

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

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 benutzten, 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.

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

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 Ablenkungswinkeln $\delta < 2^\circ$ 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 Potentialtöpfe der angeregten kovalenten Elektronenzustände des KJ ergibt sich mit dieser Deutung

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

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

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

die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Molekülkonstanten erzielt³⁻¹². 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].



Tab. 1. Potentialparameter des $^1\Sigma^+$ -Zustandes von KJ.

	$\alpha_+ [\text{\AA}^3]$	$\alpha_- [\text{\AA}^3]$	$C [\text{eV} \cdot \text{\AA}^6]$	$\omega_e [\text{eV}]$	$r_e [\text{\AA}]$	$A [\text{eV}]$	$\varrho [\text{\AA}]$
Ref.	0,9 4-7	7,0 4-7	77,6 7, 12	0,0231 11	3,047 11	2740 1	0,388 1

Die bisher vorliegenden Informationen über die angeregten Elektronenzustände stammen aus Untersuchungen der UV-Absorption¹³⁻¹⁶. Danach erfolgt die Spin-Bahn-Kopplung der kovalenten Zustände nach Hunds Fall c^{13,14}. Bei fünf angeregten Zuständen mit dem Gesamtdrehimpuls in Kernverbindungsline $\Omega = 0^+, 0^-, 1(2), 2$ wird die Absorption vom ionischen $^1\Sigma^+$ -Zustand zu $0^+, 1$ beobachtet (vgl. Abb. 1). Die Zustände sollten danach nichtbindend sein¹⁴. Das Potential der Zustände mit $\Omega = 1$ könnte nach den spektroskopischen Untersuchungen ein Minimum von größenordnungsmäßig 10^{-2} eV besitzen¹³.

Bei der elastischen Streuung von $^2S_{1/2}$ Alkaliatomen und $^2P_{3/2}$ Halogenatomen haben mehrere Potentiale Einfluß auf den Stoßvorgang und damit auf die differentiellen und totalen Streuquerschnitte.

Die Phänomene, die bei solchen Versuchen auftreten können, lassen sich qualitativ einfach diskutieren, wenn man eine Übergangswahrscheinlichkeit $0 \leq P_\Omega(b, v_r) \leq 1$ einführt. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß im Stoß ein Übergang vom Elektronenzustand Ω zum nicht-adiabatischen $^1\Sigma^+$ -Zustand erfolgt, b ist der Stoßpartner, v_r die Relativgeschwindigkeit. Meist wird die Übergangswahrscheinlichkeit nach der Landau-Zener-Stückelberg-Theorie¹⁷⁻²² aus der Ternaufspaltung ΔE_{el} der adiabatischen Elektronenzustände bei R_x berechnet (Abb. 1). Ein Wechsel des Elektronenzustandes kann auch hier nur erfolgen, wenn die Auswahlregeln der Prädissoziation erfüllt sind. Es folgt, daß selbst für große Übergangswahrscheinlichkeiten die Streuung an den angeregten kovalenten Potentialen größere Beiträge zum elastischen und totalen Streuquerschnitt liefern als aus der Streuung am nicht-adiabatischen $^1\Sigma^+$ -Potential folgen können.

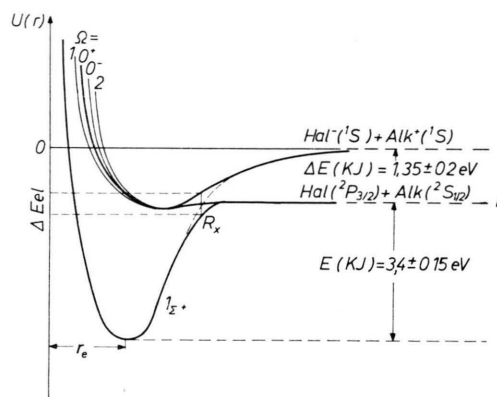


Abb. 1. Skizze der adiabatischen Potentialkurven der Alkalihalogenide. $\Delta E (\text{KJ}) = 1,35 \pm 0,2 \text{ eV}$; $E (\text{KJ}) = 3,4 \pm 0,15 \text{ eV}$.

Auskunft über die Größenordnung von P geben Stoßwellenexperimente über die thermische Dissoziation von KJ^{23,24}. Die Phänomene, die bei den verschiedenen Übergangswahrscheinlichkeiten $[P(b, v_r) \approx 0; P(b, v_r) \approx 1]$ und einer Übergangswahrscheinlichkeit im Zwischenbereich $0 \leq P(b, v_r) \leq 1$ zu erwarten sind und deren Auswirkung auf die Messung der differentiellen Streuquerschnitte, sind in¹ diskutiert.

2. Meßanordnung

Die Meßapparatur bestand aus zwei zusammengeflanschten und getrennt evakuierten Edelstahlkammern. Die eine enthielt den Alkali-Ofen und einen Geschwindigkeitsselektor, die andere Kammer den Halogen-Ofen und zwei getrennte Nachweissysteme zur Messung differentieller und totaler Streuquerschnitte. In beiden Kammern waren Kupferprallbleche angebracht, die über Edelstahl-Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden. Auch die Spalte der Strahloptiken (vgl. Abb. 2) wurden auf diese Weise gekühlt.

¹³ R. F. BARROW u. A. D. CAUNT, Proc. Roy. Soc. London A **219**, 120 [1953].

¹⁴ R. S. BERRY u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **26**, 724 [1957].

¹⁵ P. DAVIDOVITS u. D. C. BRODHEAD, J. Chem. Phys. **46**, 2968 [1967].

¹⁶ K. LUTHER u. J. TROE, in Vorbereitung.

¹⁷ L. D. LANDAU, Physik. Z. Sowjetunion **2**, 466 [1932].

¹⁸ C. ZENER, Proc. Roy. Soc. London A **137**, 696 [1932].

¹⁹ E. C. G. STÜCKELBERG, Helv. Phys. Acta **5**, 369 [1932].

²⁰ E. E. NIKITIN, Theory of Non-Adiabatic Transition, in: Chem. Elementarprozesse, H. HARTMANN (Ed.), Springer-Verlag, Berlin 1968.

²¹ F. T. SMITH, Phys. Rev. **179**, 111 [1969].

²² M. S. CHILD, Mol. Phys. **16**, 313 [1969].

²³ J. J. EWING, R. MILSTEIN u. R. S. BERRY, im Druck.

²⁴ R. HARTIG, H. A. OLSCHESKI, J. TROE u. H. G. WAGNER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **72**, 1016 [1968].

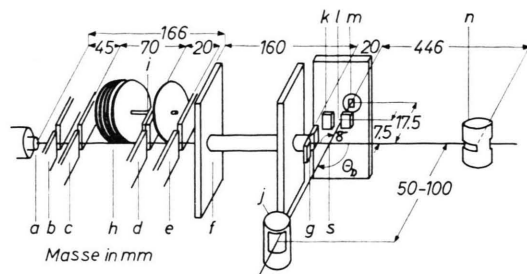


Abb. 2. Optik der gekreuzten Molekularstrahlen: a) Alkali-Ofen mit Düse und Wasserkühlung; b) – g) Begrenzung des Alkalistrahls; h) Geschwindigkeitsmesser; i) elektromagnetisch betätigte Blende; j) L.-T.-Detektor für differentielle Messungen; k) – m) Begrenzungen und Blenden des Jodatmstrahls; n) L.-T.-Detektor für Messungen des differentiellen und totalen Streuquerschnittes; s) Streuzentrum.

Als Molekularstrahlquelle für den Alkali-Primärstrahl wurde ein aus zwei Kammern bestehender Ofen mit konvergierender Düse verwandt. Beide Kammern und die Düse wurden getrennt mit Philips-Heizleitern INcII5 aufgeheizt, ihre Temperaturen wurden getrennt bestimmt. Die Düsentemperatur war in der Regel um über 60 K höher als die Temperatur der Ofenkammern. Die Bildung von Alkalidimeren im Molekularstrahl sollte dadurch sehr klein gehalten werden²⁵. Der Durchmesser der Düsenöffnung betrug 0,15 mm. Für die Messungen wurden verschiedene, nach der ganzzahligen (0,1)-Programmierung berechnete Selektoren verwandt²⁶. Eine Geschwindigkeitsselektion konnte in beide Drehrichtungen der Selektoren erfolgen. Auf diese Weise konnten die Selektoren kalibriert werden. Der eine Selektor hatte eine Geschwindigkeitsauflösung von 4,1%, der andere von 9,9%. Die Messungen bei Geschwindigkeiten des Primärstrahls von mehr als etwa $1,5 \cdot 10^5$ cm/sec erfolgten mit dem letzten der beiden beschriebenen Selektoren. Die Jodatome des Sekundärstrahls wurden durch thermische Dissoziation bei Temperaturen bis 1400 K in einem Graphit-Ofen erzeugt^{27, 28}. Bei Drucken unter 1,5 Torr erfolgte die Dissoziation damit zu über 99%. Bei den genannten Temperaturen hat die Geschwindigkeits-Dichtefunktion des Sekundärstrahls zwar eine sehr große Halbwertsbreite, dafür kann, im Gegensatz zu den anderen Versuchen²⁹, eine elastische und reaktive Streuung der Alkaliatome an im Sekundärstrahl befindlichen J_2 -Mo-

lekülen vernachlässigt werden. Dasselbe gilt für die Streuung an angeregten $^{231}P_{1/2}$ Jodatomen.

Die Effusionsöffnung des Dissoziations-Ofens bestand aus einem Spalt der Höhe 2,5 mm und der Breite 0,5 mm. Zum Nachweis der Jod- und Kaliumatome wurden Langmuir-Taylor-Detektoren verwandt. Der Nachweis der Jodatome erfolgte über die negative Oberflächenionisierung an einem W(1,6% ThO₂)-Draht im Detektor (j) in Abb. 2. Über den Detektor wurden bei diesen Messungen Helmholtz-Spulen geschoben²⁸. Die Nachweismethode wurde aus Gründen der Stoßkinematik in der Regel nur dazu benutzt, das Strahlprofil des Jod-Atomstrahls auszumessen und ihn auf zeitliche Schwankungen hin zu überprüfen. Die Messung der differentiellen und totalen Streuintensitäten erfolgte über die positive Oberflächenionisierung des Kaliums an einem Pt(8% W)-Draht. Der Drahtdurchmesser betrug 0,1 mm. Die Messungen differentieller Streuintensitäten im Bereich großer Winkel erfolgte mit Detektor (j), totale Streuintensitäten und differentielle Streuintensitäten im Kleinwinkelbereich wurden mit Detektor (n) in Abb. 2 nachgewiesen. Einer der beiden Detektoren konnte dabei jeweils als Monitor eingesetzt werden.

Die Masse der Strahloptiken ist in Abb. 2 und Tab. 2 angegeben.

Die Winkelauflösung $\Delta\theta$ der Meßanordnung unter Versuchsbedingungen im Schwerpunktsystem gibt die Tab. 3:

Tab. 3. Meßbereich und Winkelauflösung.

Laborsyst. θ_D	θ	$\Delta\theta$
45 – 5°	65 – 8°	2,3 – 1,4°
20 – 3°	28 – 4°	1,4 – 1,1°
3,6 – 0,56°	4,8 – 0,7°	0,5 – 0,4°
1,7 – 0,15°	2,1 – 0,2°	0,05°
0°	0°	0,017°

In Tab. 3 ist θ der Ablenkswinkel im Schwerpunktsystem, θ_D der in der Ebene der Molekularstrahlen gegen den Primärstrahl gemessene Laborwinkel. Die differentielle Messung der Streuintensitäten erfolgte immer in der Ebene der Molekularstrahlen. Der Winkel zwischen Sekundär- und Primärstrahl konnte zwischen $80^\circ \leq \vartheta \leq 100^\circ$ variiert werden, betrug in der

Tab. 2. Spaltmasse in mm.

	a	b	c	d	e	f	g	m	l
Höhe	0,15 Ø	3,5	10	10	10	8	8	2,5	10
Breite	0,15 Ø	1,5	1,0	1,0	5,0	1,0–5,0	0,1–3,0	0,5	1,5–3,0

²⁵ E. HUNDHAUSEN u. H. PAULY, Z. Naturforsch. **20 a**, 625 [1965].

²⁶ F. ROSENKRANZ, im Druck.

²⁷ D. BECK, F. ENGELKE u. H. H. LOESCH, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **72**, 1105 [1968].

²⁸ F. ROSENKRANZ u. H. GG. WAGNER, Z. Physik. Chem. NF **68**, 317 [1969].

²⁹ M. A. D. FLUENDY, D. S. HORNE, K. P. LAWLEY u. A. W. MORRIS, in Vorbereitung.

Regel jedoch um 90° . Mit den angegebenen Massen entsprach das Streuvolumen einem Raumwinkel von $3 \cdot 10^{-5}$ bis $7 \cdot 10^{-4}$ sr. Beide Molekularstrahlen konnten durch Blenden bei (d) und (k) in Abb. 2 elektromechanisch unterbrochen werden.

Unter Versuchsbedingungen betrug der Druck in der Alkalikammer der Versuchsanordnung $(0,7-1,5) \cdot 10^{-6}$ Torr, in der Streukammer $(2,0-4,0) \cdot 10^{-6}$ Torr.

3. Auswertung der Messungen

Eine im Laboratoriums-Koordinatensystem gemessene Streuintensität $I(\Theta_D)$ kann näherungsweise über

$$I(\Theta_D) \sim n_j n_k V \int_0^\infty \int_{\Delta\Omega} v_r p(v_r) I(\vartheta, \varphi, v_r) \cdot \left| \frac{d^2\omega}{d\Omega^2} \right| d^2\Omega dv_r \quad (3)$$

zu den im Schwerpunktsystem beschriebenen Stößen in Beziehung gesetzt werden³⁰.

Darin sind n_j , n_k die Teilchenzahldichten im Streuvolumen V ; $p(v_r)$ die normierte Dichtefunktion der Relativgeschwindigkeit v_r ; $I(\vartheta, \varphi, v_r)$ der differentielle Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit der Relativgeschwindigkeit des Ablenkungswinkels und des Azimutwinkels φ ; $|d^2\omega/d\Omega^2|$ der Betrag der Funktionaldeterminante der Transformation des Azimut- und Ablenkungswinkels vom Schwerpunkt- ins Laborsystem $(\vartheta, \varphi) \rightarrow (\Theta, \Phi)$; $\Delta\Omega$ der vom Detektor im Laborsystem gesehene Raumwinkel.

Die Hauptschwierigkeiten bei der Auswertung entstehen durch die notwendige Mittelung von

$$v_r \int_{\Delta\omega} I(\vartheta, \varphi, v_r) d^2\omega = v_r \int_{\Delta\omega} I(\Theta, \Phi, v_r) |d^2\omega/d\Omega^2| d^2\Omega \quad (4)$$

über $p(v_r)$, wo $p(v_r)$ sich analytisch nur schwer berechnen läßt. Aus diesem Grunde wurden die Strahlprofile in der Ebene der Molekularstrahlen und die Geschwindigkeiten der Stoßpartner nach der Monte-Carlo-Methode simuliert¹ und $p(v_r)$ und seine ersten beiden Momente m_1 , m_2 über die üblichen kinematischen Beziehungen hergeleitet^{30, 31}. Als Verteilung der Geschwindigkeit des Primärstrahls wurde eine Dreiecks-Verteilung, für den Sekundärstrahl eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung angenommen.

Nimmt man an, daß sich $I(\Theta, \Phi, v_r)$ über $\Delta\Omega$ nur unwesentlich ändert und die Strahlprofile im Streuvolumen als Rechteckprofile betrachtet werden dürfen, dann kann für $0 \leq \Theta_D \leq \pi/2 - \arctg(a/b)$ und $R \gg 2b$ beschrieben werden:

$$I(\Theta_D) \sim \frac{a h}{2 \pi R^2 \cos \Theta_D} \int_0^\infty v_r p(v_r) I(\Theta, \Phi, v_r) dv_r. \quad (5)$$

Dabei sind $2a$ bzw. $2b$ mit $a < b$ die mittleren Durchmesser der Strahlprofile im Streuvolumen in der Ebene der Strahlachsen, h die Höhe des Primärstrahls und R der Abstand vom Detektor zum Streuzentrum. Beziehung (5) gilt unter der Annahme, daß der vom Streuvolumen eingenommene Raumwinkel, gesehen vom Detektor, nicht kleiner ist als der vom Detektor eingenommene Raumwinkel, gesehen vom Streuzentrum. Wird das Produkt $v_r I(\Theta, \Phi, v_r)$ um das erste Moment m_1 von $p(v_r)$ in eine Taylor-Reihe entwickelt, dann folgt für Wechselwirkungs-Potentiale vom Typ $U(r) = \pm C/r^s$

$$I(\Theta_D) \sim I(\Theta, \Phi, m_1) \cdot \left\{ m_1 - \frac{2\sigma^2}{s m_1} + \frac{8\sigma^2}{s^2 m_1} + \dots \right\}. \quad (6)$$

Dabei ist $\sigma = (m_2 - m_1^2)^{1/2}$ die Varianz von v_r . Für ein typisches Experiment $\sigma^2/m_1^2 \approx 6,0 - 9,0 \cdot 10^{-3}$. In Winkelbereichen, in denen die Streuung im wesentlichen allein durch den anziehenden bzw. abstoßenden Term des Wechselwirkungs-Potentials verursacht wird, war die Beziehung

$$I(\Theta_D) \sim \frac{I(\Theta, \Phi, m_1) m_1}{\cos \Theta_D} \quad (7)$$

also für die Auswertung hinreichend. Sie wurde jedoch auch in Bereichen, in den der differentielle Streuquerschnitt eine Struktur erkennen ließ, angewandt. Die Transformation

$$\Theta, \Phi \rightarrow \vartheta, \varphi \text{ bzw. } I(\Theta, \Phi, m_1) = I(\vartheta, \varphi, m_1) d\omega/d\Omega$$

wurde mit den von BERNSTEIN et al.³⁰ angegebenen Beziehungen vorgenommen. Für die darin auftretenden Größen wurden die aus der Simulation folgenden ersten Momente der Winkel und Geschwindigkeiten eingesetzt. Auf demselben Weg konnte leicht nachgeprüft werden, ob die Koordinatentransformation mit genügend großer Wahrscheinlichkeit eineindeutig war.

³⁰ F. A. MORSE u. R. B. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. **37**, 2019 [1962]. — T. T. WARNOCK u. R. B. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. **49**, 1878 [1968].

³¹ K. BERKLING, R. HELBING, K. KRAMER, H. PAULY, CH. SCHLIER u. P. TOSCHEK, Z. Physik **166**, 406 [1962].

Die Auswertung der Messungen totaler Streuquerschnitte erfolgte nach BERKLING et al.³¹.

4. Meßergebnisse

Die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner wurde in den Experimenten zwischen $0,7$ und $2,4 \cdot 10^5$ cm/s geändert.

Bei einer Winkelauflösung von $\Delta\vartheta \approx 2,3^\circ$ konnte die differentielle Streuintensität bis $\vartheta \approx 65^\circ$ beobachtet werden. Bei Ablenkswinkeln $\vartheta \geq 2^\circ$ wurde reproduzierbar keine Struktur des differentiellen Streuquerschnitts beobachtet. Um $\vartheta \approx 130^\circ$ ($\Theta \approx 95^\circ$) sollte eine Art klassischer Regenbogenstreuung zu beobachten sein, wenn $0 < P(v_r, b) < 1$. Desgleichen wäre für $P(v_r, b) \approx 1$ um $\vartheta = 180^\circ$ ($\Theta_D \approx 137^\circ$) eine Glory-Streuung in Rückwärtsrichtung zu beobachten¹. In beiden Fällen konnten entsprechende Maxima im differentiellen Wirkungsquerschnitt nicht gefunden werden. Eine Ursache hierfür könnte möglicherweise aber auch sein, daß die Ionisierungsausbeute des Detektors in diesem Gebiet durch den Jod-Atomstrahl zu stark herabgesetzt wird. Der monoton abnehmende Verlauf des differentiellen Streuquerschnitts für $\vartheta > 2^\circ$ kann nicht aus der van der Waals-Anziehung des Wechselwirkungs-Potentials erklärt werden. Wesentlich bessere Übereinstimmung mit den Experimenten wurde erhalten, wenn er über ein abstoßendes Born-Mayer-Potential oder ein Potential $U(r) = c/r^{12}$ erklärt wurde.

Im Bereich kleiner Winkel konnten drei Maxima des differentiellen Wirkungsquerschnitts bei

$$0,50^\circ \leq \vartheta_1 \leq 0,9^\circ;$$

$$0,9^\circ \leq \vartheta_2 \leq 1,2^\circ$$

und

$$1,35^\circ \leq \vartheta_3 \leq 1,7^\circ$$

nachgewiesen werden (vgl. Abb. 3).

Die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner wurde bei diesen Experimenten in den Grenzen

$$1,27 \leq v_r \leq 1,6 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$$

geändert. Da der kritische Winkel des Systems K + J in diesem Bereich um $\vartheta_c \approx 10'$ beträgt, können die Maxima nicht über die Abweichung des Wirkungsquerschnitts von seinem klassischen Wert erklärt werden. Bei näherungsweise konstantem Ablenkswinkel im Schwerpunktsystem wurde der relative differentielle Streuquerschnitt bei $\vartheta \approx 1,7^\circ$ als Funk-

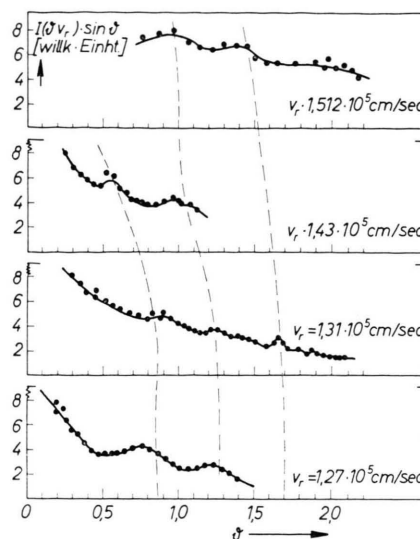


Abb. 3. Meßreihen des differentiellen Wirkungsquerschnitts der Streuung K + J im Bereich kleiner Ablenkswinkel.

tion der Relativgeschwindigkeit bestimmt. Auch auf diese Weise konnte das Maximum des differentiellen Streuquerschnitts bei ϑ_3 nachgewiesen werden¹.

In Abb. 4 sind Messungen des relativen integralen Streuquerschnitts als Funktion der Geschwindigkeit des Primärstrahls aufgetragen. Bis zu Relativgeschwindigkeiten von $v_4 \approx 1,8 \cdot 10^5$ cm/sec kann sein Verlauf durch die van der Waals-Anziehung des Wechselwirkungspotentials erklärt werden. Bei höheren Geschwindigkeiten nimmt er mit zunehmender

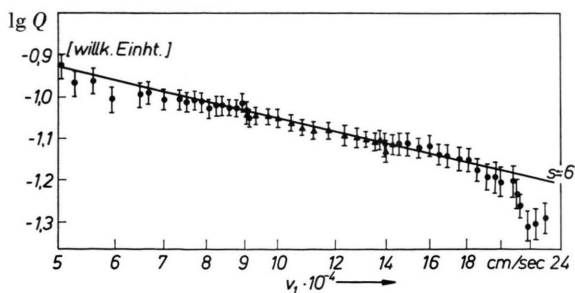


Abb. 4. Meßreihen des integralen Streuquerschnitts von K + J als Funktion der Geschwindigkeit des Primärstrahls.

den Geschwindigkeiten jedoch stärker ab als danach erwartet werden dürfte. Diese Abweichung kann als Abfall nach dem ersten Glorie-Maximum angesehen werden.

5. Diskussion

Die Geschwindigkeitsabhängigkeit des integralen Streuquerschnitts kann bis zu einer Relativgeschwin-

digkeit von $v_r \approx 1,8 \cdot 10^5$ cm/sec in der Massey- und Mohr-Näherung durch ein anziehendes van der Waals-Wechselwirkungspotential erklärt werden. Hieraus kann die potentielle Energie der angeregten kovalenten Zustände im Potentialminimum von unten her abgeschätzt werden³².

Wenn für den Gleichgewichtsabstand der Wechselwirkungspotentiale $r_m < 6 \text{ \AA}$ angenommen wird, folgt

$$\varepsilon_\Omega \lesssim 2 \cdot 10^{-3} \text{ eV}.$$

Denkbar wäre, daß der Zustand $\Omega = 2$ mit der weitreichendsten Kernabstoßung von dieser Abschätzung auf Grund seines geringen statistischen Gewichtes nicht betroffen wird.

Der Verlauf des differentiellen Streuquerschnitts im angegebenen Bereich der Relativgeschwindigkeiten für $\vartheta > 2^\circ$ wird am besten beschrieben, wenn man annimmt, daß die abstoßenden Terme der Potentiale den überwiegenden Beitrag zum differentiellen Streuquerschnitt liefern¹. Da dann die Regenbogenstreuung nur für $\vartheta < 2^\circ$ zum differentiellen Wirkungsquerschnitt beitragen sollte, folgt als Abschätzung von oben

$$\varepsilon_\Omega \lesssim 6 \cdot 10^{-3} \text{ eV}.$$

Damit werden für die Potentialtöpfe also kleinere Werte als in den älteren spektroskopischen Arbeiten erhalten¹³.

Innerhalb der Fehlergrenzen verschieben sich die beobachteten Maxima des differentiellen Streuquerschnittes so zu kleineren Ablenkswinkeln, wie dies für eine klassische Regenbogenstreuung erwartet werden darf. Die Abschätzung konnte sowohl aus den Messungen des differentiellen Streuquerschnittes als Funktion des Ablenkswinkels als auch als Funktion der Relativgeschwindigkeit bei festem Ablenkswinkel erfolgen. Bei der Annahme eines Potentials

$$U(r, \varepsilon) = A \exp\{-r/\varrho\} - c/r^6 \quad (8)$$

stimmt der Verlauf der gemessenen differentiellen Streuintensitäten als Funktion des Ablenkswinkels mit der klassisch berechneten Regenbogenstreuung am besten überein, wenn für die Potentialtopftiefen folgende Werte angenommen werden:

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

Die Abstoßung bei kleinen Abständen wird im wesentlichen durch die Elektronenabschirmung der Kerne bestimmt und sollte sich bei den angeregten kovalenten Zuständen nicht wesentlich vom $^1\Sigma^+$ -Zustand unterscheiden. Aus diesem Grunde wurden die Konstanten A und ϱ aus Tab. 1 entnommen. Die Topftiefe des angenommenen Wechselwirkungspotentials konnte damit durch Änderungen der van der Waals-Konstanten $C < 1,45 \cdot 10^2 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^6$ angepaßt werden.

Interferenzen zwischen den verschiedenen Zweigen der klassischen Ablenkfunktion für $\varepsilon = 3,3 \cdot 10^{-3}$ (eV) wären in Abständen $\Delta\vartheta \approx 2^\circ$ oder $\Delta\vartheta \approx 28'$ zu erwarten. Die Maxima des differentiellen Streuquerschnittes bei kleineren Winkeln können dadurch jedoch nicht erklärt werden. Kleine Oszillationen der Größenordnung $\Delta\vartheta \approx 20'$ wurden inzwischen in anderen Experimenten gefunden²⁹ und sollten sich hiernach ebenfalls aus der Regenbogenstreuung an den angeregten Zuständen erklären lassen. Die beobachteten Maxima lassen sich auch nicht als Orbiting-Interferenzen zwischen den Zweigen der Ablenkfunktion des adiabatischen $^1\Sigma^+$ -Zustandes deuten: Die Abstände der Interferenzmaxima sollten hier $\Delta\vartheta = 1^\circ 20'$ oder $\Delta\vartheta = 22'$ betragen. Auch sollte die Regenbogenstreuung leichter zu beobachten sein als Orbiting- oder Stückelberg-Interferenzen. Damit geben die vorliegenden Experimente keinerlei Hinweis auf eine Wechselwirkung der Zustände $\Omega = 0^+, 1$ mit $^1\Sigma^+$.

³² U. BUCK u. H. PAULY, Z. Physik **208**, 390 [1968].