

## Eine Berechnung mehrerer Zustände des $\text{Li}_2$ -Moleküls nach der Valenzbindungs-Vorstellung

B. KOCKEL und N. GRÜN

Institut für Theoretische Physik der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 24 a, 731—736 [1969]; eingegangen am 15. Februar 1969)

Für einige Terme des  $\text{Li}_2$ -Moleküls werden Zustandsfunktionen und Energiewerte in Abhängigkeit vom Kernabstand bestimmt. Die Funktionen werden zusammengesetzt aus Slater-Determinanten der Form  $|s_0 s_0' \square \cdot s_0 s_0' \square|$ , wobei in  $\square$  beliebige Funktionen aus den L-Schalen beider Li-Atome stehen.

Für das  $\text{Li}_2$ -Molekül sollen alle Molekülzustände diskutiert werden, die entstehen, wenn man beide K-Schalen mit je zwei Elektronen besetzt und die zwei äußeren Elektronen beliebig auf die sechzehn Zustände der beiden L-Schalen verteilt. Die Tab. 1 zeigt, welche Molekülzustände dabei entstehen, und die Anzahl der Konfigurationen, die diese Zustände bilden können.

Zustand:	$1\Sigma_g^+$	$1\Sigma_u^+$	$1\Sigma_u^-$	$3\Sigma_g^+$	$3\Sigma_u^+$	$3\Sigma_g^-$	$3\Sigma_u^-$
Anzahl der Konfigurationen:	8	5	1	2	5	2	1
Zustand:	$3\Pi_g$	$3\Pi_u$	$1\Pi_g$	$1\Pi_u$	$3\Delta_u$	$1\Delta_g$	$1\Delta_u$
Anzahl der Konfigurationen:	4	4	4	4	1	2	1

Tab. 1. Die möglichen Zustände mit der zugehörigen Konfigurationszahl.

Als Atom-Zustandsfunktionen werden Slater-Funktionen verwendet:

1s-Funktionen

$$s_0 = \sqrt{\frac{k_0^3}{\pi}} e^{-k_0 r}, \quad s_0' = \sqrt{\frac{k_0^3}{\pi}} e^{-k_0 r'}, \quad k_0 = 2,68;$$

2s-Funktionen

$$s = \sqrt{\frac{k^5}{3\pi}} r e^{-kr}, \quad s' = \sqrt{\frac{k^5}{3\pi}} r' e^{-kr'}, \quad k = 0,67;$$

2p-Funktionen

$$z = \sqrt{\frac{k^5}{\pi}} r e^{-kr} \cos \vartheta, \quad z' = \sqrt{\frac{k^5}{\pi}} r' e^{-kr'} \cos \vartheta', \quad k = 0,67$$

usw.

Die  $x$ - und  $x'$ -, die  $y$ - und  $y'$ -Richtung seien ebenso gegenläufig zueinander wie die  $z$ - und  $z'$ -Richtung.

Die Abb. 1 zeigt in Abhängigkeit von  $kR$  die Energie für diejenigen Zustände, die bei großer Entfernung  $R$  in die Zustände  $\text{Li}(2s) + \text{Li}(2s)$  oder

$\text{Li}(2s) + \text{Li}(2p)$  zweier Li-Atome übergehen. Dagegen wurden in die Abbildung die Zustände nicht aufgenommen, die bei  $R \rightarrow \infty$  in den Zustand  $\text{Li}(2p) + \text{Li}(2p)$  oder in ionische Zustände zweier Li-Atome übergehen. Der Grund dafür ist, daß gemäß den experimentell bestimmten Termen des Li-Atoms die Energie des Zustands  $\text{Li}(2p) + \text{Li}(2p)$  nur wenig von der der Zustände  $\text{Li}(2s) + \text{Li}(3s)$ ,  $\text{Li}(2s) + \text{Li}(3p)$ ,  $\text{Li}(2s) + \text{Li}(3d)$  verschieden ist, so daß die aus diesen Zuständen hervorgehenden  $\Sigma$ -,  $\Pi$ - und  $\Delta$ -Konfigurationen mit berücksichtigt

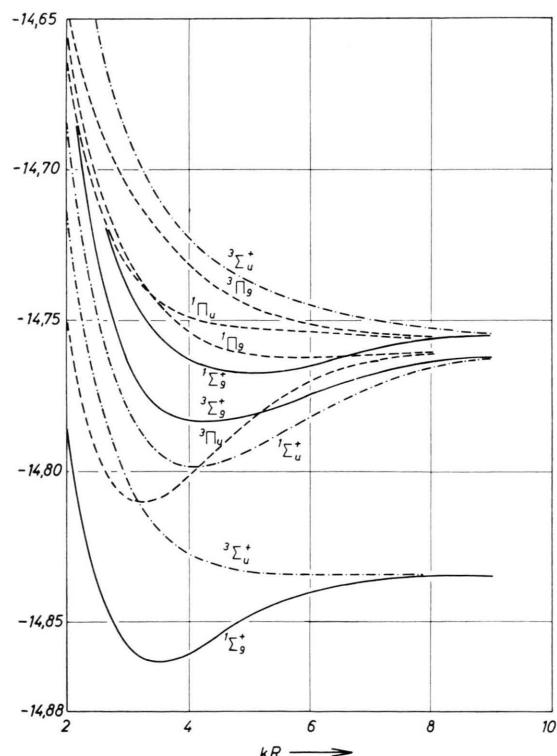


Abb. 1. Die Energie mehrerer  $\text{Li}_2$ -Zustände in Abhängigkeit von  $kR$ .



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

werden müßten. In Abb. 1 liest man leicht ab, daß absolute Bindung, also eine tiefere Energie als die zweier getrennter Li-Atome im Grundzustand nur für den tiefsten  $^1\Sigma_g^+$ -Zustand des Moleküls vorliegt, daß weiter relative Bindung, also Bindung beim Vergleich mit dem Zustand  $\text{Li}(2s) + \text{Li}(2p)$  zweier Li-Atome vorliegt bei den Zuständen  $^1\Pi_g$ ,  $^3\Pi_u$ ,  $^3\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_u^+$  und beim ersten angeregten  $^1\Sigma_g^+$ -Zustand; dagegen findet man bei den verwendeten Abschirmzahlen 2,68 und 0,67 keine relative Bindung bei den Zuständen  $^3\Pi_g$ ,  $^1\Pi_u$  und dem ersten angeregten  $^3\Sigma_u^+$ -Zustand. Für den Grundzustand  $^1\Sigma_g^+$  gibt Tab. 2 die Energien als Funktion von  $kR$  in atomaren Einheiten.

Der tiefste Energiewert liegt sehr nahe bei  $kR = 3,5$ ; d. h.  $R = 5,224 \text{ \AA}_{\text{Bohr}}$ . Für diesen Abstand seien auch die Koeffizienten angegeben für die Linearkombination

$$\psi_b = (1/\sqrt{6!}) \sum_{k=1}^8 c_k \chi_k$$

aus acht Konfigurationen  $\chi_k$ , die zum Energiewert  $-14,8637$  führt.

Dabei sind hier die K-Schalen-Elektronen nicht mit in den Slater-Determinanten aufgeführt worden.

Für z. B.  $|s \cdot s'|$  ist also  $|s_0 s_0' s \cdot s_0 s_0' s'|$  zu lesen. Die angegebenen  $c_k$ -Werte sorgen für Normierung der Funktion  $\psi$ . Die einzelnen Summanden  $\chi_k$  sind mit den Faktoren  $1/2$  und  $1/\sqrt{2}$  nur für  $R = \infty$  normiert. Für einen späteren Vergleich mit anderen Arbeiten ist in Tab. 3 noch die Koeffizientenreihe  $c'_k$  aufgenommen, die man bei Weglassen der  $\pi$ -Elektronen enthaltenden Funktionen  $\chi_7$  und  $\chi_8$  erhält.

Für den Vergleich mit den experimentellen Werten sind drei Kurven der Abb. 1 in Abb. 2 noch einmal umgezeichnet worden über  $R$  in Ångström. Auf der rechten Seite zeigt die Abbildung die experimentellen Werte der Energien für zwei Li-Atome im Grundzustand und für die Molekülzustände  $X \ ^1\Sigma_g^+$ ,  $A \ ^1\Sigma_u^+$ ,  $B \ ^1\Pi_u$  (nach HERZBERG<sup>1</sup>). Dabei ist die Ordinatenskala der experimentellen Werte so weit angehoben worden, daß die Energiewerte für den Molekül-Grundzustand in gleicher Höhe liegen. Daß die Genauigkeit der berechneten Gesamtenergie bei 99,1% liegt, kann man trotzdem aus der Abbildung ablesen. Man erhält recht gute Übereinstimmung bei den Atomabständen  $R_{\min}$  für die Zustände  $^1\Sigma_g^+$  und  $^1\Sigma_u^+$ . Dagegen kann für den  $^1\Pi_u$ -Zustand kein brauchbarer Wert für den Abstand entnommen wer-

$kR$	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5
$-E - 14$	0,7853	0,8369	0,8587	0,8637	0,8607	0,8548	0,8487	0,8437
$kR$	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	$\infty$
$-E - 14$	0,8401	0,8378	0,8364	0,8356	0,8351	0,8349	0,8347	0,8345

Tab. 2. Gesamtenergie des  $\text{Li}_2$ -Moleküls im Grundzustand als Funktion von  $kR$ .

		$c_k$	$c'_k$
$\chi_1$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ s \cdot s'  +  s' \cdot s \}$	0,7729	0,9000
$\chi_2$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ s \cdot s  +  s' \cdot s' \}$	0,0114	-0,0840
$\chi_3$	$\frac{1}{2} \{ s \cdot z'  +  z' \cdot s  +  s' \cdot z  +  z \cdot s' \}$	0,2551	0,2661
$\chi_4$	$\frac{1}{2} \{ s \cdot z  +  z \cdot s  +  s' \cdot z'  +  z' \cdot s' \}$	0,00495	-0,0210
$\chi_5$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ z \cdot z'  +  z' \cdot z \}$	-0,0170	-0,0267
$\chi_6$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ z \cdot z  +  z' \cdot z' \}$	-0,0774	-0,0953
$\chi_7$	$\frac{1}{2} \{ x \cdot x'  +  x' \cdot x  +  y \cdot y'  +  y' \cdot y \}$	0,1201	-
$\chi_8$	$\frac{1}{2} \{ x \cdot x  +  x' \cdot x'  +  y \cdot y  +  y' \cdot y' \}$	-0,1290	-

Tab. 3. Koeffizienten für die Linearkombinationen

$$\psi_b = \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum_1^8 c_k \chi_k \quad \text{und} \quad \psi_a = \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum_1^6 c'_k \chi_k \quad \text{bei } kR = 3,5.$$

<sup>1</sup> G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Company, Inc., New York.

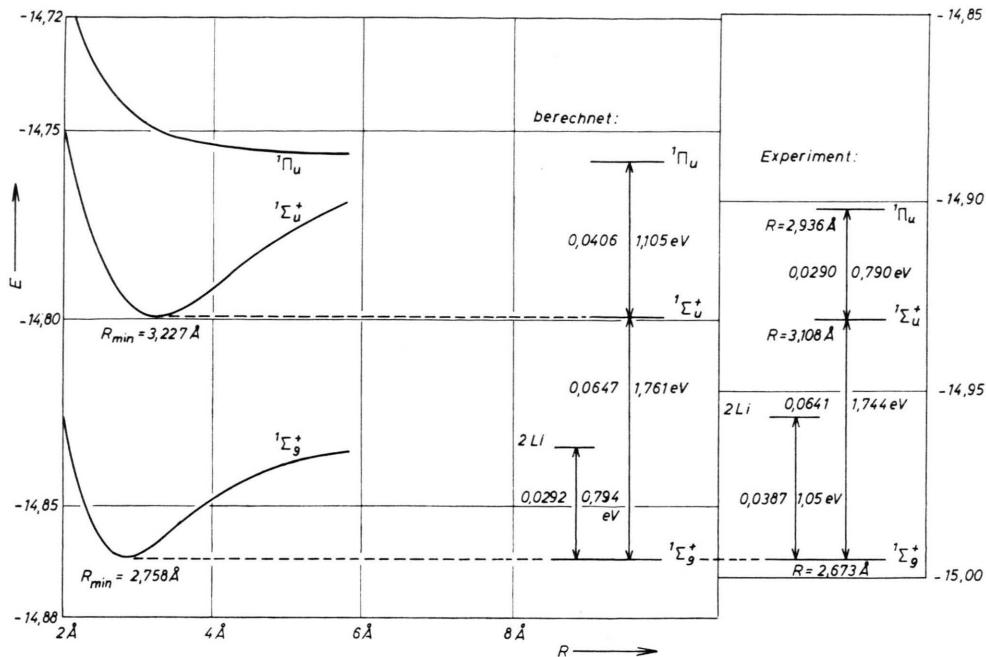


Abb. 2. Energiekurven für die Zustände  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Sigma_u^+$  und  $^1\Pi_u$  in Abhängigkeit von  $R$  in Å. Vergleich mit dem Experiment. Die berechnete und gemessene Energie des Grundzustands sind auf die gleiche Höhe gebracht worden.

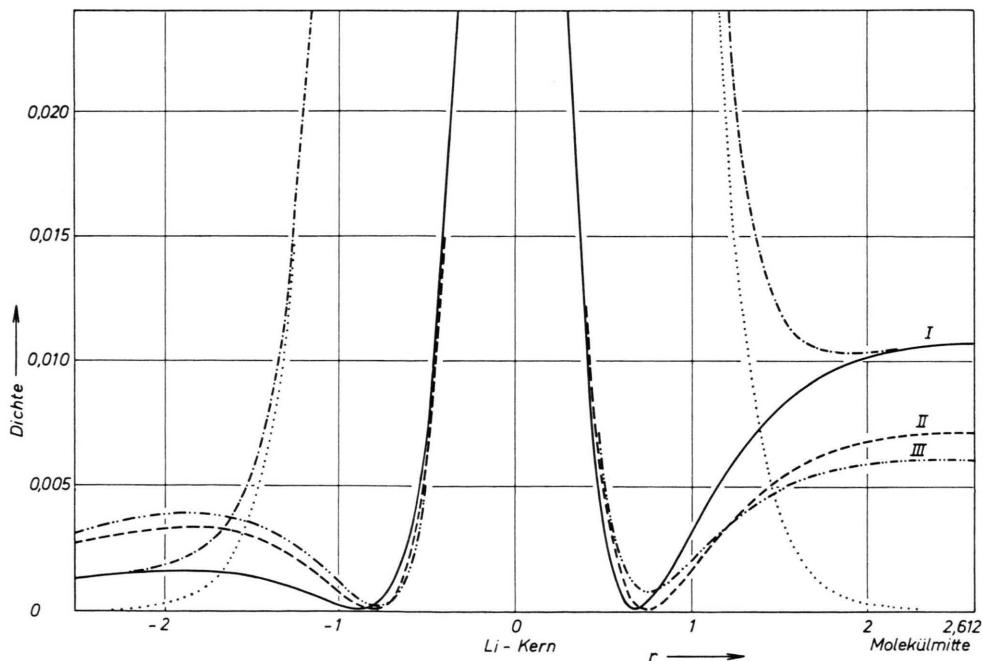


Abb. 3. Elektronendichte längs der Kernverbindungslinie.

- Kurve I : Nur L-Schalen-Elektronen für  $\psi_b$ .
- Kurve II : Nur L-Schalen-Elektronen für  $\chi_1$  allein.
- Kurve III: Nur L-Schalen-Elektronen für übereinander geschobene Li-Atome.
- .....: K-Schalen-Elektronen allein.
- · — : K-Schalen- + L-Schalen-Elektronen für  $\psi_b$ .

den, weil sich bei den in dieser Arbeit verwendeten Parameterwerten 0,67 und 2,68 gar keine Bindung im  $^1\Pi_u$ -Zustand ergibt. Die Energieunterschiede zwischen den drei Zuständen befinden sich in leidlicher Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Bei diesem Vergleich muß man allerdings für die Energie des  $^1\Pi_u$ -Zustands vorläufig die Energie zweier Li-Atome  $\text{Li}(2s) + \text{Li}(2p)$  verwenden.

In Abb. 3 und Abb. 4 sind die Elektronendichten im Ortsraum aufgetragen längs der Kernverbindungsline und querab zur Molekülmittle. Dabei gibt die punktierte Kurve die Dichte der K-Schalen-Elektronen allein. Die drei mit I, II, III bezeichneten Kurven geben die Dichte der L-Schalen-Elektronen, und zwar Kurve III die Dichte, die sich ergibt, wenn man die Dichte zweier Li-Atome im Grundzustand einfach übereinander schiebt, d. h. gar keine Molekülfunktion berechnet. Kurve II gibt die Dichte für eine nur aus  $\chi_1$  bestehende Molekülfunktion, Kurve I die Dichte für die volle aus  $\chi_1$  bis  $\chi_8$  aufgebaute Zustandsfunktion. Die strichpunktiierte Kurve in Abb. 3 gibt die Dichte der K- und L-Schalen-Elektronen zusammen, in Abb. 4 fällt sie mit Kurve I zusammen, weil in der Mittelebene des Moleküls der Beitrag der K-Elektronen unter die Strichdicke der Zeichnung gesunken ist.

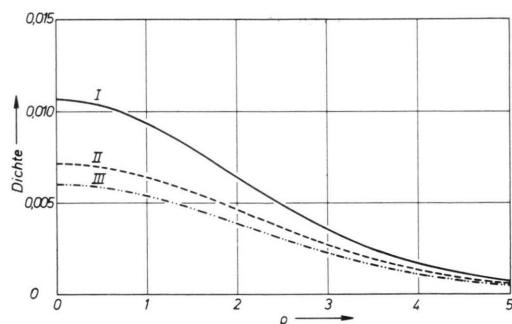


Abb. 4. Elektronendichte längs einer Senkrechten zur Kernverbindungsline in der Symmetrieebene des Moleküls. Kurve I bis III wie in Abb. 3.

Beim Vergleich der Kurven I bis III sieht man, daß II und III eine viel zu kleine Dichte für die Mitte des Moleküls und ihre Umgebung und deshalb außerhalb der Kerne eine zu große Dichte angeben. Das Plateau praktisch konstanter Dichte, das längs der Kernverbindungsline ungefähr von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{3}{4} R$ , querab bis etwa  $\frac{1}{8} R$  ( $R$  = Kernabstand) reicht, er-

<sup>2</sup> So bei B. RANSIL, Rev. Mod. Phys. **32**, 245 [1960].

<sup>3</sup> So bei G. DAS u. A. C. WAHL, J. Chem. Phys. **44**, 87 [1966] mit insgesamt 9 Summanden.

hält man bei allen drei Kurven. In Abb. 5 sind Linien konstanter Dichte in einer Ebene durch die Kernverbindungsline aufgetragen.

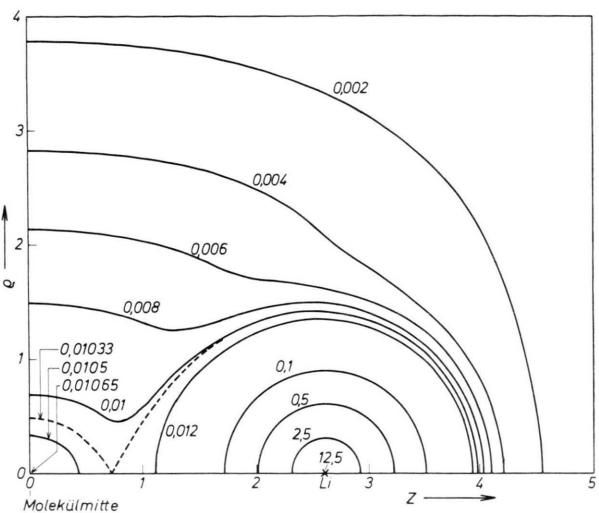


Abb. 5. Kurven konstanter Elektronendichte in einer Ebene durch die Kernverbindungsline.

#### Vergleich mit anderen Berechnungen

Häufiger als nach der VB-Vorstellung werden Zustandsfunktionen angegeben nach der durch die Abkürzungen MO-LCAO- mit oder ohne CI gekennzeichneten Methode. Für das  $\text{Li}_2$ -Molekül bestehen solche Zustandsfunktionen aus einer oder mehreren Slater-Determinanten.

$$|1\sigma_g 1\sigma_u \square \cdot 1\sigma_g 1\sigma_u \square|.$$

Das zweifache Auftreten von  $1\sigma_g$  und  $1\sigma_u$  bedeutet, daß vier von den sechs Elektronen auf den tiefsten Zuständen festgehalten werden. Bei  $\square$  kann nur eine Funktion  $2\sigma_g$  auftreten (keine CI, keine Konfigurationsüberlagerung) oder es können verschiedene Funktionen verwendet sein (CI). Die  $1\sigma$ - und die  $\square$ -Funktionen können einfache Funktionen vom Slater-Typ oder Linearkombinationen mehrerer solcher Funktionen oder mehrerer Gauß-Funktionen sein; z. B.

$$\begin{aligned} A) \quad & 1\sigma_g = \frac{1}{V^2} (s_0 + s_0'), \\ B) \quad & 1\sigma_g = c_1(s_0 + s_0') + c_2(s + s') + c_3(z + z') \quad (2) \\ C) \quad & 1\sigma_g = \sum_k c_k (e^{-a_k r} + e^{-a_k r'}) + \sum_l c_l (r e^{-a_l r} + r' e^{-a_l r'}) \\ & + \sum_m c_m (z e^{-a_m r} + z' e^{-a_m r'}) \\ & + \sum_n c_n \left\{ \left( \frac{3}{2} z^2 - \frac{1}{2} r^2 \right) e^{-a_n r} \right. \\ & \left. + \left( \frac{3}{2} z'^2 - \frac{1}{2} r'^2 \right) e^{-a_n r'} \right\} \text{ usw.} \quad (3) \end{aligned}$$

Ein Vergleich der in dieser Arbeit angegebenen Zustandsfunktion mit Zustandsfunktionen der Art C ist nur unter großem Rechenaufwand möglich. Man müßte dazu die Werte der Zustandsfunktionen selbst in mehreren Schnitten durch den Konfigurationsraum oder die Elektronendichte in Schnitten durch den dreidimensionalen Raum miteinander vergleichen. Die Ergebnisse für die gesamte Energie und die Bindungsenergie sind bei Zustandsfunktionen der Art C natürlich wegen der großen Zahl variierter Konstanten ( $a_k$  und  $c_k$ ) deutlich besser als bei der Zustandsfunktion dieser Arbeit. Zum Beispiel erhält DAS<sup>4</sup> bei  $R = 5,070 \text{ a}_{\text{Bohr}}$  eine Energie von  $-14,90260 \text{ at}$ . Einheiten.

Bei Verwendung von  $1\sigma$ -Funktionen der Art A entstehen für das Molekül Zustandsfunktionen, die den Funktionen dieser Arbeit nahe verwandt oder mit ihnen identisch sind. Bei  $1\sigma_{g,u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_0 \pm s_0')$  läßt sich  $|1\sigma_g 1\sigma_u \square \cdot 1\sigma_g 1\sigma_u \square|$  sofort umschreiben in  $|s_0 s_0' \square \cdot s_0 s_0' \square|$ . Wenn dann bei  $\square$  nur solche Molekülfunktionen verwendet werden, die aus L-Schalen-Funktionen der beiden Atome aufgebaut sind, so entsteht eine mit der Linearkombination aus  $\chi_1$  bis  $\chi_8$  dieser Arbeit vollständig identische, nur anders geschriebene Zustandsfunktion. ISHIGURO, KAYAMA, KOTANI und MIZUNO<sup>5</sup> haben mit verschiedenen Parametersätzen  $R$ ,  $k_0$ ,  $k$  Zustandsfunktionen dieser Art berechnet. Einer der Parametersätze  $R = 5 \text{ a}_{\text{Bohr}}$ ;  $k_0 = 2,65$ ;  $k = 0,65$  liegt in der Nähe eines der Parametersätze dieser Arbeit  $kR = 3,5$ ;  $R = 5,22 \text{ a}_{\text{Bohr}}$ ;  $k_0 = 2,68$ ;  $k = 0,67$  und führt zu einer Energie von  $-14,8614 \text{ at}$  für den Molekügrundzustand, die nur um  $0,0023 \text{ at}$ . Einh. =  $0,062 \text{ eV}$  verschieden ist vom Wert  $-14,8637 \text{ at}$  dieser Arbeit. Bei gleichem Parametersatz berechnen die Autoren auch angeregte Zustände und finden für die Gesamtenergie:  $^3\Sigma_u^+$ :  $-14,8145$ ;  $^1\Sigma_u^+$ :  $-14,7912$ ;  $^1\Pi_u$ :  $-14,7409$ ; die entsprechenden Werte dieser Arbeit sind bei  $kR = 3,5$ :  $^3\Sigma_u^+$ :  $-14,8200$ ;  $^1\Sigma_u^+$ :  $-14,7948$ ;  $^1\Pi_u$ :  $-14,7442$ .

Enthält eine Zustandsfunktion  $1\sigma_g$ - und  $1\sigma_u$ -Funktionen der Art B, so ist der wesentliche Unterschied gegen die Zustandsfunktion dieser Arbeit, daß beim Umschreiben der Slater-Determinante Anteile auftreten, die ein Aufbrechen der K-Schalen bedeuten, Anteile also, in denen nur 3, 2, 1 oder kein Elektron in den beiden K-Schalen enthalten sind. Man er-

kennt das sofort, wenn man nur den „Anfang“ der Slater-Determinante umschreibt:  $1\sigma_g 1\sigma_u \dots$  ergibt bei

$$\begin{aligned} 1\sigma_g &= c_1(s_0 + s_0') + c_2(s + s') + c_3(z + z'), \\ 1\sigma_u &= c_4(s_0 - s_0') + c_5(s - s') + c_6(z - z'); \end{aligned}$$

Anteile mit  $|s_0 s_0' \dots|$ ,  $|s_0 s' \dots|$ ,  $|s_0' s \dots|$ ,  $|s_0 s \dots|$  usw. bis  $|z z' \dots|$ .

Zustandsfunktionen dieser Art verwendete z. B. RANSIL<sup>2</sup>. Sie enthalten keine Konfigurationsüberlagerung, haben also die Form  $|1\sigma_g 1\sigma_u 2\sigma_g \cdot 1\sigma_g 1\sigma_u 2\sigma_g|$  und für die  $2\sigma_g$ -Funktion den analogen Ansatz

$$2\sigma_g = c_7(s_0 + s_0') + c_8(s + s') + c_9(z + z').$$

Eine der von Ransil angegebenen Zustandsfunktion und zwar die mit den Parametern  $k_0 = 2,70$ ;  $k = 0,65$ ;  $R = 5,051$  und den Koeffizienten

$c_1$	0,70442	$c_4$	0,70501	$c_7$	0,14919
$c_2$	0,01050	$c_5$	0,03310	$c_8$	-0,52597
$c_3$	0,00074	$c_6$	0,01140	$c_9$	-0,11013

die zu einer Gesamtenergie  $-14,84075 \text{ at}$  führte, möge etwas ausführlicher mit der Zustandsfunktion dieser Arbeit verglichen werden. Zunächst sei die Ransilsche Funktion umgeschrieben in Funktionen, die aus der VB-Vorstellung entstehen. Man findet

$$\begin{aligned} \psi_{\text{Ransil}} &= 0,38924(\chi_1 + \chi_2) + 0,12432(\chi_3 + \chi_4) \\ &\quad + 0,01985(\chi_5 + \chi_6) + \text{weitere Abteile, bei} \\ &\quad \text{denen die K-Schalen nur 3, 2, 1 oder} \quad (1) \\ &\quad \text{kein Elektron enthalten.} \end{aligned}$$

Infolge des Verzichts auf Konfigurationsüberlagerung ergeben sich hier zwangsläufig die Koeffizienten von  $\chi_1$  und  $\chi_2$ , von  $\chi_3$  und  $\chi_4$ , von  $\chi_5$  und  $\chi_6$  einander gleich, und ebenso zwangsläufig treten  $\chi_7$  und  $\chi_8$  nicht auf. Eine Verwandtschaft der Zustands-

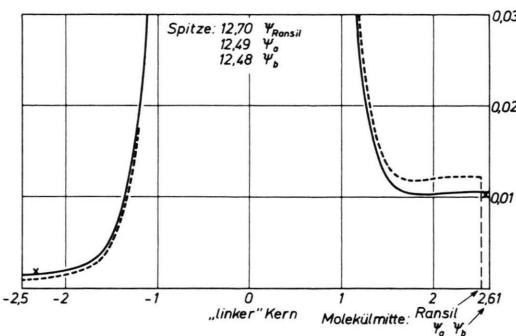


Abb. 6. Dichte auf der Kernverbindungsleitung; gestrichelt für  $\psi$  (Ransil), ausgezogen für  $\psi_b$ , Kreuze für  $\psi_a$ .

<sup>4</sup> G. DAS, J. Chem. Phys. **46**, 1568 [1967].

<sup>5</sup> E. ISHIGURO, K. KAYAMA, M. KOTANI u. Y. MIZUNO, J. Phys. Soc. Japan **12**, 1355 [1957].

funktionen selbst kann also allenfalls darin gesehen werden, daß die ersten beiden Koeffizienten in (1) ungefähr gleich dem arithmetischen Mittel der Koeffizienten in Tab. 3 sind.

Vergleicht man dagegen bei den nach den beiden Methoden bestimmten Zustandsfunktionen die Elektronendichte im 3-dimensionalen Raum, so findet man nur geringfügige Unterschiede. Als Beleg dafür ist in der Abb. 6 die Elektronendichte längs der Kernverbindungsline gezeichnet, und zwar in gestrichelten Kurven für die Ransil-Funktion, in ausgezogenen Kurven für  $\psi_b$  und nur durch einige Kreuze angedeutet für  $\psi_a$ . Obgleich nun die Abbildungen für das Dichte „plateau“ um die Molekü-

mitte deutlich einen höheren Wert bei der Ransil-Funktion zeigen, ist doch die Folgerung zu ziehen, daß die drei Funktionen  $\psi_{\text{Ransil}}$ ,  $\psi_a$ ,  $\psi_b$  in diesem Gebiet zu fast gleicher Dichte führen würden, wenn die Kernabstände gleich wären; denn bei der Verkürzung des Abstands von 5,224 und 5,051 ist natürlich eine Erhöhung der Dichte um den Faktor  $(5,224/5,051)^3$ , d. h. um 11% zu erwarten. Nur der über diese 11% hinausgehende Unterschied zwischen den Dichten ist also als echter Unterschied anzusehen. Er ist sehr klein und röhrt her von der Gleichheit der Koeffizienten für homöopolare und ionische Anteile und dem Aufbrechen der K-Schale bei der Ransilschen Zustandsfunktion.

## Treatment of Cluster Channels in Nuclear Reactions above the Two-Particle Threshold \*

H. J. WEBER and W. GREINER \*\*

Department of Physics, University of Virginia, Charlottesville, Virginia

(Z. Naturforsch. 24 a, 736—746 [1969]; received 19 February 1969)

Within the framework of the eigenchannel reaction theory above the two-particle threshold cluster channels are introduced. The eigenchannels of the  $S$ -matrix are used, i. e. continuum states which diagonalize both the  $S$ -matrix and the nuclear Hamiltonian and represent for each reaction energy a discrete set of coupled channel wave functions with a common (eigen-) phase. Especially the emission of a deuteron is discussed. It is shown that the cluster channels supplement the energy-correlated channels describing the energy partition  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = E - E_f$  and that asymptotic channel orthogonality holds. The characteristic feature of the cluster channels as compared to the energy-correlated channels is that their final state interaction is not limited to a finite matching volume comparable to nuclear sizes.

In nuclear reactions above the two-particle threshold one has to consider several types of two-, and many-particle channels besides the one-particle channels which are characterized by the escape of one, two or several particles into the continuum. The emission of two non-interacting, i. e. free, nucleons of momenta  $k_1, k_2$  with fixed energy  $k^2 = k_1^2 + k_2^2$  represents a limiting case of two energy-correlated particles whose final state interaction occurs in a region (and reaction time) comparable to the size of the nuclear compound system.

At a given total channel energy  $E$  of the compound  $A$ -particles system the energies  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  of the

two emitted particles are continuous in the range

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = E - E_f, \quad (1)$$

where  $E_f$  denotes the final energy of the residual ( $A-2$ ) particle system.

This characteristic energy partition can be described, as shown in ref. <sup>1</sup> and independently in ref. <sup>2</sup>, by introducing suitable coordinates. If the emitted particles are detected at asymptotic distances  $r_1$  and  $r_2$  from the compound nucleus (target) so that the lifetime of the excited compound state involved in this particular two-particle emission channel becomes extremely small compared to their

\* Work supported in part by the U.S. Atomic Energy Commission, Document ORO-2915-89, by the Center for Advanced Studies of the University of Virginia and by the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

\*\* Permanent address: Institut für Theoretische Physik der Universität Frankfurt/Main, Germany.

<sup>1</sup> L. M. DELVES, Nucl. Phys. **9**, 391 [1959]; **20**, 275 [1960]. — N. F. MOTT and H. S. W. MASSEY, The Theory of Atomic Collisions, Clarendon Press, Oxford 1965, Ch. XIV, p. 399.

<sup>2</sup> M. DANOS and W. GREINER, Z. Phys. **202**, 125 [1967].