

Streuung von Ionen

II. Regenbogeneffekt bei der elastischen Streuung von Protonen an Helium, Neon, Krypton, Xenon und von He^+ an Helium

H.-P. WEISE, H.-U. MITTMANN, A. DING und A. HENGLER

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Sektor Strahlenchemie, 1 Berlin 39
West-Germany

(Z. Naturforsch. 26 a, 1122–1128 [1971]; eingegangen am 13. April 1971)

Differential scattering cross sections of H^+ on various noble gases and of He^+ on He were measured at various energies between 3 eV–80 eV. The rainbow structure and the superimposed rapid oscillations were resolved. Differential cross sections were calculated in WKB approximation and compared with experimentally obtained cross sections. Agreement was obtained by using the modified Morse potential:

$$U = \exp\{2 G_1 G_2 (1 - \varrho)\} - 2 \exp\{G_1 G_2 (1 - \varrho)\}, \quad G_2 = 1 \quad \text{for } \varrho < 1, \\ \text{with } \varrho = r/r_m, \text{ and } U = V/\varepsilon. \quad G_2 \neq 1 \quad \text{for } \varrho \geq 1,$$

The fitting procedure discussed in part I was applied in order to obtain the parameters ε , r_m , G_1 and G_2 . Calculations with the modified Lennard-Jones potential described in part I gave the same values for ε and r_m .

With exception of the system H^+ -Xe, a single set of parameters could describe the rainbow structure and the fine structure at all ion energies. The values for ε and r_m agree fairly well with ab-initio calculations. The reduced potentials have about the same shape, G_1 being between 2.7 and 2.2, G_2 being between 0.8 and 0.9.

In the case of H^+ -Xe, ε increases significantly with decreasing proton energy, while G_1 and G_2 have only slightly to be changed. The potential well is narrower than for the other systems mentioned above. These effects are attributed to the crossing of the potential curves of the systems H^+ -Xe and H - Xe^+ .

1. Einleitung

In der vorangegangenen Mitteilung¹ wurde eine Apparatur zur Untersuchung der elastischen Streuung von langsamem Ionen an Atomen und Molekülen beschrieben. Die experimentellen Ergebnisse und das Auswertungsverfahren wurden für das System H^+ –Ar ausführlich diskutiert. Es war möglich, die

Regenbogenstruktur und die überlagerte Feinstruktur im relativen differentiellen Wirkungsquerschnitt aufzulösen. Das Wechselwirkungspotential zwischen H^+ und Ar konnte unter diesen Umständen recht genau bestimmt werden. Dazu wurde der Streuquerschnitt nach der Partialwellenmethode in WKB-Näherung berechnet, wobei sich die folgenden reduzierten Potentiale als zweckmäßig erwiesen:

$$U_1 = \frac{W(g_1 + W(g_2 + Wg_3))}{g_1 + g_2 + g_3} \cdot \frac{\varrho^L}{\varrho^L + 1} - 1, \quad W = U_{\text{LJ}} + 1, \quad (1)$$

$$U_2 = \exp\{2 G_1 G_2 (1 - \varrho)\} - 2 \exp\{G_1 G_2 (1 - \varrho)\}, \quad \begin{cases} G_2 = 1 & \text{für } \varrho < 1, \\ G_2 \neq 1 & \text{für } \varrho \geq 1, \end{cases} \quad (2)$$

mit $U_{\text{LJ}} = \frac{m}{n-m} \left(\varrho^{-n} - \frac{n}{m} \varrho^{-m} \right)$,

$$\varrho = r/r_m.$$

g_1 , g_2 , g_3 , L , n , m bzw. G_1 und G_2 sind Formparameter, die die Weite des Potentialtopfes bestimmen; r_m ist der Gleichgewichtsabstand. Die Potentialpara-

meter wurden variiert, bis die berechneten und gemessenen Wirkungsquerschnitte innerhalb der Meßfehler übereinstimmten.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. HENGLER, Sektor Strahlenchemie, Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, D-1000 Berlin 39, Glienicker Straße 100.

¹ H.-U. MITTMANN, H.-P. WEISE, A. DING u. A. HENGLER, Z. Naturforsch. 26 a, 1112 [1971]; voranstehende Arbeit.



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.

Im folgenden wird über entsprechende Streuexperimente mit Protonen an Helium, Neon, Krypton und Xenon sowie von He^+ -Ionen an Helium berichtet. Zur Auswertung verwendet man wieder die Potentiale nach Gl. (1) und (2) und das in Teil I¹ diskutierte Anpassungsverfahren. Für die Systeme $\text{H}^+ - \text{He}$, $\text{H}^+ - \text{Ne}$ und $\text{He}^+ - \text{He}$ liegen ab-initio-Rechnungen des Potentialverlaufs vor, mit denen unsere Ergebnisse verglichen werden können.

2. Ergebnisse

a) Das System $\text{H}^+ - \text{He}$

Die Messungen wurden im Energiebereich von 3 eV bis 20 eV (Lab.-System) durchgeführt. Abb. 1, Kurve a, zeigt als Beispiel den differentiellen Wir-

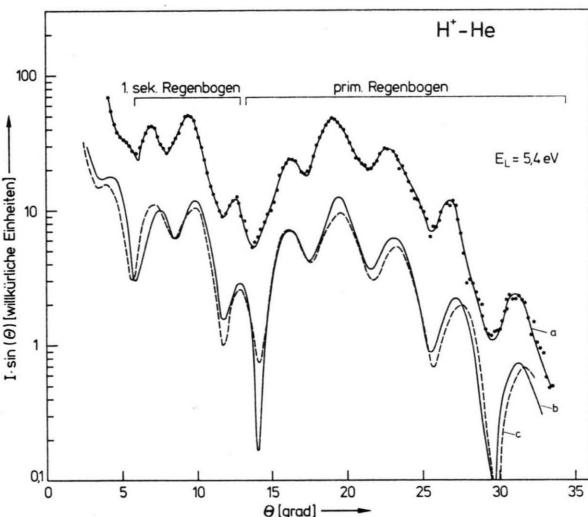


Abb. 1. Differentieller Wirkungsquerschnitt als Funktion des Streuwinkels (Labor.-System) für das System $\text{H}^+ - \text{He}$ bei $E_L = 5,4$ eV. a: experimentell, b: beste Anpassung mit dem modifizierten Morse-Potential, c: mit dem Potential der ab-initio-Rechnung von Peyerimhoff.

kungsquerschnitt als Funktion des Streuwinkels bei $E_L = 5,4$ eV. Man erkennt den primären Regenbogen, einen sekundären Regenbogen und über den ganzen Winkelbereich die feinen Oszillationen. Bei einer Protonenenergie von 3 eV konnte ein zweiter sekundärer Regenbogen beobachtet werden. Im experimentell leicht zugänglichen Energiebereich war die Zahl der beobachteten Regenbögen kleiner als

für das System $\text{H}^+ - \text{Ar}$ ¹. Da die Genauigkeit der Bestimmung der Potentialform von der Anzahl der Regenbögen abhängt², lassen sich die Potentialformparameter für das System $\text{H}^+ - \text{He}$ nicht so genau ermitteln wie für das System $\text{H}^+ - \text{Ar}$. Für die Auswertung wurde das modifizierte Morse-Potential nach Gl. (2) verwendet. Wie bereits früher diskutiert, kann man aus der Regenbogenstruktur keine Information über den repulsiven Potentialzweig gewinnen, der den Winkelabstand der feinen Oszillationen geringfügig beeinflusst. Zur Bestimmung des Gleichgewichtsabstandes r_m aus der Feinstruktur ist also eine Annahme über den Potentialverlauf für $q < 1$ notwendig. Da aber bereits eine ab-initio-Rechnung von PEYERIMHOFF³ für das System $\text{H}^+ - \text{He}$ vorlag, erschien es sinnvoll, den repulsiven Zweig des Potentials nach Gl. (2) dieser Rechnung anzupassen. Der anziehende Teil des Potentials wurde aus der gemessenen Regenbogenstruktur ermittelt.

Kurve b in Abb. 1 zeigt den berechneten Streuquerschnitt bester Anpassung für folgende Potentialparameter:

$$\begin{aligned} \epsilon &= (2,0 \pm 0,1) \text{ eV}, & G_1 &= 2,20, \\ r_m &= (0,77 \pm 0,02) \text{ Å}, & G_2 &= 0,85. \end{aligned}$$

In den angegebenen Fehlergrenzen sind die statistischen Auswertungsfehler und die Unsicherheit in der Messung der Energie der einfallenden Protonen berücksichtigt. Ein Vergleich der Kurve b bester Anpassung mit der experimentell ermittelten Kurve a lässt die gute Übereinstimmung erkennen. Kurve c gibt den differentiellen Wirkungsquerschnitt für das ab-initio-Potential von Peyerimhoff wieder. Dazu wurde das modifizierte Morse-Potential mit $G_1 = 2,2$ und $G_2 = 0,9$ rechts- und linksseitig an den theoretischen Potentialverlauf angepasst. Die so berechnete Kurve weicht nur wenig von der experimentellen ab. Bei niedrigeren Energien, bei denen ein weiterer sekundärer Regenbogen beobachtet werden konnte, war die Übereinstimmung für die oben angegebenen Parameter besser als für das theoretische Potential.

Abbildung 2 zeigt den Verlauf des modifizierten Morse-Potentials bester Anpassung in absoluten Einheiten sowie den Verlauf des Potentials nach ab-initio-Rechnungen von PEYERIMHOFF³ (Kurve b) und MICHELS⁴ (Kurve a). Die von uns erhaltenen Größenparameter stimmen mit denen von Peyer-

² U. BUCK u. H. PAULY, J. Chem. Phys. **51**, 1662 [1969]. — U. BUCK u. H. PAULY, Z. Physik **208**, 390 [1968]. — E. HUNDHAUSEN u. H. PAULY, Z. Physik **187**, 305 [1965].

³ S. PEYERIMHOFF, J. Chem. Phys. **43**, 998 [1965].

⁴ H. H. MICHELS, J. Chem. Phys. **44**, 3834 [1966].

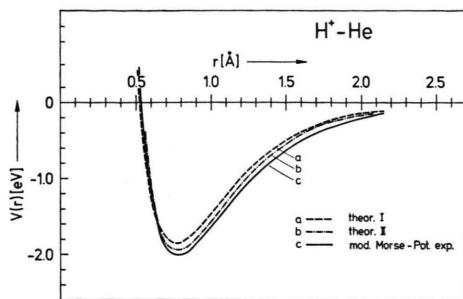


Abb. 2. Potentiale für das System $H^+ - He$. a: ab-initio-Rechnung von Michels; b: ab-initio-Rechnung von Peyerimhoff; c: modifiziertes Morse-Potential für beste Anpassung mit $\varepsilon = 2,0 \text{ eV}$; $r_m = 0,77 \text{ Å}$; $G_1 = 2,20$; $G_2 = 0,85$.

imhoff ($r_m = 0,77 \text{ Å}$, $\varepsilon = 1,94 \text{ eV}$) innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die in weiteren theoretischen Rechnungen ermittelten Gleichgewichtsabstände (Übersicht in Literaturzitat⁴) weichen um 2% von einander ab, während sich die Potentialtiefen bis zu 20% unterscheiden. Das Potential nach Peyerimhoff ist ein wenig schmäler als das von uns gefundene Potential bester Anpassung.

b) Das System $H^+ - Ne$

Die gemessenen Wirkungsquerschnitte für das System $H^+ - Ne$ enthalten ebenfalls nur wenige Regenbogenmaxima, jedoch konnte bei einer Protonenenergie von 3 eV noch ein dritter sekundärer Regenbogen aufgelöst werden. Abbildung 3, Kurve a,

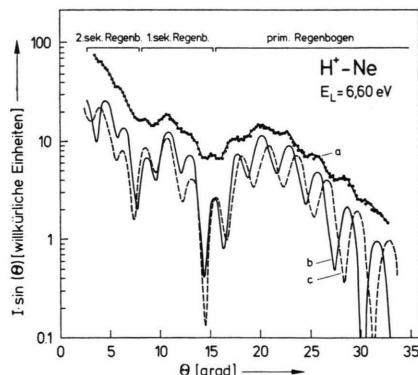


Abb. 3. Differentieller Wirkungsquerschnitt als Funktion des Streuwinkels (Labor-System) für das System $H^+ - Ne$ bei $E_L = 6,60 \text{ eV}$. a: experimentell; b: beste Anpassung mit dem modifizierten Morse-Potential; c: mit dem Potential der ab-initio-Rechnung von Peyerimhoff.

zeigt ein typisches Meßergebnis für $E_L = 6,6 \text{ eV}$. Kurve b ist der mit den optimalen Parametern berechnete Wirkungsquerschnitt. Das Anpassungsverfahren wurde wie im Fall $H^+ - He$ durchgeführt,

indem der repulsive Teil des reduzierten Morse-Potentials an eine ab-initio-Rechnung von PEYERIMHOFF³ angepaßt und der Verlauf des attraktiven Teils aus der Regenbogenstruktur bestimmt wurde. Beste Anpassung ergab sich mit folgenden Parametern:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= (2,28 \pm 0,1) \text{ eV}, & G_1 &= 2,68, \\ r_m &= (0,99 \pm 0,03) \text{ Å}, & G_2 &= 0,85. \end{aligned}$$

Die ab-initio-Rechnung³ lieferte: $\varepsilon = 2,21 \text{ eV}$; $r_m = 0,97 \text{ Å}$. Kurve c in Abb. 3 wurde mit einem modifizierten Morse-Potential errechnet, das mit $G_1 = 2,68$ und $G_2 = 0,87$ rechts- und linksseitig an den theoretischen Verlauf angepaßt war (Rechnung A' von PEYERIMHOFF³). Der primäre Regenbogen und die feinen Oszillationen sind gegenüber der experimentellen Kurve deutlich zu größeren Winkeln verschoben, während die Kurve bester Anpassung mit der experimentellen im ganzen Winkelbereich gut übereinstimmt. In Abb. 4 sind das experimentell ermittelte Potential bester Anpassung (Kurve a) und das theoretische (Kurve b) aufgetragen. Das Potential bester Anpassung ist wie beim System $H^+ - He$ breiter als das der ab-initio-Rechnung.

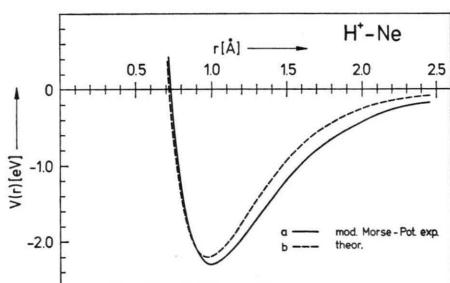


Abb. 4. Potentiale für das System $H^+ - Ne$. a: modifiziertes Morse-Potential für beste Anpassung mit $\varepsilon = 2,28 \text{ eV}$; $r_m = 0,99 \text{ Å}$; $G_1 = 2,68$; $G_2 = 0,85$; b: ab-initio-Potential von Peyerimhoff.

c) Das System $H^+ - Kr$

Die Meßkurven für die Systeme $H^+ - Kr$, $H^+ - Xe$ und $He^+ - He$ zeigen bei niedrigen Energien erheblich mehr Regenbögen als in den vorher behandelten Fällen. Für die Streuung von H^+ an Kr konnten bei $E_L = 7,7 \text{ eV}$ sieben Regenbögen aufgelöst werden. Daher lassen sich die Potentialformparameter recht genau bestimmen. In Abb. 5 ist eine typische Meßkurve für $E_L = 15,8 \text{ eV}$ dargestellt (Kurve a). Die Feinstruktur ist hier nur auf dem primären Regenbogen angedeutet. Sie wurde daher in einem gesonderten Experiment mit erhöhter Winkelauflösung

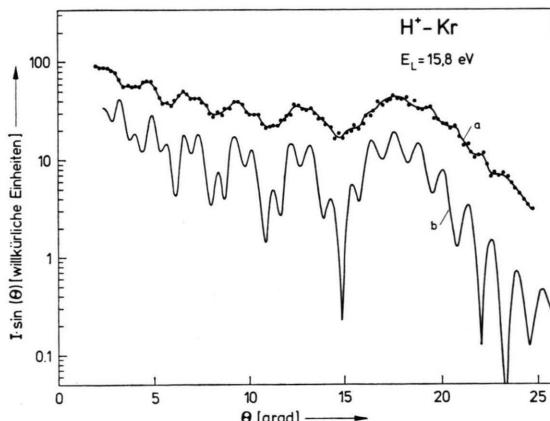


Abb. 5. Differentieller Wirkungsquerschnitt als Funktion des Streuwinkels (Labor.-System) für das System $H^+ - Kr$ bei $E_L = 15,8$ eV. a: experimentell, b: beste Anpassung mit dem modifizierten Morse-Potential.

in der Umgebung des primären und ersten sekundären Regenbogens gemessen. Abb. 6 zeigt eine solche bei $E_L = 30,3$ eV registrierte Kurve.

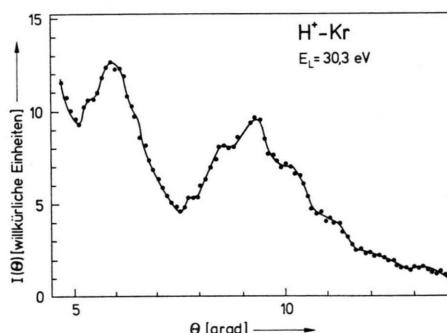


Abb. 6. Differentieller Wirkungsquerschnitt für das System $H^+ - Kr$ bei $E_L = 30,3$ eV in der Umgebung des primären Regenbogens mit erhöhter Winkelauflösung der Apparatur.

Zur Auswertung der Meßergebnisse wurden das modifizierte Morse-Potential und das modifizierte Lennard-Jones-Potential nach Gl. (1) verwendet. Bei dem modifizierten Morse-Potential wurde für den repulsiven Teil die gleiche Form gewählt, die sich aus einer ab-initio-Rechnung für das System $H^+ - Ar$ ergab⁵. Im Falle des modifizierten Lennard-Jones-Potentials sind linker und rechter Teil des Potentials gekoppelt. Durch Anpassung des Potentialverlaufs für $\varrho > 1$ wird daher auch der repulsive Teil festgelegt.

Folgende Parameter lieferten optimale Anpassung:

⁵ A. C. ROACH u. P. J. KUNTZ, Chem. Comm. 1336 [1970].

$\varepsilon = 4,45$ eV,
 $r_m = 1,47$ Å für das modifizierte Morse-Potential,
 $\varepsilon = 4,50$ eV,
 $r_m = 1,41$ Å für das modifizierte LJ-Potential.

Abb. 7 zeigt einen Vergleich der beiden Potentialverläufe, die die gemessene Regenbogenstruktur gleich gut beschreiben. In dem Potentialbereich, der die Regenbogenstruktur maßgeblich beeinflußt,

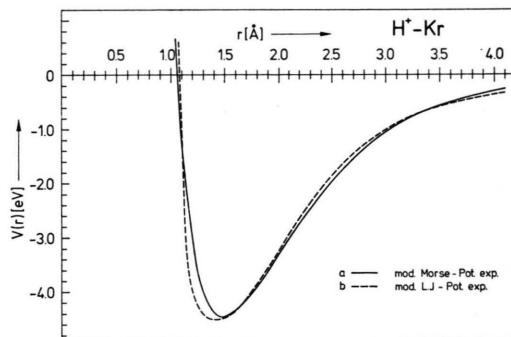


Abb. 7. Potentiale für das System $H^+ - Kr$. a: modifiziertes Morse-Potential für beste Anpassung mit $\varepsilon = 4,45$ eV; $r_m = 1,47$ Å; $G_1 = 2,5$; $G_2 = 0,80$; b: modifiziertes Lennard-Jones-Potential für beste Anpassung mit $\varepsilon = 4,50$ eV; $r_m = 1,41$ Å; $g_1 = 1,0$; $g_2 = 1,2$; $g_3 = 0,3$; $L = 5$; $n = 6$; $m = 4$.

also zwischen $\varrho = 1$ und $\varrho = 2,5$, stimmen die beiden Kurven gut überein. Die Differenz zwischen den Gleichgewichtsabständen ist auf den Unterschied in den repulsiven Potentialzweigen zurückzuführen. Das modifizierte Lennard-Jones-Potential erscheint in der Umgebung des Minimums unnatürlich verbreitert, daher werden als Endergebnisse die Werte für das modifizierte Morse-Potential angegeben:

$$\varepsilon = (4,45 \pm 0,1) \text{ eV}, \quad G_1 = 2,50, \\ r_m = (1,47 \pm 0,06) \text{ Å}, \quad G_2 = 0,80.$$

d) Das System $H^+ - Xe$

Die Meßkurven für das System $H^+ - Xe$ sind denen des Systems $H^+ - Kr$ ähnlich. Es konnten bei $E_L = 10$ eV neun Regenbögen aufgelöst werden. Die Periode der feinen Oszillation war nur etwas größer als die Winkelauflösung der Apparatur. Zur Auswertung wurden wiederum die Potentialansätze nach Gl. (1) und Gl. (2) benutzt. Es zeigte sich, daß die bei verschiedenen Energien gemessene Regenbogenstruktur nicht mit einem einzigen Satz von Parametern angepaßt werden konnte. Die Potentialformparameter brauchten als Funktion der Energie nur geringfügig variiert zu werden. Die Potential-

tiefe mußte aber in dem untersuchten Energiebereich von 10 eV bis 80 eV um ca. 20% verändert werden. Die zugehörigen modifizierten Morse-Potentiale sind in Abb. 8 dargestellt. Sie sind erheblich schmäler

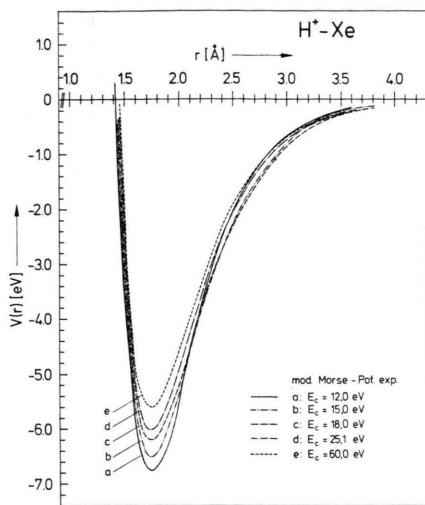


Abb. 8. Potentiale für das System $H^+ - Xe$ nach Gl. (2) bei verschiedenen Werten der kinetischen Energie im Schwerpunktsystem.

als die für die übrigen Systeme gefundenen Potentiale; das „Potentialvolumen“ nimmt mit steigender Protonenenergie ab. Abb. 9 verdeutlicht die Abhängigkeit der Potentialtiefe von der kinetischen Energie im Schwerpunktsystem. ε nimmt monoton von 6,75 eV bei $E_c = 12,0$ eV auf 5,60 eV bei $E_c = 60,0$ eV ab. Dasselbe Verhalten wurde auch für das modifizierte Lennard-Jones-Potential gefunden.

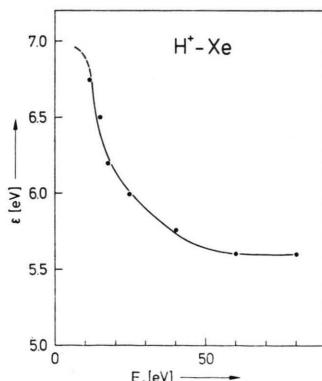


Abb. 9. Abhängigkeit der Potentialoptiefe ε von der relativen kinetischen Energie E_c für das System $H^+ - Xe$.

⁶ D. C. LORENTS u. W. ABERTH, Phys. Rev. **139**, A 1017 [1965]. — R. P. MARCHI u. F. T. SMITH, Phys. Rev. **139**, A 1025 [1965].

Dieser Effekt ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß der ladungsausgetauschte Zustand $H - Xe^+$ für $r \rightarrow \infty$ energetisch tiefer liegt als der Zustand $H^+ - Xe$. Die diabatischen Potentialkurven können sich daher für $r > r_m$ kreuzen im Gegensatz zu den bisher behandelten Proton-Edelgas-Systemen. Diese Überkreuzung ist im adiabatischen Grenzfall, d. h. für sehr langsame Relativbewegung der Stoßpartner, aufgehoben. Da die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Adiabatenkurven nach der Landau-Zener-Theorie von der Relativgeschwindigkeit abhängt, ist zu erwarten, daß die Wechselwirkung zwischen den Stoßpartnern eine Funktion der kinetischen Energie ist. Bei der niedrigsten Energie $E_c = 12,0$ eV ergibt sich:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 6,75 \text{ eV} & G_1 &= 3,80, \\ r_m &= 1,74 \text{ Å} & G_2 &= 1,08. \end{aligned}$$

Die Potentialtiefe für den adiabatischen Grenzfall ist also sicher nicht kleiner als 6,75 eV.

e) Das System $He^+ - He$

Die elastische Streuung von He^+ an He ist von mehreren Autoren⁶ bei hohen Energien untersucht worden. Es wurden Interferenzerscheinungen im differentiellen Wirkungsquerschnitt beobachtet, die auf verschiedenen physikalischen Ursachen beruhen. KENNEDY und SMITH⁷ berechneten aus den Meßergebnissen von LORENTS und ABERTH⁶ die repulsiven Potentialzweige für die beiden niedrigsten Zustände $^2\Sigma_u^+$ und $^2\Sigma_g^+$.

Wir haben die Regenbogenstruktur, die Lorents und Aberth bereits bei $E_c = 20$ eV beobachteten, im Energiebereich von $E_c = 10$ eV bis 30 eV genauer untersucht, um den anziehenden Teil des $^2\Sigma_u^+$ -Potentials zu bestimmen. Die Feinstruktur wurde wieder mit erhöhter Winkelauflösung gesondert gemessen. Wie oben für $H^+ - He$ und $H^+ - Ne$ beschrieben, wurde der repulsive Potentialzweig des reduzierten Morse-Potentials mit $G_1 = 2,35$ an eine ab initio-Rechnung von GUPTA und MATSEN⁸ angepaßt. Die ermittelten Potentialparameter für beste Anpassung sind:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 2,55 \text{ eV}, \\ r_m &= 1,05 \text{ Å} \text{ für das modifizierte Morse-Potential}, \\ \varepsilon &= 2,55 \text{ eV}, \\ r_m &= 1,02 \text{ Å} \text{ für das modifizierte LJ-Potential}. \end{aligned}$$

⁷ M. KENNEDY u. F. J. SMITH, Mol. Phys. **16**, 131 [1969].

⁸ B. K. GUPTA u. F. A. MATSEN, J. Chem. Phys. **47**, 4860 [1967].

Abb. 10 zeigt, daß die beiden experimentellen Potentialkurven für $1 \leq \varrho \leq 2,5$ gut übereinstimmen. Beide Kurven sind breiter als das ab-initio-Potential von Gupta und Matsen (Kurve c). Ihre Berechnungen ergaben $\epsilon = 2,32 \text{ eV}$, $r_m = 1,09 \text{ \AA}$. Das modifizierte Lennard-Jones-Potential erscheint wie im Fall von $\text{H}^+ - \text{Kr}$ in der Umgebung von $\varrho = 1$ wieder unnatürlich verbreitert, daher werden als Ergebnis die

bogenextrema nicht berücksichtigt wurden. Der Winkelabstand der feinen Oszillationen in der Umgebung des primären Regenbogens ist erheblich kleiner als die Periode der g-u-Interferenzen. Deshalb ist ihr Einfluß auf die Feinstruktur im Rahmen der Meßgenauigkeit zu vernachlässigen.

3. Diskussion

In Tab. 1 sind die aus den Streuexperimenten und die theoretisch ermittelten Daten für die hier untersuchten Systeme zusammengefaßt.

Der Gleichgewichtsabstand nimmt bei den H^+ -Edelgas-Systemen monoton von $0,77 \text{ \AA}$ für $\text{H}^+ - \text{He}$ bis $1,74 \text{ \AA}$ für $\text{H}^+ - \text{Xe}$ zu. Die Gleichgewichtsabstände sind um einige Prozent größer als die der entsprechenden isoelektronischen Moleküle. r_m ist viel kleiner als der Van-der-Waals-Radius, der in der Tabelle ebenfalls angegeben ist; dies zeigt, daß das Proton bei der Molekülbildung relativ tief in die Elektronenhülle des Edelgases eintaucht. Die Potentialtiefe nimmt ebenfalls monoton zu. Ein Vergleich mit den Bindungsenergien der isoelektronischen Moleküle ist nicht angebracht, da diese in neutrale Atome oder in entgegengesetzt geladene Ionen dissoziieren. Die aus den Meßwerten ermittelten Potentiale sind in jedem Fall breiter als die theoretisch berechneten. Die Potentialtöpfe sind mit Ausnahme des Systems $\text{H}^+ - \text{Ar}$ tiefer als theoretisch erwartet. Ein Vergleich der reduzierten Potentiale zeigt, daß die Potentialform für die Systeme $\text{H}^+ - \text{He}$, $\text{H}^+ - \text{Ne}$, $\text{H}^+ - \text{Ar}$ und $\text{H}^+ - \text{Kr}$ ähnlich ist, während das reduzierte Potential für $\text{H}^+ - \text{Xe}$ erheblich schmäler ist. Einen empfindlichen Test für die Genauigkeit der ermittelten Potentialform könnte man

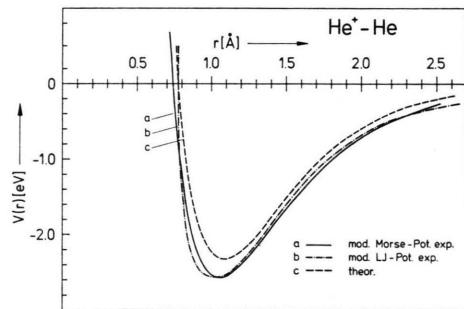


Abb. 10. Potentiale für das System $\text{He}^+ - \text{He}$. a: modifiziertes Morse-Potential für beste Anpassung mit $\epsilon = 2,55 \text{ eV}$; $r_m = 1,05 \text{ \AA}$; $G_1 = 2,35$; $G_2 = 0,9$; b: modifiziertes Lennard-Jones-Potential für beste Anpassung mit $\epsilon = 2,55 \text{ eV}$; $r_m = 1,02 \text{ \AA}$; $g_1 = 1,0$; $g_2 = 1,0$; $g_3 = 0$; $L = 5$; $n = 6$; $m = 4$; c: ab-initio-Potential von GUPTA und MATSEN⁸.

Werte für das modifizierte Morse-Potential angegeben:

$$\epsilon = (2,55 \pm 0,1) \text{ eV}, \quad G_1 = 2,35, \\ r_m = (1,05 \pm 0,03) \text{ \AA}, \quad G_2 = 0,90.$$

Der Unterschied zwischen den theoretisch und experimentell ermittelten Potentialtiefen beruht möglicherweise auf einer Störung der Regenbogenstruktur durch die überlagerten g-u-Interferenzen⁶, die bei der Auswertung der Winkellagen der Regen-

Tab. 1. Zusammenfassung der gemessenen und berechneten Daten.

System	experimentell				ab-initio-Rechnungen		Edelgas van-der-Waals-Radius ¹⁰ [Å]	isoel. Moleküle	
	ϵ [eV]	r_m [Å]	G_1	G_2	ϵ [eV]	r_m [Å]		System	r_m [Å]
$\text{H}^+ - \text{He}$	2,0	0,77	2,20	0,85	1,94 ^b	0,77	1,1	$\text{H} - \text{H}$	0,74
$\text{H}^+ - \text{Ne}$	2,28	0,99	2,68	0,85	2,21 ^b	0,97	1,5	$\text{H} - \text{F}$	0,92
$\text{H}^+ - \text{Ar}$	4,04	1,31	2,50	0,86	4,10 ^c	1,38	1,9	$\text{H} - \text{Cl}$	1,27
$\text{H}^+ - \text{Kr}$	4,45	1,47	2,50	0,80	—	—	2,0	$\text{H} - \text{Br}$	1,41
$\text{H}^+ - \text{Xe}$	6,75 ^a	1,74	3,80	1,08	—	—	2,2	$\text{H} - \text{J}$	1,60
$\text{He}^+ - \text{He}$	2,55	1,05	2,35	0,90	2,32 ^d	1,09	—	—	—

a) bei $E_c = 12,0 \text{ eV}$; b) PEYERIMHOFF⁸; c) ROACH u. KUNTZ⁵; d) Gupta u. MATSEN⁸.

aus der Beobachtung der Schwingungsspektren erhalten. Entsprechende Daten wurden in der Literatur nicht gefunden. CHAMPION und DOVERSPIKE⁹ haben aus Messungen an den Systemen $H^+ - Ne$, $H^+ - Ar$ und $H^+ - Kr$ ebenfalls durch Anpassung analytischer Potentialausdrücke Potentialparameter bestimmt. In den Fällen $H^+ - Ar$ und $H^+ - Kr$ haben sie die feinen Oszillationen nicht auflösen können, bei dem System $H^+ - Ne$ wurde die beobachtete

⁹ R. L. CHAMPION, L. D. DOVERSPIKE, W. G. RICH u. S. M. BOBBIO, Phys. Rev. A **2**, 2327 [1970].

Feinstruktur nicht zur Auswertung herangezogen. Sie erhielten viel zu große Gleichgewichtsabstände und zu kleine Werte für ϵ , da sie zu enge Potentiale bei der Auswertung benutztten, wie bereits in Teil I¹ ausführlich diskutiert wurde.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit durch ein Stipendium und Gewährung von Sachmitteln. Ferner gilt unser Dank dem Informatik-Rechenzentrum der TU Berlin für die Bereitstellung von Rechenzeit und Herrn Dipl.-Ing. TH. FRIESE für Entwurf und Bau der Meßelektronik.

Experimente zur elastischen Streuung von Kaliumatomen ($^2S_{1/2}$) an Jodatomen ($^2P_{3/2}$) in gekreuzten Molekularstrahlen

W. HACK, F. ROSENKRANZ und H. GG. WAGNER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1128–1133 [1971]; eingegangen am 1. April 1971)

Der differentielle und totale Streuquerschnitt von $^2S_{1/2}$ Kaliumatomen an $^2P_{3/2}$ Jodatomen wurde in gekreuzten Molekularstrahlen bei thermischen Relativenergien gemessen. Im Bereich von Ablenkwinkeln $\delta < 2^\circ$ wurden Maxima des differentiellen Streuquerschnittes gefunden, die sich über die klassische Regenbogenstreuung deuten lassen.

Messungen des totalen Streuquerschnittes bei Relativgeschwindigkeiten von $0,5$ bis $1,8 \cdot 10^5$ cm/sec zeigen eine Abhängigkeit von der Geschwindigkeit, wie sie für die van der Waals Anziehung charakteristisch ist. Für höhere Relativgeschwindigkeiten wurden Abweichungen beobachtet, die sich dadurch deuten lassen, daß die Streuung am abstoßenden Teil der Wechselwirkungspotentiale den Verlauf des totalen Streuquerschnittes maßgeblich beeinflußt. Für die Potentialöpfe der angeregten kovalenten Elektronenzustände des KJ ergibt sich mit dieser Deutung

$$\begin{aligned}\epsilon_{\Omega=1} &\approx 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ eV}, \\ \epsilon_{\Omega=0^+, 0^-, 2} &\approx 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ eV}, \\ \epsilon_{\Omega=0^+, 0^-, 2} &\approx 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ eV}.\end{aligned}$$

1. Einleitung

Das Ziel der vorliegenden Experimente war, genauere Kenntnis der kovalenten ersten angeregten Elektronenzustände der Alkalihalogenide und ihrer Wechselwirkung mit dem $^1\Sigma^+$ -Grundzustand zu erhalten. Hierzu wurde die elastische Streuung an den Systemen

$K(^2S_{1/2}) + J(^2P_{3/2})$ sowie $Na(^2S_{1/2}) + J(^2P_{3/2})$ ^{1, 2}

in gekreuzten Molekularstrahlen untersucht.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. GG. WAGNER, Institut für Physikal. Chemie der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Bürgerstraße 50.

¹ F. ROSENKRANZ, Dissertation, Göttingen 1970.

² W. HACK, Diplomarbeit, Göttingen 1970.

³ E. S. RITTNER, J. Chem. Phys. **19**, 1030 [1951].

⁴ A. DALGARNO, Adv. Phys. **11**, 281 [1962].

⁵ D. PARKINSON, Proc. Roy. Soc. London **75**, 169 [1960].

⁶ A. DALGARNO u. J. M. McNAMEE, Proc. Phys. Soc. London **77**, 673 [1961].

Für den ionischen $^1\Sigma^+$ -Grundzustand wurde bisher mit dem Potentialansatz von RITTNER³

$$U(r) = A \cdot \exp\left(-\frac{r}{\varrho}\right) - \frac{e^2}{r} - \frac{e^2(\alpha_+ + \alpha_-)}{2r^4} - \frac{C}{r^6} - \frac{2e^2\alpha_+\alpha_-}{r^7} + \frac{\hbar\nu_0}{2} \quad (1)$$

die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Molekülkonstanten erzielt^{3–12}. Darin ist C die van der Waals-Konstante α_+ und α_- die Polarisierbarkeit des Alkali- bzw. Halogen-Ions. In Tab. 1 sind die Konstanten für KJ zusammengestellt.

⁷ F. HAJJ, J. Chem. Physics **44**, 4618 [1966].

⁸ W. LOTZ, J. Opt. Soc. Amer. **57**, 873 [1967].

⁹ R. S. BERRY u. C. W. REIMANN, J. Chem. Phys. **38**, 1540 [1963].

¹⁰ A. G. GAYDON, Dissociation Energies, Chapman & Hall, London 1968.

¹¹ J. R. RUSK u. W. GORDY, Phys. Rev. **127**, 815 [1962].

¹² CH. MALTZ, Chem. Phys. Letters **3**, 707 [1969].