



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Festkörperforschung

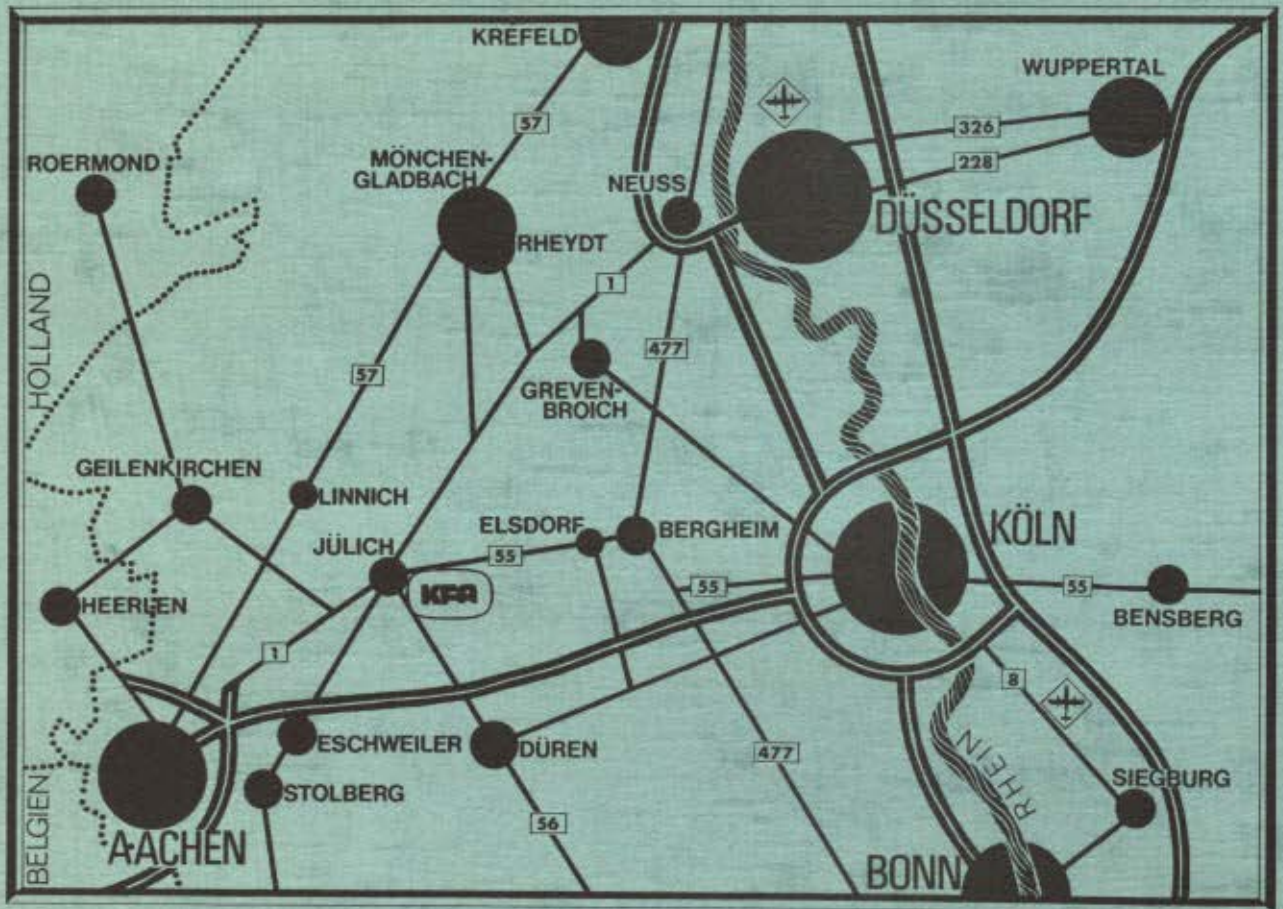
**Zweizustandsnäherung
für unelastische Atomstreuung an einem
exakt lösbaren Modell**

von

K. Dettmann, F. Drepper und J. Steinbeck

JüI - 1091 - FF
Juli 1974

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1091

Institut für Festkörperforschung Jül - 1091 - FF

Dok.: Schroedinger Equation - Three-Body Problem
 Mathematical Model
 Inelastic Scattering - Collision Parameters
 Ion-Atom Collision - Transition Probability

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
 Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Zweizustandsnäherung für unelastische Atomstreuung an einem exakt lösbaren Modell

von

K. Dettmann, F. Drepper und J. Steinbeck

ABSTRACT

Within the impact parameter treatment for inelastic atomic collisions the accuracy of the two-state approximations with atomic and molecular orbitals is estimated by comparison with an exactly soluble linear model. In this model with two δ -function-potentials of equal strength, suggested by G. Breit, the transition probabilities for elastic collisions and for charge exchange are solved exactly. These solutions show characteristic oscillations with varying impact velocity as have been found experimentally e.g. in proton hydrogen collisions. Even in the low velocity limit the two state approximations reproduce these oscillations only qualitatively in position and amplitude.

I n h a l t :

I Einleitung

II Exakte Lösung für eine einfaches Modell

III Zweizustandsnäherung

a) Entwicklung nach Atomfunktionen

b) Entwicklung nach Molekülfunktionen

c) Beispiel

IV Diskussion

I Einleitung

Bei Stößen zwischen Atomen und Ionen kommen im allgemeinen elektronische Übergänge vor, so daß neben den elastischen Wirkungsquerschnitten auch die für Anregung, Ionisation und Elektroneneinfang interessieren. Für die Berechnung dieser Größen genügt bei Energien von einigen keV oder mehr eine Stoßparameterbehandlung, bei der man für die Kerne eine geradlinige unbeschleunigte Trajektorie annimmt. Dann erfolgen die elektronischen Übergänge in einem äußeren zeitabhängigen Potential. Schon für den einfachsten Fall einer Proton-Wasserstoffatomstreuung ist die Schrödingergleichung nicht exakt lösbar. Bei Geschwindigkeiten, die groß sind gegen die mittlere Elektronengeschwindigkeit, genügt die 1. und 2. Bornsche Näherung [1]. Bei mittleren und kleinen Geschwindigkeiten versucht man die Wellenfunktion nach Atom- oder Molekülzuständen zu entwickeln und sich auf die niedrigsten Anregungszustände zu beschränken. Im einfachsten Fall der Zweizustandsnäherung berücksichtigt man nur die beiden atomaren Grundzustände, bzw. die beiden niedrigsten Molekülzustände [2,3,4,5].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Güte der Zweizustandsnäherungen durch Vergleich mit einer exakten Modellrechnung zu untersuchen. Dazu berechnen wir die exakte Wellenfunktion für das folgende von Breit [6] vorgeschlagene lineare Modell: Ein Teilchen der Masse m ist im Anfangszustand an ein lineares δ -Potential gebunden. Ein zweites δ -Potential der gleichen Stärke bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit v durch das Teilchen hindurch. Es werden die exakten Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet, und zwar für elastischen Stoß (d.h. m bleibt im Anfangszustand) und für den Austauschstoß (d.h. m wird in den Bindungszustand des bewegten Potentials eingefangen). Beide Übergangswahrscheinlichkeiten zeigen bei kleinen v charakteristische Oszillationen, die abwechselnder Streuung an den δ -Potentialen entsprechen. Solche Oszillationen sind beobachtet worden bei Proton-Wasserstoffatomstößen [7,8] bzw. bei der Streuung von α -Teilchen an ${}^7\text{Li}$ -Kernen [9].

Um die exakten Übergangswahrscheinlichkeiten mit der Entwicklung nach niedrigen Anregungen zu vergleichen, formulieren wir die Zweizustandsnäherung in der Stoßparameterbehandlung für eindimensionale Stöße mit zwei gleichen symmetrischen, aber sonst beliebigen Potentialen. Die Entwicklung nach Atomzuständen liefert bei hohen Geschwindigkeiten das Resultat der 1. Bornschen Näherung. Das ist nur qualitativ richtig, da die exakte Austauschwahrscheinlichkeit für eine große Potentialklasse, z.B. auch für δ -Potentiale, um einen Faktor $4/9$ kleiner ist [10]. Dagegen ist die Entwicklung nach Molekülfunktionen bei großen v im allgemeinen nicht brauchbar. Für kleine Geschwindigkeiten zeigen beide Zweizustandsnäherungen die typischen Oszillationen, und zwar zwischen den Werten 0 und 1 in der Übergangswahrscheinlichkeit. Die bessere Übereinstimmung mit der exakten Modellrechnung liefert die Entwicklung nach Molekülfunktionen. Abstand und Lage der Maxima und Minima werden gut wiedergegeben, während die Amplitude der Oszillationen zu groß ist. Das liegt an der Kopplung mit den höheren Zuständen, die im Modell mit δ -Potentialen besonders stark ist, da der antisymmetrischen Molekülzustand bei endlichem Abstand in das Kontinuum übergeht.

Die Zweizustandsnäherungen liefern also eine gute Übersicht für die Übergangswahrscheinlichkeiten im gesamten Geschwindigkeitsbereich. Zur quantitativen Berechnung braucht man jedoch selbst bei niedrigen Energien höhere Anregungszustände [11].

II Exakte Lösung für ein einfaches Modell

Die einfachsten inelastischen Streuprozesse kommen bei Dreikörperstößen vor, z.B. bei der Streuung von Protonen an Wasserstoffatomen. Die Wechselwirkung der drei Massen m, M und M' wird durch die drei Zentralpotentiale w, w' und W beschrieben (Fig. 1). Dabei bilden z.B. m und M im Anfangszustand ein "Atom", auf das M' einfällt.

In der Stoßparameterbehandlung von Streuprozessen werden die (Kern-) Massen M und M' als (unendlich) groß gegenüber der (Elektron-) Masse m angenommen. Die kinetische Energie des einfallenden Teilchens M' ist so groß vorausgesetzt, daß sich M' mit konstanter Geschwindigkeit geradlinig bewegt. Dann wird nur das Teilchen m quantenmechanisch behandelt. Das Dreikörperproblem ist auf ein Einkörperproblem reduziert, allerdings mit zeitabhängigen Potentialen w' und W . Wir beschränken uns im folgenden auf den eindimensionalen Dreikörperstoß.

In dem System der Relativkoordinaten x und $X(t)$, in dem die Masse M ruht (Fig. 2), ist die "internukleare" Koordinate X zwischen M und M' eine Funktion der Zeit alleine, d.h. bei gleichförmiger Bewegung

$$X(t) = vt \quad (2.1)$$

mit der Relativgeschwindigkeit v .

In diesem System lautet die Schrödingergleichung für die Masse m

$$H \Psi(x, t) = i\hbar \partial_t \Psi(x, t) \quad (2.2)$$

mit dem Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + w(x) + w'(x - X(t)) \\ &= \hat{h}_i + w_i = \hat{h}_f + w_f \\ \hat{h}_i &= -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + w(x) ; \quad w_i = w'(x - X(t)) \\ \hat{h}_f &= -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 + w'(x - X(t)) ; \quad w_f = w(x) \end{aligned} \quad (2.3)$$

Für $t \rightarrow -\infty$ bilden m und M ein gebundenes System, d.h. der Anfangszustand ist

$$\Psi(x, t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} f_i(x, t) = f_i(x) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_i t} \quad (2.4)$$

$$\hbar_i f_i(x, t) = i \hbar \partial_t f_i(x, t)$$

Das "internukleare" Potential $W(X(t))$ ist eine Funktion der Zeit allein und trägt lediglich zu einem zeitabhängigen Phasenfaktor in der Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ bei, der die Übergangswahrscheinlichkeiten nicht beeinflusst. $W(X(t))$ braucht daher nicht berücksichtigt zu werden.

Für den Ladungsaustausch benötigt man noch den Bindungszustand zwischen m und M'

$$f_f(x, t) = f_f(x - vt) e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_f t} e^{-i \frac{\hbar}{2m} \alpha^2 t} e^{i \alpha x}$$

$$\alpha = \frac{mv}{\hbar} \quad (2.5)$$

$$\hbar_f f_f(x, t) = i \hbar \partial_t f_f(x, t)$$

Aufgrund einer Galileitransformation erhält der an M' gebundene Zustand f_f in dem hier gewählten System von Relativkoordinaten einen zusätzlichen Phasenfaktor, wie man durch Einsetzen in die zeitabhängige Schrödingergleichung leicht zeigen kann (siehe z.B. [1]).

Die Bindungszustände f_i und f_f können sowohl Grund- als auch angeregte Zustände sein. Im folgenden soll für beide nur der Grundzustand betrachtet werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit für elastischen Stoß ist dann in Stoßparameterbehandlung gegeben durch

$$P_E = \lim_{t \rightarrow \infty} |f_E(t)|^2 \quad (2.6)$$

$$f_E(t) = (f_i(x, t), \psi(x, t))$$

Dabei ist $\psi(x, t)$ Lösung der Schrödingergleichung (2.2) mit $f_i(x, t)$ als Anfangsbedingung.

Die Übergangswahrscheinlichkeit für Ladungsaustausch erhält man analog

$$P_A = \lim_{t \rightarrow \infty} |f_A(t)|^2 \quad (2.7)$$

$$f_A(t) = (f_f(x, t), \psi(x, t))$$

In Anlehnung an eine Arbeit von G. Breit [6] lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten für elastischen Stoß und für Austausch für ein lineares Modell in Stoßparameterbehandlung exakt berechnen. Bei diesem linearen Modell haben die Wechselwirkungspotentiale w und w' nach Fig. 1 die Form zweier gleich starker anziehender δ -Potentiale

$$w(x) = w'(x) = -\frac{\hbar}{2m} \alpha \delta(x) \quad (2.8)$$

Diese Potentiale (2.8) sind in die Gleichungen (2.2), (2.3) und (2.4) einzusetzen. Da das δ -Potential nur einen gebundenen Zustand hat, sind angeregte gebundene Zustände nicht zu berücksichtigen. Der gebundene Zustand an w ist

$$f_i(x, t) = f(x) e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon t} \quad (2.9)$$

mit $f(x) = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\alpha}{2}|x|\right) ; \quad \varepsilon = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\alpha^2}{4}$

Der gebundene Zustand an w' ergibt sich aus (2.5)

In der $x-t$ -Ebene bilden die beiden δ -Potentiale zwei "halbdurchlässige Spiegel", die sich im Koordinatenursprung kreuzen (Fig. 3). Außer auf den Geraden $x=0$ und $x=vt$ haben wir es mit einer potentialfreien Schrödingergleichung zu tun. Die Lösungsmethode ist ein Iterationsverfahren analog dem Spiegelungsverfahren der Elektrodynamik. Es zeigt sich, daß mit diesem Verfahren eine Lösung nur für negative oder nur für positive Zeiten konstruiert werden kann.

Nun ist die Übergangswahrscheinlichkeit

$$P = |f(t \rightarrow \infty)|^2 \quad (2.10)$$

mit der Übergangsamplitude für elastischen Stoß nach (2.6)

$$f_E(t) = (f_i(x,t), \Psi^+(x,t)) \quad (2.11)$$

bzw. für Austausch nach (2.7)

$$f_A(t) = (f_f(x,t), \Psi^+(x,t)) \quad (2.12)$$

$\Psi^+(x,t)$ ist die retardierte Streulösung der Schrödingergleichung (2.2) mit der Randbedingung

$$\Psi^+(x,t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} f_i(x,t) \quad (2.13)$$

Wir führen noch zwei avancierte Streulösungen ein. Für die avancierte Streulösung, bei der m im Endzustand an w gebunden ist, gilt

$$\Psi^-(x,t) \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} f_i(x,t) \quad (2.14)$$

Entsprechend gilt für die zweite avancierte Streulösung, bei der m im Endzustand an w' gebunden ist

$$\Psi'^-(x,t) \xrightarrow{t \rightarrow +\infty} f_f(x,t) \quad (2.15)$$

Diese drei Streulösungen sind Lösungen der Schrödingergleichung (2.2) zum vollen Hamiltonoperator $H(t)$, d.h.

$$\Psi^{\pm}(x,t) = U(t,0) \Psi^{\pm}(x,0) \quad (2.16)$$

$$\Psi'^{\pm}(x,t) = U(t,0) \Psi'^{\pm}(x,0)$$

mit dem unitären Zeitentwicklungsoperator $U(t,t_1)$

$$\begin{aligned} H(t) U(t,t_1) &= i\hbar \partial_t U(t,t_1) ; \quad U(t_1,t_1) = 1 \\ U(t,t_1) &= T e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^t H(\tau) d\tau} \end{aligned} \quad (2.17)$$

und dem Dysonschen Zeitordnungsoperator T .

Mit diesen Streulösungen lassen sich die Übergangsamplituden für $t \rightarrow \infty$ so umformulieren, daß nur die Streulösungen zur Zeit $t=0$ eingehen.

Für elastischen Stoß

$$\begin{aligned} f_E(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} (\Psi^-(x,t), \Psi^+(x,t)) &= (U(t,0) \Psi^-(x,0), U(t,0) \Psi^+(x,0)) \\ &= (\Psi^-(x,0), \Psi^+(x,0)) \end{aligned} \quad (2.18)$$

und für Austausch

$$\begin{aligned} f_A(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} (\Psi'^-(x,t), \Psi'^+(x,t)) &= (U(t,0) \Psi'^-(x,0), U(t,0) \Psi'^+(x,0)) \\ &= (\Psi'^-(x,0), \Psi'^+(x,0)) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Da die drei Streulösungen außerdem durch geeignete Transformationen ineinander überführt werden können, ist nur eine der drei Lösungen z.B. $\Psi^+(x,0)$, zu konstruieren.

Das Iterationsverfahren beginnt nun damit, daß man den am Potential w gebundenen, exponentiell abfallenden Zustand $\mathcal{J}_i(x,t)$ nach (2.9) als einfallende Welle χ_0 betrachtet (Fig. 3). Diese Welle

fällt auf das Potential w' und führt zu einer Streuwelle χ_1 . Diese Streuwelle fällt auf das Potential w und führt zu einer weiteren Streuwelle χ_2 usw. Die Aufsummation aller Streuwellen führt zu der gesuchten Lösung.

In das Lösungsverfahren gehen also die Streulösungen an den einzelnen Potentialen w und w' ein. Diese Streulösungen sollen deshalb zuerst betrachtet werden. Sie sind Lösungen der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \partial_x^2 + \alpha \delta(x-vt) \right\} \chi(x,t,v) = i\hbar \partial_t \chi(x,t,v) \quad (2.20)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \alpha \delta(x-vt) = w; w' \quad \text{für } v=0; v$$

Für Streuung am Potential w ist $v=0$, und Lösungen zu (2.20) sind

$$\chi(x,t,v=0) = e^{(\pm i\mu x + i\frac{E}{2m}\mu^2 t)} + \frac{\alpha}{2\mu - \alpha} e^{-\mu|x| + i\frac{E}{2m}\mu^2 t} \quad (2.21)$$

Der erste Summand ist die homogene Lösung, eine von links (rechts) einfallende, ebene Welle, der zweite Summand die an w gestreute Welle. Für das Iterationsverfahren braucht man diese Lösungen mit μ beliebig komplex. Die Randbedingung, daß die Gesamtwellenfunktion für $t \rightarrow -\infty$ den exponentiell abfallenden Bindungszustand $\varphi_i(x,t)$ nach (2.9) darstellt, erfordert $\text{Re}(\mu) \geq 0$. Die Streuwellen χ breiten sich dann exponentiell abfallend von den Potentialen w und w' aus und sind überall beschränkt. Für $t < 0$ fallen auf das Potential w nur Streuwellen von $x < 0$ ein. Man benötigt in der Lösung (2.21) nur das negative Vorzeichen im Exponenten.

Für endliches v , d.h. für Streuung am Potential w' erhält man Lösungen zu (2.20) durch eine Galileitransformation aus (2.21)

$$\chi(x,t,u) = e^{i(\mu'x + \frac{i\hbar}{2m}\mu'^2 t)} + \frac{\alpha}{2(\mu' - i\alpha) - \alpha} e^{i\mu'x - (\mu' - i\alpha)|x - ut| - i\frac{\hbar}{2m}\mu'^2 t + i\frac{\hbar}{2m}(\mu' - i\alpha)^2 t} \quad (2.22)$$

$$\mu' = \mu + i\alpha \quad ; \quad \alpha = \frac{mV}{\hbar}$$

Der erste Summand ist die auf das Potential w' einfallende Welle, der zweite die Streuwelle. Für $t < 0$ fallen auf das Potential nur Streuwellen von $x - ut > 0$ ein. Daher wird nur das positive Vorzeichen im Exponenten der einfallenden Welle benötigt.

Da die Lösungen nur zur Zeit $t=0$ eingehen, sind die entsprechenden Streulösungen

$$\chi(x,t=0,u=0) = e^{-\mu x} + \frac{\alpha}{2\mu - \alpha} e^{-\mu|x|} \quad (2.23a)$$

$$\chi(x,t=0,u) = e^{i\mu'x} + \frac{\alpha}{2(\mu' - i\alpha) - \alpha} e^{i\mu'x - (\mu' - i\alpha)|x|} \quad (2.23b)$$

Die Konstruktion der Wellenfunktion $\psi^+(x,t)$ für $t \rightarrow -0$ beginnt also, wie angedeutet, mit der Anfangswellenfunktion $f_i(x,t)$ nach (2.9), die als einfallende Welle betrachtet wird

$$\chi_0(x,t \rightarrow -0) = f_i(x,t \rightarrow -0) = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} e^{-\frac{\alpha}{2}|x|} \quad (2.24a)$$

d.h. die auf das Potential w' einfallende Welle ist

$$\chi_0 = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} e^{\frac{\alpha}{2}x} \quad (2.24b)$$

Die entsprechende Streulösung ist nach (2.23b) mit $\mu' = \frac{\alpha}{2}$

$$\chi_1(x, t \rightarrow -0) = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} \frac{\alpha}{-2i\alpha} e^{i\alpha x - (\frac{\alpha}{2} - i\alpha)|x|} \quad (2.25a)$$

Im weiteren Schritt fällt diese Streuwelle auf das Potential w und führt zu einer weiteren Streulösung. Die auf das Potential fallende Welle ist dann

$$\chi_1 = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} \frac{\alpha}{-2i\alpha} e^{-(\frac{\alpha}{2} - 2i\alpha)x} \quad (2.25b)$$

Sie führt zu einer Streulösung nach (2.23a)

$$\chi_2(x, t \rightarrow -0) = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} \frac{\alpha}{-2i\alpha} \frac{\alpha}{-4i\alpha} e^{-(\frac{\alpha}{2} - 2i\alpha)|x|} \quad (2.26)$$

Die nächste Streuwelle am Potential w' ist

$$\chi_3(x, t \rightarrow -0) = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} \frac{\alpha}{-2i\alpha} \frac{\alpha}{-4i\alpha} \frac{\alpha}{-6i\alpha} e^{i\alpha x - (\frac{\alpha}{2} - 3i\alpha)|x|} \quad (2.27)$$

usw.

Die Gesamtwellenfunktion erhält man durch Aufsummation aller Streulösungen. Die Reihe ergibt eine Überlagerung von sin und cos-Funktionen

$$\begin{aligned} \psi^+(x, t \rightarrow -0) &= \sum_{n=0}^{\infty} \chi_n(x, t \rightarrow -0) \\ &= \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} e^{-\frac{\alpha}{2}|x|} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{i\alpha}{2\alpha}\right)^{2n} \frac{(e^{i\alpha|x|})^{2n}}{(2n)!} + e^{i\alpha x} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{i\alpha}{2\alpha}\right)^{2n+1} \frac{(e^{i\alpha|x|})^{2n+1}}{(2n+1)!} \right\} \quad (2.28) \\ &= \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} e^{-\frac{\alpha}{2}|x|} \left\{ \cos\left(\frac{\alpha}{2\alpha} e^{i\alpha|x|}\right) + ie^{i\alpha x} \sin\left(\frac{\alpha}{2\alpha} e^{i\alpha|x|}\right) \right\} \end{aligned}$$

Die hier nicht mitbehandelten exponentiellen Zeitfaktoren gewährleisten, daß mit $\text{Re}(y, y') = \frac{t}{2} \geq 0$ die Anfangsbedingung (2.13) bei der Lösungskonstruktion erfüllt ist. Es bleibt nur dieses eine Glied in der Summe übrig, die anderen Glieder verschwinden für $t \rightarrow -\infty$.

Die avancierten Streulösungen $\Psi^-(x, t)$ und $\Psi'^-(x, t)$ erhält man durch einfache Transformationen aus der Streulösung $\Psi^+(x, t)$ (2.28).

Die mit der Geschwindigkeit $-v$ Galilei-transformierte Wellenfunktion

$$\bar{\Psi}(x, t) = e^{-ixx - i\frac{\hbar}{2m}x^2t} \Psi^+(x+vt, t) \quad (2.29)$$

ist die Lösung der Galilei-transformierten Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \{ \partial_x^2 + \alpha \delta(x) + \alpha \delta(x+vt) \} \bar{\Psi}(x, t) = i\hbar \partial_t \bar{\Psi}(x, t) \quad (2.30)$$

mit der ebenfalls Galilei-transformierten Randbedingung

$$\bar{\Psi}(x, t \rightarrow -\infty) = e^{-ixx - i\frac{\hbar}{2m}x^2t} f_i(x+vt, t) \quad (2.31)$$

Die zeitgespiegelte, konjugiert komplexe Wellenfunktion $\bar{\Psi}^*(x, -t)$ ist Lösung der Schrödingergleichung (2.2) mit der Randbedingung

$$\bar{\Psi}^*(x, t \rightarrow +\infty) \rightarrow f_f(x, t) \quad (2.32)$$

D.h. nach (2.15) ist die retardierte Streulösung, bei der m im Endzustand an w' gebunden ist, gegeben durch

$$\Psi'^-(x, t) = \Psi^*(x, -t) \quad (2.33a)$$

bzw. nach (2.29)

$$\Psi'^-(x, 0) = e^{i\alpha x} \Psi^{+*}(x, 0) \quad (2.33b)$$

Analog erhält man durch ein Zeit- und Ortsspiegelung die retardierte Lösung für den elastischen Stoß, d.h.

$$\Psi^-(x, t) = \Psi^{+*}(-x, -t) \quad (2.34a)$$

bzw.

$$\Psi^-(x, 0) = \Psi^{+*}(-x, 0) \quad (2.34b)$$

Mit diesen Resultaten wird die Übergangswahrscheinlichkeit für elastischen Stoß nach (2.18)

$$P_E = P_E(t \rightarrow \infty) = (\Psi^-(x, 0), \Psi^+(x, 0)) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^+(-x, 0) \Psi^+(x, 0) \quad (2.35)$$

Es werden folgende Substitutionen eingeführt

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{\alpha}{2\epsilon} = \frac{\hbar\alpha}{2m\upsilon} = \frac{\upsilon_0}{\upsilon} \\ \upsilon_0 &= \frac{\hbar\alpha}{2m} \\ y &= \alpha x = \frac{m\upsilon}{\hbar} x \end{aligned} \quad (2.36)$$

Dabei ist v_0 die Geschwindigkeit, die das Teilchen m im gebundenen Zustand besitzt (analog der Geschwindigkeit des Elektrons auf der ersten Bohr'schen Bahn im Wasserstoff).

Mit den Substitutionen (2.36) und der Lösung für $\Psi^+(x, 0)$ nach (2.28) ergibt sich für die Übergangsamplitude das Integral

$$f_E = 2\lambda \int_0^\infty dy e^{-2\lambda y} \{ \cos(2\lambda e^{iy}) + i \cos y \sin(2\lambda e^{iy}) \} \quad (2.37)$$

Analog wird die Übergangsamplitude für Austausch nach (2.19) und (2.33b)

$$f_A = f_A(t \rightarrow \infty) = (\Psi^-(x, 0), \Psi^+(x, 0)) = \int_{-\infty}^\infty dx e^{-ixx} \Psi^{+2}(x, 0) \quad (2.38)$$

Mit den Substitutionen (2.36) und der Lösung für $\Psi^+(x, 0)$ nach (2.28) bleibt für die Übergangsamplitude das Integral

$$f_A = 2\lambda \int_0^\infty dy e^{-2\lambda y} \{ \cos y \cos(2\lambda e^{iy}) + i \sin(2\lambda e^{iy}) \} \quad (2.39)$$

Die Integrale (2.37) und (2.39) können wir analytisch nicht lösen. Es können aber asymptotische Entwicklungen für große und kleine Geschwindigkeiten v angegeben werden.

Für kleine Geschwindigkeiten $v \ll v_0$ wird $\lambda \gg 1$. Kleine Geschwindigkeiten bedeuten andererseits auch, die dem Teilchen m beim Austausch übertragene kinetische Energie ist klein gegenüber der Bindungsenergie: $\frac{1}{2}mv^2 \ll \epsilon_0$

Aufgrund des Exponentialfaktors $\exp(-2\lambda y)$ in den Integranden von (2.37) und (2.39) tragen nur die kleinen Werte $y \ll \frac{v}{v_0} = \frac{1}{\lambda}$ zum Hauptanteil der Integrale bei. Im Integranden kann man die Exponentialglieder der Form e^{iy} nach kleinen $y \ll 1/\lambda$ entwickeln. Eine solche Entwicklung ergibt für elastischen Stoß

$$f_E \approx 2\lambda \int_0^\infty dy e^{-2\lambda y} \left\{ e^{i2\lambda(1+iy)} + \frac{y^2}{4} e^{-2i\lambda(1+iy - y/2)} \right\} \quad (2.40)$$

Dabei sind Glieder vernachlässigt, die nach Ausführung der Integration kleiner oder gleich $(\frac{v}{v_0})^3$ sind.

Damit wird die Übergangsamplitude für elastischen Stoß bei kleinen Geschwindigkeiten

$$f_E \approx \frac{1}{2} e^{i2\lambda} - \frac{1}{8} \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^{1/2} e^{-i(2\lambda + \frac{\pi}{4})} \quad (2.41)$$

und die Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_E = |f_E|^2 \approx \frac{1}{4} - \frac{1}{8} \left(\pi \frac{v}{v_0} \right)^{1/2} \cos \left(4 \frac{v_0}{v} + \frac{\pi}{4} \right) \quad (2.42)$$

Die gleiche Entwicklung in (2.39) führt für die Übergangsamplitude bei Austausch zu

$$f_A \approx \frac{1}{2} e^{i2\lambda} + \frac{1}{8} \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^{1/2} e^{-i(2\lambda + \frac{\pi}{4})} \quad (2.43)$$

und zu der Übergangswahrscheinlichkeit

$$P_A = |f_A|^2 \approx \frac{1}{4} + \frac{1}{8} \left(\pi \frac{v}{v_0} \right)^{1/2} \cos \left(4 \frac{v_0}{v} + \frac{\pi}{4} \right) \quad (2.44)$$

Beide Wahrscheinlichkeiten gehen also für $v \rightarrow 0$ asymptotisch gegen den festen Wert $1/4$ und oszillieren mit proportional $(v/v_0)^{1/2}$ abnehmender Amplitude um diesen Wert.

Für $v \rightarrow 0$ ist $P_E + P_A \approx 1/2$. Die Wahrscheinlichkeit

$P_i = 1 - (P_E + P_A) \approx 1/2$ muß als Wahrscheinlichkeit für Ionisation angesehen werden, da angeregte Bindungszustände beim δ -Potential fehlen.

Für große Geschwindigkeiten $v \gg v_0$ kann man in (2.37) und (2.39)

nach v_0/v entwickeln. Für die elastische Übergangsamplitude ergibt sich dann

$$f_E \approx 2\lambda \int_0^\infty dy e^{-2\lambda y} \{1 + i\lambda + i\lambda e^{i2y}\} \quad (2.45)$$

Dabei sind Glieder vernachlässigt, die nach Integration kleiner oder gleich $(v_0/v)^3$ sind. Die Übergangsamplitude wird dann nach Integration

$$f_E \approx 1 + i\lambda - \lambda^2 \quad (2.46)$$

und die Übergangswahrscheinlichkeit für elastischen Stoß ist

$$P_E = |f_E|^2 \approx 1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^2 \quad (2.47)$$

Die entsprechende Entwicklung nach v_0/v in (2.39) ist bei Vernachlässigung von Gliedern die kleiner oder gleich $(v_0/v)^4$ sind

$$\begin{aligned} f_A &\approx 2\lambda \int_0^\infty dy e^{-2\lambda y} \left\{ \left(\frac{1}{2} + i2\lambda - \lambda^2\right) e^{iy} + \frac{1}{2} e^{-iy} - \left(\lambda^2 + i\frac{4}{3}\lambda^3\right) e^{i3y} \right\} \\ &\approx i \frac{16}{3} \left(\frac{v_0}{v}\right)^3 \end{aligned} \quad (2.48)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit für Austausch ergibt sich damit für große Geschwindigkeiten zu

$$P_A = |f_A|^2 \approx \frac{4}{9} \left(2 \frac{v_0}{v}\right)^6 \quad (2.49)$$

Die Austauschwahrscheinlichkeit verschwindet für große Geschwindigkeiten proportional v^{-6} . Das Ergebnis (2.49) stimmt überein mit der exakten Hochenergieentwicklung nach K. Dettmann [10] für dieses Modell. In der exakten Hochenergieentwicklung ist gezeigt, daß in der Austauschwahrscheinlichkeit die erste und die zweite Bornsche Näherung den führenden Term liefern, d.h.

$$P_A \sim |f_{1BN} + f_{2BN}|^2 \quad (2.50)$$

Eine numerische Auswertung der Integrale (2.37) und (2.39) zeigen die Kurven für P_E , P_A und $P_E + P_A$ in Fig. 4.

Das oszillierende Verhalten der Wahrscheinlichkeiten P_E und P_A läßt sich durch eine semiquantitative Betrachtung erklären:

Man kann sich den Dreikörperstoß durch eine Reihe von Zweikörperwechselwirkungen dargestellt denken. Das Teilchen m "springt" dabei zwischen den Kernen M und M' hin und her und tritt jeweils mit dem einen Kern in Wechselwirkung, in dessen Wirkungsbereich es sich gerade befindet. Die mittlere Ausdehnung des Grundzustandes $a_0 = \frac{2}{\alpha}$ ist zugleich der Wechselwirkungsbereich der Kerne M und M' mit m . Die Zeit, die das Teilchen m braucht, um die mittlere Ausdehnung des Grundzustandes a_0 mit seiner zugehörigen Geschwindigkeit $v_0 = \frac{\hbar\alpha}{2m}$ einmal zu durchlaufen, ist die mittlere Zeit zwischen zwei Sprüngen:

$$t_0 = \frac{a_0}{v_0} = \frac{4m}{\hbar\alpha^2}$$

Die Geschwindigkeit des einfallenden Kernes M' ist v . Ein Maximum für Austausch wird immer dann auftreten, wenn die gesamte Wechselwirkungszeit

$$t_W = \frac{a_0}{v}$$

ein nicht geradzahliges Vielfaches der Zeit t_0 ist, d.h. bei $v = \frac{1}{n} v_0$; $n = 1, 3, 5, \dots$. Dann finden während des Stoßprozesses

$n=1,3,5,\dots$ Sprünge statt, und am Ende befindet sich das Teilchen m bevorzugt am Kern M' .

Entsprechend wird ein Minimum für Austausch auftreten, wenn t_w ein geradzahliges Vielfaches von t_0 ist, d.h. bei $v = \frac{1}{n} v_0$; $n=2,4,\dots$. Dann finden während des Prozesses eine gerade Zahl von Sprüngen statt, und m ist bevorzugt an Kern M gebunden.

Maxima (Minima) für elastischen Stoß ergeben sich bei den Geschwindigkeiten, bei denen die Austauschwahrscheinlichkeit ein Minimum (Maximum) hat.

Diese Erklärung stimmt sehr genau mit den ersten Maxima und Minima überein (Fig. 4). Bei kleineren Geschwindigkeiten treten Phasenverschiebungen auf. Außerdem ändern sich die Abstände der Maxima bzw. Minima. Für sehr kleine Geschwindigkeiten $v \ll v_0$ ist der Abstand zwischen zwei benachbarten Maxima bzw. Minima $\Delta(\frac{v_0}{v}) = \frac{\pi}{2}$. Die semiquantitative Erklärung ergibt dagegen den konstanten Abstand $\Delta(\frac{v_0}{v}) = 2$.

III Zweizustandsnäherung

An dem in Kapitel II dargestellten, exakt lösba- ren Modell sollen die Resultate der Zweizustandsnäherung, die zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten für mittlere und kleine Energien benutzt wird, überprüft werden. Dafür werden zunächst die Ergebnisse der Zweizustandsnäherung im linearen Fall allgemein entwickelt und dann auf das spezielle Modell aus Kapitel II angewendet.

Die Übergangswahrscheinlichkeit für elastischen Stoß ist in Stoßparameterbehandlung nach (2.6)

$$P_E = \lim_{t \rightarrow \infty} |f_E(t)|^2 \quad (3.1)$$

$$f_E(t) = (f_i(x,t), \psi(x,t))$$

Analog ist die Übergangswahrscheinlichkeit für Austausch nach (2.7)

$$P_A = \lim_{t \rightarrow \infty} |f_A(t)|^2 \quad (3.2)$$

$$f_A(t) = (f_f(x,t), \psi(x,t))$$

In (3.1,2) ist $\psi(x,t)$ Lösung der Schrödingergleichung (2.2) mit der Anfangsbedingung

$$\psi(x, t \rightarrow -\infty) = f_i(x,t) \quad (3.3)$$

und $f_{i,f}(x,t)$ sind die Grundzustände in $\mathcal{W}$ bzw. $\mathcal{W}'$ nach (2.4) bzw. (2.5).

In der Zweizustandsnäherung macht man für die Wellenfunktion $\psi(x,t)$ den Ansatz

$$\tilde{\Psi}(x,t) = a_1(t)f_1(x,t) + a_2(t)f_2(x,t) \quad (3.4)$$

Bei dieser Entwicklung sind die Funktionen $f_\mu(x,t)$ zunächst beliebig.

Bei kleinen Geschwindigkeiten v geht man von der adiabatischen Näherung aus und nimmt an, daß keine Übergänge zu höheren angeregten Zuständen des Dreiteilchensystems vorkommen. Man macht dann eine Entwicklung nach den beiden niedrigsten Molekülzuständen des gesamten Systems aus M, M' und m : $f^{(1)}(x, X(t))$ und $f^{(2)}(x, X(t))$. Dabei sind die molekularen Eigenfunktionen die stationären Lösungen der Schrödingergleichung

$$H f^{(n)}(x, X) = \varepsilon^{(n)}(X) f^{(n)}(x, X) \quad (3.5)$$

mit Eigenenergie $\varepsilon^{(n)}(X)$ und mit dem festen Abstand X als Parameter.

Eine andere Entwicklung ist die nach den beiden Atomfunktionen im Grundzustand $f_i(x,t)$ und $f_f(x,t)$.

Die Amplituden $a_\mu(t)$ werden bestimmt durch Einsetzen in die zeitabhängige Schrödingergleichung bzw. in das entsprechende Variationsverfahren. Setzt man den Ansatz (3.4) in das zeitabhängige Variationsverfahren für die Schrödingergleichung ein

$$\mathcal{J} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \{ (\Psi(x,t), (H - i\hbar \partial_t) \Psi(x,t)) + c.c. \} \quad (3.6)$$

und bildet $\delta \mathcal{J} = 0$ bei unabhängiger Variation von $a_\mu(t)$, $a_\mu^*(t)$, so erhält man für die Amplituden das gekoppelte Gleichungssystem (bzw. das konjugiert komplexe System)

$$\sum_{\mu=1}^2 (f_\nu(x,t), (H - i\hbar \partial_t) f_\mu(x,t)) a_\mu(t) = 0 \quad ; \quad \nu = 1, 2 \quad (3.7)$$

Die Molekülfunktionen $f^{(1)}(x,t)$ und $f^{(2)}(x,t)$ sind orthogonal, die Atomfunktion $f_i(x,t)$ und $f_f(x,t)$ sind asymptotisch für $t \rightarrow \pm \infty$ orthogonal. Da $\tilde{Y}(x,t \rightarrow -\infty) = Y(x,t \rightarrow -\infty) = f_i(x,t)$ ist, folgt aus (3.4)

$$a_\mu(t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} (f_i(x,t), f_\mu(x,t)) ; \mu = 1, 2 \quad (3.8)$$

Der einfachste Fall zur Lösung dieses gekoppelten Differentialgleichungssystems liegt vor bei Symmetrie der beiden stationären Zustände $f_i(x)$ und $f_f(x)$ d.h.

$$\begin{aligned} W(x) &= W'(x) \\ f_i(x) &= f_f(x) = f(x) \\ \varepsilon_i &= \varepsilon_f = \varepsilon \end{aligned} \quad (3.9)$$

Die weitere Behandlung beschränkt sich auf diesen Resonanzfall.

a) Entwicklung nach Atomfunktionen

Die Zustände $f_\mu(x,t)$ sind bei dieser Entwicklung durch den Anfangszustand $f_i(x,t)$ nach (2.4) und den Endzustand bei Austausch $f_f(x,t)$ nach (2.5) gegeben. Für die Wahrscheinlichkeitsamplituden gilt dann in der Zweizustandsnäherung nach (2.6) bzw. (2.7) und mit dem Ansatz (3.4)

$$f_E(t \rightarrow \infty) = a_i(\infty) + a_f(\infty) (f_i(x, \infty), f_f(x, \infty)) = a_i(\infty) \quad (3.10)$$

$$f_A(t \rightarrow \infty) = a_i(\infty) (f_f(x, \infty), f_i(x, \infty)) + a_f(\infty) = a_f(\infty)$$

da die Zustände $f_i(x,t)$ und $f_f(x,t)$ für große Zeiten $|t| \rightarrow \infty$ orthogonal sind. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für elastischen Stoß bzw. Austausch sind also

$$P_E = |a_i(+\infty)|^2 \quad (3.11)$$

$$P_A = |a_f(+\infty)|^2$$

Unabhängig von der Symmetrie gilt mit (2.4) und (2.5)

$$(f_\nu(x,t), (H - i\hbar \partial_t) f_\mu(x,t)) = (f_\nu(x,t), w_\mu f_\mu(x,t)); \quad \nu, \mu = i, f \quad (3.12)$$

Das Gleichungssystem (3.7) vereinfacht sich damit wie folgt

$$\sum_{\mu=i,f} \left\{ (f_\nu(x,t), w_\mu f_\mu(x,t)) a_\mu(t) - i\hbar (f_\nu(x,t), f_\mu(x,t)) \dot{a}_\mu(t) \right\} = 0 \quad (3.13)$$

$\nu = i, f$

Man erhält also ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen 1. Ordnung für die $a_\mu(t)$. Die Anfangsbedingungen für die $a_\mu(t)$ lauten nach (3.8)

$$\begin{aligned} a_i(t) &\xrightarrow{t \rightarrow -\infty} 1 \\ a_f(t) &\xrightarrow{t \rightarrow -\infty} 0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Bei Symmetrie werden folgende Skalarprodukte gleich

$$\begin{aligned} S_{if}(X, \nu) &= (f_i(x,t), f_f(x,t)) = (f_f(x,t), f_i(x,t)) = \int dx f(x) f(x-X) e^{\frac{i}{\hbar} m \nu (x - \frac{1}{2} X)} \\ w_{if}(X, \nu) &= (f_i(x,t), w_f f_f(x,t)) = (f_f(x,t), w_i f_i(x,t)) = \int dx f(x) w(x) f(x-X) e^{\frac{i}{\hbar} m \nu (x - \frac{1}{2} X)} \\ w_{ii}(X) &= (f_i(x,t), w_i f_i(x,t)) = (f_f(x,t), w_f f_f(x,t)) = \int dx f(x) w(x-X) f(x) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Dabei wurde folgende Substitution verwendet

$$X = vt \quad (3.16)$$

Dann läßt sich das Gleichungssystem (3.13) entkoppeln, indem man zu den Größen

$$\begin{aligned} b_+(t) &= a_i(t) + a_f(t) \\ b_-(t) &= a_i(t) - a_f(t) \end{aligned} \quad (3.17)$$

übergeht. Durch Addition bzw. Subtraktion der beiden Differentialgleichungen (3.13) erhält man unter Verwendung der Substitution (3.16)

$$\begin{aligned} (w_{ii}(X) + w_{if}(X, v)) b_+(X) &= i\hbar v (1 + S_{if}(X, v)) b'_+(X) \\ (w_{ii}(X) - w_{if}(X, v)) b_-(X) &= i\hbar v (1 - S_{if}(X, v)) b'_-(X) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Zusammen mit den Anfangsbedingungen

$$b_{\pm}(X) \xrightarrow{X \rightarrow -\infty} 1 \quad (3.19)$$

sind die Lösungen für $t \rightarrow \infty$ bzw. $X \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} b_{\pm}(\infty) &= \exp\left(-i \frac{1}{\hbar v} \theta_{\pm}(v)\right) \\ \theta_{\pm}(v) &= \int_{-\infty}^{\infty} dX \left(\frac{w_{ii}(X) \pm w_{if}(X, v)}{1 \pm S_{if}(X, v)} \right) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten ergeben sich hieraus nach (3.11) und (3.17) wie folgt

$$P_E = \frac{1}{4} |b_+(\infty) + b_-(\infty)|^2 = \cos^2 \left(\frac{\theta_+(\nu) - \theta_-(\nu)}{2\hbar\nu} \right) \quad (3.21)$$

$$P_A = \frac{1}{4} |b_+(\infty) - b_-(\infty)|^2 = \sin^2 \left(\frac{\theta_+(\nu) - \theta_-(\nu)}{2\hbar\nu} \right)$$

Das bedeutet, unabhängig von der Geschwindigkeit ν gilt

$$P_E + P_A = 1$$

Es sollen noch die Entwicklungen für große und kleine Geschwindigkeiten angegeben werden.

$$\underline{\nu \ll \nu_0}$$

Aufgrund der Symmetrien der Skalarprodukte (3.15)

$$S_{if}(X, \nu) = S_{if}^*(X, \nu) = S_{if}(-X, \nu)$$

$$w_{if}(-X, \nu) = w_{if}^*(X, \nu)$$

$$w_{ii}(X) = w_{ii}^*(X) = w_{ii}(-X)$$

lassen sich die Phasen (3.20) wie folgt darstellen

$$\theta_{\pm}(\nu) = 2 \int_0^{\infty} dX \left\{ \frac{w_{ii}(X) \pm \frac{1}{2} [w_{if}(X, \nu) + w_{if}^*(X, \nu)]}{1 \pm \frac{1}{2} [S_{if}(X, \nu) + S_{if}^*(X, \nu)]} \right\} \quad (3.20a)$$

In der Entwicklung der Phasen (3.20a) nach kleinen Geschwindigkeiten $\nu \ll \nu_0$ entfallen mit (3.15) die ungeraden Potenzen in ν , und man

erhält bis zu quadratischen Gliedern

$$\Theta_{\pm}(v) \approx 2 \int_0^{\infty} dX \left\{ \frac{w_{ii}(X) \pm [w_{if}(X, v=0) - \frac{1}{2} \frac{m^2 v^2}{\hbar^2} (f(x), w(x)(x - \frac{1}{2}X)^2 f(x-X))] }{1 \pm [S_{if}(X, v=0) - \frac{1}{2} \frac{m^2 v^2}{\hbar^2} (f(x), (x - \frac{1}{2}X)^2 f(x-X))] } \right\} \quad (3.22)$$

Ausgenommen von dieser Entwicklung ist das δ -Potential. Eine entsprechende Entwicklung ist in der expliziten Anwendung der Ergebnisse der Zweizustandsnäherung auf das δ -Potential angegeben.

Für $v \rightarrow 0$ sind dann die Phasen unabhängig von der Geschwindigkeit v , so daß die Übergangswahrscheinlichkeiten folgendes oszillierendes Verhalten zeigen

$$P_E \approx \cos^2 \left[\frac{1}{2\hbar v} (\Theta_+(v=0) - \Theta_-(v=0)) \right] \quad (3.23)$$

$$P_A \approx \sin^2 \left[\frac{1}{2\hbar v} (\Theta_+(v=0) - \Theta_-(v=0)) \right]$$

$v \gg v_0$

Die Skalarprodukte (3.15) lassen sich im Fourierraum berechnen nach

$$\begin{aligned} S_{if}(X, v) &= 2\pi e^{i \frac{mv}{\hbar} X} \int dk e^{ikX} \tilde{f}(k) \tilde{f}(k + \frac{mv}{\hbar}) \\ w_{if}(X, v) &= 2\pi e^{i \frac{mv}{\hbar} X} \int dk_1 dk_2 e^{-ik_2 X} \tilde{f}(k_1) \tilde{f}(k_2 - \frac{mv}{\hbar}) \tilde{w}(k_1 + k_2) \\ w_{ii}(X) &= 2\pi \int dk_1 dk_2 e^{i(k_1 + k_2)X} \tilde{f}(k_1) \tilde{f}(k_2) \tilde{w}(k_1 + k_2) \end{aligned} \quad (3.24)$$

Dabei ist $\tilde{f}(k)$ die Fouriertransformierte des stationären Anfangs- bzw. Endzustandes

$$\tilde{f}(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) e^{-ikx} \quad (3.25)$$

etc.

Mit Hilfe einer "semiasymptotischen" Entwicklung der Fouriertransformierten, wie sie von K. Dettmann und G. Leibfried [10] angegeben wird, lassen sich die Integrale (3.24) für große Geschwindigkeiten $v \gg v_0$ entwickeln. Diese Entwicklung beschränkt sich auf

symmetrische Potentiale, die bei $x=0$ singulär werden wie $e^{-x|x|}$, $e^{-x|x|} \cdot |x|^{-1/2}$. Die Entwicklung schließt auch das δ -Potential ein, ausgeschlossen sind dagegen Potentiale wie $\cosh^{-2} x$, $e^{-x^2 x^2}$, $(1+x^2 x^2)^{-1}$ etc.

Mit dieser Entwicklung nach [10] gilt dann für große Geschwindigkeiten

$$S_{if}(X, v) \approx -\frac{8\pi}{mv^2} f^2(0) \tilde{w}\left(\frac{mv}{\hbar}\right) \cos\left(\frac{mv}{2\hbar} X\right) \quad (3.26)$$

D.h. $S_{if}(X, v)$ verschwindet mindestens wie $1/v^2$ und kann im Nenner von (3.20) gegenüber 1 vernachlässigt werden.

Damit vereinfacht sich das Argument in den Übergangswahrscheinlichkeiten (3.21)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\hbar v} [\Theta_+(v) - \Theta_-(v)] &\approx \frac{1}{\hbar v} \int_{-\infty}^{\infty} dX w_{if}(X, v) \\ &= \frac{1}{\hbar v} (2\pi)^2 \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{f}(k) \tilde{f}\left(\frac{mv}{2\hbar}\right) \tilde{w}\left(k + \frac{mv}{2\hbar}\right) \end{aligned} \quad (3.27)$$

Mit der Entwicklung nach [10] ergibt sich für große Geschwindigkeiten

$$\frac{1}{2\hbar v} [\Theta_+(v) - \Theta_-(v)] \approx -\frac{8}{\hbar m v^3} (2\pi)^2 f^2(0) \tilde{w}^2\left(\frac{mv}{2\hbar}\right) \quad (3.28)$$

und die Übergangswahrscheinlichkeiten für elastischen Stoß und für Austausch verhalten sich nach (3.21) für große Geschwindigkeiten wie

$$P_A \approx 2^{10} \pi^4 f^4(0) \left| \tilde{w}\left(\frac{mv}{2\hbar}\right) \right|^4 \frac{1}{\hbar^2 m^2 v^6} \quad (3.29)$$

$$P_E \approx 1 - P_A$$

Ein Vergleich mit der Hochenergieentwicklung von K. Dettmann und G. Leibfried [10] zeigt, daß das Hochenergieverhalten der Zweizustandsnäherung mit Atomfunktionen identisch ist mit dem Hochenergieverhalten der 1. Bornschen Näherung.

Die exakte Behandlung des Hochenergieverhaltens ergibt dagegen nach [10]

$$P_A \approx \frac{2^{12}}{3^{10}} \pi^4 \rho^4(0) |\tilde{w}(\frac{mv}{2\hbar})|^4 \frac{1}{\hbar^2 m^2 v^2} \quad (3.30)$$

$$P_E \approx 1 - P_A$$

Da die erste und zweite Bornsche Näherung zum führenden Term der exakten Hochenergieentwicklung beitragen, ergeben Bornsche Näherung und Zweizustandsnäherung mit Atomfunktionen ein um einen Faktor 9/4 zu hohes Resultat.

b) Entwicklung nach Molekülfunktionen

Die Molekülfunktionen sind die stationären Lösungen der Schrödingergleichung (3.5) und bilden im Gegensatz zu den Atomfunktionen eine orthogonale Basis. Im Unterschied zur Zweizustandsnäherung mit Atomfunktionen sind die Ergebnisse der Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen nicht galileiinvariant, d.h. sie hängen ab von der Wahl des Koordinatensystems. In dem Koordinatensystem nach Fig. 2 genügen zur Darstellung des Anfangszustandes (3.3) allein die beiden niedrigsten Molekülfunktionen, während in dazu galileitransformierten Systemen dafür eine Entwicklung nach dem vollständigen System der Molekülfunktionen notwendig ist. Bezüglich der Darstellung der Anfangsbedingung (3.3) in Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen stellt das Koordinatensystem nach Fig. 2 ein optimales System dar. Die Ergebnisse der Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen werden deshalb in diesem System entwickelt.

Im Falle der Symmetrie $w(x) = w'(x)$ kommutiert der Hamiltonoperator H nach (2.3) mit dem Spiegelungsoperator S

$$[H, S] = 0 \quad S\psi(x) = \psi(-x) \quad (3.31)$$

und die Molekülfunktionen können symmetrisch und antisymmetrisch gewählt werden. Es seien $\psi_+(x, X(t))$ und $\psi_-(x, X(t))$ die niedrigste symmetrische (+) bzw. antisymmetrische (-) Eigenfunktion, die für unendlichen Abstand $|X| \rightarrow \infty$ zur selben Eigenenergie ϵ gehören:

$$H f_{\pm}(x, X) = \varepsilon^{\pm}(X) f_{\pm}(x, X) \quad ; \quad X = vt$$

$$\varepsilon^{\pm}(X) = \varepsilon^{\pm}(|X|) \quad (3.32)$$

$$\varepsilon^{\pm}(X) \xrightarrow{|X| \rightarrow \infty} \varepsilon$$

Dabei ist ε die Bindungsenergie im Zustand $f_i(x, t)$ bzw. bei Symmetrie auch im Zustand $f_p(x, t)$.

Mit diesen Eigenfunktionen ergibt das Gleichungssystem (3.7)

$$\sum_{\mu=\pm} \left\{ \varepsilon_{\mu}(t) a_{\mu}(t) \delta_{\mu,\nu} - i\hbar \dot{a}_{\mu}(t) \delta_{\mu,\nu} - i\hbar a_{\mu}(t) (f_{\nu}(x, t), \dot{f}_{\mu}(x, t)) \right\} = 0 \quad (3.33)$$

$\nu = +, -$

Dabei verschwindet jeweils der dritte Term in diesen Gleichungen:

$$\nu \neq \mu: (f_{\nu}(x, t), \partial_z f_{\mu}(x, t)) = (S f_{\nu}(x, t), \partial_z S f_{\mu}(x, t)) = - (f_{\nu}(x, t), \partial_z f_{\mu}(x, t)) = 0 \quad (3.34)$$

Da die Eigenfunktionen reell gewählt werden können, sind auch die Glieder mit $\nu \neq \mu$ Null:

$$\nu = \mu: (f_{\nu}(x, t), \partial_z f_{\nu}(x, t)) = \frac{1}{2} \partial_z (f_{\nu}(x, t), f_{\nu}(x, t)) = 0 \quad (3.35)$$

Mit der Substitution (3.16) erhält man dann für die Amplituden a_{μ} die entkoppelten Differentialgleichungen 1. Ordnung

$$\begin{aligned} \varepsilon^{+}(X) a_{+}(X) &= i\hbar v a'_{+}(X) \\ \varepsilon^{-}(X) a_{-}(X) &= i\hbar v a'_{-}(X) \end{aligned} \quad (3.36)$$

Für unendlichen Abstand $|X(t)| \rightarrow \infty$, d.h. für $t \rightarrow \pm \infty$, verhalten sich die Molekülfunktionen wie

$$f_{\pm}(x, t) \xrightarrow{t \rightarrow \pm \infty} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ f(x) \pm f(x - X(t)) \} \quad (3.37)$$

Die Anfangsbedingungen für die a_{μ} lauten dann nach (3.8)

$$a_{\pm}(t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t} \quad (3.38)$$

Die Integration der Gleichungen (3.36) liefert zusammen mit den Anfangsbedingungen (3.38)

$$a_{\pm}(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(\epsilon t_i + \int_{t_i}^t d\tau \epsilon^{\pm}(X(\tau)))\right) ; t_i \rightarrow -\infty \quad (3.39)$$

Mit dem asymptotischen Verhalten der Molekülfunktionen nach (3.37) gilt dann für die Übergangsamplituden in Zweizustandsnäherung nach (3.1) bzw. (3.2)

$$\begin{aligned} f_E(t) &\xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2}} (a_+(t) + a_-(t)) \\ f_A(t) &\xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar}(\frac{1}{2}m v^2 - \epsilon)t} \langle e^{-\frac{i}{\hbar} m v x} \rangle (a_+(t) - a_-(t)) \\ \langle e^{-\frac{i}{\hbar} m v x} \rangle &= (f(x), e^{-\frac{i}{\hbar} m v x} f(x)) \end{aligned} \quad (3.40)$$

Die Zweizustandsentwicklung nach Molekülfunktionen ist zwar nur quantitativ begründet für $v \ll v_0$, d.h. der Galileifaktor ist $\langle e^{-\frac{i}{\hbar} m v x} \rangle \approx 1$ zu setzen, jedoch soll hier auch das Hochenergieverhalten der Näherung berücksichtigt werden.

Für die Übergangswahrscheinlichkeiten gilt:

$$P_E = \cos^2 \left[\frac{1}{\hbar v} \int_0^\infty dX (\varepsilon^+(X) - \varepsilon^-(X)) \right] \quad (3.41)$$

$$P_A = |\langle e^{-\frac{i}{\hbar} m v x} \rangle|^2 \sin^2 \left[\frac{1}{\hbar v} \int_0^\infty dX (\varepsilon^+(X) - \varepsilon^-(X)) \right]$$

Für die Energieeigenwerte $\varepsilon^\pm(X)$ liegen i.a. keine exakten Lösungen vor. Man ist also auf Näherungen angewiesen, z.B. auf die Heitler-London-Näherung. In dem Verfahren nach Heitler und London werden die exakten Moleküleigenfunktionen für alle X ersetzt durch den Ansatz, der für $X \rightarrow \infty$ mit den exakten Lösungen übereinstimmt.

$$f_\pm^{HL}(x, X(t)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ f(x) \pm f(x - X(t)) \} \quad (3.42)$$

Es ergeben sich die entsprechenden Energieeigenwerte nach Rayleigh-Ritz

$$\varepsilon_{HL}^\pm(X) = \varepsilon + \frac{(f(x), w(x-X)f(x)) \pm (f(x), w(x)f(x-X))}{1 \pm (f(x), f(x-X))} \quad (3.43)$$

Die Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen unterscheidet sich also einmal in der Phase des $\sin^2$ bzw. $\cos^2$ von der Näherung mit Atomfunktionen. Für $v \rightarrow 0$ werden Zweizustandsnäherung mit Atomfunktionen und mit Molekülfunktionen unter Verwendung der Energieeigenwerte nach Heitler-London gleich. Zum anderen fehlt in der Näherung mit Atomfunktionen der Galileifaktor $|\langle e^{-\frac{i}{\hbar} m v x} \rangle|^2$ in der Übergangswahrscheinlichkeit für Austausch. Dieser Galileifaktor in dem Ansatz mit Molekülfunktionen bewirkt, daß die Austauschwahrscheinlichkeit für große Geschwindigkeiten stark reduziert wird, so daß gilt

$$P_E + P_A < 1$$

Der Rest $P = 1 - (P_E + P_A)$ ist die Übergangswahrscheinlichkeit für Anregung und Ionisation.

Es sollen noch die Entwicklungen für kleine und große Geschwindigkeiten v angegeben werden.

Für kleine Geschwindigkeiten $v \ll v_0$ läßt sich der Galileifaktor in der Austauschwahrscheinlichkeit entwickeln

$$|\langle e^{-\frac{i}{\hbar} m v x} \rangle|^2 \approx 1 - \left(\frac{m v}{\hbar}\right)^2 \langle x^2 \rangle \quad (3.44)$$

Dann zeigen also für kleines v die Übergangswahrscheinlichkeiten folgendes, oszillierendes Verhalten:

$$\begin{aligned} P_E &= \cos^2 \left[\frac{1}{\hbar v} \int_0^\infty dX (\varepsilon^+(X) - \varepsilon^-(X)) \right] \\ P_A &\approx \sin^2 \left[\frac{1}{\hbar v} \int_0^\infty dX (\varepsilon^+(X) - \varepsilon^-(X)) \right] \end{aligned} \quad (3.45)$$

so daß gilt

$$P_E + P_A \approx 1$$

Ersetzt man die Energieeigenwerte $\varepsilon^\pm(X)$ durch die entsprechenden Ergebnisse aus dem Heitler-London-Ansatz, so sind die Wahrscheinlichkeiten (3.45) identisch mit dem Resultat der Zweizustandsnäherung mit Atomfunktionen (3.23).

Der Erwartungswert des Exponentialfaktors $e^{-\frac{i}{\hbar} m v x}$ läßt sich im Fourierraum berechnen nach

$$\langle e^{-\frac{i}{\hbar} m v x} \rangle = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{f}\left(\frac{mv}{\hbar} - k\right) \tilde{f}(k) \quad (3.46)$$

Die Entwicklung des Faltungsintegrals in (3.46) für große Geschwindigkeiten $v \gg v_0$ ist analog dem Verfahren nach [10], das bei der Zweizustandsnäherung mit Atomfunktionen angewendet wurde. Damit gilt

$$\langle e^{-\frac{i}{\hbar} m v x} \rangle \approx -8\pi f^2(0) \tilde{w}\left(\frac{mv}{\hbar}\right) \frac{1}{mv^2} \quad (3.47)$$

Die führenden Terme der Übergangswahrscheinlichkeiten bei großen v ergeben also

$$\begin{aligned} P_E &\approx 1 - \frac{1}{2\hbar^2 v^2} \left\{ \int_0^\infty dX (\varepsilon^+(X) - \varepsilon^-(X)) \right\}^2 \\ P_A &\approx 2^6 \pi^2 f^2(0) |\tilde{w}\left(\frac{mv}{\hbar}\right)|^2 \frac{1}{\hbar^2 m^2 v^6} \left\{ \int_0^\infty dX (\varepsilon^+(X) - \varepsilon^-(X)) \right\}^2 \end{aligned} \quad (3.48)$$

Die Austauschwahrscheinlichkeit in Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen verschwindet für große v in Übereinstimmung mit dem exakten Resultat (3.30) mindestens proportional v^{-6} . Die 1. Bornsche Näherung bzw. die Entwicklung nach Atomfunktionen (3.29) unterscheidet sich dabei lediglich um einen konstanten Faktor vom exakten Verhalten. Die Wahrscheinlichkeit für Austausch nach (3.48) weicht dagegen außer um einen konstanten Faktor, der proportional $\left\{ \int_0^\infty dX (\varepsilon^+(X) - \varepsilon^-(X)) \right\}^2$ ist, um den geschwindigkeitsabhängigen Faktor $|\tilde{w}\left(\frac{mv}{\hbar}\right)|^2$ von der exakten Lösung ab und verschwindet gegenüber dieser i.a. proportional zu einer kleineren Potenz in $1/v$.

c) Beispiel: $w(x) = w'(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\alpha \delta(x)$

Zur Beurteilung der Resultate der Zweizustandsnäherung sollen diese mit den exakten Ergebnissen aus Kapitel II verglichen werden. Die Lösungen der Zweizustandsnäherung werden daher auf das in Kapitel II benutzte Modell angewandt, d.h.

$$\begin{aligned} w(x) &= w'(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\alpha \delta(x) \\ f_i(x) &= f_f(x) = f(x) = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} e^{-\frac{\alpha}{2}|x|} \\ \varepsilon_i &= \varepsilon_f = \varepsilon = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\alpha^2}{4} \\ v_0 &= \frac{\hbar\alpha}{2m} \end{aligned} \quad (3.49)$$

1) Entwicklung nach Atomfunktionen

Nach Gl. (3.15) gehen folgende Skalarprodukte in die Lösung ein

$$\begin{aligned} w_{ii}(X) &= (f_i(x,t), w_i f_i(x,t)) = -m v_0^2 e^{-\alpha|X|} \\ w_{if}(X, v) &= (f_i(x,t), w_f f_f(x,t)) = -m v_0^2 e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{1}{2} m v X} e^{-\frac{\alpha}{2}|X|} \\ S_{if}(X, v) &= (f_i(x,t), f_f(x,t)) \\ &= \frac{1}{1 + (\frac{v}{2v_0})^2} e^{-\frac{\alpha}{2}|X|} \left\{ \cos\left(\frac{m v}{2\hbar}|X|\right) + \frac{2v_0}{v} \sin\left(\frac{m v}{2\hbar}|X|\right) \right\} \end{aligned} \quad (3.50)$$

Aus diesen Größen müssen nach (3.20) die Phasen gebildet werden

$$\theta_{\pm}(v) = \int_{-\infty}^{\infty} dX \left(\frac{w_{ii}(X) \pm w_{if}(X, v)}{1 \pm S_{if}(X, v)} \right) \quad (3.51)$$

Mit der Substitution

$$\tau = \frac{\alpha}{2} \chi$$

erhält man

$$\theta_{\pm}(v) = -2\hbar v_0 \int_0^{\infty} d\tau \left\{ \frac{e^{-\tau} \pm \cos\left(\frac{v}{2v_0}\tau\right)}{e^{\tau} \pm \frac{1}{1+(\frac{v}{2v_0})^2} \left[\cos\left(\frac{v}{2v_0}\tau\right) + \frac{2v_0}{v} \sin\left(\frac{v}{2v_0}\tau\right) \right]} \right\} \quad (3.52)$$

Nach den Gleichungen (3.21) ergeben sich hieraus die Übergangswahrscheinlichkeiten für elastischen Stoß bzw. Austausch

$$P_E = \cos^2 \left(\frac{\theta_+(v) - \theta_-(v)}{2\hbar v} \right)$$

$$P_A = \sin^2 \left(\frac{\theta_+(v) - \theta_-(v)}{2\hbar v} \right)$$

Die Integrale in (3.52) sind in analytischer Form nicht angebar, sie lassen sich aber für kleine und große Geschwindigkeiten v entwickeln.

$v \ll v_0$:

Den Hauptbeitrag zum Integral (3.52) liefern kleine Werte τ . Für kleine Geschwindigkeiten $v \ll v_0$ erhält man folgende Entwicklung

$$\theta_{\pm}(v) \approx -2\hbar v_0 \int_0^{\infty} d\tau \left\{ \frac{e^{-\tau} \pm 1}{e^{\tau} \pm (1 + \tau - (\frac{v}{2v_0})^2(1 + \tau))} \right\} + O(v^2) \quad (3.53)$$

$$\theta_{\pm}(v) \approx -2\hbar v_0 C + O(v^2); C = \int_0^{\infty} d\tau \frac{e^{-\tau} + 1}{e^{\tau} + 1 + \tau} < \infty \quad (3.54)$$

Bei $\theta_-(v)$ liefert der Grenzwert $v \rightarrow 0$ einen Integranden, der bei $\tau=0$ wie $1/\tau$ divergiert. Mit der Substitution

$$y = e^{-\tau}$$

ergibt die Entwicklung (3.53) für $\theta_-(v)$

$$\theta_-(v) \approx -2\hbar v_0 \int_0^1 dy \left\{ \frac{y-1}{1-y+y \ln y + (\frac{v}{2v_0})^2 y(1-\ln y)} \right\} + O(v^2) \quad (3.55)$$

Zum Hauptbeitrag des Integrals (3.55) tragen die Werte $y \approx 1$ bei. Man kann dann in (3.55) zusätzlich nach $y \approx 1$ entwickeln

$$\theta_-(v) \approx -2\hbar v_0 \int_0^1 dy \left\{ \frac{y-1}{(y-1)^2 + (\frac{v}{2v_0})^2} \right\} \approx -2\hbar v_0 \ln \frac{v}{2v_0} + O(v^2) \quad (3.56)$$

Die Phasen des $\cos^2$ bzw. $\sin^2$ in (3.21) werden also bei kleinen Geschwindigkeiten durch das divergierende Glied $\theta_-(v)$ und durch C in (3.54) bestimmt, so daß gilt

$$\begin{aligned} P_E &\approx \cos^2 \left[\frac{v_0}{v} \left(\ln \frac{v}{2v_0} + C \right) \right] + O(v) \\ P_A &\approx \sin^2 \left[\frac{v_0}{v} \left(\ln \frac{v}{2v_0} + C \right) \right] + O(v) \end{aligned} \quad (3.57)$$

Der Vergleich mit den entsprechenden Entwicklungen der exakten Lösung (2.42) und (2.44) zeigt, daß das oszillierende Verhalten bei kleinen Geschwindigkeiten $v \ll v_0$ weder in der Amplitude noch in der Phase übereinstimmt. Die Schwingungsphasenweist gegenüber dem exakten Resultat eine logarithmische Verzerrung auf.

$v \gg v_0$:

Für große Geschwindigkeiten $v \gg v_0$ kann man die allgemeine Entwicklung der Zweizustandsnäherung (3.29) verwenden (oder das Integral (3.52) entwickeln). Mit

$$\begin{aligned} f(0) &= \left(\frac{\alpha}{2}\right)^{1/2} \\ \tilde{W}\left(\frac{mv}{2\hbar}\right) &= -\frac{1}{2n} \frac{\hbar^2}{2m} \alpha \end{aligned} \quad (3.58)$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} P_A &\approx \left(2 \frac{v_0}{v}\right)^6 \\ P_E &\approx 1 - P_A \end{aligned} \quad (3.59)$$

Zum weiteren Vergleich soll für die Austauschwahrscheinlichkeit die 1. Bornsche Näherung hinzugenommen werden. Sie liefert für große Geschwindigkeiten nach [10] folgendes Ergebnis

$$P_A^{\text{Born}} \approx \left(2 \frac{v_0}{v}\right)^6 \quad (3.60)$$

Die Zweizustandsnäherung mit Atomfunktionen und die Bornsche Näherung zeigen also für Austausch gleiches asymptotisches Verhalten. In Übereinstimmung mit [10] liefert jedoch die 1. Bornsche Näherung beim Austausch nicht allein den führenden Term in der Hochenergieentwicklung, sie ist um einen Faktor 9/4 gegenüber dem exakten Ergebnis zu groß.

Fig. 5a,b und Fig. 6a,b zeigen numerische Auswertungen der Übergangswahrscheinlichkeiten in Zweizustandsnäherung mit Atomfunktionen in Vergleich mit den exakten Resultaten und den Ergebnissen der Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen.

2) Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen

In die Ergebnisse für die Übergangswahrscheinlichkeiten gehen nach (3.41) die Energieeigenwerte $\varepsilon^+(X)$ und $\varepsilon^-(X)$ der niedrigsten symmetrischen bzw. antisymmetrischen Eigenlösung der Schrödingergleichung (3.5) ein. Die Schrödingergleichung ist hier für das Beispiel zur Vereinfachung in symmetrischer Form angegeben

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \alpha \delta(x + \frac{1}{2}X) + \alpha \delta(x - \frac{1}{2}X) \right\} f_{\pm}(x, X) = \varepsilon^{\pm}(X) f_{\pm}(x, X) \quad (3.61)$$

Da der Hamiltonoperator invariant ist gegen eine Vorzeichenumkehr von X , hängen $f_{\pm}$ und $\varepsilon^{\pm}$ nur ab von $|X|$.

Es sei

$$\varepsilon^{\pm}(|X|) = -\frac{\hbar^2}{2m} k_{\pm}^2(|X|) \leq 0 ; \quad k_{\pm}(|X|) \geq 0 \quad (3.62)$$

Im potentialfreien Gebiet sind Lösungen von (3.61) Exponentialfunktionen $\exp[\pm k_{\pm}(|X|)x]$. Mit den Randbedingungen

$$f_{\pm}(x \rightarrow \pm\infty, |X|) = 0 \quad (3.63)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} f_{\pm}(x=0, |X|) = 0 ; \quad f_{\pm}(x=0, |X|) = 0$$

ergeben sich die Lösungen

$$\begin{aligned} f_{+}(x, |X|) &= N_{+}(|X|) \left\{ e^{-k_{+}(X)|x - \frac{1}{2}|X||} + e^{-k_{+}(X)|x + \frac{1}{2}|X||} \right\} \\ f_{-}(x, |X|) &= N_{-}(|X|) \left\{ e^{-k_{-}(X)|x - \frac{1}{2}|X||} - e^{-k_{-}(X)|x + \frac{1}{2}|X||} \right\} \end{aligned} \quad (3.64)$$

$N_{\pm}(|X|)$ sind Normierungskonstanten.

Für $k_{\pm}(|X|)$ erhält man dann transzendente Bestimmungsgleichungen, die sich graphisch lösen lassen (Fig. 8)

$$\frac{\alpha}{2} k_{\pm}(|X|) - 1 = \pm e^{-k_{\pm}(|X|) \cdot |X|} \quad (3.65)$$

Für $|X| > \frac{\alpha}{2}$ existieren eine symmetrische und eine antisymmetrische Lösung. Für $|X| < \frac{\alpha}{2}$ existiert nur eine symmetrische Lösung, die antisymmetrisch verschwindet. Die antisymmetrische Lösung geht für $|X| = \frac{\alpha}{2}$ mit verschwindender Steigung in die Lösung Null über. Außerdem verschwinden in diesem Punkt auch alle weiteren Ableitungen.

Für große Abstände $|X| \gg \frac{\alpha}{2}$ lassen sich die Gleichungen (3.65) in Störungsrechnung behandeln. Bis zu Gliedern 1. Ordnung erhält man

$$k_{\pm}(|X|) \approx \frac{\alpha}{2} \left(1 \pm e^{-\frac{\alpha}{2}|X|} \right) \quad (3.66)$$

Um die Integrale in (3.41) analytisch lösen zu können, sollen als zusätzliche Näherung für die exakten Lösungen (3.65) die Entwicklungen (3.66) für alle X angenommen werden. Berücksichtigt man, daß für kleine Abstände die antisymmetrische Lösung verschwindet, sind die Energieeigenwerte

$$\begin{aligned} \varepsilon^+(X) &\approx -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\alpha^2}{4} (1 + 2e^{-\frac{\alpha}{2}|X|}) \\ \varepsilon^-(X) &\approx \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\alpha^2}{4} (1 - 2e^{-\frac{\alpha}{2}|X|}) & ; \quad |X| \geq \frac{\alpha}{2} \ln 2 \\ 0 & ; \quad |X| < \frac{\alpha}{2} \ln 2 \end{cases} \quad (3.67) \end{aligned}$$

Den Vergleich der exakten Lösungen (3.65) mit den Näherungen (3.67) zeigt Fig. 9.

In die Integrale in (3.41) geht nur die Differenz $\varepsilon^+(X) - \varepsilon^-(X)$ ein. In Fig. 10 ist diese Differenz in exakter Lösung und in Näherung dargestellt. Die Fläche unter der Kurve ist proportional dem zu berechnenden Integral. Die Näherung ist weniger als 10% kleiner als die exakte Lösung.

Mit den Näherungen (3.67) werden die Phasen in (3.41)

$$\frac{1}{\hbar v} \int_0^{\infty} dX (\varepsilon^+(X) - \varepsilon^-(X)) \approx -1,8 \frac{v_0}{v} \quad (3.68)$$

Der Galileifaktor in der Wahrscheinlichkeit für Austausch ergibt

$$|\langle e^{-\frac{i}{\hbar} m v x} \rangle|^2 = \left| \frac{\alpha}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha |x| - \frac{i}{\hbar} m v x} \right|^2 = \frac{1}{(1 + (\frac{v}{2v_0})^2)^2} \quad (3.69)$$

Damit sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für elastischen Stoß und für Austausch

$$P_E \approx \cos^2 \left(1,8 \frac{v_0}{v} \right) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left(3,6 \frac{v_0}{v} \right) \quad (3.70)$$

$$P_A \approx \frac{1}{(1 + (\frac{v}{2v_0})^2)^2} \sin^2 \left(1,8 \frac{v_0}{v} \right) = \frac{1}{(1 + (\frac{v}{2v_0})^2)^2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos \left(3,6 \frac{v_0}{v} \right) \right)$$

Für kleine Geschwindigkeiten $v \ll v_0$ verhalten sich die Wahrscheinlichkeiten wie

$$P_E \approx \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left(3,6 \frac{v_0}{v} \right) \quad (3.71)$$

$$P_A \approx \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos \left(3,6 \frac{v_0}{v} \right)$$

Die Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen zeigt also wie das exakte Ergebnis ein oszillierendes Verhalten. Die Länge einer Oszillation stimmt dabei sehr genau mit dem exakten Resultat überein, wenn man noch den durch die zusätzliche Näherung gemachten Fehler berücksichtigt. Die Oszillationen der Wahrscheinlichkeiten in Zweizustandsnäherung zeigen jedoch nicht den proportional $v^{1/2}$ gedämpften Verlauf um den Wert $1/4$, sondern ein ungedämpftes Schwingen um den Wert $1/2$. Die Wahrscheinlichkeiten oszillieren so zwischen 0 und 1. Zusätzlich tritt eine Phasenverschiebung gegenüber dem exakten Resultat auf. Es ist also für kleine Geschwindigkeiten $P_E + P_A \approx 1$ in Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen, gegenüber $P_E + P_A \approx \frac{1}{2}$ in der exakten Lösung. Dabei ist $P_i = 1 - (P_E + P_A) \approx \frac{1}{2}$ die Wahrscheinlichkeit für Ionisation, da keine angeregten, gebundenen Zustände existieren.

Für $v \rightarrow 0$ läßt sich der Anteil $1/2$ der Ionisation in einer modifizierten Zweizustandsnäherung für dieses Modell verstehen.

Man kann z.B. für Zeiten $t < -\frac{a_0}{v}$ ($a_0 = \frac{2}{\omega}$) d.h. für solche Abstände X der Massen M und M' , die während der Annäherung größer sind als a_0 , eine Entwicklung der Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ nach dem vollständigen System der molekularen Eigenfunktionen machen

$$\Psi(x, t) = a_+(t) f_+(x, t) + a_-(t) f_-(x, t) + \int dk \{ a_k^+(t) f_k^+(x, t) + a_k^-(t) f_k^-(x, t) \} \quad (3.72)$$

Setzt man diese Entwicklung in das Variationsverfahren für die Schrödingergleichung ein, so erhält man für die Entwicklungskoeffizienten folgendes Differentialgleichungssystem

$$\begin{aligned} \partial_X a_{\pm}(X) + \frac{i}{\hbar} \frac{1}{v} \varepsilon^{\pm}(X) a_{\pm}(X) &= \int dk a_k^{\pm}(X) (f_{\pm}(x, X), \partial_X f_k^{\pm}(x, X)) \\ \partial_X a_k^{\pm}(X) + \frac{i}{\hbar} \frac{\hbar}{2m} k^2 a_k^{\pm}(X) &= \int dk' a_{k'}^{\pm}(X) (f_k^{\pm}(x, X), \partial_X f_{k'}^{\pm}(x, X)) - a_{\pm}(X) (f_{\pm}(x, X), \partial_X f_k^{\pm}(x, X)) \end{aligned} \quad (3.73)$$

Dabei sind $f_{\pm}$ der symmetrische und antisymmetrische Bindungszustand mit Eigenenergie $\varepsilon^{\pm}(X)$, die in der Zweizustandsnäherung verwendet wurden. $f_k^{\pm}$ sind die Ionisationszustände zur Energie $\frac{\hbar^2}{2m} k^2$. In dem Gleichungssystem (2.73) ist die Zeit durch den internuklearen Abstand $X = vt$ dargestellt. Die Randbedingungen sind analog zur Zweizustandsnäherung

$$\begin{aligned} a_{\pm}(X) &\xrightarrow{X \rightarrow -\infty} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{i}{\hbar v} \varepsilon X} \\ a_k^{\pm}(X) &\xrightarrow{X \rightarrow -\infty} 0 \end{aligned} \quad (3.74)$$

Behandelt man das Gleichungssystem (3.73) für $v \rightarrow 0$ in Störungsrechnung, so kann man die Inhomogenitäten auf der rechten Seite der Gleichungen streichen. Für $a_{\pm}(X < -a_0)$ ergeben sich dann die Lösungen der Zweizustandsnäherung (3.39), alle $a_k^{\pm}(X)$ verschwinden. D.h. das System bleibt adiabatisch in den beiden Bindungszuständen, Kopplungen in Ionisationszustände finden nicht statt. Die Zweizustandsnäherung müßte für $X < -a_0$ das exakte Ergebnis für $v \rightarrow 0$ ergeben.

In diesem speziellen Modell muß man jedoch beachten, daß für Zeiten $-\frac{a_0}{v} \leq t \leq \frac{a_0}{v}$, d.h. für Abstände $|X| \leq a_0$ kein antisymmetrischer Bindungszustand existiert. Vielmehr geht dieser bei weiterer Annäherung als $X = -a_0$ in den antisymmetrischen Ionisationszustand zur Energie Null über. Da auch hier keine Kopplung stattfindet, bleibt der antisymmetrische Anteil auch in diesem Zustand, selbst für Zeiten $t > \frac{a_0}{v}$ oder für solche internuklearen Abstände, die beim Entfernen der Teilchen voneinander größer sind als a_0 . In diesem Bereich existiert zwar wieder ein antisymmetrischer Bindungszustand, für $v \rightarrow 0$ findet aber keine Kopplung vom Ionisationszustand der Energie Null zum Bindungszustand statt.

Für Zeiten $t > \frac{a_0}{v}$ wird also die Wellenfunktion durch eine Zweizustandsnäherung nach dem symmetrischen Bindungszustand und dem antisymmetrischen Ionisationszustand mit verschwindender Energie

beschrieben

$$\Psi(x, t > \frac{a_0}{v}) \xrightarrow{v \rightarrow 0} a_+(t) f_+(x, t) + a_-(-\frac{a_0}{v}) f_{k \rightarrow 0}^-(x, t) \quad (3.75)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten für elastischen Stoß und für Austausch ergeben sich aus (3.1) bzw. (3.2) mit dem asymptotischen Verhalten (3.37). Die Atomgrundzustände $f_i(x, t)$ und $f_f(x, t)$ lassen sich für $v \rightarrow 0$ nach (3.37) asymptotisch für große Zeiten t bzw. große Abstände x darstellen als Summe bzw. Differenz der beiden niedrigsten gebundenen Molekülzustände $f_{\pm}(x, t)$. Da diese orthogonal auf dem antisymmetrischen Ionisationszustand $f_k^-(x, t)$ sind, verschwinden die Projektionen von $f_{i,f}(x, t)$ auf $f_k^-(x, t)$

$$(f_k^-(x, t), f_{i,f}(x, t)) \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{v \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2}} (f_k^-(x, t), [f_+(x, t) \pm f_-(x, t)] e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon t}) = 0$$

Man erhält dann für $v \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} P_E &\approx \frac{1}{2} |a_+(\infty)|^2 = \frac{1}{4} \\ P_A &\approx \frac{1}{2} |a_-(\infty)|^2 = \frac{1}{4} \end{aligned} \quad (3.76)$$

Die Wahrscheinlichkeit für Ionisation ergibt sich zu

$$P_i \approx \sum_{k \neq \pm} \int dk |(f_k^-(x, t \rightarrow \infty), \Psi(x, t \rightarrow \infty))|^2 = |a_-(-\frac{a_0}{v})|^2 = \frac{1}{2} \quad (3.77)$$

Die gesamte Ionisation findet dabei in dem Zustand mit verschwindender Energie statt.

Diese Ergebnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten sind identisch mit den exakten Resultaten für Geschwindigkeiten $v \rightarrow 0$. Für das Versagen der Zweizustandsnäherung bei dem Modell mit δ -Funktionen für kleine Geschwindigkeiten ist also das Verschwinden des antisymmetrischen Bindungszustandes und das Übergehen in den Ionisationszustand zur Energie Null in einem bestimmten Bereich verantwortlich.

Für große Geschwindigkeiten $v \gg v_0$ geht die Wahrscheinlichkeit

für elastischen Stoß sowohl in der exakten Behandlung (2.47) als auch in der Näherung (3.70) gegen $P_E \approx 1$.

Die Wahrscheinlichkeit für Austausch verhält sich für $v \gg v_0$ in Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen nach (3.48) wie

$$P_A \approx 0,8 \left(2 \frac{v_0}{v} \right)^6 \quad (3.78)$$

Dabei ist der Zahlenfaktor durch die zusätzliche Näherung für die Eigenenergien beeinflusst. Der Wert ist etwas niedriger als der entsprechende Wert der Zweizustandsnäherung mit Atomfunktionen (3.59) bzw. der Wert der Bornschen Näherung (3.60). Gegenüber dem entsprechenden Wert der exakten Lösung nach (2.49) bzw. (3.30) ist das Ergebnis um einen Faktor ≈ 2 zu groß.

Den Verlauf der Wahrscheinlichkeiten in Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen (mit zusätzlicher Näherung für $\varepsilon^{\pm}(X)$) zeigen Fig. 5a,b und Fig. 6a,b in Vergleich mit den entsprechenden exakten Ergebnissen und den Lösungen der Zweizustandsnäherung mit Atomfunktionen. Die Summe $P_E + P_A$ zeigen Fig. 7a,b ebenfalls in Vergleich mit dem exakten Ergebnis. Bei der Zweizustandsnäherung mit Atomfunktionen ist die Summe unabhängig von v immer $P_E + P_A = 1$.

IV Diskussion

Die Übergangswahrscheinlichkeiten für elastischen Stoß und für Austausch zeigen sowohl in der exakten Behandlung des einfachen Modells als auch in der allgemeinen Behandlung der Zweizustandsnäherung mit Atom- und Molekülfunktionen Oszillationen. Diese Oszillationen lassen sich qualitativ verstehen, wenn man den Dreikörperstoß als eine Reihe von Zweikörperstößen betrachtet, die abwechselnd an den Kernen M und M' stattfinden.

Für große Geschwindigkeiten $v \gg v_0$ geht die Wahrscheinlichkeit für elastischen Stoß im exakten Resultat und in den Zweizustandsnäherungen mit Atom- und mit Molekülfunktionen gegen $P_E \approx 1$.

Das Hochenergieverhalten der Austauschwahrscheinlichkeit in Zweizustandsnäherung mit Atomfunktionen ist identisch mit dem der 1. Bornschen Näherung. Da der führende Term der exakten Entwicklung [10] jedoch von der 1. und 2. Bornschen Näherung geliefert wird, ist das Ergebnis um einen Faktor $9/4$ zu groß.

In der Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen ist zu beachten, daß die Resultate für endliche Geschwindigkeiten v nicht galilei-invariant sind und von der Wahl des Koordinatensystems abhängen. Das Koordinatensystem nach Fig. 2 ist ein optimales System, da der Anfangszustand in diesem System allein durch die beiden niedrigsten Molekülfunktionen vollständig dargestellt wird.

In dem behandelten Beispiel mit δ -Potentialen verschwindet für große v die Austauschwahrscheinlichkeit in Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen mit der gleichen Potenz in $1/v$ wie die exakte Lösung. Sie ist ähnlich wie in der Näherung mit Atomfunktionen (bzw. in Bornscher Näherung) um einen Faktor ≈ 2 gegenüber dem exakten Resultat zu groß. Bei anderen Potentialen verschwindet jedoch die Austauschwahrscheinlichkeit in der Näherung mit einer kleineren Potenz in $1/v$ als das exakte Resultat.

Das Hochenergieverhalten der Übergangswahrscheinlichkeiten wird also durch die Zweizustandsnäherung mit Atomfunktionen besser dargestellt. Eine Ausnahme bildet bei dem Beispiel mit δ -Poten-

tialen die Austauschwahrscheinlichkeit, wo beide Näherungen ein ähnliches Resultat ergeben.

Im Bereich mittlerer und kleiner Geschwindigkeiten zeigt die Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen die bessere Übereinstimmung mit den exakten Ergebnisse. Selbst für sehr kleine Geschwindigkeiten wird noch der Abstand und die Lage der Maxima und Minima der Übergangswahrscheinlichkeiten richtig wiedergegeben. Die Näherung mit Atomfunktionen weist dagegen erhebliche Verzerrungen auf.

In die Lösungen der Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen gehen die Eigenenergien der beiden verwendeten Molekülzustände ein. Ersetzt man die exakten Eigenenergien durch die Energien, die man aus dem Heitler-London-Verfahren erhält, so sind für $v \rightarrow 0$ die Resultate der Näherung mit Molekülfunktionen identisch mit denen der Entwicklung nach Atomfunktionen.

Die Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen erscheint am besten gerechtfertigt für kleine Geschwindigkeiten $v \rightarrow 0$. Für diesen Bereich stimmt sie aber in dem Beispiel am wenigsten mit der exakten Lösung überein. So oszillieren z.B. die Übergangswahrscheinlichkeiten für $v \rightarrow 0$ um den Wert $1/2$ zwischen 0 und 1 und nicht wie in der exakten Lösung um den Wert $1/4$ mit $\sim \sqrt{v}$ abnehmender Amplitude. Außerdem ist für $v \rightarrow 0$ $P_E + P_A = 1$ und nicht $P_E + P_A = 1/2$. Der Grund dafür liegt in dem Verhalten des antisymmetrischen Molekülzustandes in dem behandelten Modell: Der antisymmetrische Bindungszustand geht bei Annäherung der Stoßpartner und bei kleinen internuklearen Abständen über in den Ionisationszustand mit verschwindender Energie. Beim Entfernen der Stoßpartner voneinander bleibt der antisymmetrische Anteil für $v \rightarrow 0$ adiabatisch in dem Ionisationszustand. Diese starke Kopplung an das Kontinuum führt zum Versagen der Zweizustandsnäherung für $v \rightarrow 0$.

Für den resonanten Streuprozess Proton-Wasserstoff haben Lockwood und Everhart [7] die Austauschwahrscheinlichkeiten in einen festen Winkel (30°) zwischen 0,7 und 50keV Einfallenergie gemessen. Sie erhalten ein oszillierendes Verhalten, wie es die exakte Lösung für das lineare Beispiel mit δ -Potentialen ergibt und wie

es auch die Zweizustandsnäherungen zeigen. Für die Abstände der Maxima bzw. Minima haben sie einen annähernd konstanten Wert bekommen, der mit

$$\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} = \frac{2\pi\hbar}{\langle Ea \rangle}$$

angegeben ist. Dabei sind v_1, v_2 die Geschwindigkeiten zweier benachbarter Maxima bzw. Minima, a ist die Distanz über die der Stoß stattfindet, und E ist eine Wechselwirkungsenergie, die mit der Oszillation verknüpft ist. Die Klammern deuten einen "effektiven Wert" dieser Größe an. Sie haben diesen effektiven Wert abgeschätzt zu

$$\langle Ea \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} E(s) ds$$

Dabei ist ds ein Wegelement des einfallenden Protons, und $E(s)$ ist die Wechselwirkungsenergie entlang des Weges. Ersetzt man die Wechselwirkungsenergie $E(s)$ durch die Energiedifferenz zwischen den Eigenenergien der niedrigsten symmetrischen und antisymmetrischen Molekülzustände, so ist das Ergebnis identisch mit dem Resultat der Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen.

Die experimentellen Werte von $[7]$ oszillieren ebenso wie die exakte Lösung des Modells mit δ -Potentialen zwischen $P_A > 0,1$ und $P_A \lesssim 0,9$. Dagegen oszillieren die Werte der Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen zwischen $P_A = 0$ und $P_A \leq 1$, und $P_A = 1$ gilt für $v \rightarrow 0$ (Bei der Näherung mit Atomfunktionen schwanken die Werte im ganzen Bereich zwischen $P_A = 0$ und $P_A = 1$). Die Abweichungen lassen sich ähnlich wie bei dem behandelten Beispiel auf eine starke Kopplung an einen weiteren Molekülzustand des H_2^+ -Moleküls zurückführen. Bates und Williams $[11]$ haben diese Kopplung berücksichtigt und eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielt.

Ein weiteres resonantes System ist der nukleare Streuprozess α -Teilchen- ${}^7\text{Li}$. Kelleter et al. $[9]$ haben die elastische Streuung in feste Winkel ($30^\circ, 47,5^\circ, 5^\circ, 60^\circ$) für Einfallssenergien von 8,6-12,5 MeV und 17,0-22,5 MeV gemessen. Sie erhalten

neben einer Untergrundstreuung ebenfalls ein oszillierendes Verhalten. Der oszillierende Anteil zeigt gute Übereinstimmung mit der Darstellung

$$P_E \sim \cos^2\left(\frac{1}{2\hbar v} E_{ex} S\right)$$

Dabei ist $\bar{E}_{ex}$ die mittlere Energiedifferenz zwischen den Eigenenergien der niedrigsten symmetrischen und antisymmetrischen stationären Molekülzustände. S ist die Ausdehnung des ${}^7\text{Li}$ -Kernes. Das ist wiederum das Ergebnis der Zweizustandsnäherung mit Molekülfunktionen, wobei das Integral über die Differenz der Eigenenergie entlang des Weges des einfallenden α -Teilchens durch den Mittelwert $\bar{E}_{ex} S$ ersetzt ist.

L i t e r a t u r :

- 1) Dettmann, K.: High energy treatment of atomic collisions, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 58, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1971
- 2) McDowell, M.R.C., Coleman, J.P.: Introduction to the theory of ion-atom collisions. Amsterdam-London, North Holland Publishing Company 1970
- 3) Bates, D.R., McCarroll, R., Advanc. Phys. 11, 39 (1962)
- 4) McCarroll, R., Proc. Roy. Soc. A, 264, 547 (1961)
- 5) Ferguson, A.F., Proc. Roy. Soc., A, 264, 540 (1961)
- 6) Breit, G., Ann. Phys. 34, 377 (1965)
- 7) Lockwood, G.J., Everhart, E.: Phys. Rev. 125, 567 (1962)
- 8) Helbig, H.F., Everhart, E.: Phys. Rev. 140, 715 (1965)
- 9) Kelleter, H., Hrehuss, G., Mayer-Böricke, C.: Nuclear Physics A, 210, 502 (1973)
- 10) Dettmann, K., Leibfried, G.: Z. Physik 210, 43 (1968)
- 11) Bates, D.R., Williams, D.A.: Proc. Phys. Soc. 83, 425 (1964)

Abbildungslegenden

Fig. 1: Bezeichnung der Potentiale und Massen im Dreikörpersystem

Fig. 2: Koordinatensystem des linearen Dreikörperstoßes

Fig. 3: Darstellung der Potentiale $w \sim \delta(x)$ und $w' \sim \delta(x-vt)$ im x-t-Koordinatensystem mit Andeutung des Grundzustandes

Dreikörpersystem mit $w(x) = w'(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \alpha \delta(x)$; $v_0 = \frac{\hbar \alpha}{2m}$

Fig. 4: Exakte Lösung der Übergangswahrscheinlichkeiten (numerische Auswertung)

Fig. 5a,b: Übergangswahrscheinlichkeiten für elastischen Stoß in Abhängigkeit von v/v_0 (Fig. 5a) bzw. v_0/v (Fig. 5b)

Fig. 6a,b: Übergangswahrscheinlichkeiten für Austausch in Abhängigkeit von v/v_0 (Fig. 6a) bzw. v_0/v (Fig. 6b)

Fig. 7a,b: Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten für Austausch und elastischen Stoß in Abhängigkeit von v/v_0 (Fig. 7a) bzw. v_0/v (Fig. 7b)

Fig. 8: Graphische Lösung der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Energieeigenwerte des Molekülsystems mit zwei gleichstarken, anziehenden δ -Potentialen im Abstand X

Fig. 9: Energieeigenwerte des Molekülsystems aus Fig. 8 als Funktion des Abstandes X

Fig. 10: Differenz zwischen symmetrischem und antisymmetrischem Energieeigenwert des Molekülsystems aus Fig. 8

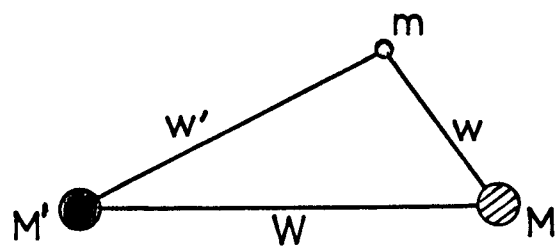


Fig. 1

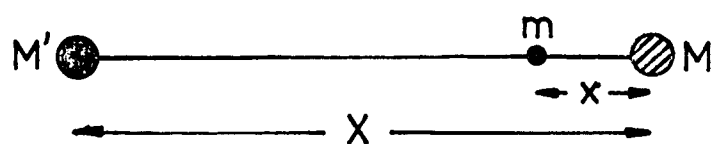


Fig. 2

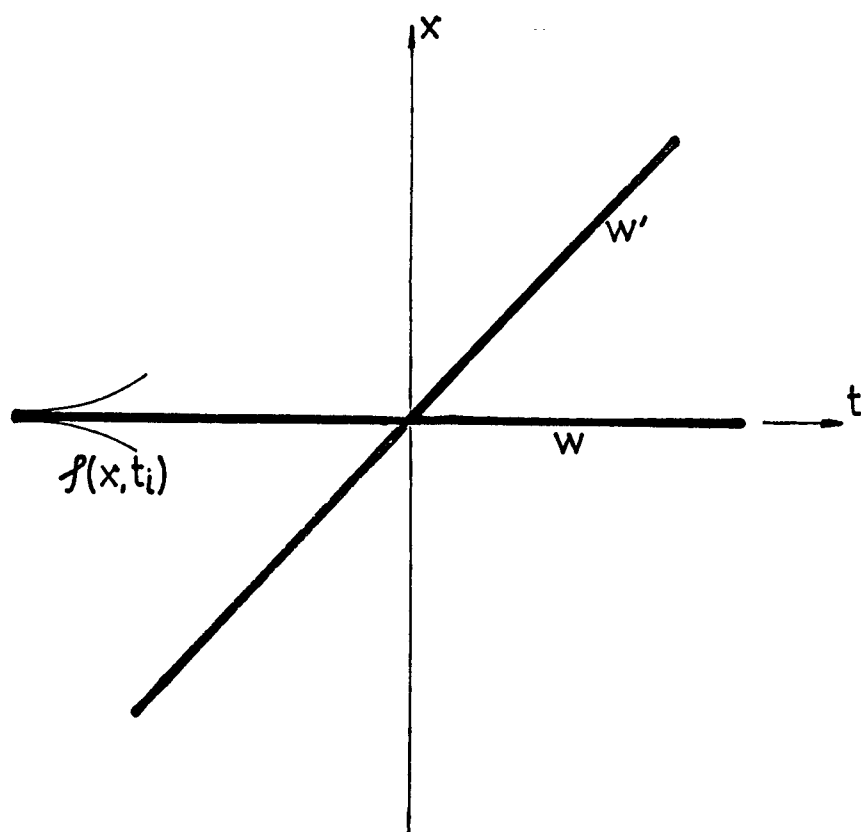


Fig. 3

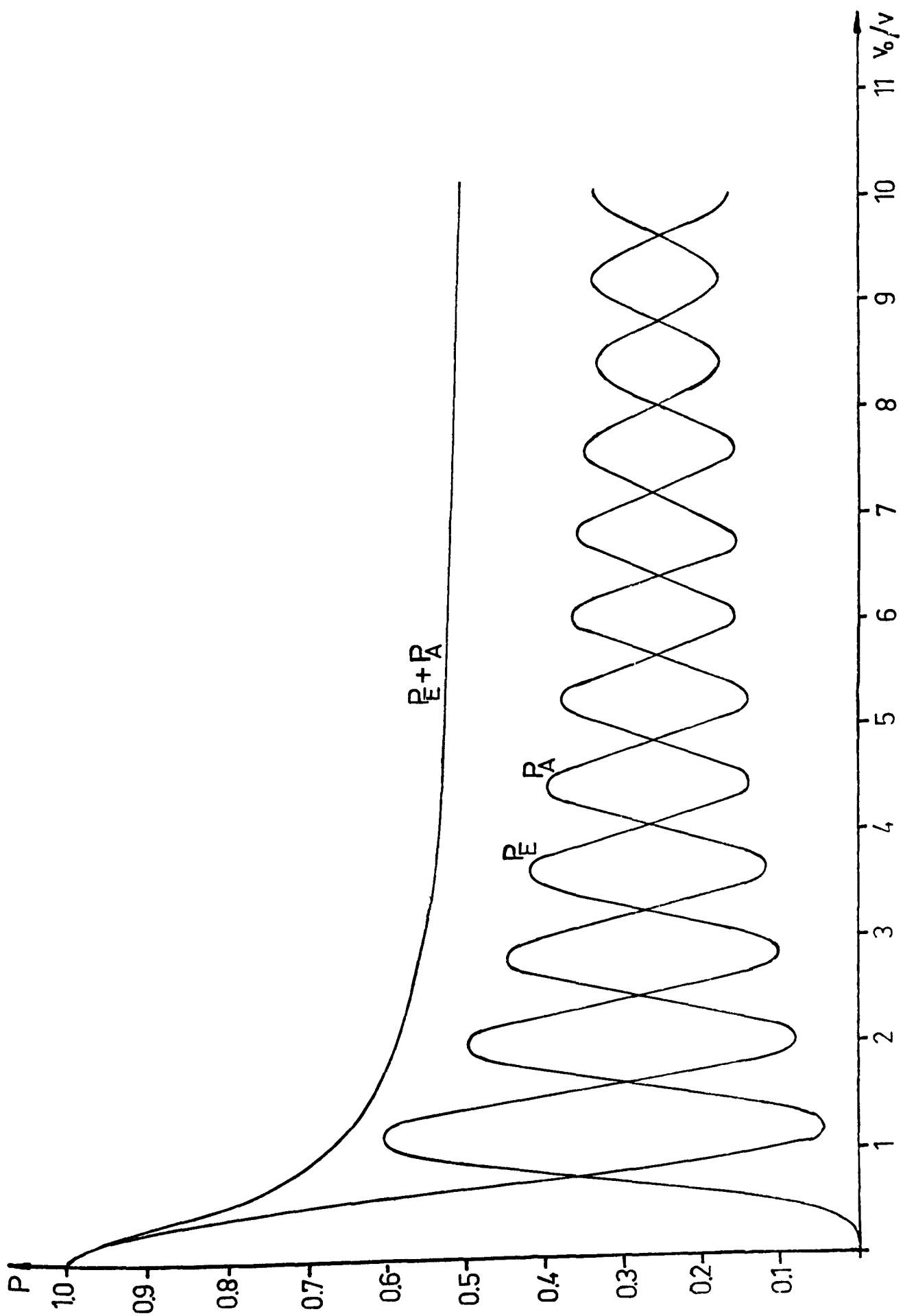


Fig. 4

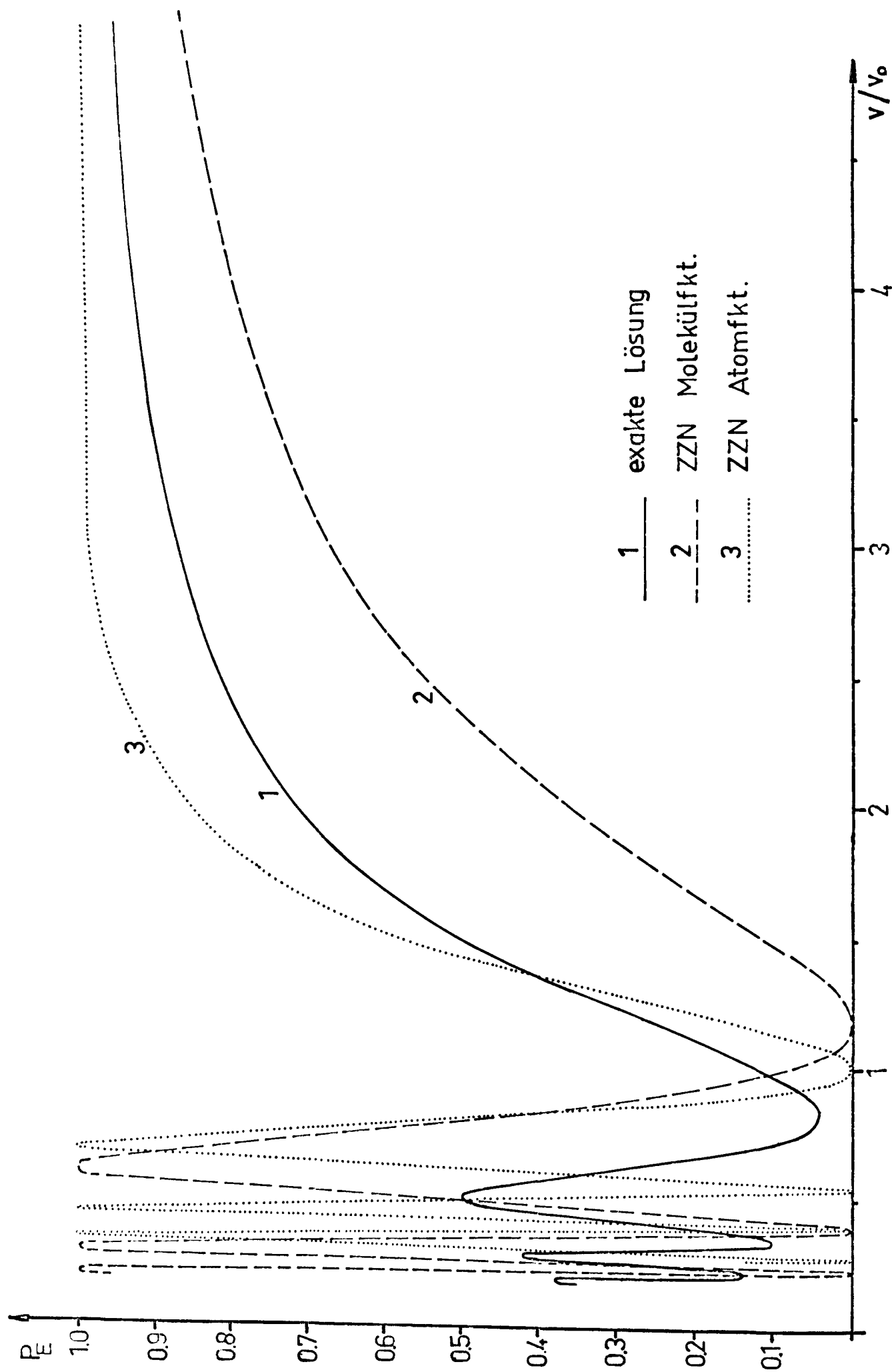


Fig. 5a

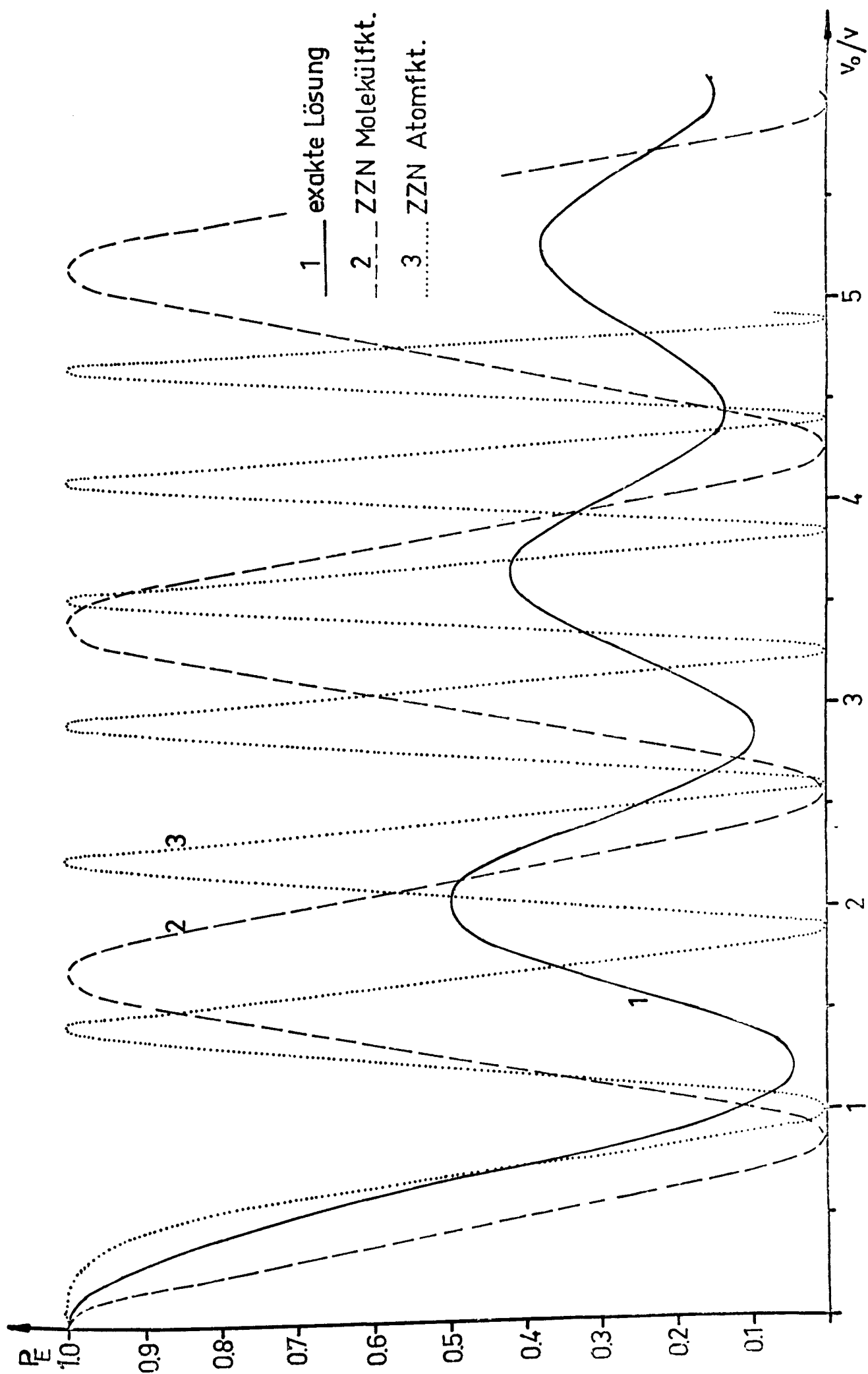


Fig. 5b

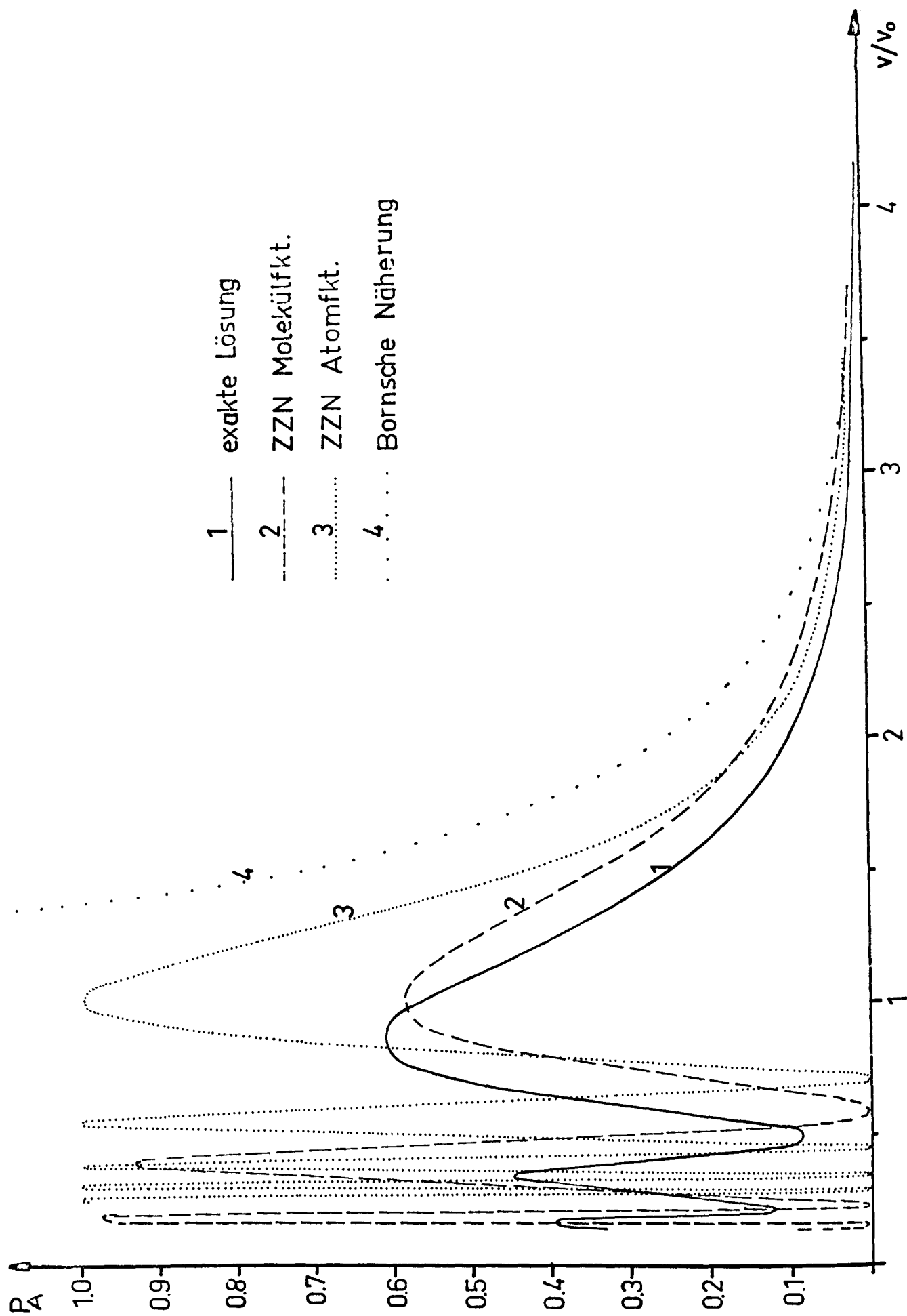


Fig. 6a

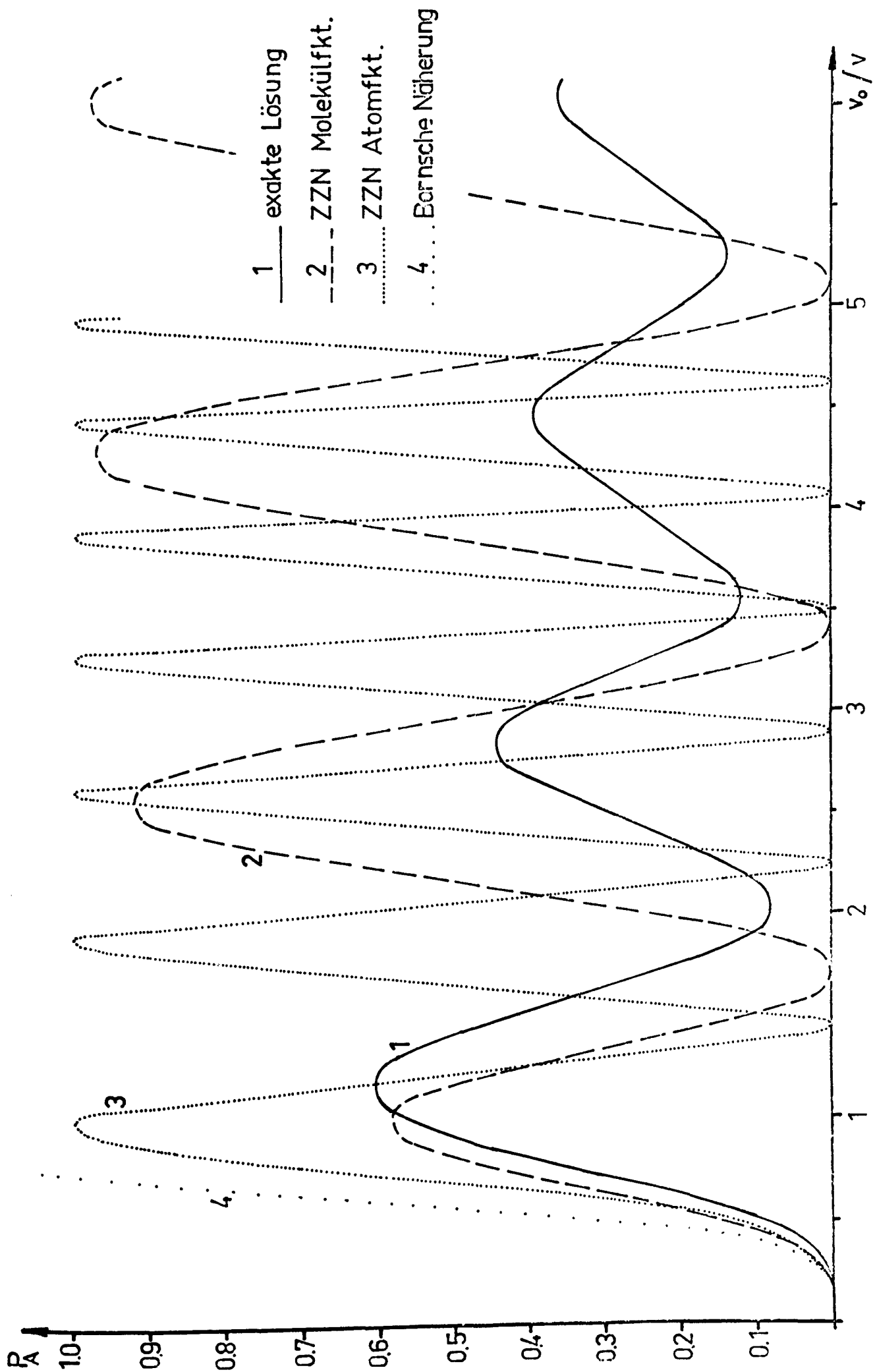


Fig. 6b

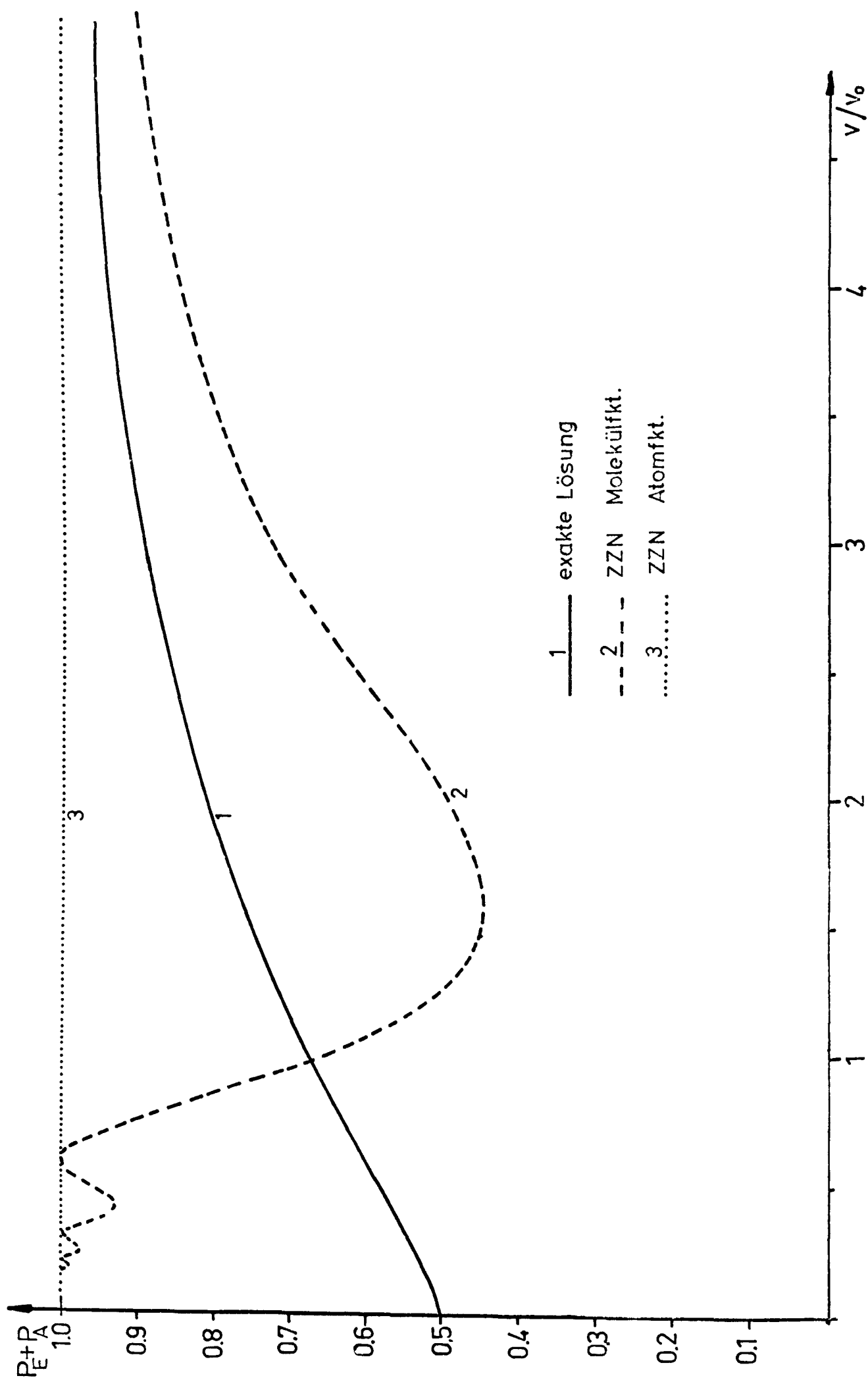


Fig. 7a

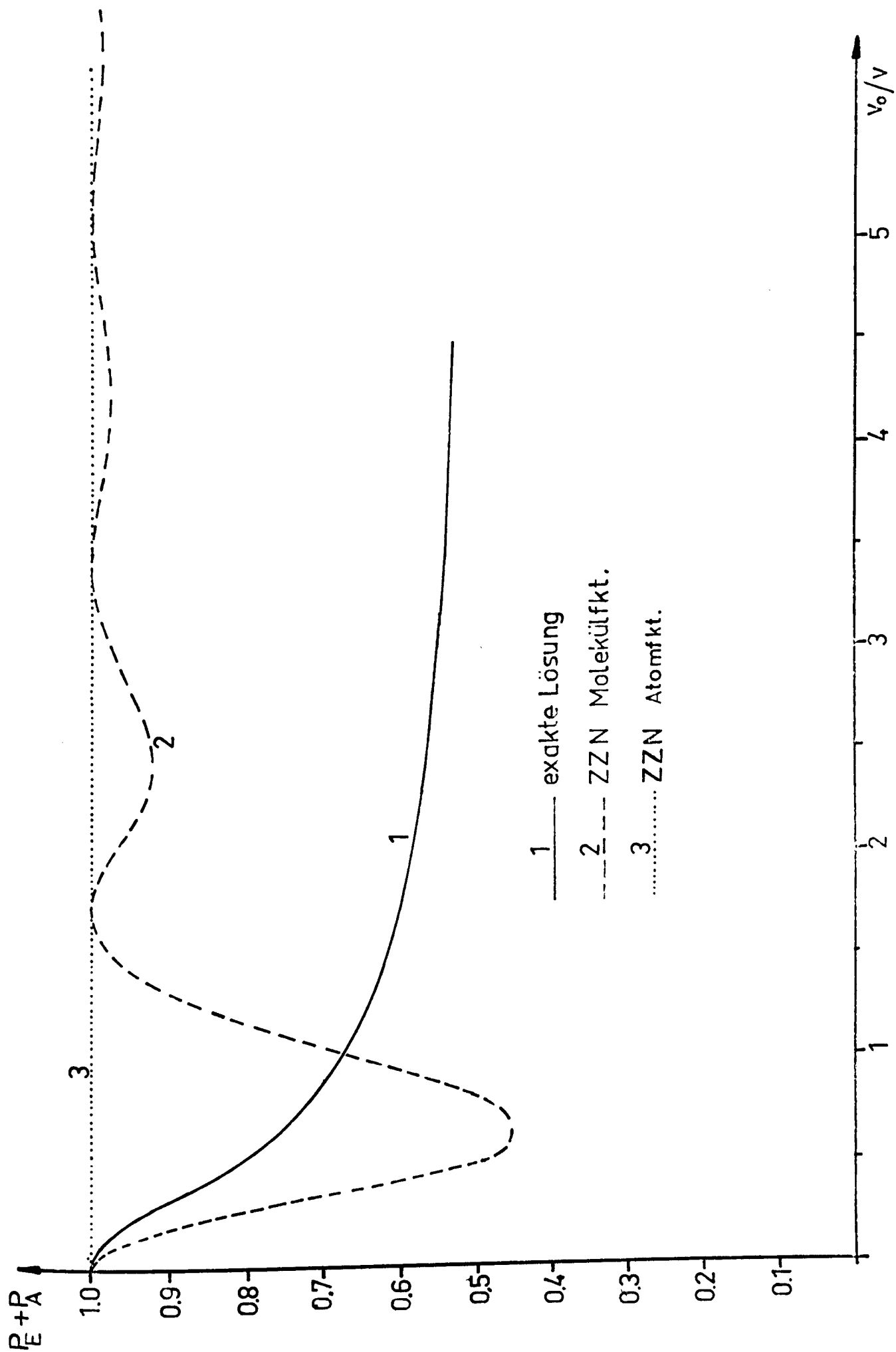


Fig. 7 b

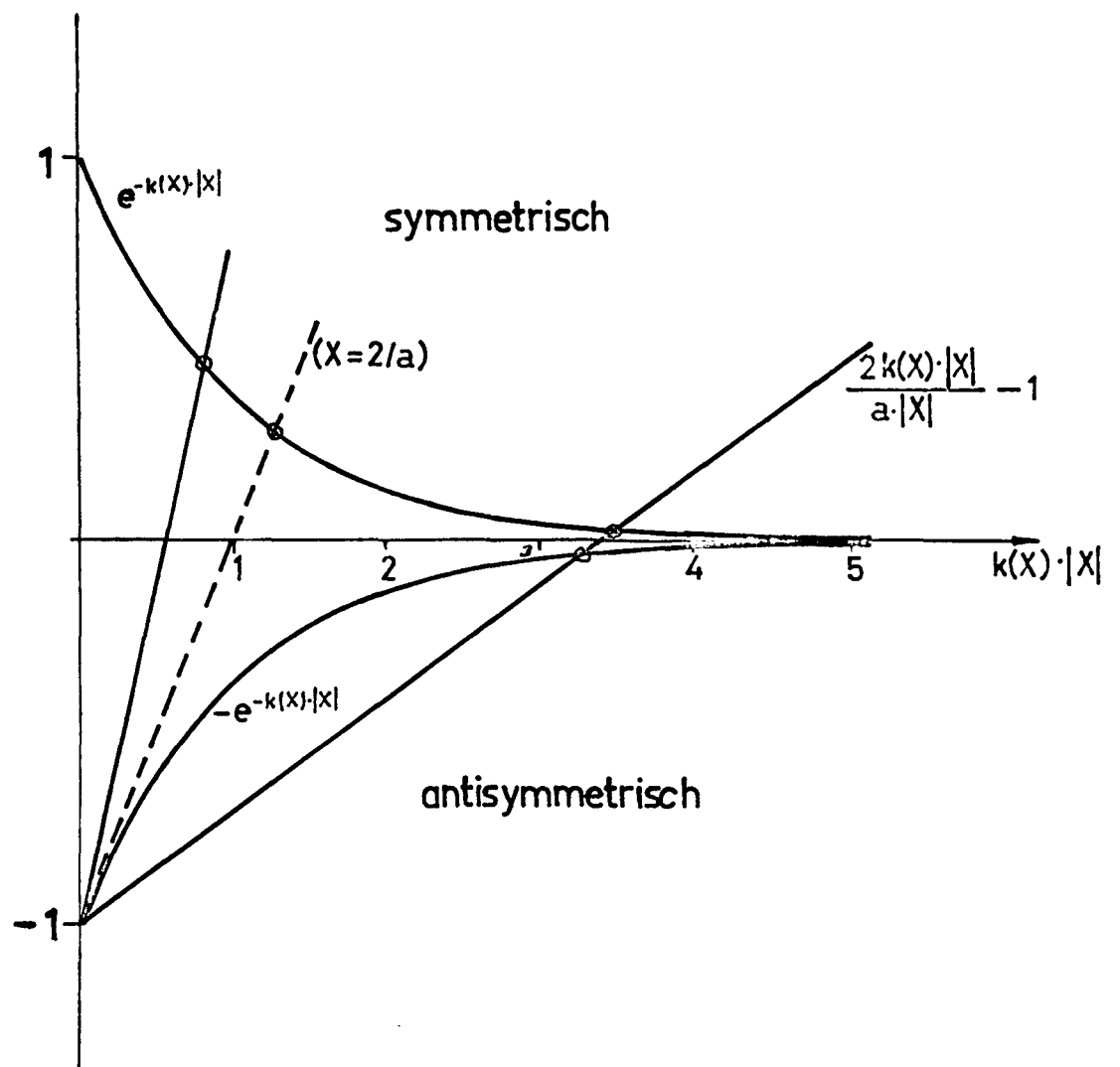


Fig. 8

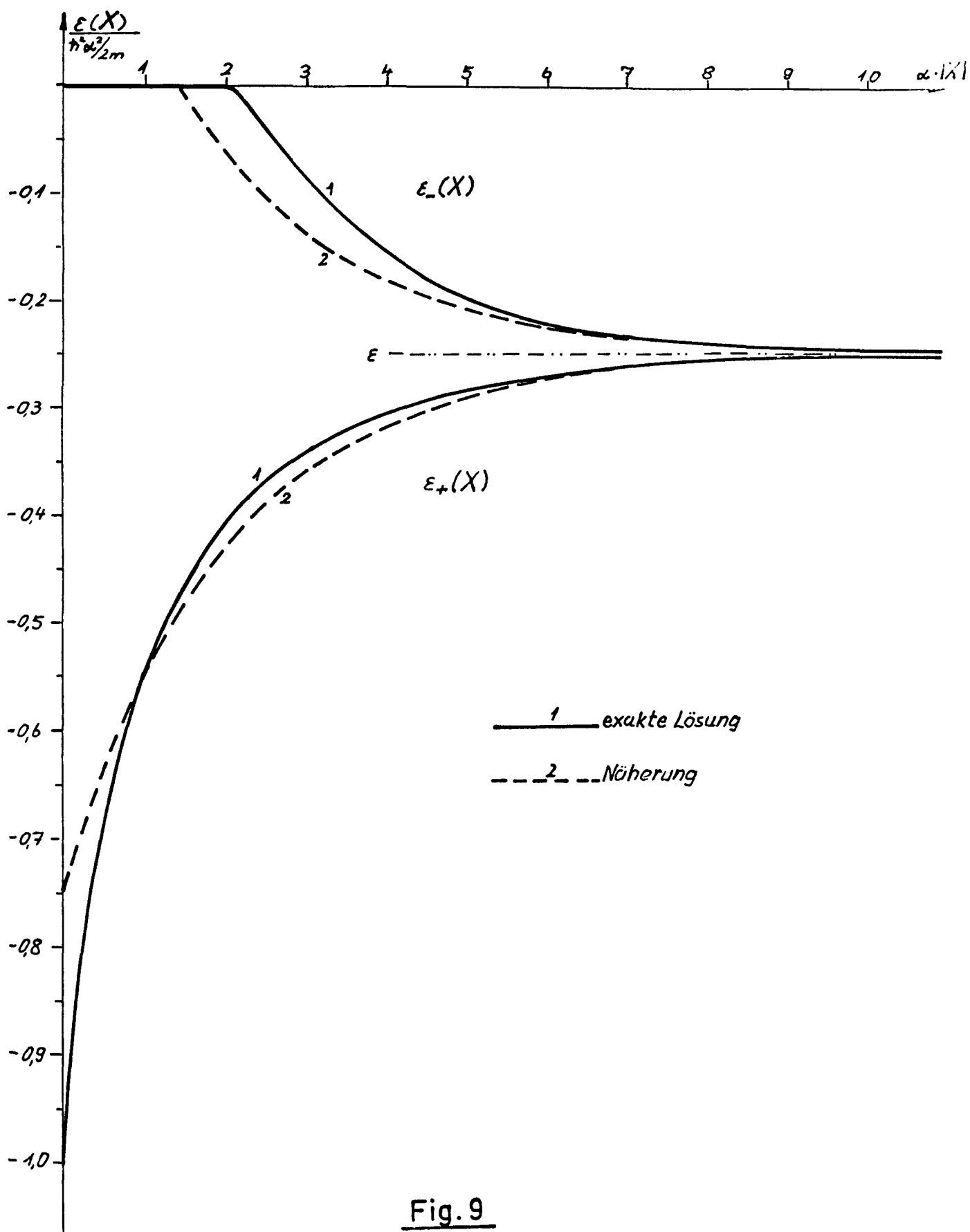


Fig. 9

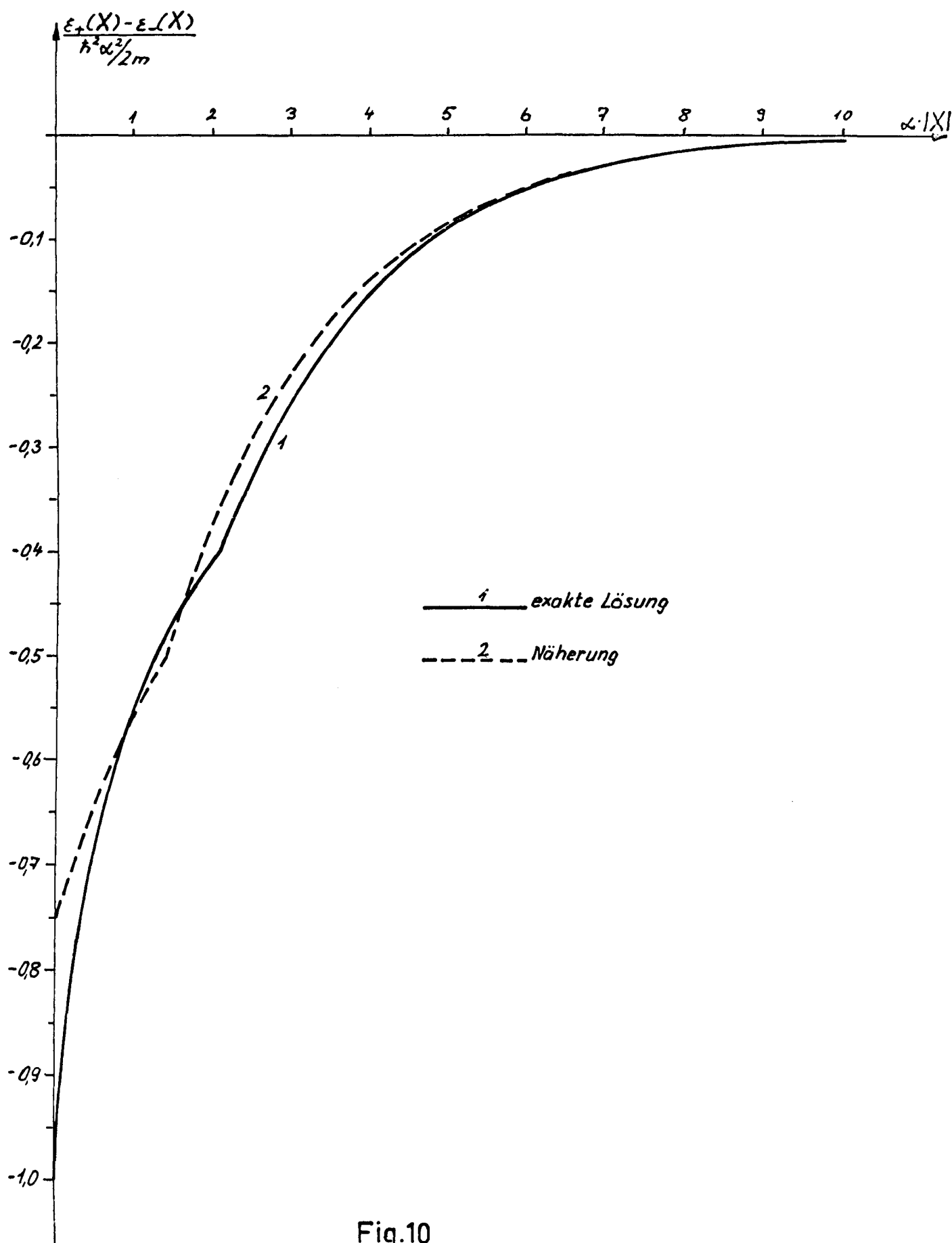


Fig.10