

Stueckelberg-Landau-Zener-(SLZ)-Modell für atomare Stoßprozesse

G.-P. Raabe *

Institut für Angewandte Physik der Universität Bonn und
Max-Planck-Institut für Strömungsforschung Göttingen

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1642—1653 [9173]; eingegangen am 25. Mai 1973)

Stueckelberg-Landau-Zener-(SLZ) Model for Atomic Scattering Processes

Scattering processes of atoms, molecules and ions with two crossing electronic potentials may be treated in the Stueckelberg-Landau-Zener-(SLZ) model. In this paper the WKB-solutions for the radial wave functions, given by Stueckelberg are used to calculate differential cross sections. The effects on the cross sections are explained in a semiclassical picture, following the procedures of Ford and Wheeler, and Berry. In the scattering of H^+ by rare gases, some effects in the elastic cross sections are observed which can be explained by the influence of the potential of the charge-exchanged particles, using the SLZ-model. The structure in the elastic cross sections for $H_2^+ \cdot Kr$ can be explained as a rainbow structure with superimposed Stueckelberg oscillations.

1. Einleitung

Aus Untersuchungen von Stoßprozessen zwischen Atomen, Molekülen und Ionen können detaillierte Aussagen über die zwischen den Teilchen wirkenden Kräfte gewonnen werden. Die rein elastische Streuung ist in den letzten Jahren experimentell und theoretisch ausführlich untersucht worden. So konnten etwa für die Streuung von Alkaliatomen an Edelgasatomen im thermischen Energiebereich alle theoretisch vorhergesagten Effekte im Experiment nachgewiesen werden und mit teilweise sehr großer Genauigkeit ausgemessen werden, so daß daraus speziell für derartige Stoßsysteme die Wechselwirkungspotentiale recht genau bestimmt werden konnten¹⁻³.

Bei Stoßprozessen zwischen Atomen, Molekülen und Ionen können im allgemeinen, je nach Wahl der Partner und der Stoßenergie, neben der elastischen Streuung noch eine ganze Reihe inelastischer Prozesse, wie etwa die Rotations- und Schwingungsanregung, Änderungen der elektronischen Zustände, chemische Reaktionen, Dissoziation und Ionisation auftreten. Die prinzipielle Möglichkeit solcher inelastischer Prozesse kann sich auch auf die elastische Streuung auswirken, selbst dann, wenn die inelastischen Prozesse aus energetischen Gründen nicht stattfinden können (geschlossene inelastische Kanäle). Von der Theorie her stellen derartige Stoß-

prozesse ein quantenmechanisches Vielkörperproblem dar, über dessen allgemeine oder auch nur näherungsweise Lösung außer beim Drei- und Vierkörperproblem noch wenig Untersuchungen vorliegen. Man versucht deshalb statt der vollständigen Lösung Möglichkeiten zu finden, die es gestatten, Teilprobleme angenähert zu lösen.

Einen solchen Lösungsweg für ein Teilproblem stellt das Stueckelberg-Landau-Zener-(SLZ-)Modell dar, mit dem Probleme beschrieben werden können, bei denen nur zwei Zustände eine Rolle spielen, deren Potentiale sich in einem Punkt kreuzen oder zumindest dort sehr nahe kommen. Die Verfahren von Landau⁴ und Zener⁵ liefern eine Formel zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten, aus denen durch Analogieschlüsse Formeln für den totalen Streuquerschnitt in klassischer Näherung erhalten werden können. Stueckelberg⁶ führte für dieses Zweizustandsproblem eine Behandlung in der WKB-Näherung durch und erhält so angenäherte radiale Wellenfunktionen. Er hat damit nur totale Streuquerschnitte berechnet und so einen Vergleich mit den Ergebnissen von Landau und Zener erhalten. Das asymptotische Verhalten der radialem Wellenfunktionen bestimmt aber die S-Matrix für dieses Problem vollständig. Ist die S-Matrix bekannt, so lassen sich totale und differentielle Streuquerschnitte unmittelbar berechnen.

2. Theoretische Grundlagen

Das Streuproblem wird vollständig durch einen Hamilton-Operator H und eine Gesamtwellenfunk-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Pauly, Abt. Atom- und Molekülphysik, MPI für Strömungsforschung, D-3400 Göttingen, Böttingerstr. 6—8.

* jetzt: Rechenzentrum der Universität Regensburg.



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.

tion ψ beschrieben, die beide von den Kern- und Elektronenkoordinaten abhängen. Der erste Schritt zu einer praktisch brauchbaren Näherung besteht darin, daß man entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung eine Separation von Kern- und Elektronenbewegung durchführt, was wegen des großen Unterschieds der Kern- und Elektronenmassen erlaubt ist. Die Gesamtwellenfunktion wird dabei als Summe über Produkte von Funktionen dargestellt, von denen ein Faktor nur von den Kernkoordinaten abhängt und somit die Bewegung der Kerne beschreibt und deren anderer Faktor nur von den Elektronenkoordinaten abhängt, also den elektronischen Zustand angibt.

Im Schwerpunktsystem werden mit \mathbf{r} der Vektor des Kernabstandes und mit \mathbf{R} die Koordinaten aller Elektronen bezeichnet. Der Hamilton-Operator ist

$$H = H_0 + H' = H_0 + T_e + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

mit

$$H_0 = (1/2 m) \mathbf{p}_0^2.$$

T_e ist der Operator der kinetischen Energie der Elektronen, H_0 der der Kerne, \mathbf{p}_0 ist der Impuls der relativen Kernbewegung und $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ist das vollständige Wechselwirkungspotential aller beteiligten Teilchen. Die Gesamtwellenfunktion $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ kann nach der Born-Oppenheimer-Näherung in

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{k=1}^N u_k(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.2)$$

separiert werden, wobei die $u_k(\mathbf{r})$ die Kernbewegung angeben. $\psi_k(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ist die Elektronenfunktion des k -ten Zustandes, die parametrisch vom Kernabstand \mathbf{r} abhängt; N ist die Anzahl der Elektronenzustände.

Diese Separation ist so noch nicht eindeutig festgelegt. Es bleibt eine gewisse Freiheit in der Wahl der Elektronenfunktionen, was im wesentlichen zu zwei Darstellungen der Methode führt, nämlich der adiabatischen und der diabatischen Darstellung. Wie die Elektronenfunktionen zu wählen sind und den Zusammenhang zwischen den beiden Darstellungen hat Smith⁷ angegeben.

Zur Behandlung von Streuproblemen ist die diabatische Darstellung vorzuziehen. In ihr ist die Matrix der Relativimpulse der Teilchen diagonal und die Kopplung der Elektronen mit der Bahnbewegung wird durch die nicht-diagonale Potentialmatrix beschrieben. Es ist somit das System von N -gekoppel-

ten Differentialgleichungen

$$[1 d^2/dr^2 + 1 E - U(r)]u(r) = 0 \quad (2.3)$$

zu lösen, wobei $U(r)$ die nichtdiagonale Potentialmatrix bezeichnet, E die Gesamtenergie und $u(r)$ den Vektor der Kernfunktion $u_k(r)$.

In dem speziellen Fall des SLZ-Modells werden nur zwei Zustände als wesentlich vorausgesetzt, d. h. es sind zwei gekoppelte Differentialgleichungen der Form (2.3) zu lösen. Stueckelberg hat dafür die radialen Wellenfunktionen in WKB-Näherung angegeben, aus denen sich die Elemente der S-Matrix bestimmen lassen⁸.

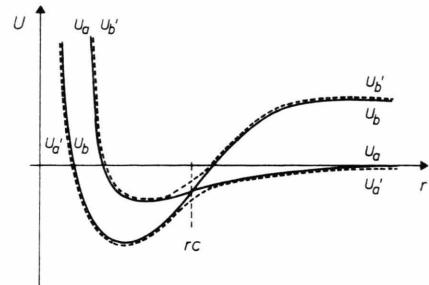


Abb. 1. Diabatische und adiabatische Potentiale.

In der Abb. 1 sind die diabatischen Potentiale U_a und U_b dargestellt. Die gestrichelten Kurven sind die adiabatischen Potentiale U_a' und U_b' . Die beiden Kanäle werden mit a und b bezeichnet.

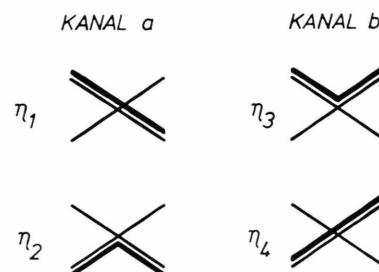


Abb. 2. Diagramme der Potentialbereiche, die den vier Phasen zugehören, die zur Berechnung der Streumatrixelemente benötigt werden.

Abbildung 2 zeigt schematisch die vier möglichen Integrationswege für die auslaufenden Partialwellen der Kanäle a und b, die zu den Streuphasen η_i ($i = 1, \dots, 4$) führen.

Die Wahrscheinlichkeit für ein Überwechseln auf den adiabatischen Potentialkurven oder gleichbedeutend damit die Wahrscheinlichkeit für ein Verbleiben auf der diabatischen Kurve ist $e^{-\delta}$. Für δ erhält

Stueckelberg denselben Ausdruck wie auch Landau und Zener, nämlich

$$\delta = \frac{\pi}{2} \cdot \left| \frac{d}{dr} U_a - \frac{d}{dr} U_b \right| v(r) \Big|_{r=r_c}, \quad (2.4)$$

wobei $U_{ab}(r_c)$ das nichtdiagonale Element in der Potentialmatrix an der Stelle r_c ist. $v(r_c)$ ist die Relativgeschwindigkeit der Teilchen am Kreuzpunkt r_c . Mit den Bezeichnungen $V = e^{-\delta}$ und $W = 1 - V$ ergeben sich die interessierenden Elemente der S -Matrix zu:

$$\begin{aligned} S_a &= V e^{2i\eta_1} + W e^{2i\eta_2}, \\ S_b &= VVW (e^{i(\eta_1 + \eta_2)} - e^{-i(\eta_2 + \eta_4)}) \end{aligned} \quad (2.5)$$

mit

$$\begin{aligned} \eta_i(l) &= (l + \frac{1}{2}) \frac{\pi}{2} - k_i r_{ui} \\ &+ k_i \int_{r_{ui}}^{\infty} \left(\sqrt{1 - \frac{U_i(r) - U_i(\infty)}{E - U_i(\infty)}} - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{(k_i r)^2} - 1 \right) dr. \end{aligned} \quad (2.6)$$

U_i sind die Potentiale, die in den Diagrammen der Abb. 2 für die η_i angegeben sind. Die r_{ui} sind die zugehörigen klassischen Umkehrpunkte und die k_i die entsprechenden Wellenzahlen. Bei dieser Form für die Streuphasen ist vorausgesetzt, daß das nichtdiagonale Element der Potentialmatrix an der Stelle r_c klein ist verglichen mit den Potentialen U_a und U_b und daß die Störung auf einen kleinen Bereich um r_c beschränkt ist.

Die Streuamplituden für die beiden Kanäle sind:

$$\begin{aligned} f_a(\Theta) &= (1/2 i k_a) \sum_l (2l+1) (S_a(l) - 1) P_l(\cos \vartheta), \\ f_b(\Theta) &= (1/2 i k_b) \sum_l (2l+1) S_b(l) P_l(\cos \vartheta). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Dabei wird der Streuwinkel mit Θ bezeichnet. Die differentiellen Streuquerschnitte werden nach

$$\sigma_a(\Theta) = |f_a(\Theta)|^2, \quad \sigma_b(\Theta) = |f_b(\Theta)|^2 \quad (2.8)$$

berechnet.

3. Halbklassische Näherung

Für die einfache Streuung (Einkanalstreuung) an einem zentralsymmetrischen Potential haben Ford und Wheeler⁹ eine halbklassische Näherung angegeben, die den Zusammenhang zwischen klassischer und quantenmechanischer Behandlung der Streuung

darstellt. In dieser Näherung können die Strukturen im differentiellen Streuquerschnitt und deren Ursachen in einem übersichtlichen Bild erklärt werden^{10, 11}. Die Methoden der Ford-Wheeler-Näherung sind auch geeignet, die differentiellen Streuquerschnitte für die hier behandelten Probleme zu berechnen^{12, 13}.

Mit den Annahmen der halbklassischen Näherung erhält man für die Streuamplituden

$$f_a(\Theta) = [-1/k_a V 2 \pi \sin \Theta] \int dl \sqrt{l + \frac{1}{2}} [V_l (e^{i\varphi_1^+(l)} - e^{-i\varphi_1^-(l)}) + W_l (e^{i\varphi_2^+(l)} - e^{i\varphi_2^-(l)})] \quad (3.1)$$

mit

$$\varphi_n^\pm = 2\eta_n \pm (l + \frac{1}{2})\Theta + \frac{\pi}{4}; \quad n = 1, 2 \quad (3.2)$$

und entsprechend

$$f_b(\Theta) = -\frac{1}{k_b V 2 \pi \sin \Theta} \int dl \sqrt{l + \frac{1}{2}} V V_l W_l \cdot \left((e^{i\varphi_3^+(l)} - e^{i\varphi_3^-(l)} + e^{i\varphi_4^+(l)} + e^{i\varphi_4^-(l)}) \right) \quad (3.3)$$

mit

$$\varphi_{\frac{3}{4}}^\pm = \eta_{\frac{1}{2}}(l) + \eta_{\frac{3}{4}}(l) \pm ((l + \frac{1}{2})\Theta + \pi/4). \quad (3.4)$$

Die Auswertung dieser Integrale kann mit der Methode der stationären Phase erfolgen. Im Fall der Einkanalstreuung führt dies zu den bekannten Interferenzeffekten (Regenbogenstruktur und überlagerte schnelle Oszillationen). Die Besonderheit des vorliegenden Falles besteht darin, daß in einem Ausgangskanal zwei Phasenfunktionen auftreten, nämlich φ_1 und φ_2 in $f_a(\Theta)$ und φ_3 und φ_4 in $f_b(\Theta)$. Diese sind gemäß Gln. (3.2) und (3.4) mit den Streuphasen η_i ($i = 1, \dots, 4$) verknüpft.

Abbildung 3 zeigt als Beispiel schematisch die Phasen η_1 und η_2 , wie sie die SLZ-Theorie für dia-

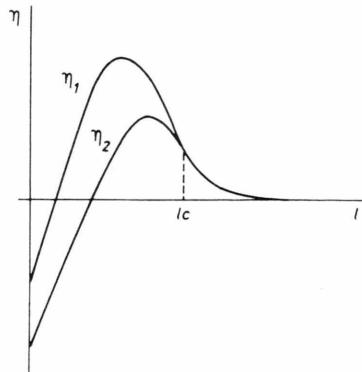


Abb. 3. Die Phasenfunktionen $\eta_1(l)$ und $\eta_2(l)$.

batische Potentiale liefert, die beide ein Minimum haben (wie in Abbildung 1). Bei einem $l = l_c$ laufen die beiden Phasenfunktionen ineinander. Dies ist für alle $l \geq l_c$ der Fall, weil durch den Zentrifugalterm b^2/r^2 das effektive Potential an der Stelle r_c größer als die Einschussenergie E geworden ist, also der klassische Umkehrpunkt $r_u > r_c$ wird. Es kann dann der Kreuzungspunkt nicht mehr erreicht werden und die Phasen η_1 und η_2 fallen von l_c ab zusammen.

Die Funktionen φ_1^\pm und φ_2^\pm können somit insgesamt bis sechs Stellen l_i mit stationärem Verhalten haben, wie dies in der Abb. 4 qualitativ dargestellt ist.

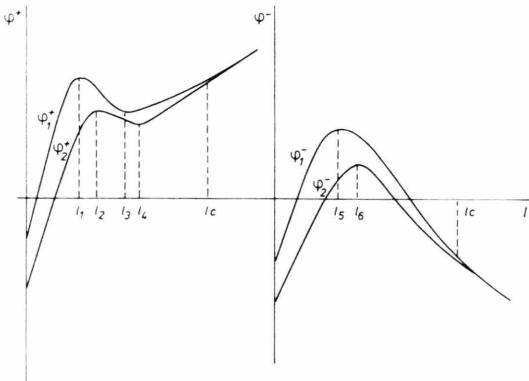


Abb. 4. Die Funktionen $\varphi_1^\pm(l)$ und $\varphi_2^\pm(l)$.

Dabei können die beiden Minima in φ_1^+ und φ_2^+ bei l_3 und l_4 zusammenfallen, wenn l_c entsprechend kleiner ist. Anhand der Abb. 4 kann man im Prinzip schon erkennen, welche Strukturen im differentiellen Streuquerschnitt zu erwarten sind: Zunächst je zwei Regenbogensysteme und schnelle Oszillationen, die durch die stationären Phasen bei l_1, l_3, l_5 einerseits und die bei l_2, l_4, l_6 andererseits bestimmt werden. Jede dieser Interferenzstrukturen erwartet man in der gleichen Art wie bei der Streuung an einem einzigen Potential. Darüber hinaus wird man noch Interferenzen beobachten, die aus Beiträgen herrühren, die einen ersten Anteil von η_1 her haben und einen zweiten von η_2 . Diese Interferenzen bezeichnet man als Stueckelberg-Oszillationen. Wenn die Gebiete mit stationärer Phase in der l -Skala genügend voneinander getrennt sind, kann das Integral (3.1) als Summe über die einzelnen Beiträge geschrieben werden:

$$f_a(\Theta) = \sum_n X_n(l_n) V \sigma_n^{kl}(l_n) e^{i\beta_n} \quad (3.5)$$

wobei $X_n(l_n)$ entweder V_{ln} oder W_{ln} bezeichnet,

$$\sigma_n^{kl}(l_n) = \frac{l_n}{2 \sin \Theta \left| \frac{d\Theta}{db} \right|_{b=b_n}} \quad (3.6)$$

der klassische Streuquerschnitt ist und die β_n die stationären Phasen sind. Im halbklassischen Querschnitt $\sigma^{hk}(\Theta)$ treten die Interferenzterme

$$\cos(\beta_n - \beta_m)$$

auf, die Strukturen im Winkelabstand (näherungsweise)

$$\Delta\Theta = 2\pi/(l_n - l_m) \quad (3.7)$$

hervorrufen.

In der Umgebung des Regenbogenwinkels gilt die Annahme voneinander getrennter Gebiete mit stationärer Phase nicht mehr und eine spezielle Behandlung ist erforderlich. Deshalb ist es zweckmäßiger, eine von Berry¹⁴ angegebene Methode zu benutzen, die den differentiellen Streuquerschnitt im gesamten Winkelbereich liefert (s. auch²). Mittels einer Modifikation der Poissonschen Summenformel und der Näherungsformel für die Legendre Polynome wird die Streuamplitude dargestellt durch

$$f_a(\Theta) = -\frac{i}{k_a \sqrt{2\pi} \sin \Theta} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-im\pi} \{ e^{-i\pi/4} (I_{(1)m}^+ + I_{(2)m}^+) + e^{i\pi/4} (I_{(1)m}^- + I_{(2)m}^-) \} \quad (3.8)$$

mit $\lambda = l + \frac{1}{2}$ und

$$I_{(1)m}^\pm = \int_0^\infty d\lambda \sqrt{\lambda} V_{\lambda-\frac{1}{2}} \exp \{ i[2\eta_1(\lambda - \frac{1}{2}) + \lambda(\pm\Theta + 2m\pi)] \} \quad (3.9)$$

und

$$I_{(2)m}^\pm = \int_0^\infty d\lambda \sqrt{\lambda} W_{\lambda-\frac{1}{2}} \exp \{ i[2\eta_2(\lambda - \frac{1}{2}) + \lambda(\pm\Theta + 2m\pi)] \}. \quad (3.10)$$

Die Integrale I^\pm bestimmen die Regenbogenstruktur, die kleinen Oszillationen ergeben sich aus der Überlagerung der Beiträge von den I^+ - und I^- -Integralen. Für Regenbogenwinkel $\Theta_r < \pi$ tragen nur die Integrale $I_{(1)0}^\pm$ und $I_{(2)0}^\pm$ zur Streuamplitude bei, so daß man die Regenbogenstruktur durch

$$f_a(\Theta) = -i/(k_a \sqrt{2\pi} \sin \Theta) \exp \{ -i\pi/4 \} (I_{(1)}^+ + I_{(2)}^+) \quad (3.11)$$

beschreiben kann (der Index 0 ist der Einfachheit halber weggelassen). Für den Winkelbereich mit $\Theta < \Theta_r$ ergibt dies folgende Form des differentiellen

Streuquerschnitte (natürlich ohne schnelle Oszillationen):

$$\begin{aligned} \sigma_a(\Theta) = & \pi \{ V_1 \sqrt{\sigma_1^{kl}} + V_3 \sqrt{\sigma_3^{kl}} \}^2 \sqrt{z_1} \text{Ai}^2(-|z_1|) + (W_2 \sqrt{\sigma_2^{kl}} + W_4 \sqrt{\sigma_4^{kl}})^2 \\ & \times \sqrt{|z_2|} \text{Ai}^2(-|z_2|) + (V_1 \sqrt{\sigma_1^{kl}} + V_3 \sqrt{\sigma_3^{kl}}) (W_2 \sqrt{\sigma_2^{kl}} + W_4 \sqrt{\sigma_4^{kl}}) (|z_1||z_2|)^{1/4} \text{Ai}(-|z_1|) \text{Ai}(-|z_2|) \end{aligned} \quad (3.12)$$

mit

$$\frac{4}{3} z^{\frac{3}{2}} = |\Delta \gamma_{\frac{1}{2}}|$$

und

$$\Delta \gamma_1 = 2 \eta_1(l_1) - 2 \eta_1(l_3) + \Theta(l_1 - l_3),$$

$$\Delta \gamma_2 = 2 \eta_2(l_2) - 2 \eta_2(l_4) + \Theta(l_2 - l_4).$$

Die Extrema der Regenbogenstruktur liegen an den Stellen, die durch $\text{Ai}(-|z_{\frac{1}{2}}|) = 0$ und $A'i(-|z_{\frac{1}{2}}|) = 0$ bestimmt sind *. Aus (3.12) läßt sich ablesen, wie sich der differentielle Streuquerschnitt im Regenbogengebiet verhält. Dazu wird (3.12) in einer übersichtlicheren Form neu geschrieben:

$$\begin{aligned} \sigma_a(\Theta) = & S_1^2 \text{Ai}^2(-|z_1|) + S_2^2 \text{Ai}^2(-|z_2|) \\ & + S_1 S_2 \text{Ai}(-|z_1|) \text{Ai}(-|z_2|), \end{aligned} \quad (3.13)$$

wobei der zweite Term weggelassen wurde.

Für $V_l = 1$ ($W_l = 0$) erfolgt die Streuung nur am Potential a (s. Abb. 2) und der differentielle Querschnitt ist $S_1^2 \text{Ai}^2(-|z_1|)$. Entsprechend gilt für den anderen Extremfall mit $V_l = 0$ ($W_l = 1$), in dem die Streuung nur an dem Potential b erfolgt und damit der Querschnitt gleich $S_2^2 \text{Ai}^2(-|z_2|)$ ist. Für Wahrscheinlichkeiten V_l und W_l , die zwischen 0 und 1 variieren, beschreibt (3.3) die Verschiebung der Struktur von dem einen Extremfall in den anderen. Dieses Verhalten zeigt die Abbildung 5. In Teil a sind die nach der SLZ-Theorie gerechneten Querschnitte einschließlich der kleinen Oszillationen abgebildet. Abbildung 5 zeigt die gleichen Querschnitte, bei denen über die kleinen Oszillationen gemittelt wurde. Querschnitt 1 ist der Fall mit $V_l = 1$ und $W_l = 0$, Querschnitt 3 der mit $V_l = 0$ und $W_l = 1$.

Bei dem Querschnitt 2 ist V_l etwa 0,7, entsprechend W_l etwa 0,3 (V_l und W_l ändern sich um etwa 0,1 wegen der Abhängigkeit von l). In der Abb. 5 läßt sich die Verschiebung der Regenbogenstruktur erkennen, die sich aus der kohärenten Streuung an zwei Potentialen ergibt. Daraus ergibt sich in geeigneten Fällen die Möglichkeit, die Potentiale durch ein Inversionsverfahren zu bestimmen, das dem von

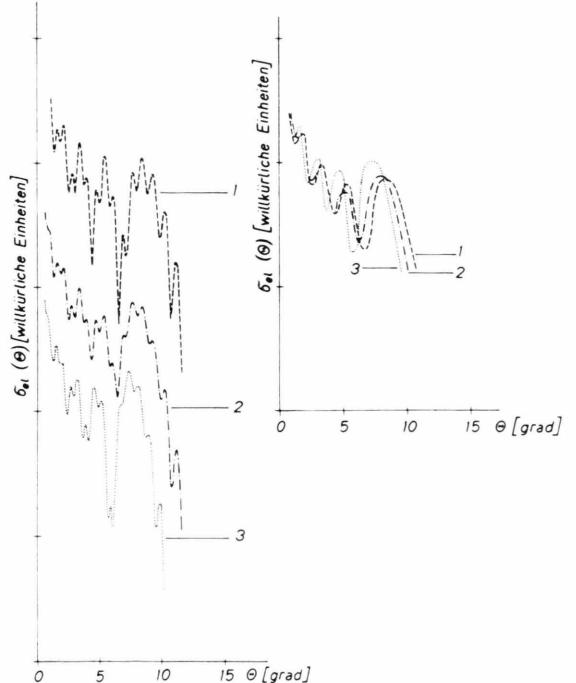


Abb. 5. Veränderung der Regenbogenstruktur durch das Potential U_b . a) Mit den SLZ-Programmen gerechnete differentielle Streuquerschnitte mit kleinen Oszillationen. b) Die gleichen Querschnitte nach der Mittelung über die kleinen Oszillationen.

Buck² entspricht. Voraussetzung dafür sind Messungen, in denen genügend Extrema der Regenbogenstruktur aufgelöst sind. Dies ist natürlich nur bei Stoßpartnern zu erwarten, deren Potentiale eine genügend große Tiefe besitzen. Ferner muß das Potential U_a des Eingangszustandes aus anderen Messungen bekannt sein. Daraus kann der Querschnitt, der $V_l = 1$ entspricht, berechnet werden und aus der Verschiebung des gemessenen Querschnitts von diesem Referenzquerschnitt kann auf die Beiträge z_2 des Potentials U_b geschlossen werden. Weitere Information über das Potential U_b liefern die Stueckelberg-Oszillationen, die auf der Schattenseite des Regenbogens auftreten.

Die stationären Phasen $\varphi_1^+(l_1)$, $\varphi_1^+(l_3)$, $\varphi_2^+(l_2)$ und $\varphi_2^+(l_4)$ bestimmen die Regenbogenstruktur, der zusätzlich die kleinen Oszillationen überlagert sind,

* Die Extrema des zweiten Terms liegen bei $A'i(-|z_{\frac{1}{2}}|) = 0$ und $A'i=0 > -|z| \text{Ai}(-|z|) = 0$. Wegen der kleinen Faktoren können diese Beiträge vernachlässigt werden.

die sich aus Interferenztermen der obigen Phasen mit den stationären Phasen $\varphi_1^-(l_5)$ und $\varphi_2^-(l_6)$ ergeben. Für die Winkel $\Theta < \Theta_r$ hat die Gleichung $(d/dl)\Theta_{\frac{1}{2}}^{\pm} = 0$ stets zwei reelle Nullstellen bei l_1, l_3 und l_2, l_4 . Für Winkel $\Theta > \Theta_r$ sind nur noch je zwei konjugiert komplexe Nullstellen vorhanden, nämlich $l_1 = l_3^*$ und $l_2 = l_4^*$. Die Gebiete mit stationärem Verhalten von φ_1^+ und φ_2^+ liegen bei komplexen l -Werten symmetrisch zur reellen l -Achse und sie wandern mit wachsendem Θ weiter von der reellen Achse weg. Dies erklärt das Verhalten der kleinen Oszillationen für $\Theta > \Theta_r$, die auf der Schattenseite des Regenbogens stark gedämpft abklingen. Zusätzlich tritt noch der Interferenzterm

$$V_{l_5} W_{l_6} \sqrt{\sigma_5^{kl} \sigma_6^{kl}} \cos (\varphi_2^-(l_5) - \varphi_2^-(l_6)) = S \cos \Delta\varphi \quad (3.14)$$

auf, der die Stueckelberg-Oszillationen verursacht.

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= 2\eta_1(l_5) - (l_5 + \frac{1}{2})\Theta - 2\eta_2(l_6) + (l_6 + \frac{1}{2})\Theta \\ &= 2(\eta_1(l_5) - \eta_2(l_6)) + \Theta(l_6 - l_5). \end{aligned} \quad (3.15)$$

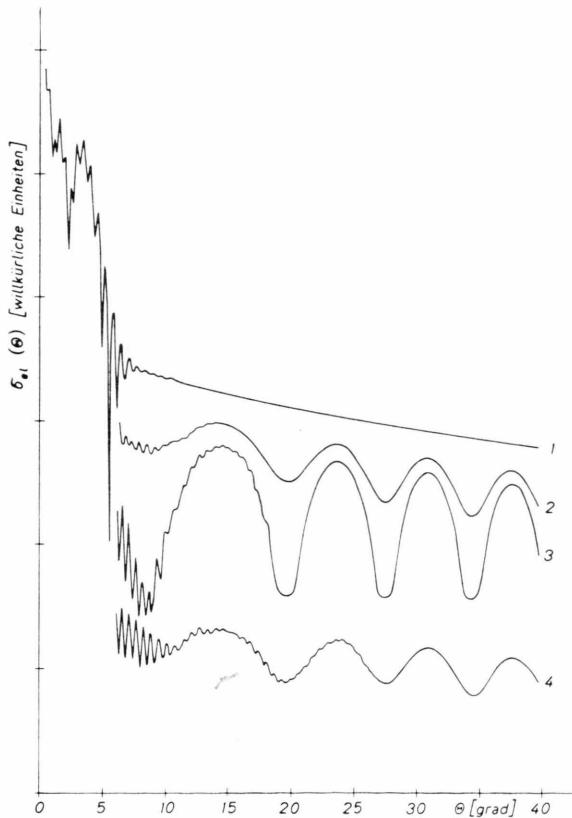


Abb. 6. Stueckelberg-Oszillationen für verschiedene Störenergien $U_{ab}(r_c)$: 1) $U_{ab}=0$ meV; 2) $U_{ab}=50$ meV; 3) $U_{ab}=100$ meV; 4) $U_{ab}=150$ meV.

Da die Maxima der Funktionen φ_1^- und φ_2^- in der Nähe der Maximalphasen von $\eta_1(l)$ und $\eta_2(l)$ liegen, sind die Stueckelberg-Oszillationen empfindlich gegenüber relativen Verschiebungen der Minima der Potentiale U_a und U_b . Ist einmal das Potential U_a bekannt, so können die Stueckelberg-Oszillationen dazu benutzt werden, Tiefe und Lage des Minimums von Potential U_b und dessen Umgebung zu bestimmen.

Die Amplitude der Stueckelberg-Oszillationen hängt von dem Faktor $V_{l_5} W_{l_6}$ ab, der für V -Werte nahe bei 0 und nahe bei 1 klein ist und für V -Werte nahe bei 0,5 am größten wird (Maximalwert $VW = 0,25$ für $V=0,5 = W=0,5$). Die Abb. 6 zeigt als Beispiel elastische differentielle Streuquerschnitte für verschiedene Übergangswahrscheinlichkeiten, gegeben durch die Störerenergie $U_{ab}(r_c)$. In Abb. 7 ist ein Beispiel für die Veränderung der Stueckelberg-Oszillationen bei Verschiebung des Potentials U_b ge-

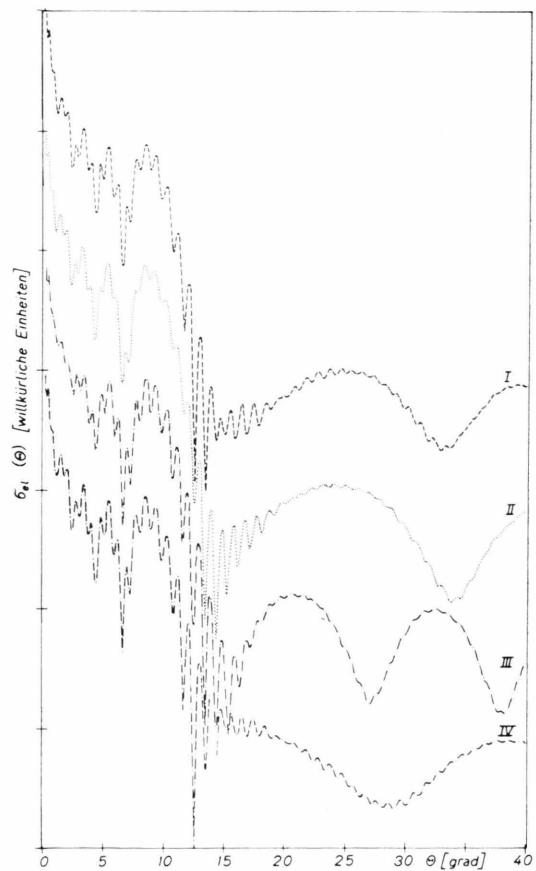


Abb. 7 a. Veränderung der Stueckelberg-Oszillationen bei der Verschiebung des Potentials U_b (Potential U_a und Störerenergie U_{ab} unverändert), $E=9770$ meV.

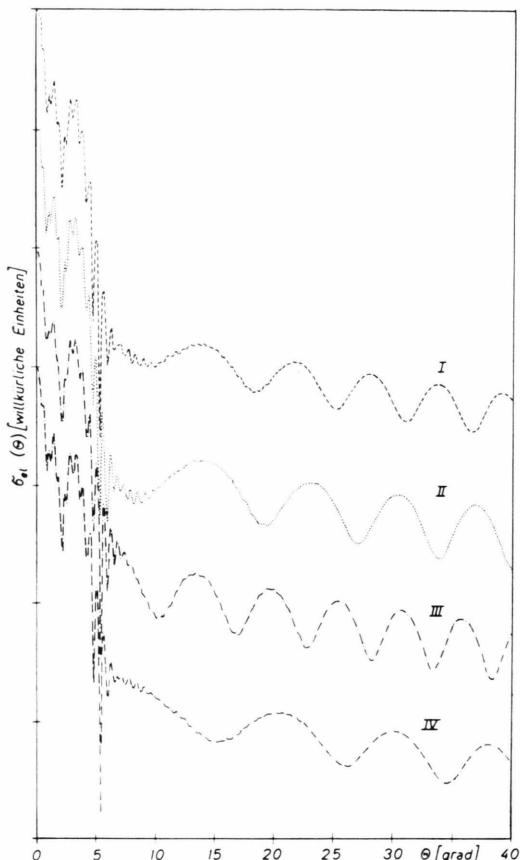


Abb. 7 b. Veränderung der Stueckelberg-Oszillationen bei der Verschiebung des Potentials U_b ; $E=25390$ meV.

geben, wobei die Energie und die Störenergie $U_{ab}(r_c)$ festgelassen wurde. Die Abb. 8 gibt die dazu gehörigen Potentiale wieder.

Für den inelastischen Kanal kann eine analoge Behandlung durchgeführt werden. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Phasenfunktionen $\eta_3(l)$ und $\eta_4(l)$ bei $l=l_c$ abgeschnitten sind, da für $l \geq l_c$ der Kreuzungspunkt nicht mehr erreicht werden kann und damit der inelastische Kanal geschlossen ist. Es wird deshalb eine Andeutung einer regenbogenähnlichen Struktur beobachtet und für größere Winkel wieder die Stueckelberg-Oszillationen. Ein Beispiel für die inelastischen differentiellen Streuquerschnitte gibt die Abbildung 9.

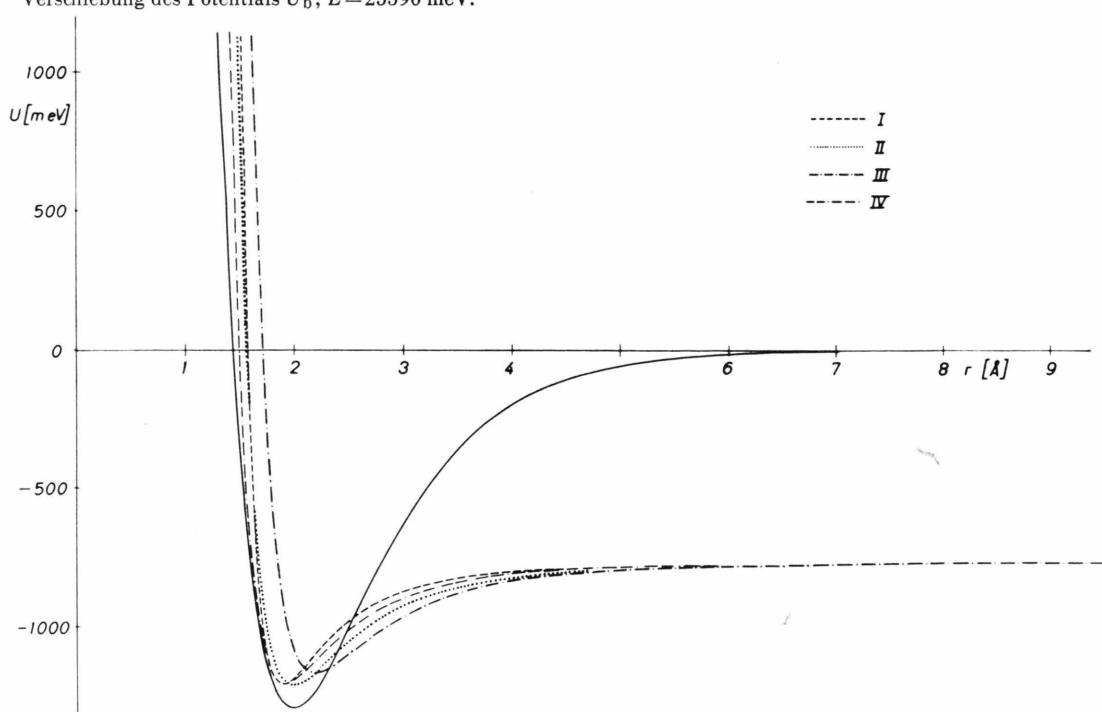
Abb. 8. Potentiale zu den Streuquerschnitten der Abb. 7 a und b.

$$U_a = \varepsilon_a [\exp(2G(1-x)) - 2 \exp(G(1-x))] ; x = r/r_{ma} .$$

$$U_b = \varepsilon_b \frac{4}{N-4} y^{-N} - \frac{N}{N-4} y^{-4} + U_b(\infty) ; y = r/r_{mb} .$$

$$G=2.5 ; U_b(\infty) = -770 \text{ meV}, r_{ma}=2.0 \text{ \AA}; \varepsilon_a=1300 \text{ meV}.$$

	r_{mb}	ε_b	N
I	1.9 \AA	440 meV	8
II	2.0 \AA	440 meV	8
III	2.2 \AA	400 meV	8
IV	1.9 \AA	440 meV	12



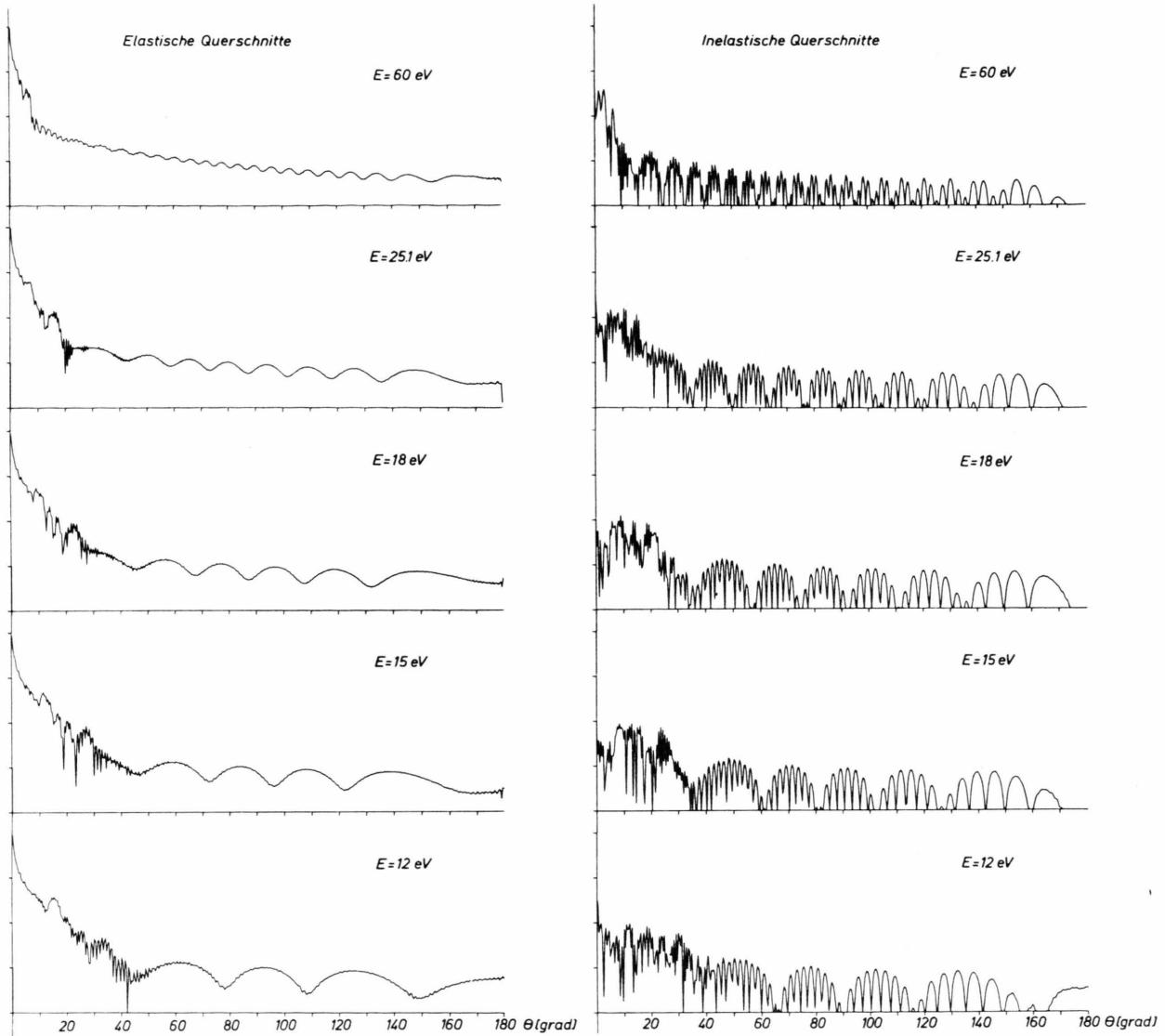


Abb. 9. Elastische und inelastische differentielle Streuquerschnitte.

Diabatische Potentiale:

$$\text{Kanal a: } U_a = \varepsilon_a [\exp(2G(1-x)) - 2 \exp(G(1-x))] ; \\ x = r/r_{ma} ;$$

$$\text{Kanal b: } U_b = \varepsilon_b [y^{-8} - 2y^{-4}] + U_b(\infty) ; \\ y = r/r_{mb} ; \\ r_{ma} = 1,74 \text{ \AA} ; \varepsilon_a = 6000 \text{ meV} ; \\ r_{mb} = 1,6 \text{ \AA} ; \varepsilon_b = 3000 \text{ meV} ; \\ U_b(\infty) = -1460 \text{ meV} ; \mu = 1,003 \text{ g/Mol} .$$

4. Interpretation von Streumessungen mit der SLZ-Theorie

Mit der SLZ-Theorie können Zweikanalprobleme beschrieben werden, soweit die angegebenen Näherungen für das betreffende Streuproblem zulässig sind. Es ist damit prinzipiell möglich, aus gemessenen Streuquerschnitten die beiden Potentiale zu konstruieren, wie dies schon für die Einkanalstreuung

durchgeführt wurde¹⁻³. Eine der Inversion nach Buck² entsprechende Methode erfordert dazu aber sehr genau gemessene differentielle Streuquerschnitte. Sie ist dazu nur für solche Stoßsysteme gut anwendbar, die Regenbogenstrukturen mit vielen Extrema aufweisen. Eine Auswertung entsprechend der in³ lässt sich zwar auch für Systeme mit weniger ausgeprägter Regenbogenstruktur durchführen, erfordert dafür aber sehr viele verschiedene, möglichst genaue

Meßdaten, wie etwa die Lagen der Extrema in den differentiellen Streuquerschnitten und die totalen Streuquerschnitte und deren Energieabhängigkeit. Derartige genaue und umfangreiche experimentelle Ergebnisse standen zur Zeit nicht zur Verfügung, so daß eine intensive Auswertung mittels der SLZ-Theorie noch nicht möglich war.

Die Autoren^{15–17} haben elastische differentielle Streuquerschnitte für die Streuung von Ionen an Neutralteilchen gemessen und eine rein elastische Auswertung (Berücksichtigung nur des elastischen Kanals) für einen Teil der gemessenen Systeme angegeben. Für die Streuung von Wasserstoffionen an Xenon können sie die Energieabhängigkeit der Regenbögen nur durch energieabhängige Potentiale beschreiben. Dieses Verhalten der Regenbogenstruktur kann durch die SLZ-Theorie befriedigend erklärt werden.

Wegen der elektrischen Polarisation der Neutralteilchen durch die Ionen haben die Potentiale Minima in der Größenordnung eV. Die Einschlußenergien der Ionen von einigen eV entsprechen reduzierten Energien $K = E/\varepsilon$ von etwa 2 bis 30. Die reduzierten Wellenzahlen $A = k r_m$ haben Werte von über 50. Bei diesen Verhältnissen ist die WKB-Näherung sehr gut anwendbar und damit auch die SLZ-Theorie. Als zweiter elektronischer Zustand kommt der ladungsausgetauschte in Betracht, also der Übergang



In den Arbeiten^{15, 16} wird über die Messungen der Regenbogenstruktur für die Streuung von Wasserstoffionen an den Edelgasen Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon berichtet und eine rein elastische Auswertung angegeben, die für das System H⁺-Xe die zuvor erwähnten, mit der Energie veränderlichen Potentiale liefert.

Aus den Polarisierbarkeiten und aus den Ionisierungsenergien der in Frage kommenden Teilchen können einige wesentliche Aussagen über die Potentiale gewonnen werden (Tabelle 1).

Tab. 1. Ionisierungsenergien I in eV und Polarisierbarkeiten α in 10^{-25} cm^3 (s.¹⁸).

	I	α
Wasserstoff	13,59	6,6
Helium	24,56	2,11
Neon	21,56	3,98
Argon	15,76	16,3
Krypton	14,0	24,8
Xenon	12,13	40,1

Für den Übergang in den ladungsausgetauschten Zustand ergeben sich damit folgende Anregungsenergien $U_b(\infty)$ [bezogen auf $U_a(\infty) = 0$].

- | | | |
|----|---------------------|-----------|
| 1) | H ⁺ + He | 10,97 eV |
| 2) | H ⁺ + Ne | 7,97 eV |
| 3) | H ⁺ + Ar | 2,17 eV |
| 4) | H ⁺ + Kr | 0,41 eV |
| 5) | H ⁺ + Xe | – 1,46 eV |

Die Tiefe der Potentiale wird im wesentlichen durch die Polarisierbarkeiten der Neutralteilchen bestimmt. Näherungsweise kann man annehmen, daß sich die ε -Werte der beiden Zustände wie die Polarisierbarkeiten verhalten:

Mit den ε aus^{15, 16} für ε_a können so die ε_b berechnet werden.

$\varepsilon_a/\varepsilon_b$	ε_a	ε_b	$U_b(\infty) - \varepsilon_b$	$U_a(\infty) - \varepsilon_a$
1)	0,32	2,0	6,26	4,71
2)	0,60	2,28	3,78	4,19
3)	2,47	4,04	1,64	0,53
4)	3,76	4,45	1,18	– 0,77
5)	6,08	6,75	1,11	– 2,57

In den beiden letzten Spalten sind die Energien für die Lage der Potentialminima, bezogen auf den Eingangskanal [$U_a(\infty) = 0$], angegeben. Vergleicht man diese Lagen mit den Anregungsenergien $U_b(\infty)$, so sieht man, daß die Potentiale für den ladungsausgetauschten Zustand der Systeme 1 bis 4 entweder stets über denen des Eingangszustandes liegen, also überhaupt keinen Kreuzungspunkt besitzen oder daß der Kreuzungspunkt im Repulsivterm bei relativ hohen Energien liegt. Im ersten Fall würde der ladungsausgetauschte Zustand überhaupt keinen Einfluß auf den Streuprozeß haben. Falls der zweite Fall zutrifft, so würde nur bei den ersten Partialwellen (für kleine l) ein Einfluß des ladungsausgetauschten Zustandes vorhanden sein. Da diese aber keine entscheidenden Auswirkungen auf die Streuquerschnitte haben, ist auch in diesem Fall kein signifikanter Einfluß auf die Regenbogenstruktur zu erwarten. Deshalb gelingt es auch, die ersten vier Systeme durch eine rein elastische Auswertung zu interpretieren.

Beim System H⁺-Xe dagegen sind die Verhältnisse anders: Mit – 1,46 eV für $U_b(\infty)$ liegt der ladungsausgetauschte Zustand für $r = \infty$ energetisch unter dem Eingangszustand. Das Potentialminimum des ladungsausgetauschten Zustandes bei – 2,57 eV liegt jedoch über dem des Eingangszustandes bei – 6,75 eV. Die Potentialkurven müssen sich deshalb bei einem Abstand kreuzen, der größer ist als der Minimumabstand der Potentiale. In der Abb. 10 sind Potentiale angegeben, die sich so verhalten. Das

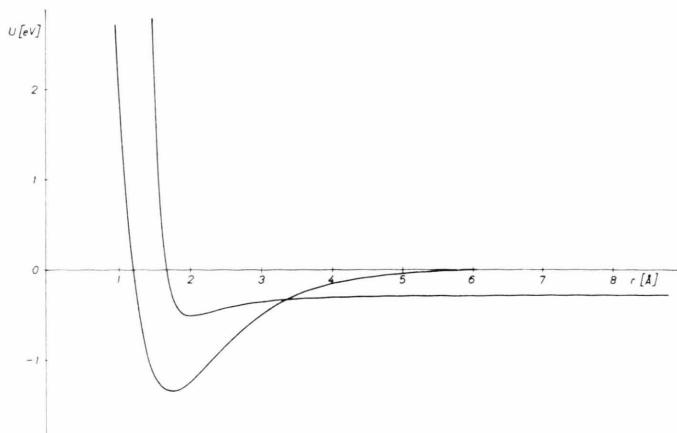


Abb. 10. Potentiale für die H^+ -Xe-Rechnungen. (U_a = Morse-Potential; U_b = L.J.- $(12,4)$; $r_{ma} = 1,75 \text{ \AA}$; $\varepsilon_a = 6750 \text{ meV}$; $r_{mb} = 2,0 \text{ \AA}$; $\varepsilon_b = 1110 \text{ meV}$; $U_b(\infty) = 1460 \text{ meV}$; $\mu = 1,003 \text{ g/Mol}$).

Potential für H^+ -Xe wurde aus der Folge der H^+ -Edelgas-Potentiale der Arbeiten^{15, 16} extrapoliert (Abbildung 11). Für H-Xe⁺ wurde ein Lennard-Jones- $(12,4)$ -Potential gewählt. Mit einer Störenergie $U_{ab} = 300 \text{ meV}$ wurden damit die elastischen differentiellen Streuquerschnitte für die in¹⁶ angegebenen Energien gerechnet.

Da in¹⁶ keine Meßkurven veröffentlicht sind, kann durch diese Rechnungen nur gezeigt werden, daß der dort beobachtete Effekt für die Regenbogenstruktur durch ein SLZ-Modell wiedergegeben wird. Die Form der Potentiale für die fünf Energien mußte in¹⁶ nur geringfügig verändert werden; die wesentliche Energieabhängigkeit zeigen nur die Potentialtiefen. Die mit den Potentialen der Abb. 10 gerechneten Streuquerschnitte werden rein elastisch ausgewertet. Für genügend große Energien ist

$$\Theta_r = C/K + C \varepsilon/E = C^*/E$$

wobei Θ_r der klassische Regenbogenwinkel und C eine Konstante ist, die nur von der Potentialform abhängt. Θ_r wird dadurch bestimmt, daß dort der Querschnitt 44% des Querschnittes im Regenbogenmaximum beträgt. Mit den Θ_r -Werten aus den gerechneten Streuquerschnitten erhält man $C^* = \Theta_r E$. Mit $\varepsilon = 6,75 \text{ eV}$ bei $E = 12 \text{ eV}$ ergibt sich $C = C^*/\varepsilon = 77,33$. Mit diesem C und den bekannten Regenbogenwinkeln und Energien können jetzt rückwärts die dazu gehörenden ε berechnet werden, also jene ε , die bei gleicher Potentialform für jede der Energien den richtigen Regenbogenwinkel ergeben (Tabelle 2).

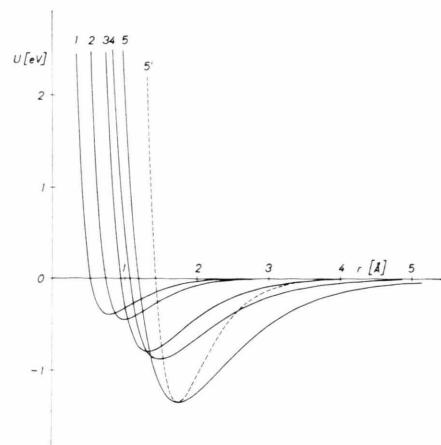


Abb. 11. Potentiale für die Streuung von H^+ an Edelgasen. 1) H^+ -He; 2) H^+ -Ne; 3) H^+ -Ar; 4) H^+ -Kr; 5) und 5') H^+ -Xe. Die Potentiale 1 bis 4 und 5' sind den Arbeiten^{16, 16} entnommen. Potential 5 ist das Potential U_a der Abbildung 10.

Tab. 2. Energieabhängigkeit der Θ_r bei rein elastischer Auswertung der SLZ-Regenbogen.

E [eV]	Θ_r [grad]	C^*	[eV]
12	43,5	522,0	6,75
15	33,6	504,0	6,52
18	27,2	489,6	6,33
25,1	19,2	481,9	6,23
60	7,7	462,0	5,97

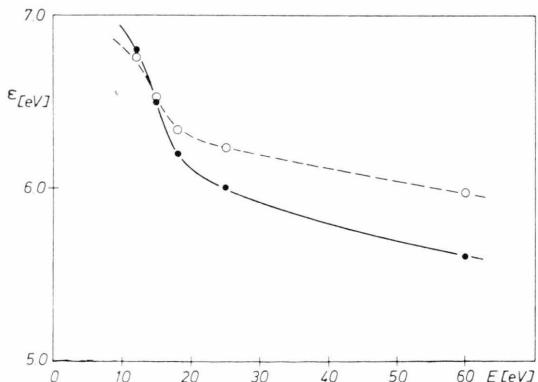


Abb. 12. Regenbogenauswertung für H^+ -Xe (gestrichelte Kurve: Ergebnisse der SLZ-Rechnungen, durchgezogene Kurve: Ergebnisse aus¹⁶).

Zum Vergleich sind in der Abb. 12 die ε aus der Auswertung in¹⁶ und die aus dieser Rechnung aufgetragen. Man ersieht daraus, daß es mit dem SLZ-Modell möglich ist, den Effekt zu erklären. Durch diese Rechnungen wird das Verhalten nur qualitativ richtig wiedergegeben. Eine genaue Anpassung erfordert umfangreiche Rechnungen, die nur zu recht-

fertigen wären, wenn über die Potentiale genaue Information vorliegen würde.

Ein weiteres Beispiel für die Anwendbarkeit der SLZ-Theorie sind Rechnungen zur Streuung von H_2^+ an Kr. In der Abb. 13 sind die Messungen aus der

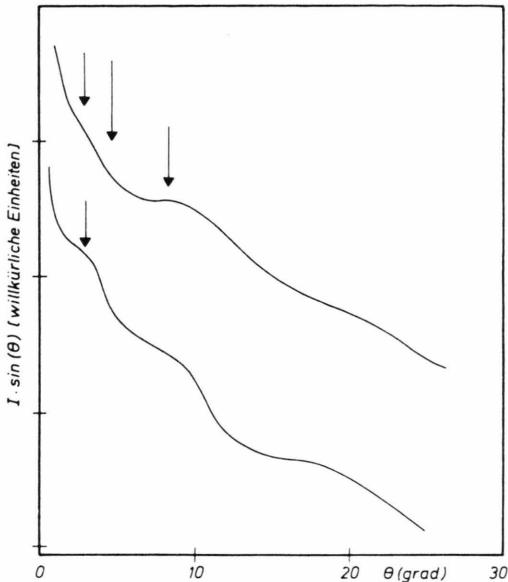


Abb. 13. H_2^+ -Kr: Gemessene Streuquerschnitte aus ¹⁷ (obere Kurve: $E_{CMS} = 9,77$ eV, untere Kurve: $E_{CMS} = 25,39$ eV).

Arbeit ¹⁷ reproduziert. Bei den Energien im Labor-
system $E_{lab} = 10$ eV und $E_{lab} = 26$ eV sind im Ver-
lauf der elastischen differentiellen Streuquerschnitte
die Regenbogenstruktur und die Stueckelberg-Oszil-
lationen zu erkennen. Bei der Umrechnung vom
Laborsystem in das Schwerpunktssystem ist zu be-
rücksichtigen, daß das Verhältnis der Massen
 $m_{H_2}/m_{Kr} = 0,024$ sehr klein ist und daß die Ge-
schwindigkeit der Teilchen im Primärstrahl (H_2^+)
sehr groß gegenüber der der Kryptonatome im ther-
mischen Sekundärstrahl ist. Deshalb ist der Streu-
winkel Θ im Schwerpunktssystem ungefähr gleich
dem Laborwinkel ϑ und die Relativenergien sind
 $E_{cms} = 9,77$ eV für $E_{lab} = 10,0$ eV und $E_{cms} =$
 $25,39$ eV für $E_{lab} = 26,0$ eV. Für das Potential von
 H_2^+ -Kr wurde ein modifiziertes Morsepotential be-
nutzt, für das das ε so angepaßt wurde, daß damit
die Regenbogenstruktur richtig wiedergegeben wird.
Bei dem ladungsausgetauschten Zustand $H_2\text{-Kr}^+$
liegt die Anregungsenergie $U_b(\infty)$ bei $-0,77$ eV.
Das ε_b wurde entsprechend dem Verhältnis der
Polarisierbarkeiten gewählt (in den Proberechnungen
zu $0,40$ eV und $0,44$ eV). Mit diesen beiden Werten

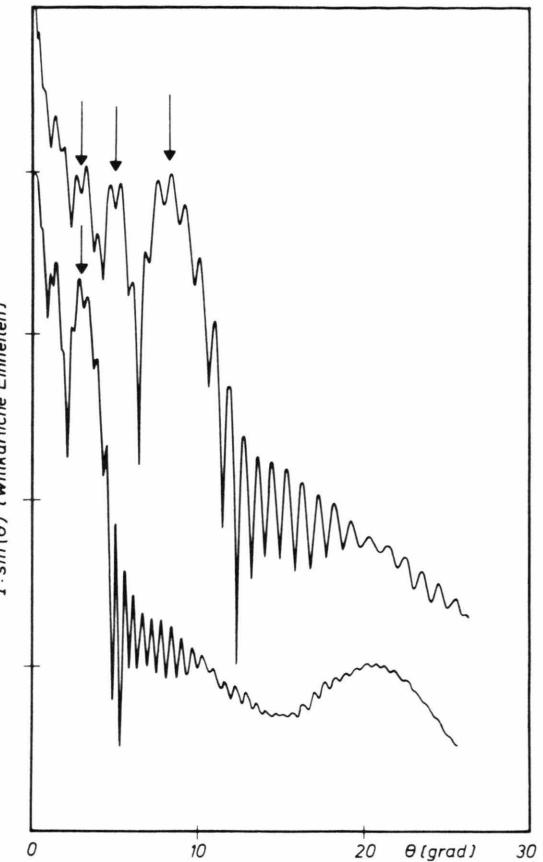


Abb. 14. H_2^+ -Kr: Nach der SLZ-Theorie gerechnete Streuquer-
schnitte (obere Kurve $E_{CMS} = 9,77$ eV; untere Kurve: E_{CMS}
= $25,39$ eV).

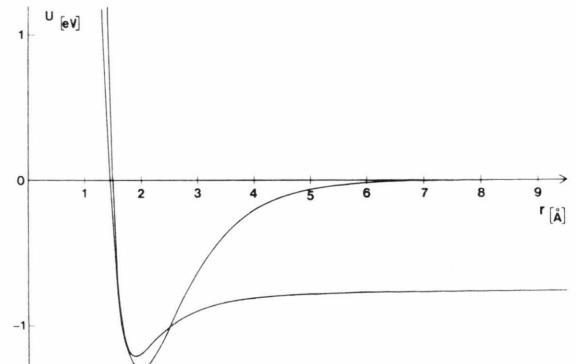


Abb. 15. Potentiale zu den H_2^+ -Kr-Rechnungen. Kanal a:
Morsepotential mit $r_{ma} = 2,0$ Å; $\varepsilon_i = 1300$ meV; $G = 2,5$.
Kanal b: L.J.-(8,4) mit $r_{mb} = 1,9$ Å; $\varepsilon_b = 440$ meV;
 $U_b(\infty) = -770$ meV.

für ε_b und einigen Versuchswerten für den Mini-
mumabstand r_{mb} wurden mit den SLZ-Programmen
die elastischen differentiellen Streuquerschnitte be-

rechnet und mit den Messungen verglichen. Für die Form des zweiten Potentials wurden Lennard-Jones-(12,4)- und (8,4)-Potentiale benutzt. In den Abb. 7 und 8 sind vier der insgesamt 10 Proberechnungen mit den zugehörigen Potentialen dargestellt. Die gerechneten Querschnitte mit der optimalen Anpassung und die entsprechenden Potentiale sind in den Abb. 14 und 15 wiedergegeben. Eine noch bessere Anpassung des Abfalles der Querschnitte bei großen Winkelkeln könnte durch Variation des ersten Potentials (speziell des Repulsivterms) erreicht werden. Dieser große Aufwand an Rechenzeit ist aber erst dann rentabel, wenn noch mehr gemessene Information zur Verfügung steht (Messungen über einen größeren Winkelbereich und bei mehreren Energien).

¹ U. Buck u. H. Pauly, Z. Phys. **208**, 390 [1968].

² U. Buck, Dissertation, Bonn 1969.

³ R. Düren, G.-P. Raabe u. Ch. Schlier, Z. Phys. **214**, 410 [1968] und Sitzungsbericht Heidelberger Akad. Wiss. 3. Abhandl. Springer-Verlag, Heidelberg 1968.

⁴ L. D. Landau, Physik. Z. Sowjetunion **2**, 46 [1932].

⁵ C. Zener, Proc. Roy. Soc. (London) A **137**, 696 [1932].

⁶ E. C. G. Stueckelberg, Helv. Phys. Acta **5**, 369 [1932].

⁷ F. T. Smith, Phys. Rev. **179**, 111 [1969].

⁸ G.-P. Raabe, Dissertation, Bonn 1971.

⁹ K. W. Ford u. J. A. Wheeler, Ann. Phys. **7**, 259 [1959].

¹⁰ H. Pauly u. J. P. Toennies, in Adv. in Atomic and Molecular Physics **1**, 195 [1965], Academic Press.

Diese beiden Anwendungsbeispiele zeigen die Eig-
nung des SLZ-Modells für die Interpretation von
Stoßprozessen mit elektronischen Zustandsänderun-
gen.

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn Prof.
Dr. H. Pauly angeregt und unter seiner Leitung
durchgeführt. Für zahlreiche Diskussionen und Mit-
teilungen danke ich den Herren Dr. U. Buck, Prof.
Dr. H. Krüger und Dr. P. Barwig.

Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage
IBM 7090/1410 der Gesellschaft für Mathematik
und Datenverarbeitung, Birlinghoven/Bonn, durch-
geführt.

¹¹ R. B. Bernstein, in Molecular Beams. Advances in Chem. Phys. **10**, 75 [1966] Interscience.

¹² M. Matsuzawa, J. Phys. Soc. Japan **25**, 1153 [1968].

¹³ N. F. Mott u. H. S. W. Massey, The Theory of Atomic Collisions. Clarendon-Press., Oxford 1965.

¹⁴ M. V. Berry, Proc. Phys. Soc. **89**, 479 [1966].

¹⁵ H.-U. Mittmann, H.-P. Weise, A. Ding u. A. Henglein, Z. Naturforsch. **26 a**, 1112 [1971].

¹⁶ H.-P. Weise, H.-U. Mittmann, A. Ding u. A. Henglein, Z. Naturforsch. **26 a**, 1122 [1971].

¹⁷ H.-U. Mittmann, H.-P. Weise, A. Ding u. A. Henglein, Z. Naturforsch. **26 a**, 1282 [1971].

¹⁸ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Band I:
Atom- und Molekularphysik, Springer-Verlag, Berlin 1956.