

NOTIZEN

Scattering of a Particle by a Modified Coulomb Field

T. TIETZ

Department of Theoretical Physics, University of Łódź,
Łódź, Poland

(Z. Naturforsch. 22 a, 1281—1282 [1967]; received 21 February 1967)

An exact solution for the scattering amplitude $f(\vartheta)$ in analytic form is known only for a limited number of fields. Of these the most important is the COULOMB field¹. The purpose of this note is to give an exact expression of the phase shifts for a modified COULOMB field. Consider the collision between two particles of charges Ze and $Z'e$ of reduced mass m and relative velocity v ($mv = \hbar k$). Then the COULOMB field $U(r) = 2k\alpha/r$ where $\alpha = mZZ'e^2/(k\hbar^2)$. In many physical problems, e. g. the scattering of electron by H^- , besides

the COULOMB field there acts on the particle an additional short range field $V(r)$ which at large r values falls off faster than $1/r^2$ so that the scattered particle is described by the following SCHRÖDINGER equation

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + \left[k^2 - V(r) - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l = 0. \quad (1)$$

The regular solution $u_l(r)$ of this SCHRÖDINGER equation fulfils at the point $r=0$ the boundary condition $u_l(0)=0$, and for large r values it has the following asymptotic behaviour

$$u_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l + \eta_l - \alpha \ln 2kr) \quad (2)$$

where $\delta_l = \arg \Gamma(l+1+i\alpha)$ and η_l is the phase shift due to the short range field $V(r)$. If $V(r)=0$ then $\eta_l=0$. In the case $V(r)=0$ Eq. (1) has two independent solutions $F_l(r)$ and $G_l(r)$. The first which is regular at the point $r=0$, is given by²

$$F_l(r) = kr e^{-i\frac{1}{2}l\pi} \frac{\Gamma(l+1+i\alpha)}{(2l+1)!} (2kr)^l e^{ikr} {}_1F_1(i\alpha+l+1; 2l+2; -2ikr) \quad (3)$$

and has the symptotical behaviour at large r values

$$F_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l - \alpha \ln 2kr). \quad (4)$$

The symbol ${}_1F_1$ appearing in Eq. (3) denotes the hypergeometric function. The other solution $G_l(r)$ which is irregular at $r=0$, may be chosen such that its asymptotical behaviour for large values of r is

$$G_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} -\cos(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l - \alpha \ln 2kr). \quad (5)$$

We do not write down here explicitly $G_l(r)$ for it can be found in the literature³. Since $V(r)$ is a short range potential which at large r values falls off faster than $1/r^2$, for sufficiently large r values $u_l(r)$ can be written in the form

$$u_l(r) = \cos \eta_l F_l(r) - \sin \eta_l G_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l + \eta_l - \alpha \ln 2kr). \quad (6)$$

$u_l(r)$ has an oscillatory character and for sufficiently large zero r_0 of $u_l(r)$ we see from the last formula that

$$\operatorname{tg} \eta_l = F_l(r_0)/G_l(r_0). \quad (7)$$

Knowing the sufficiently large zero r_0 of the solution $u_l(r)$ given by Eq. (1) we can determine the phase shift η_l from the last formula since $F_l(r)$ and $G_l(r)$ are given analytically. Further I am going to derive a formula which allows us to determine the sufficiently large zero r_0 . In order to do that we write the SCHRÖDINGER equation for $F_l(r)$ in the case when $V(r)=0$ as follows

$$\frac{d^2 F_l}{dr^2} + \left[k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] F_l = 0. \quad (8)$$

From the last equation and Eq. (1) we see that

$$\frac{du_l}{dr} F_l - \frac{dF_l}{dr} u_l \Big|_{r_0}^{\infty} = \int_{r_0}^{\infty} V(r) F_l u_l dr. \quad (9)$$

Using the asymptotic forms of u_l , F_l for large r values given by Eq. (2) and (4) as well as the fact that $u_l(r_0)=0$ we obtain from the last formula the expression

$$-k \sin \eta_l - \left[\cos \eta_l \frac{dF_l(r)}{dr} - \sin \eta_l \frac{dG_l(r)}{dr} \right]_{r=r_0} F_l(r_0) = \cos \eta_l \int_{r_0}^{\infty} V(r) [F_l(r)]^2 dr - \sin \eta_l \int_{r_0}^{\infty} V(r) F_l(r) G_l(r) dr \quad (10)$$

¹ TA-YOU WU TAKASHI OHMURA, Quantum Theory of Scattering, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. Y. 1962, a. T. TIETZ, Nuovo Cim. 308, 35 [1964].

² For reference see ¹.

³ For reference see N. E. MOTT and H. S. W. MASSEY, The Theory of Atomic Collisions, Clarendon Press, Oxford 1950.



where the derivatives of $F_l(r)$ and $G_l(r)$ are taken at the point $r=r_0$. Using the last formula and Eq. (7) we obtain

$$-k \frac{F_l(r_0)}{G_l(r_0)} - \left[\frac{dF_l(r)}{dr} \right]_{r=r_0} + \frac{F_l(r_0)}{G_l(r_0)} \left[\frac{dG_l(r)}{dr} \right]_{r=r_0} F_l(r_0) = \int_{r_0}^{\infty} V(r) [F_l(r)]^2 dr - \frac{F_l(r_0)}{G_l(r_0)} \int_{r_0}^{\infty} V(r) F_l(r) G_l(r) dr. \quad (11)$$

Since $F_l(r)$ and $G_l(r)$ are given analytically and $V(r)$ is known, Eq. (11) which determines sufficiently large zero is convenient for practical calculations of r_0 . If r_0 has been found from the last expression then one can obtain the phase shift η_l due to $V(r)$ by help of Eq. (7). Eqs. (7) and (11) are exact and allow us to find the phase shift η_l with any accuracy. $F_l(r)$ and $G_l(r)$ involve complex numbers and are not convenient

for calculations. Expansions involving only real quantities have been given by Yost, Wheeler and Breit⁴.

⁴ F. L. Yost, J. A. Wheeler, and G. Breit, Phys. Rev. **49**, 174 [1936]; Terrest, Mag. and Atmos. Elec. **40**, 443 [1935]; and G. Breit, article in Handbuch der Physik, Vol. 40/1, Springer-Verlag, Berlin 1959, p. 24.

Berechnungen des Wassermoleküls mit Hartree-Fock-Atomorbitalen *

D. HAGER⁺, E. HESS⁺⁺ und L. ZÜLICHE

Institut für Physikalische Chemie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
Berlin-Adlershof

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1282—1283 [1967]; eingegangen am 3. Juni 1967)

In den letzten Jahren sind für das Wassermolekül mehrere quantenmechanische Berechnungen in verschiedenen Näherungen publiziert worden¹⁻¹¹. Sie unterscheiden sich vor allem durch den Ansatz für die Molekül-Wellenfunktion bzw. durch die verwendete Basis von Einelektronfunktionen; bis auf eine Ausnahme¹ enthalten diese Rechnungen keine zusätzlichen Approximationen.

Die streng durchgeführten Ansätze^{7, 8} mit einer Minimalbasis atomarer Einelektronfunktionen vom SLATER-Typ (STO) ergeben ohne Optimierung der nichtlinearen Parameter (Geometrie, Orbitalparameter) günstigstenfalls Molekül-Gesamtenergien um $-75,70$ at. E. (experimenteller Wert: $-76,482$ at. E.) und bei Verwendung einer geeigneten Hybridisierung auch gute Werte für das Dipolmoment⁷; diese Resultate lassen sich verbessern durch Wahl eines anderen, dem Problem besser angepaßten Typs von Basisfunktionen, durch Erweiterung der Basis und durch Parameter-

variation. In Weiterführung der Arbeiten⁷ zur Untersuchung der Ladungsverteilung in O—H-Bindungen haben wir mit einer Minimalbasis atomarer HARTREE-FOCK-Funktionen mehrere verschiedene approximative Wellenfunktionen für das Wassermolekül berechnet mit dem Ziel, möglichst einfache, dabei aber leistungsfähige Ansätze aufzufinden, die sich ohne großen Aufwand für Abschätzungen von Moleküldaten weiterverwenden lassen.

Bei allen im folgenden besprochenen Rechnungen wurden die von CLEMENTI et al.¹² angegebenen analytischen Näherungen für die HARTREE-FOCK-Funktionen der K- und der L-Schale des Sauerstoffatoms sowie die beiden Wasserstoff-1s-Funktionen benutzt. In der BORN-OPPENHEIMER-Separation bezieht sich der zugrunde gelegte (nichtrelativistische) HAMILTON-Operator für die Elektronenhülle des Systems auf ein starres Kerngerüst, dessen Geometrie durch den O—H-Kernabstand $0,965$ Å und den Bindungswinkel $\angle \text{HOH} = 104,45^\circ$ festgelegt ist (vgl. Ref. ⁷); Kerngeometrie und Orbitalparameter wurden nicht variiert.

Die Berechnung der nichtelementaren zwei- bzw. dreizentrierten molekularen Integrale erfolgte mittels der COOLIDGE-BARNETT-COULSON-Methode¹³⁻¹⁵, die Fehler lagen dabei in der Größenordnung 10^{-3} at. E. und darunter. Für die übrigen, auf elementare Ausdrücke reduzierbaren Integrale war die Genauigkeit bedeutend höher. Alle aufwendigen Teile der Rechnungen (Inte-

* Teilergebnisse der in Vorbereitung befindlichen Dissertation von D. HAGER und E. HESS, Leipzig.

⁺ Anschrift: VEB Kombinat Böhlen, 7202 Böhlen.

⁺⁺ Anschrift: VEB Farbenfabrik Wolfen, 444 Wolfen.

¹ F. O. ELLISON u. H. SHULL, J. Chem. Phys. **23**, 2348, 2358 [1955]. — R. McWEENY u. K. OHNO, Proc. Roy. Soc. Lond. A **255**, 367 [1960].

² S. F. BOYS, G. B. COOK, C. M. REEVES u. I. SHAVITT, Nature **178**, 1201 [1956].

³ D. P. MERRIFIELD, Quart. Progr. Rept. Solid-State and Mol. Theory Group, M.I.T. **43**, 27 [1962].

⁴ D. M. BISHOP, J. R. HOYLAND u. R. G. PARR, Mol. Phys. **6**, 467 [1963].

⁵ M. KRAUSS, J. Res. Nat. Bur. Stand. A **68**, 635 [1964].

⁶ R. MOCCIA, J. Chem. Phys. **37**, 910 [1962]; **40**, 2186 [1964].

⁷ L. ZÜLICHE, Z. Naturforsch. **19 a**, 1016 [1964].

⁸ B. KOCKEL, D. HAMEL u. K. RUCKELSHAUSEN, Z. Naturforsch. **20 a**, 26 [1965].

⁹ J. W. MOSKOWITZ u. M. C. HARRISON, J. Chem. Phys. **43**, 3550 [1965].

¹⁰ D. M. BISHOP u. M. RANDIĆ, Mol. Phys. **10**, 517 [1966].

¹¹ D. HAMEL, Z. Naturforsch. **22 a**, 176 [1967].

¹² E. CLEMENTI, C. C. J. ROTHAAAN u. M. YOSHIMINE, Phys. Rev. **127**, 1616 [1962].

¹³ A. S. COOLIDGE, Phys. Rev. **42**, 189 [1932].

¹⁴ M. P. BARNETT u. C. A. COULSON, Phil. Trans. Roy. Soc. A **243**, 221 [1951].

¹⁵ L. ZÜLICHE, Ann. Phys. Leipzig **19**, 1 [1967].