungssystem (2.24) nach Division durch  $-\frac{\hbar^2}{2M}$  bis auf Terme der Größenordnung  $\mathcal{O}\left(\frac{m}{M}\right)$  relativ zu führenden Termen umgeschrieben zu

$$\begin{aligned}
& \left( \frac{d^2}{dR^2} + \kappa_{j\Lambda}^2(R) \right) F_{j\Lambda}(R) = \tag{3.19} \\
& \frac{1}{R^2} \sum_{j'} \frac{1}{\hbar} \left[ \sqrt{(L+\Lambda)(L-\Lambda+1)} \langle u^{j\Lambda} | \mathcal{J}'_+ | u^{j',\Lambda-1} \rangle g_{j',\Lambda-1} F_{j'\Lambda-1}(R) \right. \\
& \quad \left. + \sqrt{(L+\Lambda+1)(L-\Lambda)} \langle u^{j\Lambda} | \mathcal{J}'_- | u^{j',\Lambda+1} \rangle g_{j,\Lambda} F_{j'\Lambda+1}(R) \right] \\
& - \sum_{j'} \left[ 2 \langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda} \rangle + \frac{2m}{\hbar^2} \gamma_{j'\Lambda} (H_{j\Lambda} - H_{j'\Lambda}) \langle u^{j\Lambda} | \zeta' | u^{j'\Lambda} \rangle \right] \frac{d}{dR} F_{j'\Lambda}(R) \\
& - \frac{1}{R} \sum_{j'} \left[ \sqrt{(L+\Lambda)(L-\Lambda+1)} \frac{m}{\hbar^2} \gamma_{j',\Lambda-1} (H_{j\Lambda} - H_{j',\Lambda-1}) \times \right. \\
& \quad \langle u^{j\Lambda} | \xi' + i\eta' | u^{j',\Lambda-1} \rangle g_{j',\Lambda-1} F_{j',\Lambda-1}(R) - \sqrt{(L+\Lambda+1)(L-\Lambda)} \times \\
& \quad \left. \frac{m}{\hbar^2} \gamma_{j',\Lambda+1} (H_{j\Lambda} - H_{j',\Lambda+1}) \langle u^{j\Lambda} | \xi' - i\eta' | u^{j',\Lambda+1} \rangle g_{j,\Lambda} F_{j'\Lambda+1}(R) \right].
\end{aligned}$$

Die einzelnen Kanäle seien so angeordnet, daß  $j$  die Zustände nach aufsteigender asymptotischer Energie durchnumeriert. Zustände mit gleicher asymptotischer Energie werden hierbei durch dasselbe  $j$  beschrieben. Innerhalb eines  $j$ -Wertes werden die Kanäle außerdem nach aufsteigendem  $\Lambda$  angeordnet. Im Falle einer zufälligen Entartung, wenn mehr als ein Kanal mit demselben Paar  $j\Lambda$  bezeichnet werden müßte (z.B. bei atomaren  $2s$  und  $2p\sigma$ -Zuständen des Wasserstoffatoms), wird ein zusätzlicher Index  $\alpha$  verwendet, der zwischen den verschiedenen Zuständen mit gleichem  $j\Lambda$  unterscheidet. Innerhalb eines  $j\Lambda$ -Paares werden die Kanäle dann nach aufsteigendem  $\alpha$  angeordnet.

(3.19) wird für so große Kernabstände ( $R > R_0$ ) gelöst, daß für alle  $R > R_0$  folgende Bedingungen erfüllt sind ( $a$  ist hierbei der typische Durchmesser eines Atoms):

$$\begin{aligned}
|H_{j\Lambda}(R) - H_{j\Lambda}(\infty)| &= \mathcal{O}\left(\frac{m}{M} H_{j\Lambda}\right) \\
\langle u^{j\Lambda} | \hat{O} | u^{j'\Lambda'} \rangle|_R - \langle u^{j\Lambda} | \hat{O} | u^{j'\Lambda'} \rangle|_\infty &= \mathcal{O}\left(\frac{m}{M} a\right) \quad \text{für } \hat{O} = \zeta', \xi' \pm i\eta' \\
\langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda} \rangle &= \mathcal{O}\left(\sqrt{\frac{m}{M}} \frac{1}{a}\right) \\
\langle u^{j\Lambda} | \frac{\mathcal{J}'_\pm}{\hbar} | u^{j'\Lambda'} \rangle &= \mathcal{O}\left(\sqrt{\frac{m}{M}}\right) \quad \text{für } j \neq j'.
\end{aligned} \tag{3.20}$$

Diese Bedingungen bedeuten, daß die potentiellen Energien und die atomaren Übergangsdipolmatrixelemente für  $R > R_0$  durch ihre asymptotischen Werte ersetzt wer-

den können. Für  $R \rightarrow \infty$  verschwinden die  $\frac{\partial}{\partial R}$ -Matrixelemente und die  $\mathcal{J}'_{\pm}$ -Operatoren koppeln nur Zustände, die energetisch entartet sind (d.h. Zustände mit gleichem  $j$ ). Aufgrund von (3.20) können die  $\mathcal{J}'_{\pm}$ -Matrixelemente zwischen asymptotisch nicht entarteten Zuständen bereits für  $R > R_0$  in den gekoppelten Kanalgleichungen vernachlässigt werden. Ebenso erzeugen die  $\frac{\partial}{\partial R}$ -Matrixelemente nur Terme der Größenordnung  $\mathcal{O}\left(\frac{m}{M}\right)$  relativ zu führenden Termen in den gekoppelten Kanalgleichungen und können daher vernachlässigt werden. Außerdem koppeln die Terme mit den  $\zeta'$ - bzw.  $\xi' \pm i\eta'$ -Matrixelementen bereits für  $R > R_0$  nur noch Zustände mit verschiedenen asymptotischen Energien. Für derart große Kernabstände vereinfacht sich die Struktur des gekoppelten Gleichungssystems (3.19) deutlich.

Zur besseren Lesbarkeit wird auf eine Matrixnotation übergegangen. Durch Definition folgender Vektoren und Matrizen

$$\begin{aligned}
\vec{F}_{j\Lambda}(R) &:= F_{j\Lambda}(R) \\
\kappa_{j\Lambda,j'\Lambda'}(R) &:= \delta_{jj'} \delta_{\Lambda\Lambda'} \kappa_{j\Lambda}(R) \\
\mathbf{J}_{j\Lambda,j'\Lambda'} &:= \delta_{jj'} \left( \delta_{\Lambda',\Lambda-1} \sqrt{(L+\Lambda)(L-\Lambda+1)} \langle u^{j\Lambda} | \frac{\mathcal{J}'_{+}}{\hbar} | u^{j',\Lambda-1} \rangle g_{j',\Lambda-1} \right. \\
&\quad \left. + \delta_{\Lambda',\Lambda+1} \sqrt{(L+\Lambda+1)(L-\Lambda)} \langle u^{j\Lambda} | \frac{\mathcal{J}'_{-}}{\hbar} | u^{j',\Lambda+1} \rangle g_{j,\Lambda} \right) \\
\mathbf{Z}_{j\Lambda,j'\Lambda'} &:= \delta_{\Lambda'\Lambda} \frac{2m}{\hbar^2} \gamma_{j'\Lambda'} (H_{j\Lambda} - H_{j'\Lambda'}) \langle u^{j\Lambda} | \zeta' | u^{j'\Lambda'} \rangle \\
\mathbf{X}_{j\Lambda,j'\Lambda'} &:= -\frac{m}{\hbar^2} \gamma_{j'\Lambda'} (H_{j\Lambda} - H_{j'\Lambda'}) \cdot \\
&\quad \left( \delta_{\Lambda',\Lambda-1} \sqrt{(L+\Lambda)(L-\Lambda+1)} \langle u^{j\Lambda} | \xi' + i\eta' | u^{j',\Lambda'} \rangle g_{j',\Lambda'} \right. \\
&\quad \left. - \delta_{\Lambda',\Lambda+1} \sqrt{(L+\Lambda+1)(L-\Lambda)} \langle u^{j\Lambda} | \xi' - i\eta' | u^{j',\Lambda'} \rangle g_{j,\Lambda} \right)
\end{aligned} \tag{3.21}$$

lautet Gleichung (3.19) für  $R > R_0$  bis auf vernachlässigbare Terme in Matrixnotation

$$\left( \frac{d^2}{dR^2} + \kappa^2 \right) \vec{F} = \left( \frac{1}{R^2} \mathbf{J} + \frac{1}{R} \mathbf{X} - \mathbf{Z} \frac{d}{dR} \right) \vec{F}. \tag{3.22}$$

$\kappa^2$  ist eine Diagonalmatrix mit Einträgen  $\kappa_{j\Lambda}^2(R)$ . Aufgrund der gewählten Anordnung der einzelnen Kanäle in  $\vec{F}$  besitzt  $\mathbf{J}$  Blockdiagonalform,  $\mathbf{J}$  koppelt nur Zustände mit gleichem Index  $j$ , d.h. nur für  $R \rightarrow \infty$  energetisch entartete Zustände. Die Matrizen  $\mathbf{X}$  und  $\mathbf{Z}$  koppeln nur Zustände mit unterschiedlichem Index  $j$ . Die Terme auf der

rechten Seite von Gleichung (3.22) sind von der Größenordnung  $\mathcal{O}\left(\sqrt{\frac{m}{M}}\right)$  kleiner als die führenden Terme auf der linken Seite.

### Lösung des gekoppelten Gleichungssystems

Das Gleichungssystem (3.22) kann im Rahmen einer Störungsrechnung gelöst werden. Dabei wird in zwei Schritten vorgegangen: Zunächst wird (3.22) ohne die beiden letzten Terme auf der rechten Seite analytisch gelöst. Die Terme mit den  $\mathbf{X}$ - und  $\mathbf{Z}$ -Matrizen werden anschließend separat behandelt.

Die Lösung des zunächst behandelten Gleichungssystems

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} + \kappa^2\right) \vec{F} = \left(\frac{1}{R^2} \mathbf{J}\right) \vec{F} \quad (3.23)$$

erfolgt durch den Übergang von dem Satz  $\vec{F}$  der Radialfunktionen zu einem neuen Satz  $\vec{F}'$  durch Linearkombination

$$\vec{F}' := \mathbf{U} \vec{F}, \quad (3.24)$$

wobei die unitäre Transformationsmatrix  $\mathbf{U}$  so gewählt ist, daß sie die Matrix  $\kappa^2 - \frac{1}{R^2} \mathbf{J}$  diagonalisiert. Hierdurch wird die Matrix  $\bar{\kappa}^2$  definiert:

$$\bar{\kappa}^2 := \left(\kappa^2 - \frac{1}{R^2} \mathbf{J}\right)_{\text{diagonalisiert}} = \mathbf{U} \left(\kappa^2 - \frac{1}{R^2} \mathbf{J}\right) \mathbf{U}^\dagger. \quad (3.25)$$

Die im folgenden  $\bar{\kappa}_{j\Lambda}^2$  genannten Elemente der Diagonalmatrix  $\bar{\kappa}^2$  sind die Eigenwerte von  $\left(\kappa^2 - \frac{1}{R^2} \mathbf{J}\right)$ , die Matrix  $\mathbf{U}$  besteht aus den zugehörigen Eigenvektoren.  $\mathbf{U}$  besitzt dieselbe Blockdiagonalform wie  $\mathbf{J}$ . Im allgemeinen hängt  $\mathbf{U}$  vom Kernabstand ab. Aufgrund von (3.20) ist  $\mathbf{U}$  jedoch für  $R > R_0$  unabhängig vom Kernabstand. Der Unterschied zwischen den  $\bar{\kappa}_{j\Lambda}^2$  und den  $\kappa_{j\Lambda}^2$  ist von der Größenordnung  $\mathcal{O}\left(\sqrt{\frac{m}{M}} \kappa^2\right)$  und daher im allgemeinen nicht vernachlässigbar.

Mit Hilfe von (3.24) und (3.25) lautet das Gleichungssystem (3.23) nun

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} + \bar{\kappa}^2\right) \mathbf{U} \vec{F} = \vec{0} \quad (3.26)$$

mit der Lösung

$$\vec{F} = \mathbf{U}^\dagger \bar{\kappa}^{-1/2} \left[ \exp \left( i \int_{R_1}^R \bar{\kappa} dR' \right) \vec{A} + \exp \left( -i \int_{R_1}^R \bar{\kappa} dR' \right) \vec{B} \right]. \quad (3.27)$$

Hierbei sind die Komponenten von  $\vec{A}$  und  $\vec{B}$  frei wählbare Konstanten, die Diagonalmatrizen  $\exp \left( \pm i \int_{R_1}^R \bar{\kappa} dR' \right)$  bzw.  $\bar{\kappa}^\beta$  besitzen die Elemente  $\exp \left( \pm i \int_{R_1}^R \bar{\kappa}_{j\Lambda} dR' \right)$  bzw.  $(\bar{\kappa}_{j\Lambda})^\beta$ . Die Wahl der unteren Integrationsgrenze  $R_1$  ist willkürlich und legt nur den Phasennullpunkt fest.

Hiermit ist der erste Schritt abgeschlossen. Im zweiten Schritt wird das vollständige Kanalgleichungssystem (3.22) gelöst. Eine längere, aber einfache Rechnung zeigt, daß die Lösung von (3.22) und damit auch des vollständigen Gleichungssystems (2.24) gegeben ist durch

$$\vec{F} = \tau^+ \mathbf{U}^\dagger \bar{\kappa}^{-1/2} \exp \left( i \int_{R_1}^R \bar{\kappa} dR' \right) \vec{A} + \tau^- \mathbf{U}^\dagger \bar{\kappa}^{-1/2} \exp \left( -i \int_{R_1}^R \bar{\kappa} dR' \right) \vec{B}. \quad (3.28)$$

Die Lösung (3.28) des vollständigen Gleichungssystems unterscheidet sich von der Lösung (3.27) des zuerst behandelten Systems lediglich durch zusätzliche Matrizen  $\tau^\pm$ . Diese sind durch ihre Elemente

$$\begin{aligned} (\tau^\pm)_{j\Lambda, j'\Lambda'} &:= \delta_{jj'} \delta_{\Lambda\Lambda'} + \frac{m}{M} \gamma_{j'\Lambda'} \left( \pm i \delta_{\Lambda'\Lambda} \bar{\kappa}_{j'\Lambda'} \langle u^{j\Lambda} | \zeta' | u^{j'\Lambda'} \rangle \right. \\ &\quad + \delta_{\Lambda', \Lambda-1} \frac{1}{2R} \sqrt{(L+\Lambda)(L-\Lambda+1)} \langle u^{j\Lambda} | \xi' + i\eta' | u^{j', \Lambda'} \rangle g_{j', \Lambda'} \\ &\quad \left. - \delta_{\Lambda', \Lambda+1} \frac{1}{2R} \sqrt{(L+\Lambda+1)(L-\Lambda)} \langle u^{j\Lambda} | \xi' - i\eta' | u^{j', \Lambda'} \rangle g_{j, \Lambda} \right) \end{aligned} \quad (3.29)$$

definiert. Sie setzen sich zusammen aus der Einheitsmatrix und Außerdiagonaltermen von der Größenordnung  $\mathcal{O} \left( \sqrt{\frac{m}{M}} \right)$  bzw.  $\mathcal{O} \left( \sqrt{\frac{m}{M}} \frac{a}{R} \right)$ , wobei  $a$  die typische räumliche Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktion ist. Aus den Bedingungen (3.20) folgt, daß bei der Berechnung von  $\frac{d\vec{F}}{dR}$  lediglich die Exponentialfunktionen abgeleitet zu werden brauchen. Außerdem können in den Termen  $\frac{1}{R} \mathbf{X} \vec{F}$  und  $\mathbf{Z} \frac{d}{dR} \vec{F}$  auf der rechten Seite der gekoppelten Kanalgleichungen (3.22) die  $\tau^\pm$ -Matrizen durch Einheitsmatrizen ersetzt werden.

### 3.4.3 Extrapolation der Lösungen für große Kernabstände nach $R \rightarrow \infty$ , Zusammenhang zwischen den Stromamplituden und der Lösung des gekoppelten Gleichungssystems

Um einen Zusammenhang zwischen den Stromamplituden  $a_{j\Lambda}^{\pm}$  aus Abschnitt 3.4.2 und den Koeffizienten  $A_{j\Lambda}, B_{j\Lambda}$  der Lösung (3.28) der gekoppelten Kanalgleichungen (2.24) herzustellen, wird (3.28) bis  $R \rightarrow \infty$  fortgesetzt. Hierbei vereinfacht sich der Ausdruck für die  $\tau^{\pm}$ -Matrizen aus Gleichung (3.29). Sie gehen in die  $t^{\pm}$ -Matrizen aus Gleichung (3.15) über, die bei der Entwicklung der asymptotischen Wellenfunktion zur Beschreibung der Bewegung in atomaren Eigenfunktionen eingeführt wurden. Außerdem gehen sowohl die Wellenzahlen  $\kappa_{j\Lambda}$  als auch die  $\bar{\kappa}_{j\Lambda}$  in ihre asymptotischen Werte  $k_{j\Lambda}$  aus (2.18) über und es gilt für  $R \rightarrow \infty$

$$\int_{R_1}^R \bar{\kappa}_{j\Lambda} dR' \rightarrow k_{j\Lambda} R + \phi_{j\Lambda} \quad (3.30)$$

mit den vom Kernabstand unabhängigen Phasen

$$\phi_{j\Lambda} := \int_{R_1}^{\infty} (\bar{\kappa}_{j\Lambda} - k_{j\Lambda}) dR' - k_{j\Lambda} R_1. \quad (3.31)$$

Die Lösung (3.28) des gekoppelten Gleichungssystems (3.22) vereinfacht sich für  $R \rightarrow \infty$  damit zu

$$\vec{F} = \mathbf{t}^+ \mathbf{U}^\dagger \mathbf{k}^{-1/2} \mathbf{e}^{i k R} \mathbf{e}^{i \phi} \vec{A} + \mathbf{t}^- \mathbf{U}^\dagger \mathbf{k}^{-1/2} \mathbf{e}^{-i \phi} \mathbf{e}^{-i k R} \vec{B} \quad (3.32)$$

$$= \mathbf{t}^+ \mathbf{k}^{-1/2} \mathbf{e}^{i k R} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{e}^{i \phi} \vec{A} + \mathbf{t}^- \mathbf{k}^{-1/2} \mathbf{e}^{-i k R} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{e}^{-i \phi} \vec{B}. \quad (3.33)$$

Die Matrixelemente von  $\mathbf{t}^{\pm}$  sind in (3.15) definiert.  $\mathbf{k}^{\beta}$ ,  $\mathbf{e}^{\pm i k R}$  und  $\mathbf{e}^{\pm i \phi}$  sind Diagonalmatrizen mit den Diagonalelementen  $(k_{j\Lambda})^{\beta}$ ,  $e^{\pm i k_{j\Lambda} R}$  bzw.  $e^{\pm i \phi_{j\Lambda}}$ . (3.33) folgt aus (3.32), da die asymptotischen Wellenzahlen  $k_{j\Lambda}$  innerhalb jedes Blocks von  $\mathbf{U}$  identisch sind und somit  $\mathbf{U}$  mit  $\mathbf{k}^{-1/2}$  und  $\mathbf{e}^{\pm i k R}$  vertauscht. Außerdem vertauschen die Diagonalmatrizen  $\mathbf{e}^{\pm i k R}$  und  $\mathbf{e}^{\pm i \phi}$ .

Wird die Lösung des gekoppelten Kanalgleichungssystems für  $R \rightarrow \infty$  mit dem Ausdruck (3.16) für die Entwicklung der asymptotischen Wellenfunktion verglichen, so ergibt sich der Zusammenhang zwischen den Stromamplituden  $a_{j\Lambda}^{\pm}$  in den einzelnen

Kanälen und den Koeffizienten  $A_{j'\Lambda'}, B_{j'\Lambda'}$  der Lösung des gekoppelten Gleichungssystems zu

$$\begin{aligned}\vec{a}^+ &= \mathbf{U}^\dagger \mathbf{e}^{i\phi} \vec{A} \\ \vec{a}^- &= \mathbf{U}^\dagger \mathbf{e}^{-i\phi} \vec{B}.\end{aligned}\quad (3.34)$$

Hiermit läßt sich (3.33) in der Form

$$\vec{F} = \mathbf{t}^+ \mathbf{k}^{-1/2} \mathbf{e}^{i k R} \vec{a}^+ + \mathbf{t}^- \mathbf{k}^{-1/2} \mathbf{e}^{-i k R} \vec{a}^- \quad (3.35)$$

schreiben. Dies ist identisch mit der in Abschnitt 3.4.1 erhaltenen Lösung des asymptotischen Gleichungssystems (3.17). Die Lösungen des Gleichungssystems (2.24) für endliche Kernabstände konvergieren für  $R \rightarrow \infty$  also gegen die Lösungen des asymptotischen Gleichungssystems. Die Lösung (3.28) ist also die Verallgemeinerung von (3.35) auf den Bereich großer Kernabstände.

## 3.5 Bestimmung der S-Matrix

### 3.5.1 Berechnung der S-Matrix aus der asymptotischen Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen

Gleichung (3.35) gibt den Zusammenhang zwischen der Lösung des gekoppelten Kanalgleichungssystems für  $R \rightarrow \infty$  und den Stromamplituden in den einzelnen Kanälen an. Zur Berechnung der in Gleichung (3.9) definierten S-Matrix wird zusätzlich die Ableitung der Radialwellenfunktion benötigt:

$$\frac{d\vec{F}}{dR} = i \mathbf{t}^+ \mathbf{k}^{1/2} \mathbf{e}^{i k R} \vec{a}^+ - i \mathbf{t}^- \mathbf{k}^{1/2} \mathbf{e}^{-i k R} \vec{a}^-. \quad (3.36)$$

Mit Hilfe von (3.35), (3.36) und der Definition der R-Matrix (3.7) ergibt eine kurze Rechnung

$$\begin{aligned}\mathbf{S} &= (-1)^L \mathbf{e}^{-i k R_{\text{Anschluß}}} \mathbf{k}^{1/2} \left( \mathbf{t}^+ - i \mathbf{R} \mathbf{t}^+ \mathbf{k} \right)^{-1} \times \\ &\quad \left( \mathbf{t}^- + i \mathbf{R} \mathbf{t}^- \mathbf{k} \right) \mathbf{k}^{-1/2} \mathbf{e}^{-i k R_{\text{Anschluß}}} \quad \text{für } R_{\text{Anschluß}} \rightarrow \infty.\end{aligned}\quad (3.37)$$

Hierbei wurde vorausgesetzt, daß die Matrix  $(t^+ - i \mathbf{R} t^+ \mathbf{k})$  invertierbar ist.

Gleichung (3.37) ist das zentrale Ergebnis dieses Kapitels. Es zeigt, wie die S-Matrix aus der durch die R-Matrix charakterisierten Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen berechnet werden kann.

Werden in Gleichung (3.37) die  $t^\pm$ -Matrizen durch Einheitsmatrizen ersetzt, so folgt die übliche, schon von Mott und Massey angegebene Beziehung zwischen S- und R-Matrix ([MoM 65])

$$\mathbf{S} = (-1)^L e^{-ik R_{\text{Anschluß}}} \mathbf{k}^{1/2} (\mathbf{1} - i \mathbf{R} \mathbf{k})^{-1} \times (\mathbf{1} + i \mathbf{R} \mathbf{k}) \mathbf{k}^{-1/2} e^{-ik R_{\text{Anschluß}}} \quad \text{für } R_{\text{Anschluß}} \rightarrow \infty. \quad (3.38)$$

Diese Relation gilt also für den Fall, daß der Unterschied zwischen Kernabstand und Schwerpunktsabstand vernachlässigt wird bzw. daß asymptotisch sämtliche nicht verschwindenden Kopplungsmatrixelemente vernachlässigt werden.

Durch Vergleich von Gleichung (3.37) mit dem bisher verwendeten Ausdruck (3.38) wird ersichtlich, daß das in dieser Arbeit vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung der S-Matrix nur unwesentlich komplizierter als das bisherige Verfahren ist. Zum einen beinhaltet Gleichung (3.37) im Vergleich zu (3.38) lediglich zwei zusätzliche Matrixmultiplikationen. Zum anderen sind die zusätzlichen  $t^\pm$ -Matrizen leicht zu bestimmen, da hierfür neben den asymptotischen Wellenzahlen lediglich die atomaren Übergangsdipolmatrixelemente benötigt werden.

### 3.5.2 Berechnung der S-Matrix aus der Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen bei endlichen Kernabständen

Gleichung (3.37) zur Bestimmung der S-Matrix aus der R-Matrix ist für praktische Anwendungen schlecht geeignet, da zur Bestimmung der R-Matrix das gekoppelte Kanalgleichungssystem (2.24) bis hin zu sehr großen Kernabständen ( $R_{\text{Anschluß}} \rightarrow \infty$ ) gelöst werden muß. Ursache hierfür sind insbesondere die Terme der Rotationskopplung, die nur für sehr große Kernabstände vernachlässigbar sind.

Mit Hilfe der Gleichungen (3.34) kann jedoch die S-Matrix bereits aus der Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen bei endlichen Kernabständen berechnet werden. Hierzu wird davon ausgegangen, daß ein Kernabstand  $R = R_0$  existiert, ab dem die Lösung

der gekoppelten Kanalgleichungen mit hinreichender Genauigkeit durch (3.28) gegeben ist.

Im Rahmen der in Abschnitt 3.4.2 gemachten Näherungen brauchen zur Berechnung von  $\frac{d\vec{F}}{dR}$  nur die Exponentialfunktionen in (3.28) differenziert zu werden. Daher erhält man durch zum vorigen Abschnitt analoge Überlegung nach längerer, aber leichter Rechnung folgende Gleichung für die S-Matrix

$$\mathbf{S} = (-1)^L \mathbf{U}^\dagger \mathbf{e}^{-i\varphi} \bar{\kappa}^{1/2} \mathbf{U} \left( \tau^+ - i \mathbf{R} \tau^+ \mathbf{U}^\dagger \bar{\kappa} \mathbf{U} \right)^{-1} \times \left( \tau^- + i \mathbf{R} \tau^- \mathbf{U}^\dagger \bar{\kappa} \mathbf{U} \right) \mathbf{U}^\dagger \bar{\kappa}^{-1/2} \mathbf{e}^{-i\varphi} \mathbf{U} \Big|_{R=R_{\text{Anschluß}}}. \quad (3.39)$$

Hierbei werden sämtliche Terme auf der rechten Seite an einem Kernabstand  $R = R_{\text{Anschluß}} > R_0$  ausgewertet.  $\mathbf{e}^{-i\varphi}$  ist eine Diagonalmatrix mit den Elementen

$$\exp(-i \varphi_{j\Lambda}(R)) := \exp\left(-i \left[ \int_{R_1}^R \bar{\kappa}_{j\Lambda} dR' - \phi_{j\Lambda} \right]\right) \quad (3.40)$$

und den vom Kernabstand unabhängigen Phasen  $\phi_{j\Lambda}$  aus (3.31).

Wegen

$$e^{-i\varphi_{j\Lambda}(R)} \rightarrow e^{-i k_{j\Lambda} R} \quad \text{für } R \rightarrow \infty \quad (3.41)$$

und

$$\bar{\kappa}_{j\Lambda}(R) \rightarrow k_{j\Lambda} \quad \text{für } R \rightarrow \infty \quad (3.42)$$

vertauscht die U-Matrix für  $R \rightarrow \infty$  sowohl mit der  $\mathbf{e}^{-i\varphi}$ -Matrix als auch mit den Matrizen  $\bar{\kappa}^\beta$ . Außerdem vereinfachen sich für  $R \rightarrow \infty$  die  $\tau^\pm$ -Matrizen zu den  $t^\pm$ -Matrizen. Daher konvergiert der Ausdruck (3.39) für  $R_{\text{Anschluß}} \rightarrow \infty$  gegen den in Abschnitt 3.5.1 erhaltenen Ausdruck (3.37).

Für Stoßsysteme, bei denen nur Radialkopplungen Berücksichtigung finden (siehe z.B. das in Abschnitt 4.4 diskutierte System  $\text{H} + \text{C}^{4+}$ ), ist aufgrund von  $\mathbf{J} = \mathbf{0}$  die U-Matrix gleich der Einheitsmatrix und die  $\bar{\kappa}$ -Matrix gleich der  $\kappa$ -Matrix, weshalb sich der Ausdruck für die S-Matrix zu

$$\mathbf{S} = (-1)^L \mathbf{e}^{-i\varphi} \kappa^{1/2} \left( \tau^+ - i \mathbf{R} \tau^+ \kappa \right)^{-1} \left( \tau^- + i \mathbf{R} \tau^- \kappa \right) \kappa^{-1/2} \mathbf{e}^{-i\varphi} \Big|_{R=R_{\text{Anschluß}}} \quad (3.43)$$

vereinfacht. Wegen  $\mathbf{X} = \mathbf{0}$  sind die  $\tau^\pm$ -Matrizen statt durch (3.29) in diesem Fall durch den einfacheren Ausdruck

$$\tau_{j\Lambda, j'\Lambda'}^\pm := \delta_{\Lambda\Lambda'} \left( \delta_{jj'} \pm i \frac{m}{M} \gamma_{j'\Lambda'} \kappa_{j'\Lambda'} \langle u^{j\Lambda} | \zeta' | u^{j'\Lambda'} \rangle \right) \quad (3.44)$$

gegeben.  $\tau^\pm$  koppelt hierbei nur Zustände mit gleichem  $\Lambda$ .

# 4

## Beispiele

### 4.1 Allgemeines

#### 4.1.1 Quantenchemische Daten

In das gekoppelte Kanalgleichungssystem (2.24) gehen sowohl Potentiale als auch Radial- und Rotationskopplungsmatrixelemente ein. Diese wurden für die Stoßsysteme  $H + Na$  sowie  $H + He$  mit Hilfe eines Quantenchemieprogrammes auf der Basis von Multireference Single and Double-Excitation Configuration Interaction Wellenfunktionen ([BrP 87]) und Gaußschen Atomorbital-Basissätzen ([Huz 84]) berechnet („MRD-CI-Programm“). Die elektronischen Basisfunktionen wurden hierbei stets reell gewählt. Damit sind alle in die gekoppelten Kanalgleichungen eingehenden Matrixelemente ebenfalls reell. Für das Stoßsystem  $H + C^{4+}$  wurden die Daten aus [VDL 99] übernommen. Diese wurden mit Hilfe des Programms MOLPRO berechnet [Mol 95]. Ausgangspunkt war in allen Fällen eine adiabatische Basis, wie sie in (2.26) definiert ist.

Die von dem MRD-CI-Programm erreichten Fehlergrenzen liegen bei kleinen Kernabständen für Potentiale im Bereich von 0,2 eV. Für die  $\frac{\partial}{\partial R}$ -Kopplungsmatrixelemente und die Matrixelemente der Rotationskopplung liegen die Unsicherheiten im Bereich  $1,5 \cdot 10^{-2}$  a.u. [BrP 87]. Innerhalb dieser Grenzen wurden die numerischen Daten für die Potentiale und Matrixelemente als Funktion des Kernabstandes geglättet. Zusätzlich war es notwendig, die Daten für große Kernabstände an ihre korrekten, aus

spektroskopischen Untersuchungen bekannten asymptotischen Werte ([RaS 85]) anzupassen.

Im Gegensatz zu den bisher angeführten Größen sind die von Quantenchemieprogrammen berechneten Werte der  $\frac{\partial^2}{\partial R^2}$ - bzw.  $\mathcal{J}_+ \mathcal{J}_- + \mathcal{J}_- \mathcal{J}_+$ -Matrixelemente unzuverlässig. Diejenigen Terme aus den gekoppelten Kanalgleichungen (2.24), die solche Matrixelemente enthalten, sind jedoch nur von der Größenordnung  $\mathcal{O}\left(\frac{m}{M}\right)$  relativ zu den führenden Termen (vgl. Abschnitt 2.4) und scheinen daher vernachlässigbar. Es stellt sich jedoch heraus, daß (2.24) ohne die Berücksichtigung der Terme mit den  $\frac{\partial^2}{\partial R^2}$ -Matrixelementen die Teilchenzahlerhaltung verletzt.

Daher werden lediglich die Terme mit den  $\mathcal{J}_+ \mathcal{J}_- + \mathcal{J}_- \mathcal{J}_+$ -Matrixelementen vernachlässigt. Für die  $\frac{\partial^2}{\partial R^2}$ -Matrixelemente sollte eine grobe Modellierung genügen. Unter Verwendung der für reelle Matrixelemente gültigen Beziehungen  $\langle \frac{\partial}{\partial R} u^{j\Lambda} | u^{j'\Lambda} \rangle = -\langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda} \rangle$  und  $\frac{d}{dR} \langle \frac{\partial}{\partial R} u^{j\Lambda} | u^{j'\Lambda} \rangle = \langle \frac{\partial^2}{\partial R^2} u^{j\Lambda} | u^{j'\Lambda} \rangle + \langle \frac{\partial}{\partial R} u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} u^{j'\Lambda} \rangle$  kann leicht nachgerechnet werden, daß die folgende Gleichung erfüllt sein muß:

$$\langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | u^{j'\Lambda} \rangle - \langle u^{j'\Lambda} | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | u^{j\Lambda} \rangle = 2 \frac{d}{dR} \langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda} \rangle. \quad (4.1)$$

Eine Modellierung der Matrixelemente in der Form

$$\langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | u^{j'\Lambda} \rangle := \frac{d}{dR} \langle u^{j\Lambda} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda} \rangle \quad (4.2)$$

erfüllt (4.1) und gewährleistet auch die Teilchenzahlerhaltung. (4.2) wird bei allen in diesem Kapitel behandelten Stoßsystemen verwendet.

### Matrixelemente zwischen spiegelsymmetrischen Basisfunktionen

Die verwendeten Quantenchemieprogramme benutzen zur Berechnung von Potentialen und Kopplungsmatrixelementen Basisfunktionen  $u^{j\Lambda\pm}$  mit definierter Reflektions-symmetrie bzgl. der  $\xi$ - $\zeta$ -Ebene. Diese wurden bereits in Abschnitt 2.3.2 eingeführt und sind Linearkombinationen der  $u^{j\Lambda}$  aus Gleichung (2.13).

Vor dem Stoß bilden die Stoßpartner in allen behandelten Beispielen einen  $\Sigma^+$ -Zustand. Außerdem beschränken sich alle angeführten Beispiele auf die Behandlung von  $\Sigma^+$  und  $\Pi$ -Zuständen.

- Für  $\Pi$ -Zustände, d.h.  $|\Lambda| = 1$  gilt [Gro 86]

$$u^{j,1\pm}(\vec{r}; R) := \frac{u^{j,1}(\vec{r}; R) \mp u^{j,-1}(\vec{r}; R)}{\sqrt{2}}. \quad (4.3)$$

Die symmetrisierten Wellenfunktionen besitzen die Eigenschaften

$$\begin{aligned} \sigma_{\eta}^{\text{el}} u^{j,1\pm}(\vec{r}; R) &= \pm u^{j,1\pm}(\vec{r}; R) \\ \mathcal{J}_{\zeta} u^{j,1\pm}(\vec{r}; R) &= \hbar u^{j,1\mp}(\vec{r}; R), \end{aligned} \quad (4.4)$$

wobei der Operator  $\sigma_{\eta}^{\text{el}}$  die elektronischen Koordinaten an der  $\xi$ - $\zeta$ -Ebene spiegelt.

- Für  $\Sigma^+$ -Zustände ( $\Lambda = 0$ ) gilt

$$\begin{aligned} \sigma_{\eta}^{\text{el}} u^{j,\Sigma^+}(\vec{r}; R) &= + u^{j,\Sigma^+}(\vec{r}; R) \\ \mathcal{J}_{\zeta} u^{j,\Sigma^+}(\vec{r}; R) &= 0. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Bei  $\Sigma^+$ -Zuständen gibt es keinen Unterschied zwischen  $\sigma_{\eta}^{\text{el}}$  und  $\mathcal{J}_{\zeta}$  Eigenzuständen. Für sie gilt  $\langle u^{l\Lambda+} | \hat{O} | u^{j\Lambda+} \rangle = \langle u^{l\Lambda} | \hat{O} | u^{j\Lambda} \rangle$  mit  $\hat{O} = \mathcal{H}_{el}, \frac{\partial}{\partial R}, \frac{\partial^2}{\partial R^2}$ .

Mit Hilfe dieser Gleichungen folgen Relationen zwischen den vom MRD-CI-Programm berechneten  $i\mathcal{J}_{\eta}$ -Matrixelementen und den in das gekoppelte Kanalgleichungssystem (2.24) eingehenden  $\mathcal{J}_{\pm}$  Matrixelementen (alle Matrixelemente sind reell)

$$\langle u^{j'1} | \mathcal{J}_+ | u^{j0} \rangle = \langle u^{j0} | \mathcal{J}_- | u^{j'1} \rangle = -\sqrt{2} \langle u^{j0+} | i\mathcal{J}_{\eta} | u^{j'1+} \rangle. \quad (4.6)$$

Bei Verwendung einer adiabatischen Basis für alle Kernabstände lautet das numerisch zu lösende gekoppelte Gleichungssystem für  $\Sigma^+$  und  $\Pi$ -Zustände (d.h.  $\Lambda = 0, 1$ ) somit

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} + H_{j\Lambda}(R) + \frac{\hbar^2 (L(L+1) - \Lambda^2)}{2MR^2} - E \right) F_{j\Lambda}(R) = \\ + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{j'} \left[ 2 \langle u^{j\Lambda+} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j'\Lambda+} \rangle \frac{d}{dR} F_{j'\Lambda}(R) + \langle u^{j\Lambda+} | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | u^{j'\Lambda+} \rangle F_{j'\Lambda}(R) \right] \\ + \frac{\hbar^2}{2MR^2} \sum_{j', \Lambda'=0,1} \frac{2}{\hbar} \sqrt{L(L+1)} (\Lambda' - \Lambda) \langle u^{j\Lambda+} | i\mathcal{J}_{\eta} | u^{j'\Lambda'+} \rangle F_{j'\Lambda'}(R). \end{aligned} \quad (4.7)$$

## 4.1.2 Numerische Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen

Zur numerischen Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen wird die Anzahl der elektronischen Basiszustände  $u^{j\Lambda+}$  auf eine endliche Anzahl  $N$  beschränkt ( $N = 4$  in allen folgenden Beispielen). Dies reduziert (2.24) bzw. (4.7) auf  $N$  gekoppelte Differentialgleichungen 2. Ordnung. Hierfür existieren im allgemeinen  $N$  reguläre Lösungen  $F_{j\Lambda}^{(n)}(R)$  ( $j\Lambda$  bezeichnet den Kanal,  $n = 1, \dots, N$  numeriert die Lösungen durch), die die richtige Randbedingung für kleine Kernabstände erfüllen:

$$F_{j\Lambda}^{(n)}(R) \xrightarrow{R \rightarrow 0} 0. \quad (4.8)$$

Gleichung (4.8) bedeutet, daß die Wellenfunktionen im klassisch verbotenen Gebiet, in dem die lokalen Wellenzahlen aus Gleichung (3.18) rein imaginär sind, schnell auf null abfallen müssen. Hierzu wird ein Kernabstand  $R_{\text{Start}}$  definiert, der für alle Kanäle im klassisch verbotenen Bereich liegt

$$E - H_{j\Lambda}(R_{\text{Start}}) - \frac{\hbar^2(L(L+1) - \Lambda^2)}{2MR_{\text{Start}}^2} < 0 \quad \text{für alle } j\Lambda. \quad (4.9)$$

Für  $R > R_{\text{Start}}$  werden die Funktionen  $F_{j\Lambda}(R)$  durch WKB-Funktionen ausgedrückt [Sch 92]. Im Bereich  $R_{\text{Start}} \leq R \leq R_{\text{Anschluß}}$  werden mit Hilfe von NAG-Routinen ([Duc 90], [Roc 88])  $N$  linear unabhängige reelle Lösungen des gekoppelten Gleichungssystems (2.24) berechnet.  $R_{\text{Start}}$  und  $R_{\text{Anschluß}}$  werden hierbei so gewählt, daß sie ohne Einfluß auf die Endergebnisse sind.

Sind die Lösungen  $F_{j\Lambda}^{(n)}$  der gekoppelten Kanalgleichungen am Kernabstand  $R = R_{\text{Anschluß}}$  bekannt und zwei  $N \times N$ -Matrizen  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{Q}$  elementweise durch

$$P_{j\Lambda,n} := F_{j\Lambda}^{(n)}(R_{\text{Anschluß}}), \quad Q_{j\Lambda,n} := \left. \frac{dF_{j\Lambda}^{(n)}(R)}{dR} \right|_{R=R_{\text{Anschluß}}} \quad (4.10)$$

definiert, so ist die R-Matrix (3.7) am Kernabstand  $R = R_{\text{Anschluß}}$  – vorausgesetzt, die Matrix  $\mathbf{Q}^{-1}$  existiert – gegeben durch

$$\mathbf{R} = \mathbf{P} \mathbf{Q}^{-1}. \quad (4.11)$$

(4.11) wird zur Berechnung der R-Matrix aus der numerischen Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen verwendet. Aus der R-Matrix werden mit Hilfe des in Kapitel 3 geschilderten Verfahrens die Elemente der S-Matrix und daraus die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den einzelnen Kanälen bestimmt. Abbildung 4.1 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen den Potentialen, der Stoßenergie und der Wahl von  $R_{\text{Start}}$  sowie  $R_{\text{Anschluß}}$ .

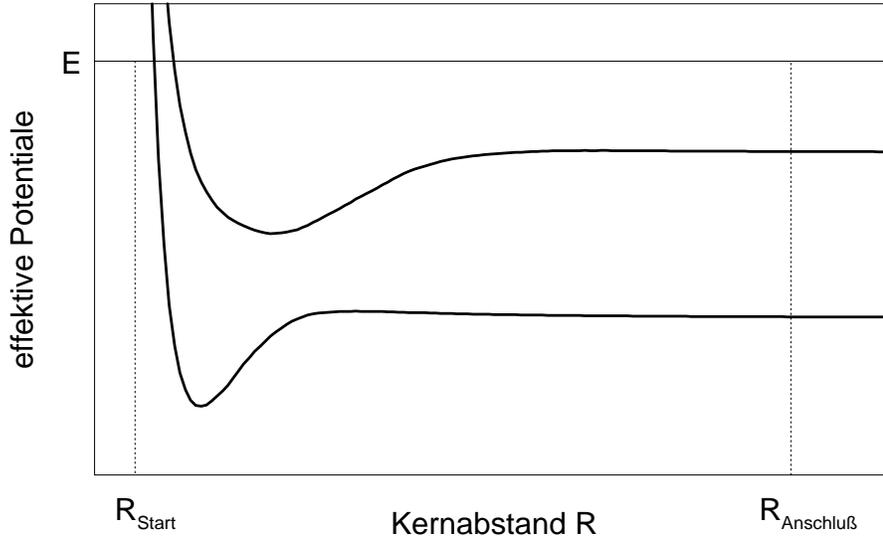


Abbildung 4.1: Zusammenhang zwischen den effektiven Potentialen (Potentiale plus Zentrifugalterm, dicke Linien), der Stoßenergie  $E$  (dünne Linie) und der Wahl von  $R_{\text{Start}}$  und  $R_{\text{Anschluß}}$  (gestrichelte Linien). Der Grenzwert der potentiellen Energie für  $R \rightarrow \infty$  im einlaufenden Kanal definiert den Energienullpunkt.  $R_{\text{Start}}$  liegt für alle Kanäle im klassisch verbotenen Gebiet. Zwischen  $R_{\text{Start}}$  und  $R_{\text{Anschluß}}$  wird das gekoppelte Kanalgleichungssystem numerisch gelöst. Bei  $R = R_{\text{Anschluß}}$  wird die R-Matrix gemäß Gleichung (4.11) bestimmt.

In jedem der diskutierten Beispiele ist vor dem Stoß lediglich ein elektronischer Zustand (Index  $_{\text{ein}}$ ) besetzt. Dieser ist jeweils ein  $\Sigma$ -Zustand, so daß von allen einlaufenden Stromamplituden  $a_{j\Lambda}^-$  aus (3.8) nur ein Wert von null verschieden ist:

$$a_{j\Lambda}^- = \delta_{\Lambda 0} \delta_{jj_{\text{ein}}}. \quad (4.12)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit  $P_{j\Lambda}$  in den Kanal  $j\Lambda$  ist somit für eine gegebene Stoßenergie  $E$  und einen festen Gesamtdrehimpuls  $L$  gegeben durch [NiU 84]

$$P_{j\Lambda}(L, E) = |S_{j\Lambda, j_{\text{ein}0}}(L, E)|^2. \quad (4.13)$$

Außer für Energien direkt an der Prozeßschwelle tragen sehr viele Werte des Gesamtdrehimpulses  $L$  zum Stoßquerschnitt bei. Daher wird  $L$  in allen numerischen Rechnungen als quasikontinuierliche Variable betrachtet und durch den Stoßparameter

$$b := \frac{\sqrt{L(L+1)}}{k_{\text{ein}}} \quad (4.14)$$

ersetzt.  $k_{\text{ein}}$  bezeichnet die asymptotische Wellenzahl (2.18) im einlaufenden Kanal. Die inelastischen Anregungsquerschnitte werden aus Gründen der Rechenzeiterparnis statt als Partialwellensummen als Integrale über den Stoßparameter berechnet

$$\sigma_{\text{int}, j\Lambda}(E) = 2\pi \int_0^{b_{\text{max}}} b P_{j\Lambda}(b, E) db, \quad (4.15)$$

wobei  $b_{\text{max}}$  ein Stoßparameter ist, oberhalb dessen keine inelastischen Prozesse mehr auftreten. Diese Vereinfachung wird durch Vergleichsrechnungen gerechtfertigt, bei denen der integrale Querschnitt zusätzlich mit Hilfe der Partialwellensumme berechnet wurde. Die Ergebnisse beider Verfahren weichen nur unwesentlich voneinander ab (siehe Abschnitt 4.2.4 für Einzelheiten).

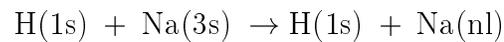
### Verwendete Rechnersysteme und Rechenzeiten

Alle zur numerischen Lösung des gekoppelten Kanalgleichungssystems und zur Berechnung der Stoßquerschnitte entwickelten Programme wurden in FORTRAN 90 unter Verwendung zahlreicher NAG-Routinen ([Duc 90], [Roc 88]) geschrieben. Die numerischen Berechnungen erfolgten auf einer Workstation des Typs IBM RS 6000. Die Rechenzeiten betragen hierbei pro Stoßenergie und Stoßparameterwert zwischen 4 CPU-Sekunden (Stoßsystem HHe mit Stoßenergie  $E = 20$  eV und  $R_{\text{Anschluß}} = 15$  a.u.) und 125 CPU-Sekunden (Stoßsystem HC<sup>4+</sup> mit Stoßenergie  $E = 60$  eV und  $R_{\text{Anschluß}} = 45$  a.u.). Der Programmcode wurde nicht rechner-spezifisch optimiert.

## 4.2 Das System H + Na

### 4.2.1 Potentiale und Matrixelemente

Das aus den beiden Atomen Wasserstoff und Natrium gebildete Stoßsystem NaH läßt sich in ein Singulett- und ein Triplettssystem aufteilen. Diese beiden Untersysteme koppeln nicht miteinander, so daß sie bei der Berechnung von Stoßquerschnitten unabhängig voneinander behandelt werden können. Im Rahmen der numerischen Behandlung des inelastischen Stoßprozesses



werden in beiden Untersystemen lediglich die jeweils vier energetisch tiefsten adiabatischen NaH-Zustände verwendet, andere Zustände werden hier nicht berücksichtigt.

Ausgangspunkt der Berechnungen waren Potentiale und Matrixelemente in den Koordinaten aus Abbildung 2.1(d). Diese wurden sowohl für das Triplett- als auch für das Singulettssystem mit Hilfe der Transformationsgleichungen (3.3) - (3.5) in entsprechende Größen des Jakobikoordinatensystems aus Abbildung 2.1(a) umgerechnet. Die transformierten Daten sind in Abbildung 4.2 zusammengestellt. Abbildung 4.2(a, b) enthält die niedrigsten adiabatischen NaH-Zustände. Die Radialkopplungen sind in Abbildung 4.2(c, d), die Rotationskopplungen in Abbildung 4.2(e, f) dargestellt. Die Daten für das Singulettssystem befinden sich jeweils in der linken, die Daten für das Triplettssystem in der rechten Spalte.

In Abbildung 4.2(a, b) bezeichnen dicke Linien die bei der Lösung der gekoppelten Kanalgleichungen verwendeten Potentialkurven. Durchgezogene Linien entsprechen hierbei  $\Sigma$ -Zuständen, gestrichelte Linien  $\Pi$ -Zuständen. Die berechneten asymptotischen Werte der Potentiale wurden im Bereich  $R > 20 \text{ a.u.}$  abgeändert, um die korrekten asymptotischen Werte zu erhalten. Die Korrekturen betragen hierbei etwa 0,08 eV für die H+Na(3p)-Asymptote und 0,25 eV für die H+Na(4s)-Asymptote. Einige Matrixelemente der Radialkopplung besitzen für  $R \rightarrow \infty$  einen von null verschiedenen Grenzwert. Dies ist in Übereinstimmung mit Gleichung (3.6) und folgt aus der Tatsache, daß die Elektronenkoordinate vom Schwerpunkt der Schwerteilchen aus gemessen wird. Die nicht verschwindenden Grenzwerte liegen im Bereich einiger  $10^{-3} \text{ a.u.}$

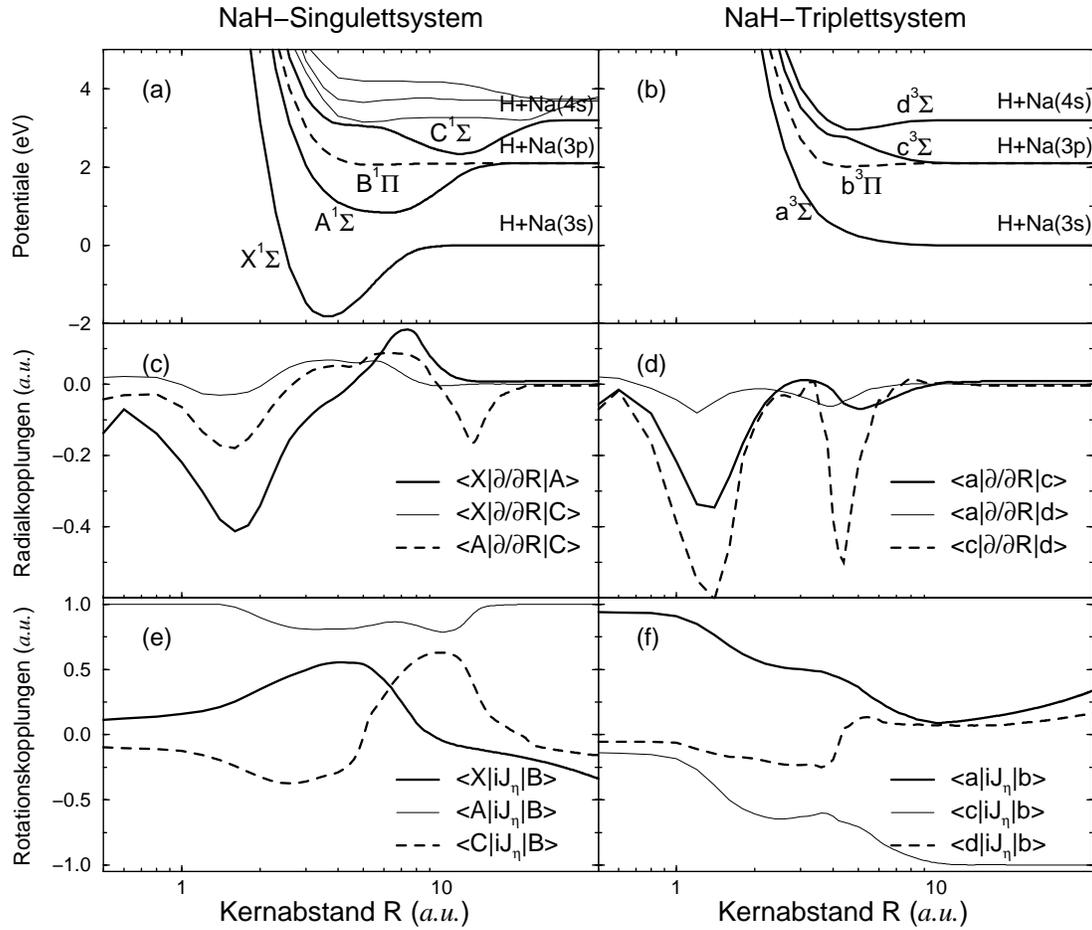


Abbildung 4.2: *Quantenchemische Daten für das Stoßsystem NaH. Die Abbildungen links und rechts entsprechen dem Singulett- bzw. Triplettssystem. (a) und (b) zeigen die adiabatischen Potentiale. Dicke Linien bezeichnen in der Rechnung verwendete Zustände. Hierbei sind  $\Sigma$ -Zustände durchgezogen,  $\Pi$ -Zustände gestrichelt markiert. (c) und (d) zeigen die Radialkopplungsmatrixelemente, (e) und (f) die Rotationskopplungsmatrixelemente.*

und sind damit verhältnismäßig klein. Ursache hierfür ist der kleine Betrag des Skalierungsfaktors  $|\gamma_{j\Lambda}| = \frac{M_H}{M_H + M_{Na}} \simeq 0,04$  in (3.6), da die inelastischen Prozesse am schwereren Atom stattfinden. Der lineare Anstieg einiger Matrixelemente der Rotationskopplung für große Kernabstände ist in Übereinstimmung mit Gleichung (3.4). Er hat zur Folge, daß die entsprechenden Terme in dem gekoppelten Gleichungssystem (4.7) für große Kernabstände statt mit  $R^{-2}$  nur mit  $R^{-1}$  abfallen.

Inelastische Übergänge können in Bereichen auftreten, in denen sich Potentialkurven einander stark annähern und außerdem der entsprechende Kopplungsterm in den gekoppelten Gleichungen groß ist. Im NaH-Quasimolekül gibt es viele solcher Bereiche. So zeigt Abbildung 4.2(a), daß das Singulettssystem von einer Reihe vermiedener Kreuzungen dominiert wird. Diese resultieren aus der Kreuzung der  $\text{Na}^+\text{H}^-$ -Ionenpaarkurve mit verschiedenen Potentialkurven der neutralen NaH-Zustände. Im Triplettssystem (Abbildung 4.2(b)) hingegen tritt aufgrund der Abwesenheit einer Ionenpaarkurve keine Serie vermiedener Kreuzungen auf. Für kleine Kernabstände kommen sich hier jedoch die  $a^3\Sigma$  und  $b^3\Pi$ -Potentialkurven sehr nahe [BGH 99]. Zusammen mit der großen Rotationskopplung bei kleinen Kernabständen zwischen diesen Kanälen ist hierdurch ebenfalls ein sehr effektiver Mechanismus für inelastische Übergänge gegeben [DKO 78].

## 4.2.2 Übergangswahrscheinlichkeiten

Für den Vektor  $\vec{F}$  der Lösungen der zugrunde liegenden gekoppelten Gleichungssysteme (3.22) bzw. (4.7) wird folgende Schreibweise verwendet:

$$\vec{F} := \begin{pmatrix} F_{3s} \\ F_{3p\sigma} \\ F_{3p\pi} \\ F_{4s} \end{pmatrix}. \quad (4.16)$$

Hierbei wurden die Indizes  $j\Lambda$  durch die Bezeichnung der asymptotischen atomaren Zustände  $3s, 3p\sigma, 3p\pi, 4s$  des Natriums ersetzt. Mit diesen Bezeichnungen findet man in der Notation von Abschnitt 3.4 für das Stoßsystem NaH folgende zur Beschreibung der asymptotischen Lösung des gekoppelten Gleichungssystems benötigte Größen:

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad \bar{\kappa}^2 = \begin{pmatrix} \kappa_{3s}^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{3p\sigma}^2 + \frac{\Delta}{R^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{3p\sigma}^2 - \frac{\Delta}{R^2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \kappa_{4s}^2 \end{pmatrix}. \quad (4.17)$$

Die  $\kappa_{j\Lambda}$  sind hierbei die in (3.18) definierten lokalen Wellenzahlen und

$$\Delta = -\frac{2}{\hbar} \sqrt{L(L+1)} \langle u^{3p\pi+} | i\mathcal{J}_\eta | u^{3p\sigma+} \rangle = -\frac{2}{\hbar} b k_{\text{ein}} \langle u^{3p\pi+} | i\mathcal{J}_\eta | u^{3p\sigma+} \rangle. \quad (4.18)$$

Die J-Matrix aus (3.21) koppelt nur die asymptotisch zu den Zuständen  $\text{H} + \text{Na}(3p\sigma)$  und  $\text{H} + \text{Na}(3p\pi)$  führenden Kanäle. In der U-Matrix treten daher nur zwischen diesen beiden Kanälen Außerdiagonalelemente auf. Nur für diese Kanäle unterscheiden sich die Einträge der  $\kappa^2$ -Matrix von denen der  $\bar{\kappa}^2$ -Matrix. Mit den Größen aus (4.17) und der durch die numerische Integration der gekoppelten Kanalgleichungen (4.7) bestimmten R-Matrix wird die S-Matrix gemäß Gleichung (3.39) berechnet. Aus deren Elementen werden die Übergangswahrscheinlichkeiten und Stoßquerschnitte gemäß (4.13) und (4.15) berechnet.

Trotz für  $R \rightarrow \infty$  von null verschiedener Matrixelemente der Radialkopplung sind für große Kernabstände die Übergangswahrscheinlichkeiten konstant, d.h. es treten auch bei großen Kernabständen keine elektronischen Übergänge auf. Als Beleg hierfür wurde bei einer festen Stoßenergie ( $E = 50$  eV) und einem festen Stoßparameter ( $b = 2$  a.u., entspricht einem Gesamtbahndrehimpuls von  $L = 160$ ) der Kernabstand  $R_{\text{Anschluß}}$ , an dem die R-Matrix bestimmt wurde, variiert. Abbildung 4.3 zeigt die mit drei verschiedenen Verfahren berechneten Absolutquadrate der S-Matrixelemente für das NaH-Singulettssystem, die den Übergangswahrscheinlichkeiten entsprechen. Dicke Linien entsprechen der Berechnung mit dem in Kapitel 3 entwickelten Verfahren. Die Berechnung mit  $\mathbf{U} = \tau^\pm = \mathbf{1}$  sowie  $\bar{\kappa}^2 = \kappa^2$  (dünne Kurven) entspricht dem Fall, daß die gekoppelten Kanalgleichungen für  $R \leq R_{\text{Anschluß}}$  mit den Matrixelementen aus Abbildung 4.2 numerisch gelöst werden und für größere Kernabstände alle auftretenden Kopplungen vernachlässigt werden. Die Schwerteilchen bewegen sich für  $R > R_{\text{Anschluß}}$  also scheinbar unabhängig voneinander. Die alleinige Ersetzung  $\tau^\pm = \mathbf{1}$  in Gleichung (3.39) (gestrichelte Linien) entspricht dem Fall, daß die Matrixelemente aus Abbildung 4.2 für  $R > R_{\text{Anschluß}}$  durch die entsprechenden asymptotischen Matrixelemente in gestrichelten Koordinaten (siehe Gleichungen (3.4), (3.5)) ersetzt werden. Auf diese Weise verschwinden für  $R > R_{\text{Anschluß}}$  die Radialkopplungsmatrixelemente, und die Rotationskopplungsmatrixelemente sind konstant. Für den Kanal  $\text{H} + \text{Na}(4s)$  ergibt sich kein Unterschied zwischen der Berechnung allein mit  $\tau^\pm = \mathbf{1}$  und mit  $\mathbf{U} = \tau^\pm = \mathbf{1}$  sowie  $\bar{\kappa}^2 = \kappa^2$ , da dieser Kanal nicht mit anderen

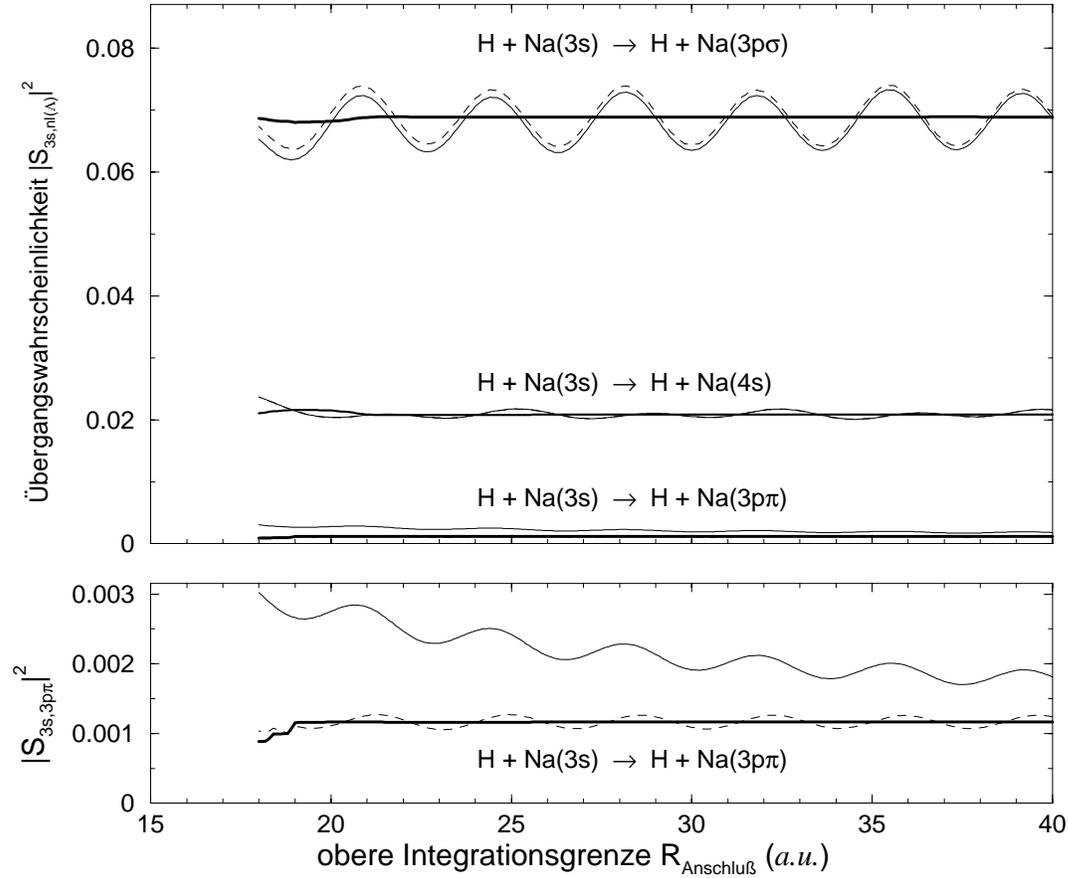


Abbildung 4.3: Absolutquadrate der  $S$ -Matrix-Elemente  $S_{3s, nl(\Lambda)}$  im  $\text{NaH}$ -Singulettssystem berechnet mit variabler Grenze  $R_{\text{Anschluß}}$  der numerischen Integration bei  $E = 50\text{eV}$ ,  $L = 160$ . Diese Werte entsprechen den auslaufenden Strömen in den angeregten Kanälen  $\text{H} + \text{Na}(3p\sigma)$ ,  $\text{H} + \text{Na}(3p\pi)$  bzw.  $\text{H} + \text{Na}(4s)$ , wenn vor dem Stoß nur der Kanal  $\text{H} + \text{Na}(3s)$  besetzt ist. Dicke Linien repräsentieren mit Gleichung (3.39) erhaltene Ergebnisse, dünne Linien stellen Ergebnisse mit  $\bar{\kappa}^2 = \kappa^2$  sowie  $\mathbf{U} = \tau^\pm = \mathbf{1}$  dar. Ergebnisse, in denen in (3.39) lediglich die  $\tau^\pm$ -Matrizen durch Einheitsmatrizen ersetzt wurden, sind gestrichelt dargestellt. In der unteren Abbildung ist die Übergangswahrscheinlichkeit in den Kanal  $\text{H} + \text{Na}(3p\pi)$  vergrößert dargestellt.

Kanälen über die  $\mathbf{U}$ -Matrix verknüpft ist und daher auch kein Unterschied zwischen  $\kappa_{4s}$  und  $\bar{\kappa}_{4s}$  besteht.

Bei der Berechnung mit  $\tau^\pm = \mathbf{1}$  bzw. mit  $\mathbf{U} = \tau^\pm = \mathbf{1}$  sowie  $\bar{\kappa}^2 = \kappa^2$  sind auch für

große Kernabstände Änderungen von  $|S_{3s, nl(\Lambda)}|^2$  zu sehen, die scheinbar inelastische Prozesse wiedergeben. Bei der Verwendung von Gleichung (3.39), d.h. des in dieser Arbeit entwickelten Verfahrens hingegen sind die Übergangswahrscheinlichkeiten in guter Näherung unabhängig von  $R_{\text{Anschluß}}$ . Die verbleibenden Schwankungen sind zu klein, um in Abbildung 4.3 sichtbar zu sein, z.B. besitzen sie bei der obersten Kurve eine Amplitude von  $8 \cdot 10^{-5}$  bei einem Mittelwert der Übergangswahrscheinlichkeit von ca. 0,07 und könnten ihre Ursache in der Vernachlässigung von Termen der Größenordnung  $\mathcal{O}\left(\frac{m}{M}\right)$  relativ zu führenden Termen haben.

In dem unteren Teil von Abbildung 4.3 ist die Übergangswahrscheinlichkeit in den  $\text{Na}(3p\pi)$ -Zustand vergrößert dargestellt. Sie ist bei der Verwendung von Gleichung (3.39) für  $R_{\text{Anschluß}} > 20 \text{ a.u.}$  konstant. Unter Verwendung von  $\tau^\pm = 1$  in Gleichung (3.39) hingegen sind die Änderungen der Übergangswahrscheinlichkeit mit der Wahl von  $R_{\text{Anschluß}}$  deutlich zu sehen. Bei der Verwendung von  $\bar{\kappa}^2 = \kappa^2$  sowie  $U = \tau^\pm = 1$  ist neben den Oszillationen noch ein zusätzlicher Abfall der Übergangswahrscheinlichkeiten mit größer werdendem  $R_{\text{Anschluß}}$  zu sehen. Ursache hierfür ist die Vernachlässigung der Rotationskopplungen für  $R > R_{\text{Anschluß}}$ .

Abbildung 4.3 belegt die Anwendbarkeit der in Kapitel 3 entwickelten Methode zur Berechnung von eindeutigen Übergangswahrscheinlichkeiten in der Praxis. Eine Wahl von  $R_{\text{Anschluß}} = 30 \text{ a.u.}$  ist bereits ausreichend, um eindeutige Übergangswahrscheinlichkeiten und damit auch eindeutige Stoßquerschnitte für das  $\text{NaH}$ -Singulettssystem berechnen zu können. Analoge Berechnungen bei anderen Stoßenergien im Bereich zwischen 5 und 500 eV sowie anderen Stoßparameterwerten ergaben sowohl im Singulett- als auch im Triplettssystem keine grundlegenden Unterschiede zu dem in Abbildung 4.3 gezeigten Verhalten.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten in die einzelnen Kanäle sind für große Kernabstände ( $R_{\text{Anschluß}} > 25 \text{ a.u.}$ ) unabhängig von  $R_{\text{Anschluß}}$ . Für die Berechnungen von Übergangswahrscheinlichkeiten und Anregungsquerschnitten wurde stets  $R_{\text{Anschluß}} = 30 \text{ a.u.}$  gewählt. In Abbildung 4.4 sind exemplarisch die Übergangswahrscheinlichkeiten als Funktion des Stoßparameters für Stoßenergien von 50 eV und 5 eV sowohl für das Singulett- als auch für das Triplettssystem zusammengestellt. Bei 50 eV dominiert im Singulettssystem der Übergang in den  $\text{Na}(3p\sigma)$ -Zustand. Die charakteristischen Änderungen der Übergangswahrscheinlichkeiten mit dem Stoßparameter

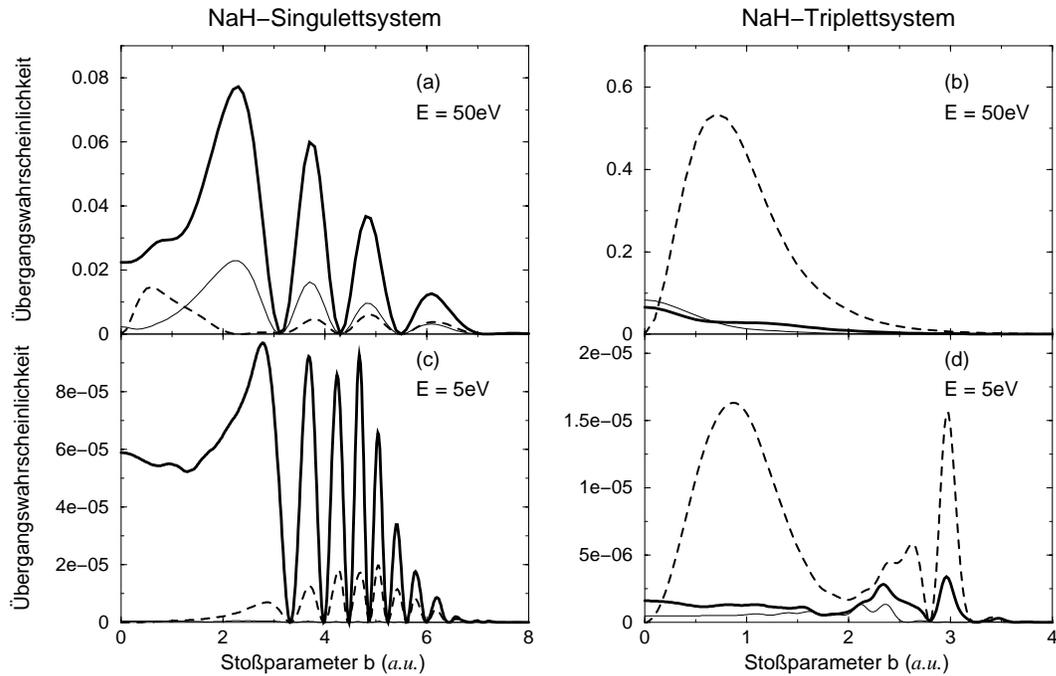


Abbildung 4.4: Übergangswahrscheinlichkeiten in angeregte Zustände für das Stoßsystem NaH als Funktion des Stoßparameters. (a), (c): Singulettssystem, (b), (d): Triplettssystem. Dicke Linien: Übergang in den Na( $3p\sigma$ )-Zustand, dünne Linien: Übergang in den Na( $4s$ )-Zustand, gestrichelte Linien: Übergang in den Na( $3p\pi$ )-Zustand. Im Singulettssystem dominiert die Besetzung der  $\Sigma$ -Zustände über die vermiedenen Potentialkurvenkreuzungen, Stückelberg-Oszillationen treten auf. Im Triplettssystem dominiert für 50 eV die Besetzung des  $\Pi$ -Zustandes über die Rotationskopplung. Für eine Stoßenergie von 5 eV ist der Triplettbeitrag gegenüber dem Singulettbeitrag vernachlässigbar.

werden Stückelberg-Oszillationen genannt. Abbildung 4.4(a) kann qualitativ mit Hilfe des Landau-Zener-Stückelberg-Modells verstanden werden [Zen 32], [Stu 32]. Im Triplettssystem dominiert bei hohen Energien aufgrund fehlender Potentialkurvenkreuzungen die Besetzung des Na( $3p\pi$ )-Zustandes durch die Rotationskopplung. Bei niedrigen Energien treten im Singulettssystem weiterhin Stückelberg-Oszillationen auf. Der Beitrag des Triplettsystems zum Stoßquerschnitt ist in diesem Energiebereich gegenüber dem Singulettbeitrag vernachlässigbar, da die geringen Kernabstände, bei denen die Rotationskopplung effektiv ist, nicht mehr erreicht werden.

### 4.2.3 Integrale Stoßquerschnitte

Aus den Übergangswahrscheinlichkeiten können die inelastischen Stoßquerschnitte mit Hilfe von Gleichung (4.15) berechnet werden. Hierbei wurden für Stoßenergien  $E \leq 3,2$  eV jeweils die in Abschnitt 4.2.1 angegebenen vier elektronischen Zustände verwendet. Für geringere Stoßenergien wurde der asymptotisch zum Zustand  $H(1s) + Na(4s)$  führende Kanal nicht berücksichtigt. Für ihn liegt die Prozeßschwelle bei ca. 3,17 eV, er kann somit bei geringeren Stoßenergien nach dem Stoß nicht besetzt sein. Für kleine Stoßenergien gingen somit nur die jeweils *drei* energetisch tiefsten Zustände in die numerischen Berechnungen ein.

Abbildung 4.5 zeigt die erhaltenen integralen Querschnitte. Hierbei wurden die Beiträge des Singulett- bzw. Triplettsystems mit ihren statistischen Gewichten von 0,25 bzw. 0,75 multipliziert. Bei hohen Stoßenergien dominiert die Besetzung des  $b^3\Pi$ -Zustandes, bei geringeren Energien die des  $A^1\Sigma$ -Zustandes. Die Oszillationen im integralen Querschnitt stellen erneut die Stückelberg-Oszillationen (siehe Abbildung 4.4(a, c)) dar. Sie waschen durch die Integration über den Stoßparameter (4.15) zwar aus, verschwinden jedoch nicht vollständig. Knapp oberhalb der Prozeßschwelle tragen aufgrund der Zentrifugalbarriere für kleiner werdende Energien immer weniger Drehimpulse zum Stoßquerschnitt bei. Daher fällt der integrale Stoßquerschnitt zur Schwelle hin steil ab.

Aus experimentellen Messungen liegen Emissionsquerschnitte für den Prozeß  $Na(3p) \rightarrow Na(3s)$  (Natrium-D-Licht) nach einem Stoß von Natriumatomen mit Wasserstoffatomen vor [FGS 91]. Diese Daten sind mit den berechneten Anregungsquerschnitten vergleichbar, da die durch den Stoß angeregten Natriumatome ihre Energie – entweder direkt oder über Kaskadenprozesse – durch Emission von Natrium D-Licht abgeben. Ein Vergleich der numerisch erhaltenen Anregungsquerschnitte mit den experimentell ermittelten Ergebnissen zeigt eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Durch eine Berücksichtigung allein der vier energetisch niedrigsten Zustände scheint der Anregungsprozeß damit schon ausreichend beschrieben werden zu können.

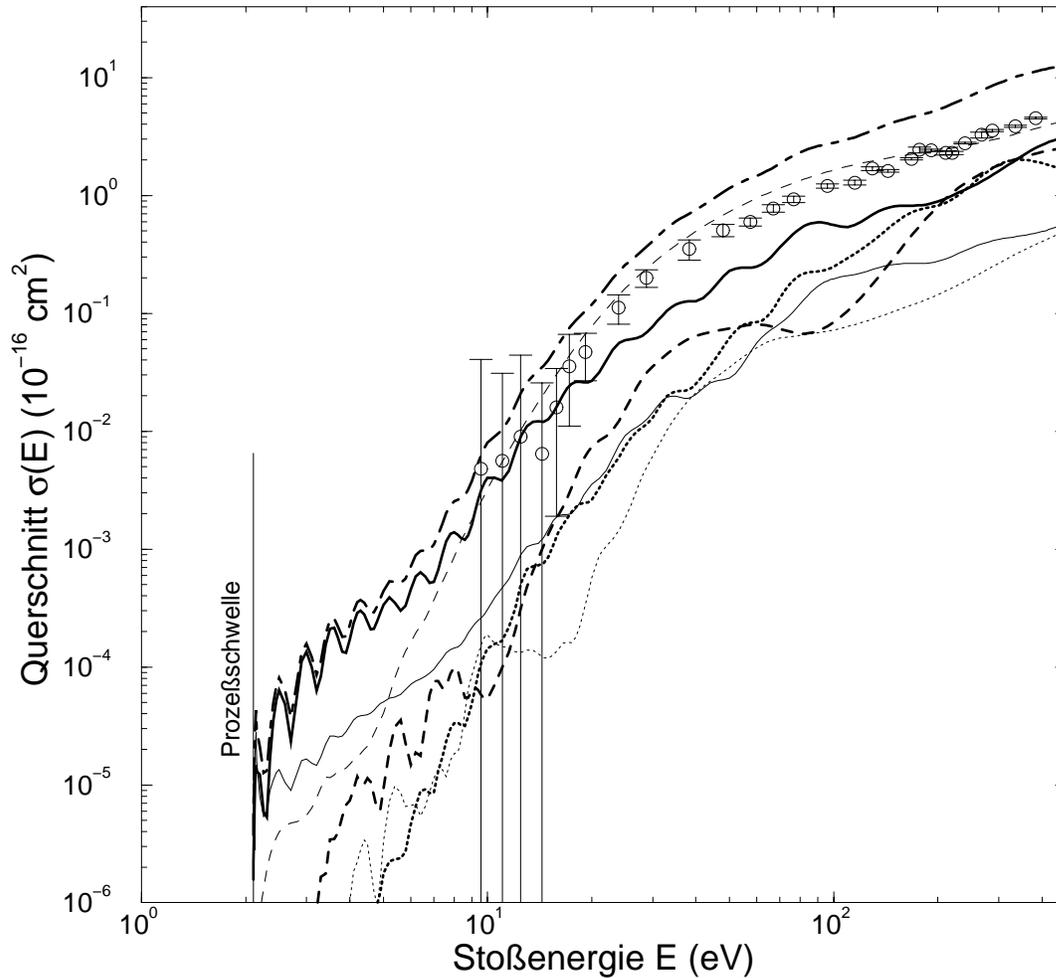


Abbildung 4.5: *Integrale inelastische Stoßquerschnitte für das System NaH als Funktion der Stoßenergie. Kreise bezeichnen experimentell gemessene  $3p \rightarrow 3s$  Emissionsquerschnitte mit den zugehörigen Fehlerbalken ([FGS 91]), Linien stellen die berechneten Anregungsquerschnitte dar. Die durchgezogene dicke bzw. dünne Linie ist der partielle  $\text{Na}(3p\sigma)$  bzw.  $\text{Na}(3p\pi)$  Anregungsquerschnitt im Singulettssystem, die dicke gepunktete Linie bezeichnet den  $\text{Na}(4s)$ -Anregungsquerschnitt im Singulettssystem. Die gestrichelte dicke bzw. dünne Linie ist der partielle  $\text{Na}(3p\sigma)$  bzw.  $\text{Na}(3p\pi)$  Anregungsquerschnitt im Triplettssystem, die dünne gepunktete Linie bezeichnet den  $\text{Na}(4s)$ -Anregungsquerschnitt im Triplettssystem. Die strichpunktierte Linie stellt den totalen  $\text{Na}(3p)$ -Anregungsquerschnitt dar.*

## 4.2.4 Fehlerdiskussion

Schwerpunkt dieser Arbeit ist der Nachweis, daß mit Hilfe des in Kapitel 3 geschilderten Verfahrens eindeutige Übergangswahrscheinlichkeiten und Stoßquerschnitte berechnet werden können. Da die berechneten Querschnitte stets mit experimentellen Daten verglichen werden, ist auch eine kurze Diskussion möglicher Fehlerquellen und deren Auswirkungen auf die berechneten Querschnitte notwendig. Eine solche Fehlerdiskussion wird exemplarisch für das Stoßsystem NaH durchgeführt. Für die anderen diskutierten Stoßsysteme ergeben sich analoge Abschätzungen.

Im Rahmen der numerischen Lösung des gekoppelten Gleichungssystems (4.7) und der anschließenden Bestimmung der S-Matrix treten Fehler auf, die in vier Gruppen unterteilt werden können: begrenzte Genauigkeit der quantenchemischen Daten, Fehler bei der numerischen Lösung des gekoppelten Kanalgleichungssystems, Fehler bei der Berechnung der S-Matrix aus diesen Lösungen und Fehler bei der Berechnung von Anregungsquerschnitten aus der S-Matrix. Nur die dritte Gruppe bezieht sich explizit auf das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren zur Bestimmung der S-Matrix. Die anderen Gruppen haben mit dem Thema dieser Arbeit nur am Rande zu tun und werden lediglich der Vollständigkeit halber behandelt.

### **Begrenzte Genauigkeit der quantenchemischen Daten**

Wie bereits in Abschnitt 4.1.2 beschrieben wurde, liegen die Genauigkeitsgrenzen für die quantenchemischen Daten im Bereich von 0,2 eV für die Potentiale und 0,015 *a.u.* für die Kopplungsmatrixelemente.

Numerische Tests mit abgeänderten Potentialen ergaben, daß die inelastischen Querschnitte insbesondere von den Energiedifferenzen abhängen. So führten Abänderungen der Potentiale um 0,1 eV für das Singulettssystem im Bereich der vermiedenen Potentialkurvenkreuzung bei  $R \simeq 8$  *a.u.* (siehe Abbildung 4.2) zu einer Änderung des Singulettbeitrages zum Querschnitt um bis zu 50%. Außerdem ist die Höhe der Potentialbarriere im Ausgangskanal entscheidend für das Verhalten des Querschnittes in dem Energiebereich knapp oberhalb der Prozeßschwelle. Hier sind die erzielten Querschnitte daher sicherlich qualitativ korrekt, quantitativ können sie jedoch mit deutlichen Fehlern behaftet sein.

Tests mit innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen abgeänderten Kopplungsmatrixelementen wurden ebenfalls durchgeführt. Sie ergaben, daß für nicht zu kleine Energien ( $E > 5\text{eV}$ ) die Querschnitte sich im Bereich von ca. 10% änderten. Bei geringeren Energien jedoch, wenn die Übergangswahrscheinlichkeiten im Bereich von  $10^{-4}$  und geringer liegen, hängen die numerischen Ergebnisse sehr stark von der Form der Matrixelemente ab. Sehr kleine Änderungen der Matrixelemente können hier bereits einen großen Einfluß auf die berechneten Querschnitte haben.

Eine Abänderung der Modellierung der  $\frac{\partial^2}{\partial R^2}$ -Matrixelemente, die ebenfalls die Gleichung (4.1) erfüllt, führte bei höheren Stoßenergien ( $E > 10\text{ eV}$ ) zu Änderungen im Stoßquerschnitt von wenigen Prozent, diese Änderungen können im Bereich kleinerer Energien jedoch bis zu 25% erreichen.

### **Fehler bei der numerischen Lösung des gekoppelten Kanalgleichungssystems**

Bei der numerischen Lösung des gekoppelten Gleichungssystems (4.7) wurde eine endliche Zahl elektronischer Basiszustände verwendet. Die zufriedenstellende Übereinstimmung der berechneten Stoßquerschnitte mit den experimentell bestimmten Werten scheint zu bestätigen, daß selbst mit Hilfe nur weniger Basiszustände die wesentlichen Prozeßmechanismen gut beschrieben werden können. Um eine höhere Genauigkeit zu erhalten, müßten noch mehr Basiszustände und insbesondere auch Kontinuumszustände berücksichtigt werden. Insbesondere bei geringen Energien sollte jedoch eine Beschränkung auf wenige, energetisch am tiefsten liegende Kanäle genügen.

### **Fehler bei Berechnung der S-Matrix aus der Lösung des gekoppelten Kanalgleichungssystems**

Um die S-Matrix mit Hilfe des in Kapitel 3 geschilderten Verfahrens aus der numerisch berechneten R-Matrix zu erhalten, wurden folgende Näherungen gemacht:

1. Terme der Größenordnung  $\mathcal{O}\left(\frac{m}{M}\right)$  relativ zu führenden Termen wurden vernachlässigt.

2.  $R_{\text{Anschluß}}$  wurde so groß gewählt, daß für  $R > R_{\text{Anschluß}}$  die Bedingungen (3.20) erfüllt sind, d.h. die Potentiale und Matrixelemente durch ihre asymptotischen Ausdrücke ersetzt werden können.
3. Für  $R > R_{\text{Anschluß}}$  wurden die Radialfunktionen  $F_{j\Lambda}$  als WKB-Funktionen ausgedrückt (siehe Abschnitt 3.4). Die WKB-Näherung basiert auf der Annahme  $\frac{d\kappa_{j\Lambda}}{dR} \ll \kappa_{j\Lambda}^2$ . Dies ist für die meisten praktischen Anwendungen erfüllt.

Anhand der – bis auf kleine verbleibende Schwankungen – Unabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten von  $R_{\text{Anschluß}}$ , wie sie in Abbildung 4.3 zu sehen sind, scheinen die bei der Berechnung der S-Matrix gemachten Näherungen auch im Nachhinein gerechtfertigt. Gleichung (3.39) sollte für endliche Werte von  $R_{\text{Anschluß}}$  nahezu genauso exakt sein wie Gleichung (3.37) für  $R_{\text{Anschluß}} \rightarrow \infty$ .

### **Fehler bei Berechnung von Anregungsquerschnitten aus der S-Matrix**

Die Anregungsquerschnitte wurden als Integrale über den Stoßparameter statt als Partialwellensummen berechnet. Für geringe Energien wurden ebenfalls Berechnungen der Stoßquerschnitte mit Hilfe der Partialwellensummen

$$\sigma_{\text{int},j\Lambda}(E) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{\pi \hbar^2}{2ME} (2L + 1) P_{j\Lambda}(L, E) \quad (4.19)$$

durchgeführt. Die Differenzen zwischen beiden Methoden ergab einen Unterschied im integralen Querschnitt von 1,9% an der Prozeßschwelle von  $E = 2,105$  eV. Für  $E = 4$  eV betrug die Abweichung nur noch 0,03% [Hah 97]<sup>1</sup>.

Die zufriedenstellende Übereinstimmung der berechneten Stoßquerschnitte mit den experimentell bestimmten Werten (Abbildung 4.5) ist ein Hinweis dafür, daß selbst unter Berücksichtigung von nur wenigen Basiszuständen die wesentlichen Prozeßmechanismen in diesem Stoßsystem zufriedenstellend beschrieben werden können.

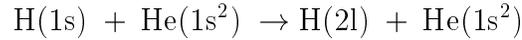
---

<sup>1</sup>In [Hah 97] wurden Potentiale und Matrixelemente in den Koordinaten aus Abbildung 2.1(d) als Eingangsdaten für die gekoppelten Kanalgleichungen (2.24) verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse für den Unterschied zwischen der Berechnung des Stoßquerschnittes als Partialwellensumme und als Integral sollten jedoch auf diese Arbeit übertragbar sein.

## 4.3 Das System H + He

### 4.3.1 Potentiale und Matrixelemente

Bei dem inelastischen Stoßprozeß



( $l \in \{s, p\}$ ) findet im Gegensatz zum NaH-Stoßsystem eine Anregung des leichteren Stoßpartners statt. Die Potentiale und Matrixelemente für das Stoßsystem HHe wurden vom MRD-CI-Programm (Abschnitt 4.1.1) unter Verwendung einer adiabatischen Basis in den Jakobikoordinaten von Abbildung 2.1(a) berechnet. Sie sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

Das Stoßsystem HHe ist ein Dublettsystem. Abbildung 4.6(a) zeigt die verwendeten adiabatischen Potentiale. Im Gegensatz zum Stoßsystem NaH ist hier der Grundzustand repulsiv. Angeregte Zustände des Heliums und höhere Zustände des Wasserstoffs als solche mit Hauptquantenzahl  $n = 2$  wurden nicht berücksichtigt. Die Matrixelemente der Radial- und Rotationskopplung sind in Abbildung 4.6(b, c) dargestellt, sie zeigen für große Kernabstände ein ähnliches Verhalten wie die Matrixelemente des NaH-Stoßsystems. Deutlich zu sehen ist, daß zwei der drei Matrixelemente der Radialkopplung für  $R \rightarrow \infty$  einen von null verschiedenen Grenzwert besitzen und daß der Betrag des Rotationskopplungsmatrixelementes zwischen dem Grundzustand und dem  $\Pi$ -Zustand für große Kernabstände proportional zu  $R$  ansteigt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Gleichungen (3.4) und (3.6). Die nicht verschwindenden Grenzwerte der Radialkopplungsmatrixelemente sind betragsmäßig viel größer als in Abschnitt 4.2. Ursache hierfür ist, daß hier eine Anregung des leichteren Stoßpartners geschieht und der kanalspezifische Skalierungsfaktor  $|\gamma_{j\Lambda}| = \frac{M_{\text{He}}}{M_{\text{He}} + M_{\text{H}}} \simeq 0,8$  daher viel größer als im Stoßsystem NaH ist.

Der B-Zustand konvergiert für  $R \rightarrow \infty$  gegen den atomaren Eigenzustand  $\text{H}(2p\pi) + \text{He}(1s^2)$ . Die mit A bzw. C bezeichneten Zustände entsprechen für große Kernabstände ( $R > 10 \text{ a.u.}$ ) hingegen nicht eindeutig den asymptotischen Zuständen  $\text{H}(2s) + \text{He}$  bzw.  $\text{H}(2p\sigma) + \text{He}$ . Das Radialkopplungsmatrixelement zwischen den atomaren Eigenzuständen  $\text{H}(1s) + \text{He}$  und  $\text{H}(2s) + \text{He}$  nimmt aufgrund des verschwindenden Über-

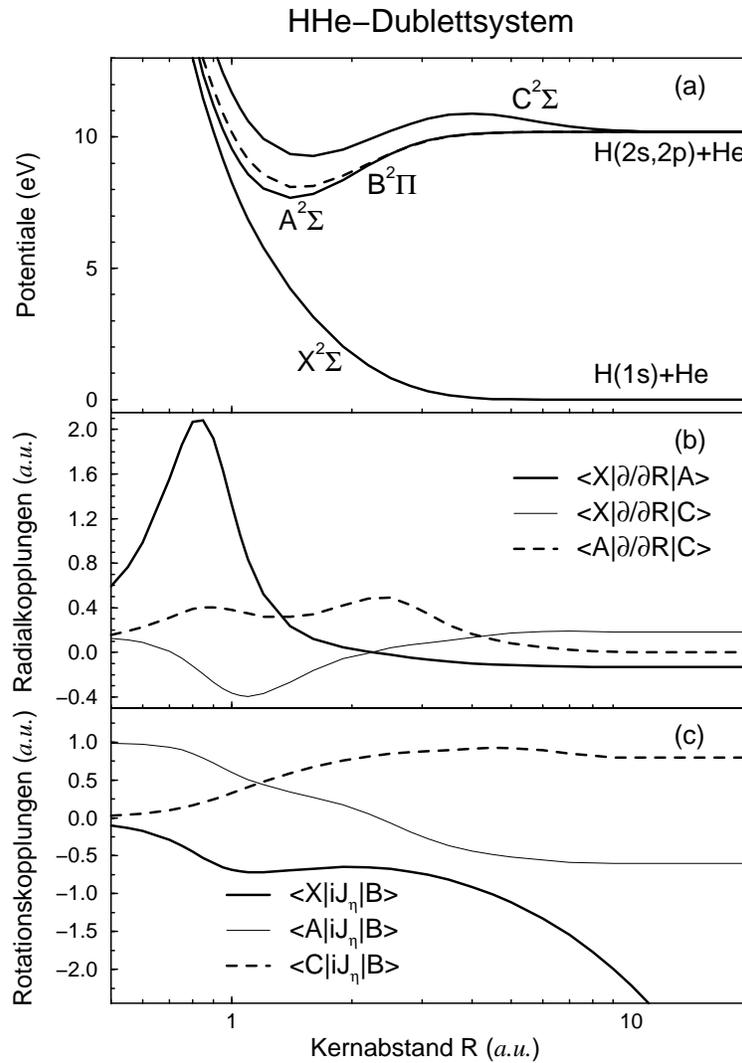


Abbildung 4.6: *Quantenchemische Daten für das Stoßsystem HHe. Die Stoßpartner bilden ein Dublettsystem. (a): adiabatische Potentiale,  $\Sigma$ -Zustände sind durchgezogen,  $\Pi$ -Zustände gestrichelt markiert. (b): Radialkopplungsmatrixelemente, (c): Rotationskopplungsmatrixelemente.*

gangsdipolmatrixelementes für  $R \rightarrow \infty$  den Wert null an, es verschwindet für  $R \rightarrow \infty$  jedoch keines der Radialkopplungsmatrixelemente zwischen den Zuständen X und A bzw. C (Abbildung 4.6(b)). Daher sind die Zustände A und C für große Kernabstände Linearkombinationen der atomaren Zustände  $H(2s) + He$  bzw.  $H(2p\sigma) + He$ . Für die folgenden Ausführungen werden die Koeffizienten der Linearkombinationen aus den beteiligten atomaren Zuständen *nicht* benötigt, die Kenntnis der asymptotischen Ma-

trixelemente genügt bereits. Bei der Diskussion von Übergangswahrscheinlichkeiten und Anregungsquerschnitten wird stets die Summe aus den Werten für beide Zustände dargestellt.

### 4.3.2 Übergangswahrscheinlichkeiten

Zur Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten wurde wie beim Stoßsystem NaH eine adiabatische Basis verwendet. Das numerisch zu lösende Kanalgleichungssystem ist daher ebenfalls durch Gleichung (4.7) gegeben. Für den Vektor  $\vec{F}$  der Lösungen von (4.7) wird folgende Schreibweise verwendet:

$$\vec{F} := \begin{pmatrix} F_{1s} \\ F_{2s/2p\sigma_1} \\ F_{2s/2p\sigma_2} \\ F_{2p\pi} \end{pmatrix}. \quad (4.20)$$

Hierbei wurden die Indizes  $j\Lambda$  durch die asymptotischen atomaren Zustände  $1s$ ,  $2s$  und  $2p\sigma$ ,  $2p\pi$  des Wasserstoffs ersetzt. Im Falle des A- und C-Zustandes werden Indizes verwendet, welche die an der Linearkombination beteiligten asymptotischen atomaren Wasserstoffzustände kennzeichnen. Der Index  $2s/2p\sigma_1$  kennzeichnet den Kanal A, der Index  $2s/2p\sigma_2$  den Kanal C. Mit diesen Bezeichnungen findet man in der Notation von Abschnitt 3.4 für das Stoßsystem HHe folgende zur Beschreibung der Lösung des gekoppelten Gleichungssystems für  $R > R_{\text{Anschluß}}$  benötigte Größen:

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{C_2}{C} & -\frac{C_1}{\sqrt{2}C} & \frac{C_1}{\sqrt{2}C} \\ 0 & -\frac{C_1}{C} & -\frac{C_2}{\sqrt{2}C} & \frac{C_2}{\sqrt{2}C} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}; \bar{\kappa}^2 = \begin{pmatrix} \kappa_{1s}^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_{2s}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_{2s}^2 + \frac{\delta}{R^2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \kappa_{2s}^2 - \frac{\delta}{R^2} \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

Die  $\kappa_{j\Lambda}$  sind hierbei die in (3.18) definierten lokalen Wellenzahlen und es gilt

$$\begin{aligned} C_1 &:= \frac{1}{\hbar} \langle u^{2p\pi+} | i\mathcal{J}_\eta | u^{2s/2p\sigma_1+} \rangle \\ C_2 &:= \frac{1}{\hbar} \langle u^{2p\pi+} | i\mathcal{J}_\eta | u^{2s/2p\sigma_2+} \rangle \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$C := \sqrt{C_1^2 + C_2^2}$$

$$\delta := 2 C \sqrt{L(L+1)} = 2 C b k_{1s}.$$

Mit diesen Größen wird die S-Matrix gemäß Gleichung (3.39) berechnet. Aus deren Elementen werden die Übergangswahrscheinlichkeiten und die Stoßquerschnitte mit Hilfe von (4.13) bzw. (4.15) berechnet.

Die im Vergleich zu Gleichung (4.17) komplizierte Struktur der U-Matrix folgt daraus, daß die Zustände A und C nicht eindeutig den asymptotischen Zuständen  $H(2s) + He$  bzw.  $H(2p\sigma) + He$  zuzuordnen sind. Würde der A Zustand asymptotisch eindeutig dem Zustand  $H(2s) + He$  entsprechen, so vereinfachte sich aufgrund von  $C_1 = 0$  und  $C = |C_2|$  die U-Matrix deutlich. Ihre Struktur ist dann der Struktur der U-Matrix aus Gleichung (4.17) ähnlich.

Auch für das Stoßsystem HHe wurde bei festgehaltener Stoßenergie ( $E = 50$  eV) und festem Stoßparameter ( $b = 0,3$  a.u., entspricht einem Gesamtbahndrehimpuls  $L = 22$ ) der Kernabstand  $R_{\text{Anschluß}}$ , an dem die R-Matrix bestimmt wurde, variiert. Abbildung 4.7 zeigt die erhaltenen Absolutquadrate der S-Matrixelemente, je einmal mit Gleichung (3.39) und einmal mit  $U = \tau^\pm = \mathbf{1}$  sowie  $\bar{\kappa}^2 = \kappa^2$  (im folgenden zur besseren Lesbarkeit als „vereinfachtes Verfahren“ bezeichnet) berechnet. Die Ergebnisse für den A- und C-Zustand sind hierbei addiert. Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten mittels des vereinfachten Verfahrens entspricht dem Fall, daß die gekoppelten Kanalgleichungen für  $R \leq R_{\text{Anschluß}}$  mit den Matrixelementen aus Abbildung 4.6 numerisch gelöst werden und für größere Kernabstände alle auftretenden Kopplungen vernachlässigt werden. Die Schwerteilchen bewegen sich für große Kernabstände somit scheinbar unabhängig voneinander. Bei der Berechnung mit dem vereinfachten Verfahren sind jedoch auch für große Kernabstände Änderungen von  $|S_{1s, nl(\Lambda)}|^2$  zu sehen, die scheinbar inelastische Prozesse wiedergeben. Auch der Mittelwert der mit dem vereinfachten Verfahren berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten steigt für den  $He(2p\pi)$ -Kanal leicht mit  $R_{\text{Anschluß}}$  an, während er für die anderen beiden Kanäle leicht abfällt. Ursache hierfür ist die Vernachlässigung der Rotationskopplung für  $R > R_{\text{Anschluß}}$ . Bei der Verwendung von Gleichung (3.39), d.h. der expliziten Berücksichtigung der Rotationskopplung für  $R > R_{\text{Anschluß}}$  und der asymptotisch nicht verschwindenden Kopplungsmatrixelemente hingegen sind die Übergangswahrscheinlichkeiten in guter Näherung unabhängig von  $R_{\text{Anschluß}}$ .

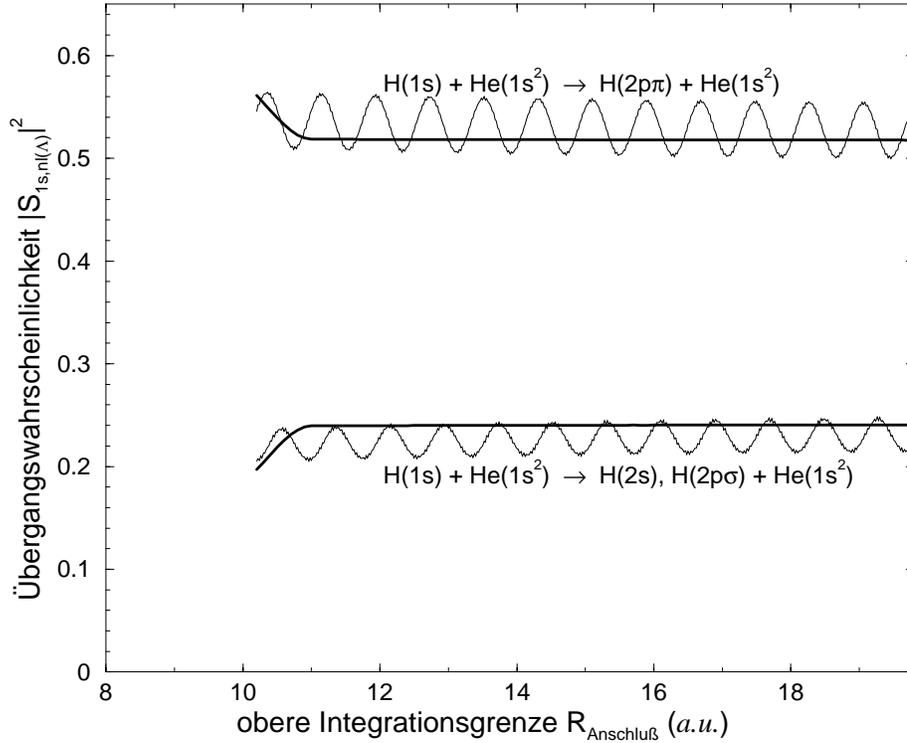


Abbildung 4.7: Absolutquadrate der  $S$ -Matrix-Elemente  $S_{1s, nl(\Lambda)}$  für das Stoßsystem  $HHe$  berechnet mit variabler Grenze  $R_{\text{Anschluß}}$  der numerischen Integration bei  $E = 50\text{eV}$ ,  $L = 22$ . Diese Werte entsprechen den auslaufenden Strömen in den angeregten Kanälen  $H(2s$  bzw.  $2p\sigma) + He(1s^2)$  bzw.  $H(2p\pi) + He(1s^2)$ , wenn zu Beginn des Stoßprozesses nur der Kanal  $H(1s) + He(1s^2)$  besetzt ist. Dicke Linien repräsentieren mit Gleichung (3.39) erhaltene Ergebnisse, dünne Linien stellen Ergebnisse mit  $\mathbf{U} = \tau^\pm = \mathbf{1}$  sowie  $\bar{\kappa}^2 = \kappa^2$  dar.

Abbildung 4.7 belegt, daß mit Hilfe des in Kapitel 3 entwickelten Verfahrens und Werten von  $R_{\text{Anschluß}} \geq 12$  a.u. auch für das Stoßsystem  $HHe$  eindeutige Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet werden können.

In Abbildung 4.8 sind Übergangswahrscheinlichkeiten als Funktion des Stoßparameters für verschiedene Stoßenergien zwischen 20 eV und 400 eV dargestellt. Hierzu wurde jeweils  $R_{\text{Anschluß}} = 15$  a.u. gewählt. Für kleine Stoßenergien ( $E = 20$  eV) dominiert bei allen Stoßparametern die Besetzung der  $\Sigma$ -Zustände aufgrund der Radialkopplung. Bei größeren Stoßenergien ( $E = 50$  eV,  $E = 100$  eV) überwiegt hingegen die Besetzung des  $\Pi$ -Zustandes durch die Rotationskopplung. Für sehr große Stoß-

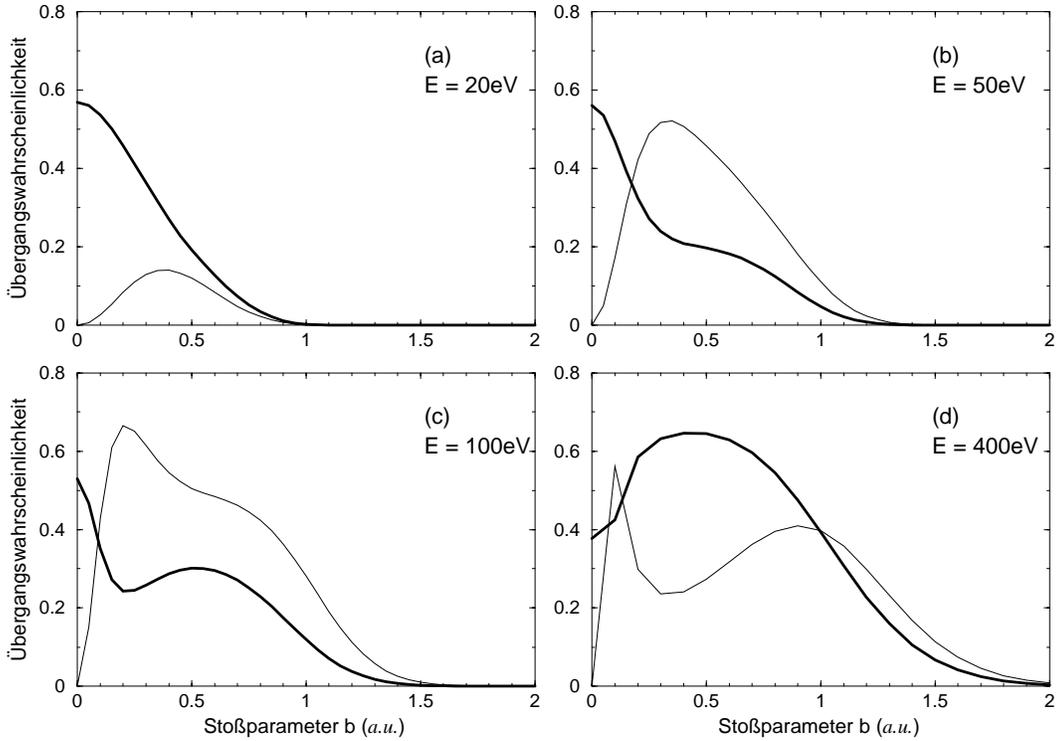


Abbildung 4.8: Übergangswahrscheinlichkeiten in angeregte Zustände für das Stoßsystem HHe als Funktion des Stoßparameters. (a): Stoßenergie  $E = 20\text{eV}$ , (b):  $E = 50\text{ eV}$ , (c):  $E = 100\text{ eV}$ , (d):  $E = 400\text{ eV}$ . Dicke Linien: Übergang in den  $H(2s)$  bzw.  $H(2p\sigma)$ -Zustand, dünne Linien: Übergang in den  $H(2p\pi)$ -Zustand. Bei kleinen und sehr großen Stoßenergien ( $E = 20\text{ eV}$ ,  $E = 400\text{ eV}$ ) überwiegt die Besetzung der  $\Sigma$ -Zustände durch die Radialkopplung, bei mittleren Stoßenergien ( $E = 50\text{ eV}$ ,  $E = 100\text{ eV}$ ) überwiegt hingegen die Besetzung des  $\Pi$ -Zustandes per Rotationskopplung.

energien ( $E = 400\text{ eV}$ ) verringert sich der Beitrag der Rotationskopplung gegenüber der Radialkopplung wieder.

### 4.3.3 Integrale Stoßquerschnitte

Aus den Übergangswahrscheinlichkeiten werden mit Hilfe von (4.15) die inelastischen Stoßquerschnitte berechnet. Abbildung 4.9 zeigt die resultierenden Daten zusammen mit experimentell bestimmten Querschnitten aus [GrK 84]. Im Experiment wurden Anregungsquerschnitte bestimmt, die auf der Messung von Lyman- $\alpha$  Strahlung nach

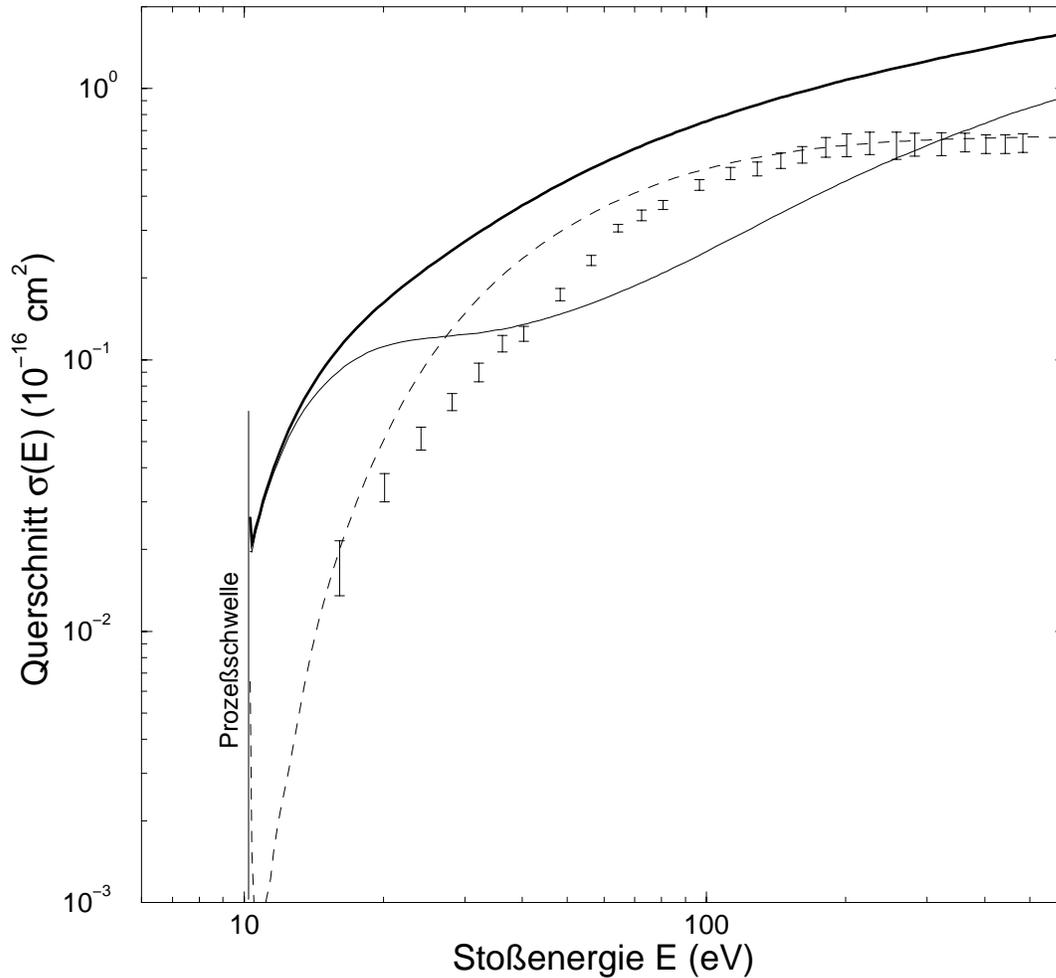


Abbildung 4.9: *Integrale inelastische Stoßquerschnitte für das System HHe als Funktion der Stoßenergie. Fehlerbalken bezeichnen die Summe der experimentell gemessenen Querschnitte in das  $n=2$ -Niveau des Wasserstoffs ([GrK 84]). Diese beinhalten nicht die Unsicherheit von 40% im absoluten Wert des Anregungsquerschnittes. Die Linien bezeichnen die berechneten Anregungsquerschnitte. Hierbei stellt die dünne durchgezogene Linie die Summe der partiellen  $H(2s)$  bzw.  $H(2p\sigma)$ -Anregungsquerschnitte dar, die dünne gestrichelte Linie repräsentiert den  $H(2p\pi)$ -Anregungsquerschnitt. Die dicke durchgezogene Linie ist die Summe beider partieller Anregungsquerschnitte.*

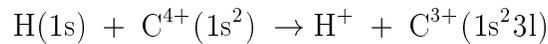
dem Stoß basieren. Die experimentellen Daten für den Gesamtanregungsquerschnitt fallen, insbesondere für hohe Stoßenergien, fast exakt mit den berechneten Werten für

den partiellen  $H(2p\pi)$ -Anregungsquerschnitt zusammen. Für die Gesamtanregungsquerschnitte weichen Experiment und Theorie etwa um den Faktor 2 voneinander ab.

## 4.4 Das System $H + C^{4+}$

### 4.4.1 Potentiale, Matrixelemente und gekoppelte Kanalgleichungen

Bei der Behandlung des Ladungsaustauschprozesses



( $l \in \{s, p, d\}$ ) müssen sowohl Zustände, bei denen sich das aktive Elektron asymptotisch am Wasserstoffkern befindet als auch solche, bei denen es sich asymptotisch beim Kohlenstoffkern befindet, berücksichtigt werden. Hierdurch unterscheidet sich das Stoßsystem  $HC^{4+}$  von den bisher diskutierten Stoßsystemen, bei denen sich das aktive Elektron vor und nach dem Stoß jeweils am gleichen Schwerteilchen befindet. Zustände des Kohlenstoffions, bei denen das aktive Elektron eine andere Hauptquantenzahl als  $n = 3$  besitzt, werden nicht berücksichtigt. Die Zustände mit  $n = 2$  sind energetisch zu weit von den berücksichtigten Zuständen entfernt, als daß sie für den betrachteten Energiebereich signifikant zum Ladungsaustauschquerschnitt beitragen könnten. Für die  $n = 4$ -Zustände wurde experimentell gezeigt, daß ihr Beitrag zum Querschnitt in einem Energiebereich von 1 - 7 keV um mehr als eine Größenordnung kleiner ist als der  $n = 3$ -Beitrag. Außerdem nimmt ihr Beitrag relativ zum  $n = 3$ -Beitrag für kleiner werdende Energien immer mehr ab [DCV 85].

Im Gegensatz zu den bisherigen Beispielen werden bei diesem Stoßsystem auch in den Endzuständen nur  $\Sigma^+$ -Zustände berücksichtigt, d.h. es gilt stets  $\Lambda = 0$ . Der Ansatz für die Wellenfunktion ist damit durch (2.22) mit  $\Lambda = 0$  gegeben. Der zweite Index ( $\Lambda = 0$ ) an den elektronischen Basisfunktionen und den Radialwellenfunktionen wird im folgenden weggelassen. Die Einschränkung auf  $\Sigma^+$ -Zustände erscheint durch Berechnungen von Gargaud *et al.* gerechtfertigt. Die Autoren zeigten, daß für das hier betrachtete Stoßsystem die Rotationskopplung für Energien kleiner als 10 eV/a.m.u.

vernachlässigt werden kann. Für höhere Stoßenergien nimmt deren Bedeutung jedoch zu. Der Beitrag der Rotationskopplung zum Querschnitt erreicht bei  $E = 50$  eV einen Wert von ca. 20%, bei  $E = 100$  eV einen Wert von ca. 35% [GMV 87].

Ausgangspunkt der numerischen Berechnungen sind von Vaeck *et al.* berechnete adiabatische Potentiale und Radialkopplungselemente [VDL 99]. Diese wurden in den Koordinaten von Abbildung 2.1(a) mit Hilfe des Programmes MOLPRO berechnet [Mol 95]. Sie sind in Abbildung 4.10 zusammengestellt. Der Energienullpunkt fällt wie in den anderen Beispielen auch mit dem Grenzwert der potentiellen Energie des einlaufenden Kanals für  $R \rightarrow \infty$  zusammen. Im Gegensatz zu den Stoßsystemen NaH und HHe liegen die inelastischen Kanäle hier asymptotisch in der Energie tiefer als der einlaufende Kanal.

In diesem Stoßsystem existieren eine Vielzahl vermiedener Kreuzungen zwischen den betrachteten Zuständen, erkennbar durch große Kopplungsmatrixelemente und geringe Abstände zwischen den beteiligten Potentialkurven. Letztere treten insbesondere im Kernabstandsbereich zwischen 7 und 8,5 *a.u.* sowie im Bereich um 4,5 *a.u.* auf.

Da für  $\Sigma^+$ -Zustände kein Unterschied zwischen den Matrixelementen  $\langle u^{l\Lambda+} | \hat{O} | u^{j\Lambda+} \rangle$  und  $\langle u^{l\Lambda} | \hat{O} | u^{j\Lambda} \rangle$  mit  $\hat{O} = \mathcal{H}_{el}, \frac{\partial}{\partial R}, \frac{\partial^2}{\partial R^2}$  existiert (siehe Abschnitt 4.1.1), vereinfacht sich (2.24) bei Vernachlässigung von Rotationskopplungen und der Terme mit den  $\mathcal{J}_+ \mathcal{J}_- + \mathcal{J}_- \mathcal{J}_+$ -Matrixelementen zu

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + H_{ll} + \frac{\hbar}{2M} \frac{L(L+1)}{R^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \langle u^{l+} | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | u^{l+} \rangle - E \right) F_l(R) = \\ - \sum_{j \neq l} \left( H_{lj} - \frac{\hbar}{2M} \langle u^{l+} | \frac{\partial^2}{\partial R^2} | u^{j+} \rangle \right) F_j(R) \\ + \sum_j \frac{\hbar^2}{M} \langle u^{l+} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{j+} \rangle \frac{\partial F_j(R)}{\partial R}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Hierbei steht  $H_{lm}$  für das Matrixelement des elektronischen Hamiltonoperators zwischen den entsprechenden elektronischen Basiszuständen. (4.23) ist das den numerischen Berechnungen zugrunde liegende Kanalgleichungssystem.

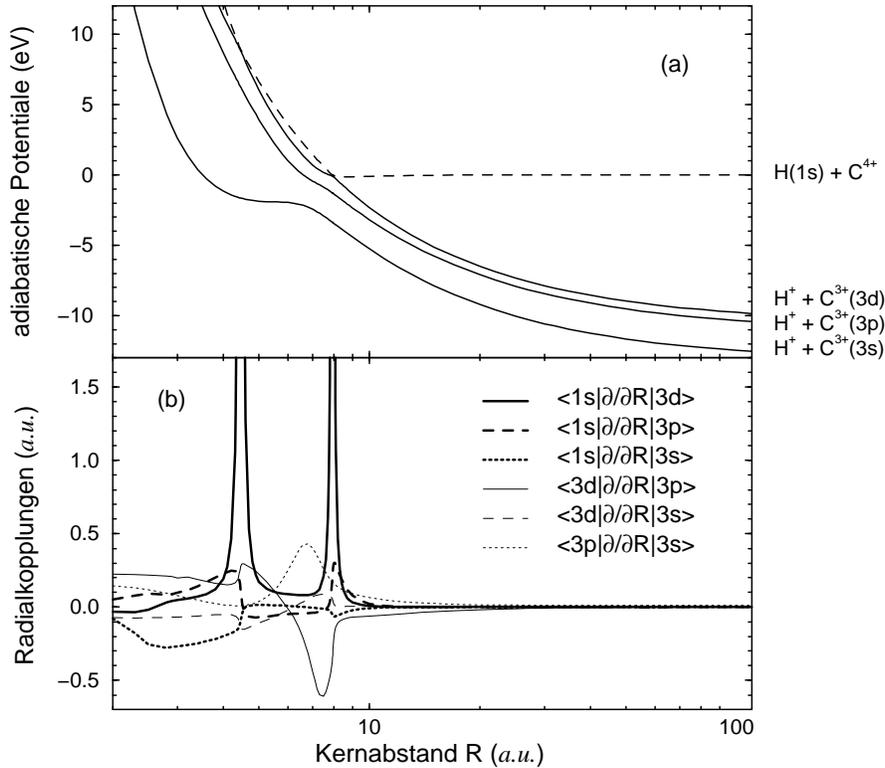


Abbildung 4.10: *Quantenchemische Daten für das Stoßsystem  $HC^{4+}$  aus [VDL 99]. Die Stoßpartner bilden ein Dublettsystem. (a): adiabatische Potentiale; Zustände, bei denen sich das aktive Elektron asymptotisch am Kohlenstoffkern befindet sind durchgezogen, der Zustand, bei dem sich das aktive Elektron asymptotisch am Wasserstoffkern befindet, ist gestrichelt dargestellt. (b) Radialkopplungsmatrixelemente; Matrixelemente zwischen dem asymptotisch zum Zustand  $H(1s) + C^{4+}$  führenden Kanal und den anderen Kanälen sind dick, die restlichen Matrixelemente dünn dargestellt.  $\langle j | \frac{\partial}{\partial R} | j' \rangle$  bezeichnet das Radialkopplungsmatrixelement zwischen denjenigen adiabatischen Zuständen, die asymptotisch zum Zustand  $u^j(\vec{r}; R)$  bzw.  $w^{j'}(\vec{r}; R)$  führen. Im Radialkopplungsmatrixelement zwischen dem Eingangskanal und dem asymptotisch zum Zustand  $H^+ + C^{3+}(1s^2 3d)$  führenden Kanal treten an den vermiedenen Kreuzungen bei ca. 4,5 a.u. und 7,9 a.u. scharfe Spitzen auf, ihre Maxima betragen ca. 9 bzw. 7,2 a.u.*

#### 4.4.2 Diabatisierung

Im folgenden wird unter dem Kanal  $H^{(p+)} + C^{q+}(3l)$  derjenige Kanal verstanden, der für  $R \rightarrow \infty$  zu dem atomaren elektronischen Zustand  $H^{(p+)} + C^{q+}(3l)$  führt.

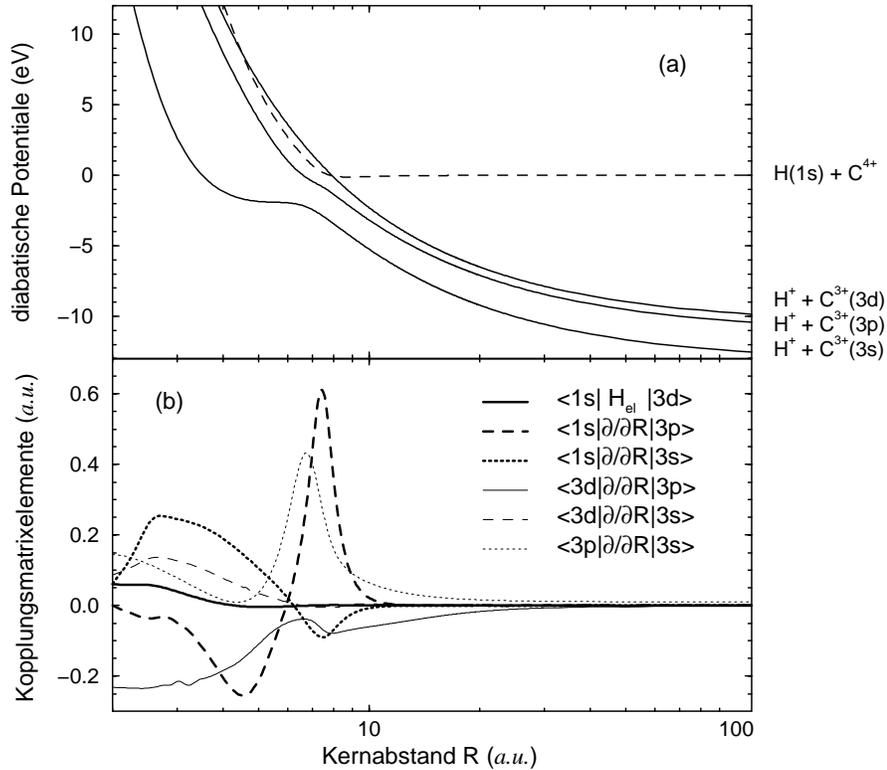


Abbildung 4.11: Teilweise diabatisierte quantenchemische Daten für das Stoßsystem  $HC^{4+}$ , so wie sie in das gekoppelte Gleichungssystem (4.23) eingehen. (a): Potentiale, (b) Kopplungsmatrixelemente, Darstellung analog zu Abbildung 4.10.  $\langle 1s | H_{el} | 3d \rangle$  bezeichnet das Außerdiagonalelement des elektronischen Hamiltonoperators zwischen denjenigen diabatisierten Zuständen, die asymptotisch zum Zustand  $H(1s) + C^{4+}(1s^2)$  bzw.  $H^+ + C^{3+}(1s^2 3d)$  führen. Die anderen Kanäle koppeln über Radialkopplungsmatrixelemente, die teilweise von denen aus Abbildung 4.10 abweichen.

Inelastische Übergänge in dem Stoßsystem  $HC^{4+}$  treten hauptsächlich aufgrund vermiedener Kreuzungen zwischen den adiabatischen Kanälen auf. Die bedeutendsten vermiedenen Kreuzungen sind diejenigen zwischen den Kanälen  $H + C^{4+}$  und  $H^+ + C^{3+}(3d)$  bei  $R \simeq 4, 5$  a.u. und  $R \simeq 7, 9$  a.u. Das Kopplungsmatrixelement aus Abbildung 4.10(b) zwischen diesen beiden Kanälen zeigt an den entsprechenden Stellen scharfe Spitzen. Um bei der numerischen Lösung des gekoppelten Kanalgleichungssystems solche schnellen Variationen in den Kopplungsmatrixelementen zu vermeiden, wird die adiabatische elektronische Basis in eine teilweise diabatische Basis transformiert. Die neuen diabatischen Basisfunktionen  $u^{1s}(\vec{r}; R)$  und  $u^{3d}(\vec{r}; R)$  werden hierbei

derart durch Linearkombinationen der adiabatischen Zustände  $H + C^{4+}$  und  $H^+ + C^{3+}(3d)$  gebildet, daß sie die Forderung

$$\langle u^{3d} | \frac{\partial}{\partial R} | u^{1s} \rangle = 0 \text{ für alle } R \quad (4.24)$$

erfüllen. Die anderen beiden Zustände bleiben unverändert. Die Konstruktion einer solchen Basis geschieht durch eine unitäre Transformation der beteiligten adiabatischen Basiszustände [ZSC 97]. Diese Transformation ist durchführbar, da das Kopplungsmatrixelement zwischen den Zuständen  $H + C^{4+}$  und  $H^+ + C^{3+}(3d)$  für  $R \rightarrow \infty$  verschwindet. Aus den vermiedenen Kreuzungen zwischen den adiabatischen Potentialen werden hierdurch reale Kreuzungen zwischen den diabatisierten Potentialkurven, die anderen Potentialkurven ändern sich nicht.

Der Kanal  $H + C^{4+}$  koppelt nun durch ein Außerdiagonalelement  $\langle u^{3d} | \mathcal{H}_{el} | u^{1s} \rangle$  im elektronischen Hamiltonoperator an den Kanal  $H^+ + C^{3+}(3d)$ . Die Kopplungen zwischen den Zuständen  $H + C^{4+}$  und  $H^+ + C^{3+}(3d)$  mit den Zuständen  $H^+ + C^{3+}(3p)$  und  $H^+ + C^{3+}(3s)$  treten durch abgeänderte Matrixelemente auf, die Kopplung zwischen den Zuständen  $H^+ + C^{3+}(3s)$  und  $H^+ + C^{3+}(3p)$  bleibt unverändert.

Die abgeänderten Potentiale und Matrixelemente sind in Abbildung 4.11 zusammengestellt. Dies sind die in das gekoppelte Gleichungssystem (4.23) eingehenden Daten.

Für  $R \rightarrow \infty$  können adiabatische und diabatische Basis identisch gewählt werden. Damit kann das in Kapitel 3 entwickelte Verfahren, das die Verwendung einer adiabatischen Basis voraussetzt – zumindest für  $R \rightarrow \infty$  – auch auf dieses Stoßsystem mit teilweise diabatisierter Basis angewendet werden. Die S-Matrix kann somit für  $R_{\text{Anschluß}} \rightarrow \infty$  gemäß Gleichung (3.37) berechnet werden. Inwieweit der Ausdruck (3.43) für endliche Werte von  $R_{\text{Anschluß}}$  verwendet werden kann, läßt sich durch numerische Tests entscheiden.

### 4.4.3 Übergangswahrscheinlichkeiten

Für den Vektor  $\vec{F}$  der Lösungen von (4.23) wird folgende Schreibweise verwendet:

$$\vec{F} := \begin{pmatrix} F_{1s} \\ F_{3d} \\ F_{3p} \\ F_{3s} \end{pmatrix}. \quad (4.25)$$

Hierbei wurde der Index  $j$  durch die asymptotischen atomaren Zustände  $1s$  des Wasserstoffs bzw.  $3l$  des Kohlenstoffions ersetzt. Die S-Matrix wird gemäß (3.43) berechnet. Aus deren Elementen werden wiederum die Übergangswahrscheinlichkeiten gemäß (4.13) berechnet.

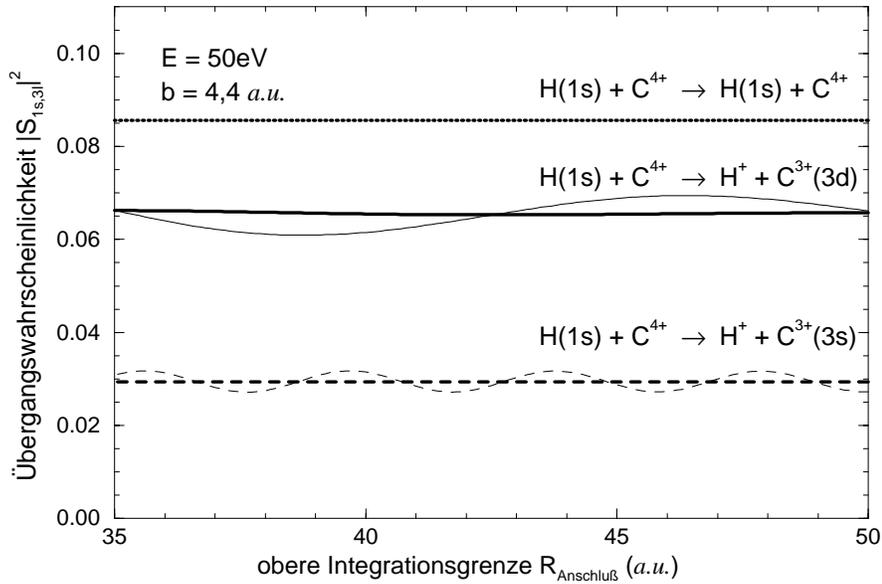


Abbildung 4.12: Absolutquadrate der S-Matrix-Elemente  $S_{1s,nl}$  ( $nl \in \{1s, 3s, 3p, 3d\}$ ) für das Stoßsystem  $HC^{4+}$  berechnet mit variabler Grenze  $R_{\text{Anschluß}}$  der numerischen Integration bei  $E = 50\text{eV}$ ,  $L = 347$ . Diese Werte entsprechen den auslaufenden Strömen in den angeregten Kanälen  $H(1s) + C^{4+}(1s^2)$  bzw.  $H^+ + C^{3+}(1s^2 3l)$ , wenn zu Beginn des Stoßprozesses nur der Kanal  $H(1s) + C^{4+}(1s^2)$  besetzt ist. Dicke Kurven repräsentieren mit Gleichung (3.43) erhaltene Ergebnisse, dünne Kurven stellen Ergebnisse mit  $\tau^\pm = 1$  dar.

Auch für das Stoßsystem  $HC^{4+}$  wurde bei festgehaltener Stoßenergie ( $E = 50\text{ eV}$ ) und festem Stoßparameter ( $b = 4,4\text{ a.u.}$ , entspricht einem Gesamtbahndrehimpuls  $L$

= 347) der Kernabstand  $R_{\text{Anschluß}}$ , an dem die R-Matrix bestimmt wurde, variiert. Abbildung 4.12 zeigt die erhaltenen Absolutquadrate der S-Matrixelemente, je einmal mit Gleichung (3.43) und einmal mit  $\tau^{\pm} = 1$  berechnet. Bei der Berechnung mit  $\tau^{\pm} = 1$  ändern sich die Übergangswahrscheinlichkeiten auch für große Kernabstände periodisch mit  $R_{\text{Anschluß}}$ , d.h. es scheinen bei sehr großen Kernabständen noch inelastische Übergänge aufzutreten. Wird hingegen den Unterschied zwischen Kern- und Schwerpunktsabstand berücksichtigt und Gleichung (3.43) zur Berechnung der S-Matrix angewendet, so sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für große Kernabstände in guter Näherung unabhängig von  $R_{\text{Anschluß}}$ . Es verbleiben lediglich kleine Schwankungen, die je nach auslaufendem Kanal eine Amplitude von bis zu  $5 \cdot 10^{-4}$  besitzen. Sie können ihren Ursprung in der Vernachlässigung von Termen der Ordnung  $\mathcal{O}\left(\frac{m}{M}\right)$  haben oder daraus resultieren, daß die Potentiale ihren asymptotischen Werten noch nicht genügend nahe gekommen sind.

Eine Sonderstellung nimmt der Kanal  $H + C^{4+}$  ein, dessen Übergangswahrscheinlichkeit auch bei der Berechnung mit  $\tau^{\pm} = 1$  unabhängig von der Wahl von  $R_{\text{Anschluß}}$  ist. Dies liegt daran, daß er der einzige berücksichtigte Kanal ist, bei dem sich das aktive Elektron asymptotisch am H-Atom befindet. Daher konvergieren die Radialkopplungsmatrixelemente zwischen diesem Kanal und allen anderen Kanälen für große Kernabstände gegen null. Der Kanal  $H + C^{4+}$  koppelt also nicht durch Außerdiagonalelemente in den  $\tau^{\pm}$ -Matrizen mit anderen Kanälen. Für diesen Kanal unterscheiden sich die Einträge der  $\tau^{\pm}$ -Matrizen nicht von denen der Einheitsmatrix.

Die Unabhängigkeit der Übergangswahrscheinlichkeiten von  $R_{\text{Anschluß}}$  für *alle* berücksichtigten Kanäle belegt, daß das Verfahren aus Kapitel 3 auch für Ladungsaustauschprozesse anwendbar ist. Die S-Matrix kann für das Stoßsystem  $\text{CH}^{4+}$  also auch für endliche Werte von  $R_{\text{Anschluß}}$  gemäß Gleichung (3.43) berechnet werden.

Die für  $R \rightarrow \infty$  teilweise nicht verschwindenden Kopplungsmatrixelemente zwischen den einzelnen Zuständen sind notwendig, um die falsche Asymptotik der Wellenfunktion zu korrigieren. Um dies zu belegen, wurden die Kopplungsmatrixelemente abgeändert. Bis zu einem Wert  $R_{\text{Schnitt}}$  behielten sie ihre ursprünglichen Werte, auf dem Intervall  $[R_{\text{Schnitt}}, R_{\text{Schnitt}} + 5 \text{ a.u.}]$  fielen sie linear auf null ab und nahmen für noch größere Kernabstände den Wert null an. Anschließend wurde das gekoppelte Gleichungssystem bis zu einem festen Wert  $R_{\text{Anschluß}} > R_{\text{Schnitt}} + 5 \text{ a.u.}$  numerisch gelöst.

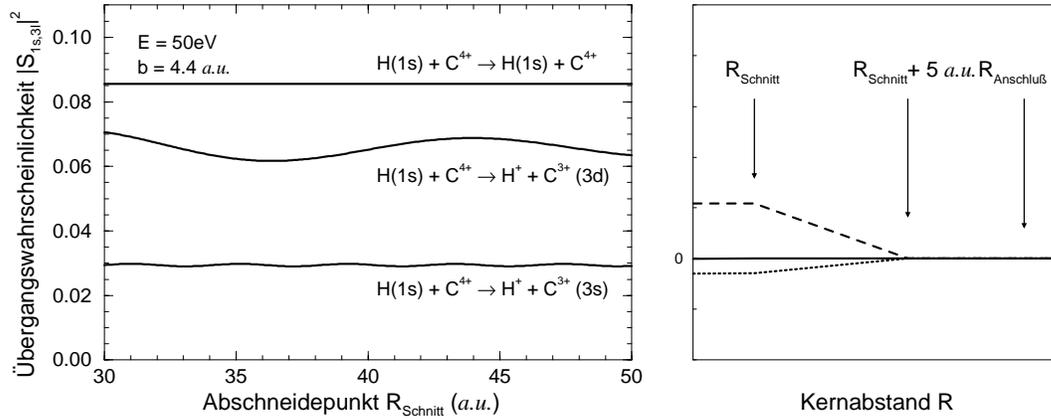


Abbildung 4.13: Links: Absolutquadrate der S-Matrix-Elemente  $S_{1s,nl}$  für das Stoßsystem  $HC^{4+}$  berechnet bei  $E = 50\text{eV}$ ,  $L = 347$ . Die obere Grenze der numerischen Integration wurde mit  $R_{\text{Anschluß}} = 55 \text{ a.u.}$  fest gehalten, jedoch der Punkt  $R_{\text{Schnitt}}$ , ab dem die Kopplungen linear auf null abfallen, variiert. Man erkennt in Abhängigkeit von  $R_{\text{Schnitt}}$  variierende Werte. Obwohl für große Kernabstände scheinbar keine Kopplungen mehr vorliegen, sind die Ergebnisse von der Wahl von  $R_{\text{Schnitt}}$  abhängig. Rechts: Abänderung der Kopplungsmatrixelemente für diese Berechnung. Die gestrichelte Linie stellt das  $\langle 3p | \frac{\partial}{\partial R} | 3s \rangle$ -Element, die gepunktete Linie das  $\langle 3d | \frac{\partial}{\partial R} | 3p \rangle$ -Element und die durchgezogene Linie die weiteren Kopplungsmatrixelemente dar. Für  $R > R_{\text{Schnitt}} + 5 \text{ a.u.}$  nehmen hierbei alle Kopplungsmatrixelemente den Wert null an. Die obere Grenze der numerischen Integration  $R_{\text{Anschluß}}$  ist bei allen Rechnungen identisch, sie ist stets größer als  $R > R_{\text{Schnitt}} + 5 \text{ a.u.}$

Abbildung 4.13 zeigt das erhaltene Ergebnis. Trotz der für bei  $R = R_{\text{Anschluß}}$  auf null abgefallenen Kopplungsmatrixelemente variieren die Absolutquadrate der S-Matrixelemente mit der Wahl von  $R_{\text{Schnitt}}$ . Es ist daher nicht möglich, eindeutige Übergangswahrscheinlichkeiten dadurch zu erhalten, daß man die in den Koordinaten von Abbildung 2.1(a) berechneten Kopplungsmatrixelemente für große Kernabstände auf null abfallen läßt. Wie in Abbildung 4.12 gezeigt wurde, können eindeutige Übergangswahrscheinlichkeiten jedoch mit Hilfe von Gleichung (3.43) berechnet werden. Sie sind in Abhängigkeit vom Stoßparameter  $b$  aus Gleichung (4.14) in Abbildung 4.14 für eine Stoßenergie von  $E = 10 \text{ eV}$  dargestellt. Hierbei und zur Berechnung von Anregungsquerschnitten wurde stets  $R_{\text{Anschluß}} = 45 \text{ a.u.}$  gewählt. Bei  $E = 10 \text{ eV}$

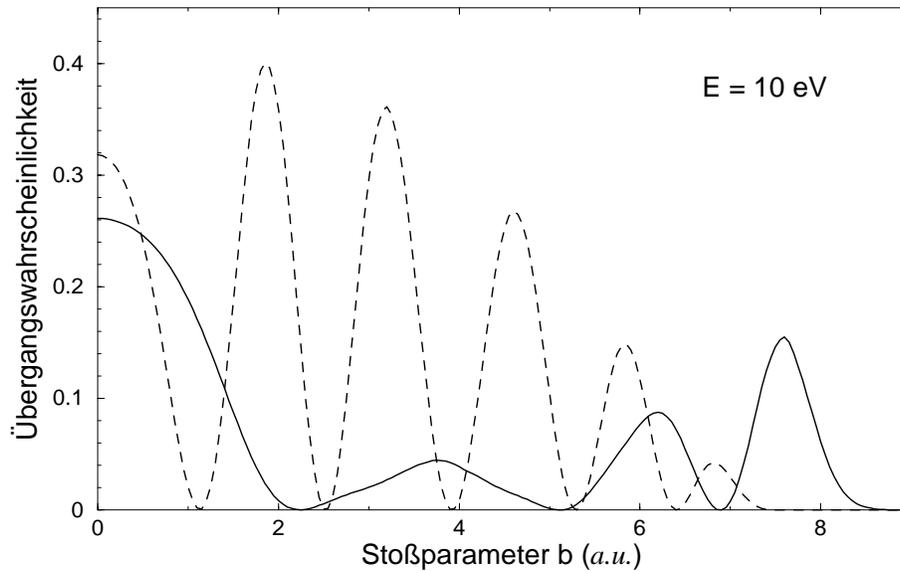


Abbildung 4.14: Übergangswahrscheinlichkeiten für Ladungsaustauschprozesse im Stoßsystem  $CH^{4+}$  als Funktion des Stoßparameters bei einer Stoßenergie  $E = 10$  eV. Durchgezogen: Übergang aus dem  $H(1s)+C^{4+}(1s^2)$ -Zustand in den  $H^++C^{3+}(1s^23d)$ -Zustand, gestrichelt: Übergang in den  $H^++C^{3+}(1s^23p)$ -Zustand. Die Übergangswahrscheinlichkeit in den  $C^{3+}(1s^23s)$ -Zustand ist nicht dargestellt, sie ist von der Größenordnung  $10^{-3}$ .

überwiegt von allen inelastischen Prozessen bei kleinen und mittleren Stoßparametern der Übergang in den  $C^{3+}(1s^23p)$ -Zustand, bei großen Stoßparametern ( $b > 7$  a.u.) der Übergang in den  $C^{3+}(1s^23d)$ -Zustand. Die Übergangswahrscheinlichkeit in den  $C^{3+}(1s^23s)$ -Zustand ist vernachlässigbar, sie liegt bei  $E = 10$  eV in der Größenordnung von  $10^{-3}$ .

#### 4.4.4 Integrale Stoßquerschnitte

Aus den Übergangswahrscheinlichkeiten werden mit Hilfe von (4.15) die inelastischen Stoßquerschnitte berechnet. Aufgrund der zur Verfügung stehenden Potentialdaten konnten lediglich Berechnungen für Stoßenergien zu  $E \leq 70$  eV durchgeführt werden.

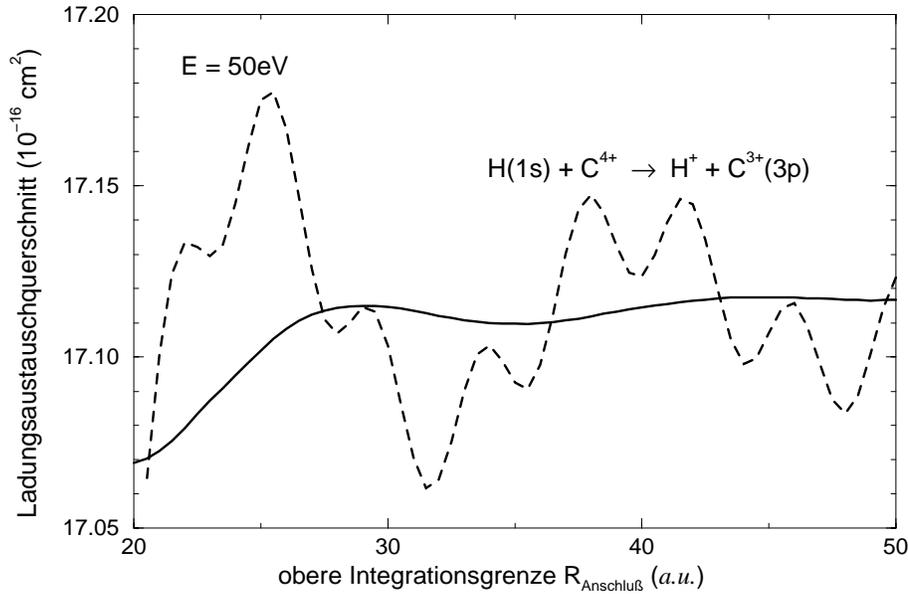


Abbildung 4.15: Integraler inelastischer Stoßquerschnitt für den Kanal  $H^+ + C^{3+}(1s^2 3p)$  als Funktion von  $R_{\text{Anschluß}}$  bei einer Stoßenergie von  $E = 50 \text{ eV}$ . Die durchgezogene Linie zeigt den mit Hilfe der S-Matrix aus (3.43) berechneten Stoßquerschnitt. Für  $R_{\text{Anschluß}} > 45 \text{ a.u.}$  hängt dieser nicht mehr signifikant von der Wahl von  $R_{\text{Anschluß}}$  ab. Die gestrichelte Linie stellt den mit  $\tau^\pm = \mathbf{1}$  berechneten Stoßquerschnitt dar. Dieser hängt auch für große Werte von  $R_{\text{Anschluß}}$  noch signifikant von der Wahl von  $R_{\text{Anschluß}}$  ab.

Abbildung 4.15 zeigt den Ladungsaustauschquerschnitt für den Kanal  $H^+ + C^{3+}(1s^2 3p)$  als Funktion von  $R_{\text{Anschluß}}$  bei einer Stoßenergie von  $E = 50 \text{ eV}$ . Bei Vernachlässigung der asymptotisch nicht verschwindenden Kopplungsmatrixelemente (d.h.  $\tau^\pm = \mathbf{1}$ ) hängt der erhaltene Querschnitt noch signifikant von der Wahl von  $R_{\text{Anschluß}}$  ab. Bei Verwendung von (3.43) zur Berechnung der S-Matrix ändert sich der Querschnitt im Bereich zwischen  $R_{\text{Anschluß}} = 40 \text{ a.u.}$  und  $R_{\text{Anschluß}} = 50 \text{ a.u.}$  hingegen nur um ca.  $1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ . Diese leichten Variationen mit  $R_{\text{Anschluß}}$  können ihre Ursache in der Vernachlässigung von Termen der Ordnung  $\mathcal{O}\left(\frac{m}{M}\right)$  haben oder daraus resultieren, daß die Potentiale ihren asymptotischen Werten noch nicht genügend nahe gekommen sind.

Abbildung 4.16 zeigt die mit Gleichung (3.43) erhaltenen Querschnitte zusammen mit von Phaneuf *et al.* experimentell bestimmten Querschnitten [PAM 82], sowie von Vaeck *et al.* berechneten Querschnitten [VDL 99]. Im Experiment wurde ein kollimier-

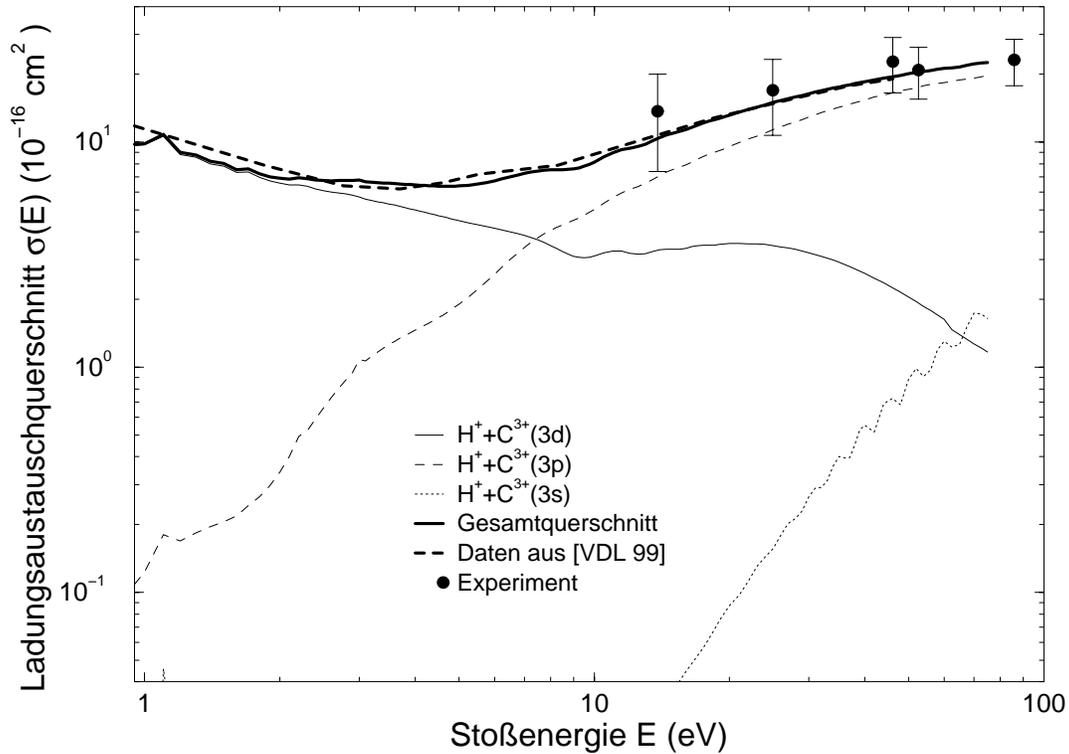


Abbildung 4.16: *Integrale inelastische Stoßquerschnitte für Ladungsaustausch im Stoßsystem  $HC^{4+}$  als Funktion der Stoßenergie. Die dünne durchgezogene Linie stellt den Anregungsquerschnitt für den Kanal  $H^+ + C^{3+}(1s^2 3d)$ , die dünne gestrichelte Linie denjenigen für den Kanal  $H^+ + C^{3+}(1s^2 3p)$  und die dünne gepunktete Linie den Anregungsquerschnitt für den Kanal  $H^+ + C^{3+}(1s^2 3s)$  dar. Die dicke durchgezogene Linie bezeichnet den in dieser Arbeit berechneten totalen Ladungsaustauschquerschnitt, die dicke gestrichelte Linie stellt den in [VDL 99] mit Hilfe derselben Eingangsdaten berechneten totalen Querschnitt dar. Kreise bezeichnen die gemessenen Daten für den totalen Ladungsaustausch aus [PAM 82] mit den zugehörigen Fehlerbalken.*

ter  $C^{4+}$ -Ionenstrahl durch ein Wasserstofftarget gelenkt und die gestreuten  $C^{3+}$ -Ionen getrennt von den primären  $C^{4+}$ -Ionen detektiert. Die theoretischen Berechnungen in [VDL 99] basieren auf der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung mit Hilfe eines Wellenpaketansatzes. Hierbei wurde für alle Kernabstände und alle Kanäle eine diabatische elektronische Basis verwendet. Die Elemente der S-Matrix wurden durch Fouriertransformation der Wellenpaketamplituden nach dem Stoß erhalten. Ob-

wohl die Methode von Vaeck *et al.* sich deutlich von dem in diese Arbeit verwendeten Verfahren unterscheidet, ergibt sich im gesamten behandelten Energiebereich eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen beider Verfahren. Die theoretischen Ergebnisse stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit auch mit den experimentell bestimmten Querschnitten überein. Dies rechtfertigt auch im Nachhinein die Vernachlässigung der Rotationskopplung für diesen Stoßprozeß.

Bei geringen Stoßenergien dominiert unter allen betrachteten Ladungsaustauschprozessen die Besetzung des  $C^{3+}(3d)$ -Kanals. Dieser liegt dem einlaufenden Kanal energetisch am nächsten und koppelt an ihn über die Potentialkurvenkreuzung bei  $R \simeq 7,9 \text{ a.u.}$  Mit größer werdender Stoßenergie nimmt die Besetzung des  $C^{3+}(3p)$ -Kanals zu. Dieser koppelt durch ein großes Matricelement mit einem Maximum bei  $R \simeq 7,5 \text{ a.u.}$  an den einlaufenden Kanal (vgl. Abbildung 4.11). Der Beitrag des  $C^{3+}(3p)$ -Kanals zum Ladungsaustauschquerschnitt überwiegt bei Stoßenergien von  $E > 8 \text{ eV}$ . Übergänge in den  $C^{3+}(3s)$ -Kanal tragen im dargestellten Energiebereich nicht wesentlich zum Querschnitt bei.

## 4.5 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel diskutierten numerischen Beispiele demonstrieren, daß das in Kapitel 3 entwickelte Verfahren zur Berechnung von eindeutigen Übergangswahrscheinlichkeiten auch in der Praxis auf Stoßsysteme sowohl ohne als auch mit Ladungsaustausch anwendbar ist. Aus diesen Übergangswahrscheinlichkeiten können eindeutige Anregungsquerschnitte berechnet werden. Die berechneten Stoßquerschnitte unterscheiden sich von experimentell gemessenen Werten allerdings zum Teil noch um einen Faktor 2. Eine Ursache hierfür könnte darin liegen, daß bei der Berechnung der Stoßquerschnitte nur wenige elektronische Basiszustände berücksichtigt werden.

Es stellt sich heraus, daß das zugrunde liegende gekoppelte Kanalgleichungssystem lediglich auf einem kleinen Kernabstandsintervall  $(0, R_{\text{Anschluß}})$  numerisch gelöst werden braucht. Wird  $R_{\text{Anschluß}}$  groß genug gewählt, so daß die Bedingungen (3.20) erfüllt sind, sind trotz der auf den ersten Blick überraschenden Asymptotik der Kopplungsmatricelemente die Übergangswahrscheinlichkeiten und damit auch die Anregungsquerschnitte im wesentlichen unabhängig von der Wahl von  $R_{\text{Anschluß}}$ . Für die hier

diskutierten Stoßsysteme genügt bereits eine Wahl von  $R_{\text{Anschluß}}$  im Bereich zwischen 15 und 45  $a.u.$ , um im wesentlichen von  $R_{\text{Anschluß}}$  unabhängige Übergangswahrscheinlichkeiten zu erhalten. Die kleinen verbleibenden Abhängigkeiten von  $R_{\text{Anschluß}}$  können ihre Ursache in den gemachten Näherungen, insbesondere in der Vernachlässigung von Termen der Ordnung  $\mathcal{O}\left(\frac{m}{M}\right)$  relativ zu führenden Termen haben.

Eine naheliegende Möglichkeit, die scheinbar überraschende Asymptotik der Kopplungsmatrixelemente zu „korrigieren“ besteht darin, diese ab einem festen Kernabstand  $R_{\text{Schnitt}}$  abrupt ( $\mathbf{U} = \tau^\pm = \mathbf{1}$ ,  $\bar{\kappa}^2 = \kappa^2$ ) oder stetig auf null abfallen zu lassen. Damit scheinen für große Kernabstände keine Kopplungen zwischen den einzelnen Zuständen mehr aufzutreten. Resultat dieser „Korrektur“ ist jedoch, daß die resultierenden Übergangswahrscheinlichkeiten und Anregungsquerschnitte zum Teil deutlich von der Wahl von  $R_{\text{Schnitt}}$  abhängen, so daß inelastische Übergänge selbst bei unendlich großen Kernabständen suggeriert werden.

# 5

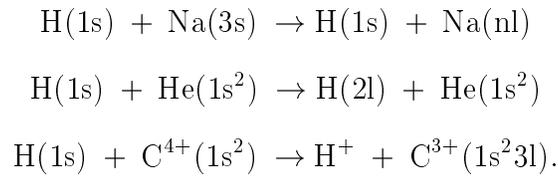
## Zusammenfassung und Ausblick

Unter Verwendung der Methode der gekoppelten Kanalgleichungen wurde ein Verfahren zur Bestimmung von eindeutigen Übergangswahrscheinlichkeiten und Anregungsquerschnitten für inelastische Atom-Atom-Stöße bei Stoßenergien nahe der Prozeßschwelle entwickelt. Um es in seiner einfachsten Form darzustellen, wurde nur der Fall eines einzigen aktiven Elektrons diskutiert. Außerdem wurden lediglich elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Stoßpartnern berücksichtigt.

Die aus der stationären Schrödingergleichung folgenden gekoppelten Radialgleichungen konnten für große Kernabstände unter Vernachlässigung kleiner Terme analytisch gelöst werden. Diese Lösung wurde mit dem Ausdruck für die freie Bewegung der Schwerteilchen verglichen. Es konnte gezeigt werden, daß der freien Bewegung in einem Kanal nicht ein einziger Term aus der Wellenfunktionsentwicklung, sondern eine Linearkombination von Termen entspricht. Die für beliebig große Kernabstände zum Teil nicht auf null abfallenden Kopplungsmatrixelemente zwischen den elektronischen Basisfunktionen sind notwendig, um die richtige Asymptotik des Wellenfunktionsansatzes zu garantieren.

Der Anschluß der gefundenen Lösungen an den Bereich kleinerer Kernabstände geschah mit Hilfe der R-Matrix. Hiermit wurde die S-Matrix bestimmt. Der gefundene Zusammenhang zwischen der S-Matrix und der R-Matrix ist trotz asymptotisch nicht verschwindender Kopplungsmatrixelemente nur unwesentlich komplizierter als die Relation im Falle asymptotisch verschwindender Kopplungsmatrixelemente.

Als Demonstration der Anwendbarkeit des Verfahrens in der Praxis wurden folgende Beispielsysteme untersucht:



Die gekoppelten Kanalgleichungen wurden mit einer Basis von lediglich vier elektronischen Zuständen pro Stoßsystem für kleine Kernabstände numerisch gelöst. Aus den Lösungen wurde die R-Matrix bestimmt. In allen behandelten Fällen konnten eindeutige Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet werden, obwohl die Kopplungsmatrixelemente teilweise auch für beliebig große Kernabstände von null verschiedene Werte besaßen. Die Vernachlässigung der Kopplungsmatrixelemente für große Kernabstände hingegen führte nicht zu eindeutigen Übergangswahrscheinlichkeiten.

Mit Hilfe der eindeutigen Übergangswahrscheinlichkeiten wurden für alle drei Stoßsysteme Querschnitte berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Es ergaben sich hierbei gute bis zufriedenstellende Übereinstimmungen.

Weiterführende Arbeiten sollten neben der Anwendung des hier entwickelten Verfahrens auf weitere Stoßsysteme auch Verallgemeinerungen zum Ziel haben. So erscheint die Erweiterung der Theorie auf Stöße zwischen gleichen Stoßpartnern relativ problemlos möglich. Kaum schwieriger sollte die explizite Berücksichtigung des elektronischen Spins und damit verbundener Wechselwirkungen wie der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Formalismus sein. Umfangreicher ist die Berücksichtigung von Termen, die klein von der Größenordnung des Verhältnisses zwischen Elektronen- und Kernmasse sind. Diese Terme könnten bei sehr kleinen Stoßenergien wichtig werden, wenn die Übergangswahrscheinlichkeiten im Promillebereich oder darunter liegen. Der wichtigste und sicherlich umfangreichste Schritt ist die Verallgemeinerung auf Stoßsysteme mit mehreren aktiven Elektronen. Hiermit könnten in Zukunft theoretisch berechnete Stoßquerschnitte für beliebige Atom-Atom-Stöße zur Verfügung gestellt werden.

# Anhang A

## Verallgemeinerte Kugelflächenfunktionen

Die verallgemeinerten Kugelflächenfunktionen  $\Theta_{M_L \Lambda}^L(\theta)$  aus [Gro 86] sind proportional zu den reduzierten Drehmatrizen  $d_{M_L \Lambda}^L(\theta)$  aus [BrS 93], jedoch anders normiert.

Es wird vorausgesetzt, daß  $L$ ,  $M_L$  und  $\Lambda$  ganzzahlig sind.

- Definition

$$\Theta_{M_L \Lambda}^L(\theta) := \frac{1}{2^L} \sqrt{\frac{(2L+1)(L+M_L)!}{2(L-\Lambda)!(L+\Lambda)!(L-M_L)!}} \frac{(1-x)^{(\Lambda-M_L)/2}}{(1+x)^{(\Lambda+M_L)/2}} \cdot \left(\frac{d}{dx}\right)^{L-M_L} (1-x)^{L-\Lambda} (1+x)^{L+\Lambda} \quad (\text{A.1})$$

mit  $x = \cos(\theta)$

- Normierung

$$\int_0^\pi \sin \theta \left(\Theta_{M_L \Lambda}^L(\theta)\right)^2 d\theta = 1 \quad (\text{A.2})$$

- Symmetrie

$$\Theta_{M_L \Lambda}^L(\theta) = \Theta_{\Lambda M_L}^L(\theta) \quad (\text{A.3})$$

$$\Theta_{-M_L -\Lambda}^L(\theta) = (-1)^{M_L+\Lambda} \Theta_{M_L \Lambda}^L(\theta) \quad (\text{A.4})$$

- Zusammenhang mit den  $d_{M_L \Lambda}^L(\theta)$  aus [BrS 93]

$$\Theta_{M_L \Lambda}^L(\theta) = (-1)^{L-M_L} \sqrt{\frac{2L+1}{2}} d_{-M_L -\Lambda}^L(\theta) \quad (\text{A.5})$$

- Spezialfälle

1.  $\Lambda = 0$

$$\Theta_{M_L 0}^L(\theta) = (-1)^L \sqrt{\frac{2L+1}{2} \frac{(L-M_L)!}{(L+M_L)!}} P_L^{M_L}(\cos \theta) \quad (\text{A.6})$$

mit den assoziierten Legendre-Funktionen  $P_L^{M_L}(\cos \theta)$ ,

$$\frac{(-1)^L}{\sqrt{2\pi}} e^{iM_L \phi} \Theta_{M_L 0}^L(\theta) = Y_{LM_L}(\theta, \phi) \quad (\text{A.7})$$

mit den Kugelflächenfunktionen  $Y_{LM_L}(\theta, \phi)$

2.  $M_L = 0$

$$\frac{(-1)^L}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{0 \Lambda}^L(\theta) = Y_{L \Lambda}(\theta, \phi)|_{\phi=0} \quad (\text{A.8})$$

Hierbei werden die Kugelflächenfunktionen  $Y_{L \Lambda}(\theta, \phi)$  an der Stelle  $\phi = 0$  ausgewertet, der resultierende Ausdruck ist unabhängig von  $\phi$ .

# Literaturverzeichnis

- [BaM 58] D. R. Bates, R. McCarroll  
Proc. R. Soc. London, Ser. A **245**, 175 (1958)
- [BGH 99] A. K. Belyaev, J. Grosser, J. Hahne, T. Menzel  
Phys Rev. A **60**, 2151 (1999)
- [BHH 75] J. M. Brown, J. T. Houghen, K.-P. Huber, J. W. C. Jones, I. Kopp,  
H. Lefebvre-Brion, A. J. Merer, D. A. Ramsay, J. Rostas, R. N. Zare  
J. Mol. Spectrosc. **55**, 500 (1975)
- [Bot 93] G. J. Bottrell  
Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **79**, 173 (1993)
- [BrM 92] B. H. Bransden, M. R. C. McDowell  
*Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom-Collisions*  
Clarendon Press, Oxford, 1992
- [BrP 87] P. J. Bruna, S. D. Peyerimhoff  
Adv. Chem. Phys. **67**, 1 (1987)
- [BrS 93] D. M. Brink, G. R. Satchler  
*Angular Momentum*  
Clarendon Press, Oxford, 3. Auflage 1993
- [Chi 74] M. S. Child  
*Molecular Collision Theory*  
Academic Press, London, 1974

- [DCV 85] D. Dijkkamp, D. Ćirić, E. Vlieg, A. de Boer, F. J. de Heer  
J. Phys. B **18**, 4763 (1985)
- [DKO 78] Yu. N. Demkov, C. V. Kunasz, V. N. Ostrovskii  
Phys. Rev. A **18**, 2097 (1978)
- [Del 81] J. B. Delos  
Rev. Mod. Phys. **53**, 287 (1981)
- [Duc 90] J. Du Croz  
Supercomputer **7** (2), 72 (1990)
- [EHJ 94] L. F. Errea, C. Harel, H. Jouin, L. Méndez, B. Pons, A. Riera  
J. Phys. B **27**, 3603 (1994)
- [FGS 91] I. Fleck, J. Grosser, A. Schnecke, W. Steen, H. Voigt  
J. Phys. B **24**, 4017 (1991)
- [GMB 99] J. Grosser, T. Menzel, A. K. Belyaev  
Phys Rev. A **59**, 1309 (1999)
- [GMV 87] M. Gargaud, R. McCarroll, P. Valiron  
J. Phys. B **20**, 1555 (1987)
- [GrK 84] J. Grosser, W. Krüger  
Z. Phys. A **318**, 25 (1984)
- [Gro 86] J. Grosser  
Z. Phys. D **3**, 39 (1986)
- [GSV 90] J. Grosser, A. Schnecke, H. Voigt  
Z. Phys. D **17**, 251 (1990)
- [Hol 96] H. Holweger  
Phys. Scr. **T65**, 151 (1996)
- [Hah 97] J. Hahne  
*Numerische Behandlung inelastischer Stoßprozesse am Beispiel des Systems  $H + Na$*   
Diplomarbeit, Hannover, 1997

- [Huz 84] S. Huzinaga (Hrsg.)  
*Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*  
Elsevier, Amsterdam, 1984
- [Lam 93] D. L. Lambert  
Phys. Scr. **T47**, 186 (1993)
- [Lig 79] J. C. Light in  
*Atom-Molecule Collision Theory*, edited by R. B. Bernstein  
Plenum Press, New York, 1979, S. 239
- [MCR 94] R. McCarroll, D. S. F. Crothers  
Adv. At., Mol., Opt. Phys. **32**, 253 (1994)
- [Mol 95] H.-J. Werner, P. J. Knowles  
*User's Manual for MOLPRO*  
University of Sussex, Brighton, 1995  
zitiert nach: P. v. Ragué Schleyer (Hrsg.)  
*Encyclopedia of Computational Chemistry*  
Wiley, Chichester, 1998
- [MoM 65] N. F. Mott, H. S. W. Massey  
*The Theory of Atomic Collisions*  
Clarendon Press, Oxford, 3. Auflage 1965
- [MRY 85] O. Mó, A. Riera, M. Yañez  
Phys. Rev. A **31**, 3977 (1985)
- [NiU 84] E. E. Nikitin, S. Ya. Umanskii  
*Theory of Slow Atomic Collisions*  
Springer Series in Chemical Physics **30**  
Springer, Berlin, 1984
- [PAM 82] R. A. Phaneuf, I. Alvarez, F. W. Meyer, D. H. Crandall  
Phys. Rev. A **26**, 1892 (1982)

- [RaS 85] A. A. Radzig, B. M. Smirnov  
*Reference data on Atoms, Molecules and Ions*  
Springer Series in Chemical Physics **31**  
Springer, Berlin, 1985
- [Roc 88] M. Roche  
Intelligent Instruments & Computers **6** (4), 108 (1988)
- [Sch 92] F. Schwabl  
*Quantenmechanik*  
Springer, Berlin, 3. Auflage 1992
- [Stu 32] E. C. G. Stueckelberg  
Helv. Phys. Acta **5**, 369 (1932)
- [VDL 99] N. Vaeck, M. Desouter-Lecomte, J. Liévin  
J. Phys. B **32**, 409 (1999)
- [WiE 47] E. P. Wigner, L. Eisenbud  
Phys. Rev. **72**, 29 (1947)
- [Wig 31] E. Wigner  
*Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atom-  
spektren*  
Vieweg, Braunschweig, 1931
- [Wig 48] E. P. Wigner  
Phys. Rev. **73**, 1002 (1948)
- [Zen 32] C. Zener  
Proc. R. Soc. London, Ser. A **137**, 696 (1932)
- [ZyD 86] B. Zygelman, A. Dalgarno  
Phys. Rev. A **33**, 3853 (1986)
- [ZSC 97] B. Zygelman, P. C. Stancil, N. J. Clarke, D. L. Cooper  
Phys. Rev. A **56**, 457 (1997)

# Dank

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. J. Großer in der Abteilung Atomare Prozesse des Institutes für Atom- und Molekülphysik der Universität Hannover angefertigt. Teilergebnisse wurden bereits vor Fertigstellung dieser Arbeit veröffentlicht ([GMB 99],[BGH 99]).

Herrn Prof. Dr. B. Brehm und allen Mitarbeitern der Abteilung danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und die stete Diskussionsbereitschaft.

Besonders danke ich Herrn Prof. Dr. J. Großer für die hilfreichen Anregungen und wertvollen Diskussionen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Dem Graduiertenkolleg "*Photonen, atomare Teilchen und deren Wechselwirkungen*" danke ich für das Stipendium sowie die gewährten Sach- und Reisemittel.



# Lebenslauf

Name: Thomas Menzel  
Geburtstag: 15. September 1969  
Geburtsort: Peine  
Staatsangehörigkeit: Deutsch  
Familienstand: Ledig

1976 - 1980 Besuch der Grundschule Eltze  
1980 - 1982 Besuch der Orientierungsstufe Uetze  
1982 - 1989 Besuch des Gymnasiums Uetze  
9. Mai 1989: Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

1989 - 1990 Ableistung des Grundwehrdienstes

1990 - 1996 Studium der Physik an der Universität Hannover  
6. Oktober 1992: Vordiplom  
Diplomarbeit am Institut für Quantenoptik  
Thema: „*Untersuchungen zur Röntgenemission von Plasmen, erzeugt mit einem Titan-Saphir Hochleistungslaser*“  
9. Juli 1996: Abschluß des Studiums als Diplom-Physiker

seit 1. 9. 1996 Promotionsstudium,  
wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Atom- und Molekül-  
physik, Abteilung Atomare Prozesse der Universität Hannover

1996 - 1999 Stipendiat des Graduiertenkollegs „*Photonen, atomare Teilchen und deren Wechselwirkungen*“ des Fachbereichs Physik der Universität Hannover