
**Theoretische Untersuchungen zur Wechselwirkung und Dynamik in den Stoßsystemen
Hg + Li, Na, K und Ar*(4s ³P_{2,0}) + Hg, H**

Dissertation

Linda Thiel

**Theoretische Untersuchungen zur Wechselwirkung
und Dynamik in den Stoßsystemen
Hg + Li, Na, K und Ar*(4s ³P_{2,0}) + Hg, H**

Linda Thiel

Dissertation

**Vom Fachbereich Physik der Technischen Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertation**

unter Anleitung von

**Prof. Dr. H. Hotop
Fachbereich Physik der TU Kaiserslautern**

und

**Prof. Dr. W. Meyer
Fachbereich Chemie der TU Kaiserslautern**

**Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 30. Januar 2004
TU Kaiserslautern D 386**

It is a capital mistake to theorize before one has data.
Insensibly one begins to twist facts to suit theories,
instead of theories to suit facts.

Sherlock Holmes in "A Scandal in Bohemia"

— **Sir Arthur Conan Doyle (1859–1930)**

Es gibt nichts Praktischeres als eine gute Theorie.

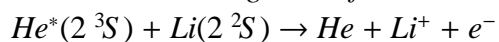
— **Immanuel Kant (1724–1804)**

Teile dieser Arbeit wurden bzw. werden wie folgt veröffentlicht:

Publikationen in Fachzeitschriften

M. Movre, L. Thiel and W. Meyer

Theoretical investigation of the autoionization process in molecular collision complexes:



J. Chem. Phys. **113** (2000) 1484–1490

L. Thiel, H. Hotop and W. Meyer

Ground-state potential energy curves of LiHg, NaHg, and KHg revisited

J. Chem. Phys. **119** (2003) 9008–9020

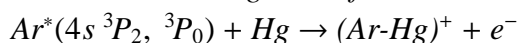
F. A. U. Thiel, L. Thiel, A. J. Yencha, M.-W. Ruf, W. Meyer and H. Hotop

Electron energy spectra due to ionizing collisions of metastable $\text{Ar}^(^3P_2)$, $\text{Ar}^*(^3P_0)$ and $\text{Kr}^*(^3P_0)$ atoms with mercury atoms*

J. Phys. B: At. Mol. Phys. (in Vorbereitung)

L. Thiel, H. Hotop and W. Meyer

Theoretical investigation of the autoionization process in molecular collision complexes:



J. Chem. Phys. (in Vorbereitung)

F. A. U. Thiel, L. Thiel, M.-W. Ruf, W. Meyer and H. Hotop

Angle-dependent electron energy spectra due to associative ionization in collisions of metastable Ar^ atoms with atomic hydrogen*

Eur. Phys. J. D (in Vorbereitung)

Konferenzbeiträge

L. Thiel, D. Spelsberg, W. Meyer, F. A. U. Thiel, A. J. Yencha and H. Hotop

Penning and assoziative ionization in collisions of state-selected metastable Ar^ atoms with mercury atoms*

Verhandl. DPG (VI) 36, 5/2001, Editors: H. Rottke, U. Eichmann and W. Sandner, p. 77,
The Seventh European Conference on Atomic and Molecular Physics (ECAMP VII),
Berlin, Deutschland, April 2 – 6, 2001

L. Thiel, H. Hotop and W. Meyer

Theoretical investigation of collisional autoionization in $\text{Ar}^(4s\ ^3P_{2,0}) + \text{H}$*

Book of Abstracts, P 156, 37. Symposium für Theoretische Chemie,
Bad Herrenalb, Deutschland, September 23 – 27, 2001

L. Thiel, H. Hotop and W. Meyer

Theoretical investigation of the autoionization process in the molecular collision complex

$Ar^*(4s\ ^3P_{2,0}) + H$

Book of Abstracts, Compiled by E. Ptasinska-Denga and R. Szmytkowski, p. 130,

Second Conference on the Elementary Processes in Atomic Systems (2. CEPAS),

Gdansk, Poland, September 2 – 6, 2002

L. Thiel, H. Hotop and W. Meyer

Ground state van-der-Waals interaction potentials of alkali-mercury systems revisited

Abstracts of contributed papers Vol. II, Editors: J. Anton, H. Cederquist, M. Larsson, E. Lindroth, S. Mannervik, H. Schmidt and R. Schuch, Fr195,

23rd International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC XXIII), Stockholm, Sweden, July 23 – 29, 2003

F. A. U. Thiel, L. Thiel, W. Meyer, M.-W. Ruf and H. Hotop

Angle-dependent electron energy spectra due to assoziative ionization in slow

$Ar^*(4s\ ^3P_{2,0}) + H(1\ ^2S)$ collisions

Abstracts of contributed papers Vol. II, Editors: J. Anton, H. Cederquist, M. Larsson, E. Lindroth, S. Mannervik, H. Schmidt and R. Schuch, Fr124,

23rd International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC XXIII), Stockholm, Sweden, July 23 – 29, 2003

Abstract

The central aim of this work is the detailed theoretical characterization of the autoionization process in collisions of metastable argon atoms with mercury and hydrogen atoms, $\text{Ar}^*(4s^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ and $\text{Ar}^*(4s^3P_{2,0}) + \text{H}(1s)$. The investigations were stimulated by recent experimental studies of the electron energy spectra for these collision complexes carried out in the group of Prof. H. Hotop. In order to test the quantum chemical description of the mercury atom and its van der Waals interaction, the ground-state potential energy curves of the alkali-mercury molecules LiHg, NaHg and KHg were reexamined in detail. Existing discrepancies between potential curves from previous quantum chemical calculations and those derived from different experiments could be clarified, and a new set of improved theoretical potentials was obtained.

For LiHg, the available experimental data from molecular beam scattering and spectroscopy are sufficient to fix the interaction potential. Therefore, these data were used in a weighted multiproperty fitting procedure in order to determine a reliable potential. In quantum mechanical calculations of the nuclear motion, the resulting best-fit potential is shown to reproduce all measurements within their respective uncertainties very well. For the quantum chemical calculations, a pseudopotential describing the Hg^{20+} core was adjusted to reproduce experimental excitation and ionization energies of the Hg atom at the coupled-cluster level. The new pseudopotential was checked in CCSD(T) calculations on LiHg. The calculated potential deviates somewhat from the best-fit potential, but provides still a reasonable overall agreement with the experimental data. This agreement supports the adopted computational procedure. Completely analogous CCSD(T) calculations for NaHg and KHg result in potentials which are similar to the ones calculated earlier by other authors. The equilibrium distances of these potentials are about $2 a_0$ smaller than the equilibrium distances of the empirical potentials determined in the seventies by the inversion of scattering data. This disagreement can be ascribed to the fact that in the inversion procedure the equilibrium distance is deduced from the weak-amplitude fast oscillations in the differential scattering cross section, which are difficult to measure accurately. Multiproperty fitting procedures for NaHg and KHg, in which the experimental data were complemented by reliable theoretical results, show that it is possible to reproduce the scattering data on the basis of potentials with theoretical equilibrium distances. Thus, the long-standing uncertainty about the alkali-mercury potentials has finally been resolved and, at the same time, we can conclude that the newly determined Hg-pseudopotential gives a reasonable description of mercury and its long-range interaction for calculations of van der Waals systems like $\text{A} + \text{Hg}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) and also $\text{Ar}^* + \text{Hg}$.

The autoionization process in the collision complexes $\text{Ar}^*(4s^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ und $\text{Ar}^*(4s^3P_{2,0}) + \text{H}(1s)$ was investigated using the local complex potential approximation. Within this approach the entrance channel is described by a complex resonance potential whose imaginary part — the so-called autoionization width — describes the ionization probability as a function of the internuclear distance. For both investigated systems, this work presents the first *ab initio* treatment of the autoionization process. In the collision complex $\text{Ar}^* + \text{Hg}$, the asymptote of the entrance channel lies energetically above the asymptote of the exit channel $\text{Ar} + \text{Hg}^+$. Both Penning ionization (PI) $\text{Ar}^* + \text{Hg} \rightarrow \text{Ar} + \text{Hg}^+ + e^-$ and associative ionization (AI) $\text{Ar}^* + \text{Hg} \rightarrow \text{ArHg}^+ + e^-$ are possible at

thermal collision energies. The resonance potential and the autoionization width which describe the entrance channel were determined in MRCI calculations in which the resonance state was defined through Feshbach projection based on orbital occupancy. Taking the spin-orbit interaction in the Ar^+ core into account, the calculated complex potentials are able to reproduce the available experimental data such as the absolute ionization cross sections, the collision energy dependence of the relative cross sections for Penning and associative ionization and the electron energy spectra. In particular, the dependence of the experimental electron energy spectra on the fine structure component in the entrance channel can be reproduced very well. A weak additional structure in the experimental spectrum of the system $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{Hg}$ at low electron energies is probably due to coupling of the resonance state to an additional autoionizing channel not included in the present calculations.

For the collision complex $\text{Ar}^* + \text{H}$, the excitation energy of the metastable argon atoms is smaller than the ionization energy of the hydrogen atom and consequently only associative ionization $\text{Ar}^* + \text{H} \rightarrow \text{ArH}^+(v^+, J^+) + e^-$ is possible at thermal collision energies. This system is of great theoretical interest because it incorporates all the difficulties one has to overcome in describing “true” associatively ionizing collision complexes. In particular, it is demanding to include the Rydberg states $\text{Ar-H}^*(n \geq 2)$ which converge to the ionic exit channel. The electronic interaction couples the resonance state and the Rydberg states, and the system can reach the ionization region at small internuclear distances only by passing through a multitude of avoided crossings. Our MCSCF calculations on the resonance state (including spin-orbit interaction in the Ar^+ core) and the lowest Rydberg states provide for the first time reliable adiabatic potentials and a convincing diabatic representation of the involved states. For the modelling of the direct ionization process, which is treated as the propagation of the system along a diabatic complex potential in analogy to Penning ionization, MRCI calculations using Feshbach projection were performed. The electron energy spectra, calculated on the basis of the complex *ab initio* potential within the $\Delta J = 0$ approximation (i.e. no rotational energy exchange upon electron emission), reproduce the overall vibrational and rotational structure in the experimental electron spectra well. Furthermore, variations in the experimental electron energy spectra with the detection angle are qualitatively reproduced within a simple model which assumes that the electrons possess — in addition to the dominant s-wave contribution — a certain p-wave amplitude which is found to vary with electron energy.

Zusammenfassung

Zentrales Ziel dieser Arbeit ist die genaue theoretische Charakterisierung des Autoionisationsprozesses in Stößen metastabiler Argon-Atome mit Quecksilber- und Wasserstoff-Atomen, $\text{Ar}^*(4s^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ und $\text{Ar}^*(4s^3P_{2,0}) + \text{H}(1s)$. Diese Untersuchungen wurden durch neue, in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Hotop unter Verwendung zustandsselektierter Ar^* -Atome durchgeführte elektronenspektrometrische Experimente an diesen Stoßsystemen motiviert. Zur Überprüfung der quantenchemischen Beschreibung des Quecksilber-Atoms und seiner van der Waals-Wechselwirkung wurden im Rahmen dieser Arbeit außerdem die Grundzustandspotentiale der Alkali-Quecksilber-Moleküle LiHg , NaHg und KHg im Detail untersucht. Dabei konnten die in der Literatur zu findenden Widersprüche zwischen den aus Rechnungen und verschiedenen Experimenten bestimmten Potentialen aufgeklärt werden, und es wurden verbesserte Wechselwirkungspotentiale erhalten, welche mit allen verfügbaren experimentellen Daten kompatibel sind.

Die für LiHg vorliegenden Daten aus Streu- und spektroskopischen Messungen sind ausreichend, um das Wechselwirkungspotential eindeutig festzulegen. Zur Bestimmung eines zuverlässigen Potentials wurde deshalb mit diesen Daten eine gewichtete Multiproperty-Fit-Prozedur durchgeführt. Das erhaltene Fit-Potential reproduziert in quantenmechanischen Rechnungen der Kerndynamik alle verfügbaren experimentellen Ergebnisse im Rahmen ihrer jeweiligen Unsicherheiten sehr gut. Es wurden dann für LiHg CCSD(T)-Rechnungen durchgeführt, in denen der Quecksilber-Rumpf Hg^{20+} durch ein Pseudopotential dargestellt wird. Die Parameter dieses Pseudopotentials wurden zuvor derart angepasst, dass experimentelle Anregungs- und Ionisierungsenergien des Hg-Atoms in Coupled-Cluster-Rechnungen reproduziert werden. Das so berechnete LiHg -Potential weicht leicht vom Fit-Potential ab, liefert aber ebenfalls eine gute Gesamtbeschreibung aller experimentellen Daten. Dies rechtfertigt den gewählten quantenchemischen Ansatz. Analoge CCSD(T)-Rechnungen für NaHg und KHg liefern Potentiale in ungefährer Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer Pseudopotential-Rechnungen anderer Autoren. Die Gleichgewichtsabstände dieser Potentiale sind jedoch um ungefähr $2 a_0$ kleiner als die Gleichgewichtsabstände der Anfang der siebziger Jahre durch Inversion von Streudaten bestimmten Potentiale, welche bisher in der Literatur anerkannt waren. Dieser große Unterschied kann darauf zurückgeführt werden, dass der Gleichgewichtsabstand bei der verwendeten Inversionsprozedur fast ausschließlich aus den schwachen schnellen Oszillationen im differentiellen Streuquerschnitt gewonnen wird, welche nur schwer mit genügend hoher Genauigkeit zu messen sind. Deshalb wurden für NaHg und KHg Multiproperty-Fits durchgeführt, in welche neben den verfügbaren experimentellen Daten auch zuverlässige theoretische Größen eingingen. Dadurch konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die Streuexperimente mit einem Potential zu reproduzieren, welches einen Gleichgewichtsabstand entsprechend den theoretischen Vorhersagen besitzt. Somit konnten die bisher bestehenden Widersprüche in den Alkali-Quecksilber-Potentiale aufgeklärt werden. Außerdem kann man davon ausgehen, dass das im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Hg-Pseudopotential eine gute Beschreibung des Quecksilber-Atoms und seiner langreichweitigen Wechselwirkung für Rechnungen zu den van der Waals-Systemen $A + \text{Hg}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) und auch $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ darstellt.

Die Autoionisationsdynamik in den Stoßkomplexen $\text{Ar}^*(4s^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ und $\text{Ar}^*(4s^3P_{2,0}) +$

H(1s) wurde auf der Basis lokaler komplexer Potentiale untersucht. Dabei wird der Eingangskanal durch ein komplexes Resonanzpotential beschrieben, dessen Imaginärteil — die Autoionisationsbreite — die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall ins elektronische Kontinuum als Funktion des Kernabstandes beschreibt. Für beide Systeme sind dies die ersten *ab initio* Rechnungen zum Autoionisationsprozess. Im Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ liegt die Asymptote des Eingangskanal energetisch oberhalb der Asymptote des Ausgangskanals $\text{Ar} + \text{Hg}^+$, und es kann bei thermischen Stoßenergien sowohl zu Penning-Ionisation (PI) gemäß $\text{Ar}^* + \text{Hg} \rightarrow \text{Ar} + \text{Hg}^+ + e^-$ als auch zu assoziativer Ionisation (AI) gemäß $\text{Ar}^* + \text{Hg} \rightarrow \text{ArHg}^+ + e^-$ kommen. In MRCI-Rechnungen wurden das Resonanzpotential sowie die Autoionisationsbreite zur Beschreibung des Eingangskanals bestimmt, wobei der Resonanzzustand durch eine auf Orbitalbesetzungen basierende Feshbach-Projektion definiert wurde. Unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Ar^+ -Rumpf ist es mit den berechneten komplexen Potentialen gelungen, die verschiedenen experimentellen Daten — wie absolute Ionisationsquerschnitte, Stoßenergieabhängigkeit der relativen Querschnitte für Penning- und assoziative Ionisation sowie Elektronenenergiespektren — gut zu reproduzieren. Insbesondere die in den experimentellen Elektronenspektren beobachtete Abhängigkeit vom Feinstrukturzustand im Eingangskanal konnte sehr gut beschrieben werden. Im experimentellen Elektronenspektrum des Systems $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{Hg}$ tritt bei kleinen Elektronenenergien eine schwache zusätzliche Struktur auf, welche wahrscheinlich von der Kopplung des Resonanzzustands an einen weiteren, im Rahmen der Rechnungen nicht berücksichtigten Autoionisationskanal herrührt.

Im Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{H}$ ist die Anregungsenergie der metastabilen Argon-Atome geringer als die Ionisierungsenergie des Wasserstoff-Atoms, und so kann bei thermischen Stoßenergien nur assoziative Ionisation $\text{Ar}^* + \text{H} \rightarrow \text{ArH}^+(v^+, J^+) + e^-$ auftreten. Dieses System ist von theoretischer Seite interessant, da es exemplarisch die Schwierigkeiten bei der Beschreibung der rein assoziativ ionisierenden Stoßsysteme aufzeigt. Es ergibt sich hier insbesondere das Problem der zum ionischen Ausgangskanal konvergierenden Rydberg-Zustände $\text{Ar-H}^*(n \geq 2)$, an welche der Resonanzzustand $\text{Ar}^*\text{-H}$ ankoppeln kann, so dass das System das Ionisationsgebiet bei kleinen Kernabständen nur über eine Vielzahl von (vermiedenen) Kreuzungen mit Rydberg-Zuständen erreichen kann. In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten MCSCF-Rechnungen zum Resonanzzustand und den unteren Rydberg-Zuständen ist es erstmals gelungen, zuverlässige adiabatische Potentiale zu erhalten und eine überzeugende diabatische Darstellung der involvierten Zustände (bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Ar^+ -Rumpf) zu erreichen. Zur Beschreibung des direkten Ionisationsmechanismus, welcher durch Propagation entlang eines diabatischen komplexen Eingangspotentials in Analogie zur Penning-Ionisation behandelt wird, wurden MRCI-Rechnungen mit Feshbach-Projektion durchgeführt. Die mit dem erhaltenen komplexen Potential durchgeführten Rechnungen zu den Elektronenenergiespektren (in der Näherung $\Delta J = 0$) sind in der Lage, die Vibrationsstufen sowie die Rotationsstrukturen in den gemessenen Elektronenspektren gut zu beschreiben. Die in den Experimenten beobachteten Änderungen der Elektronenenergiespektren mit dem Nachweiswinkel konnten mit Hilfe eines einfachen Modells qualitativ richtig reproduziert werden; dabei wird angenommen, dass neben dem dominanten Beitrag der s-Welle auch eine bestimmte, elektronenenergieabhängige Amplitude für p-Wellen-Emission existiert.

Abkürzungen:

AI	assoziative Ionisation
a.u.	atomare Einheiten (atomic units)
BSSE	Basissuperpositionsfehler (basis set superposition error)
CC	coupled-cluster
CCSD(T)	coupled-cluster singles doubles and perturbative triples
CI	configuration interaction
CM	Schwerpunktsystem (center-of-mass system)
CPP	Rumpfpolarisationspotential (core polarization potential)
ECP	effektives Rumpfpotential (effective core potential)
FWHM	full width at half maximum
HF	Hartree-Fock
IAD	interne Winkelverteilung des emittierten Elektrons (internal angular distribution)
MCSCF	multiconfiguration SCF
MO	Molekülorbital
MRCI	multireference configuration interaction
PI	Penning-Ionisation
QI	quasi-assoziative Ionisation
SCF	self-consistent-field
SD-CI	Singles-Doubles-CI
SO	Spin-Bahn (spin-orbit)

Inhaltsverzeichnis

Abstract	7
Zusammenfassung	9
Inhaltsverzeichnis	13
1 Einführung und Motivation	17
2 Theoretische Grundlagen	25
2.1 Quantenchemische Verfahren	25
2.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung	25
2.1.2 Das Hartree-Fock-Verfahren (HF-SCF)	27
2.1.3 Die Methode der Konfigurationswechselwirkung (CI)	28
2.1.4 Multiconfiguration-SCF (MCSCF) und Multireference-CI (MRCI)	30
2.1.5 Coupled-Cluster Methoden	30
2.1.6 Das Rumpfpolarisationspotential (CPP)	31
2.1.7 Das Pseudopotential	33
2.1.8 Der Basissuperpositionsfehler (BSSE)	34
2.2 Elastische Atom-Atom-Streuung	34
2.2.1 Streuamplitude und Streuphase	35
2.2.2 Streuquerschnitte	36
2.3 Beschreibung der Penning- und assoziativen Ionisation	36
2.3.1 Die Feshbach-Projektionsoperator-Methode	37

2.3.2	Die lokale Näherung	41
2.3.3	Differentielle Querschnitte und weitere Näherungen	41
2.4	Rechnerische Methoden	46
2.4.1	Das Numerov-Verfahren	46
2.4.2	Feshbach-Projektion und Bestimmung der totalen Autoionisationsbreite .	47
2.4.3	Berechnung von Elektronenspektren	48
2.4.4	Verwendete Programme	49
3	Alkali-Quecksilber-Wechselwirkungspotentiale	51
3.1	Elastische Streuquerschnitte	53
3.2	Inversionsprozedur	58
3.3	Details der Rechnungen	60
3.3.1	Beschreibung des Quecksilber-Atoms	60
3.3.2	Beschreibung der Alkali-Atome	64
3.3.3	Die molekularen Rechnungen	66
3.3.4	Der Multiproperty-Fit	66
3.4	Grundzustandspotential von LiHg	67
3.4.1	Frühere Arbeiten	67
3.4.2	Ergebnisse und Diskussion	71
3.5	Grundzustandspotential von NaHg	80
3.5.1	Frühere Arbeiten	80
3.5.2	Ergebnisse und Diskussion	83
3.6	Grundzustandspotential von KHg	93
3.6.1	Frühere Arbeiten	93
3.6.2	Ergebnisse und Diskussion	95
3.7	Vergleich der reduzierten Potentiale der Alkali-Quecksilber-Systeme	103
4	Das Stoßsystem Ar* + Hg	105
4.1	Einleitung	105

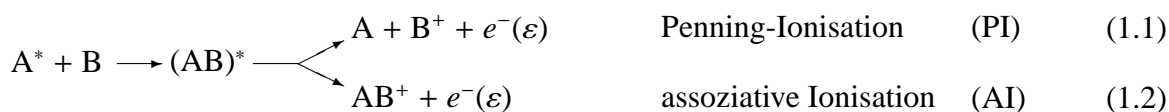
4.2	Der ionische Ausgangskanal ArHg^+	109
4.3	Der Grundzustand ArHg	110
4.4	Der Eingangskanal Ar^*Hg	111
4.4.1	Der Realteil des Resonanzpotentials	112
4.4.2	Der Imaginärteil des Resonanzpotentials	116
4.4.3	Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung	120
4.5	Diskussion und Vergleich mit experimentellen Daten	126
4.5.1	Ionisationsquerschnitte	126
4.5.2	Elektronenenergiespektren	134
5	Das Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{H}$	143
5.1	Einleitung	143
5.2	Der Stoßkomplex $\text{Ar}^* + \text{H}$	144
5.2.1	Details der MCSCF-Rechnungen mit Spin-Bahn-Wechselwirkung	144
5.2.2	Diskussion	147
5.3	Rechnungen zur assoziativen Ionisation	154
5.3.1	Der ionische Ausgangskanal ArH^+	154
5.3.2	Der Eingangskanal Ar^*H	157
5.3.3	Elektronenenergiespektren	164
6	Zusammenfassung und Ausblick	175
A	Lösung der radialen Kern-Schrödinger-Gleichung	179
A.1	Der Numerov-Algorithmus	179
A.2	Berechnung der Streuphasen	180
B	Atomare Energieniveaus ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung	183
B.1	Theoretische Grundlagen	183
B.2	Quecksilber	186
B.3	Argon	186

C	GTO-Basissätze	189
D	Die Alkali-Quecksilber-Potentiale	193
E	Die Argon-Quecksilber-Potentiale	195
F	Die Argon-Wasserstoff-Potentiale	197
G	Autoionisation im Stoßsystem $\text{He}^* + \text{Li}$	201
	Abbildungsverzeichnis	211
	Tabellenverzeichnis	215
	Literaturverzeichnis	219

Kapitel 1

Einführung und Motivation

Die Elektronenablösung in angeregten neutralen Stoßkomplexen gemäß den Reaktionsgleichungen



ist ein wichtiger Elementarprozess der Atom- und Molekülphysik, welcher in Gasentladungen, Flammen und Plasmen eine wesentliche Rolle spielt. Als Penning-Ionisation bezeichnet man den Prozess, bei welchem sich die schweren Teilchen nach dem Stoß wieder trennen und man asymptotisch einen Stoßpartner im Grundzustand und den anderen als Kation vorfindet. Als assoziative Penning-Ionisation oder kurz assoziative Ionisation (gelegentlich auch Chemi-Ionisation) bezeichnet man den Prozess, wenn ein Molekülion als einziges schweres Produktteilchen gebildet wird. Im Jahr 1927 erkannte Penning die große Bedeutung, welche die Ionisationsmechanismen (1.1) und (1.2) für die Entstehung von Ladungsträgern in Gasentladungsplasmen haben [Pen27].

In der Vergangenheit sind eine Vielzahl von Übersichtsartikeln zum Thema PI und AI erschienen. Der umfassendste Beitrag ist wohl derjenige von Yenchu aus dem Jahr 1984 [Yen84]. In diesem Übersichtsartikel wird sowohl über Molekularstrahl- als auch über Schwarm-Experimente berichtet und der Autor gibt eine umfangreiche Liste mit Referenzen an. Der Artikel von Siska aus dem Jahr 1993 [Sis93] beschränkt sich auf Betrachtungen von Gasphasenreaktionen in Molekularstrahlen und beschäftigt sich intensiv mit der Theorie der Penning-Ionisation. In den beiden genannten Artikeln sind alle relevanten Veröffentlichungen für den Zeitraum von 1980 bis etwa Mitte 1991 zusammengestellt.

In vielen bisher durchgeführten Untersuchungen zur Penning- und assoziativen Ionisation war das Projektilteilchen A^* ein metastabiles Edelgasatom [Yen85]: $\text{He}^*(1s2s\ ^1_3S)$, $\text{Ne}^*(2p^53s\ ^3P_{2,0})$, $\text{Ar}^*(3p^54s\ ^3P_{2,0})$, $\text{Kr}^*(4p^55s\ ^3P_{2,0})$ oder $\text{Xe}^*(5p^56s\ ^3P_{2,0})$. Aufgrund ihrer hohen Anregungsenergie und der daraus folgenden Vielzahl ionisierbarer Stoßpartner lag dabei ein Schwerpunkt auf He^* und Ne^* . Die Lebensdauern der metastabilen Edelgas-Zustände sind hinreichend groß (sie variieren von 20 ms im Fall von $\text{He}^*(2\ ^1S_0)$ bis hin zu etwa 9000 s im Fall von $\text{He}^*(2\ ^3S_1)$) [HRRY98], um bei thermischen Geschwindigkeiten die Flugstrecken in Vakuumapparaturen ohne nennenswer-

ten Strahlungszzerfall zu überdauern. Durch experimentelle Methoden der Zustandsselektion, z.B. durch optisches Pumpen unter Verwendung eines geeigneten Diodenlasersystems, ist eine Präparation der Eingangszustände im metastabilen Atomstrahl möglich, und es können so Unterschiede im Ionisationsvermögen der beiden metastabilen Zustände eines Edelgases untersucht werden.

Ist die Anregungsenergie des Projektils A^* größer als die Ionisierungsenergie des Targets B , so sind die Prozesse der Penning- und assoziativen Ionisation bis hin zum Grenzfall verschwindender Stoßenergie möglich. Solche Systeme bezeichnet man auch als Penning-Systeme. Aus heutiger Sicht kann man das Penning-System $\text{He}^* + \text{H}$ sicherlich als das "Modell-System der Penning-Ionisation" bezeichnen. Es wurde sowohl experimentell als auch theoretisch intensiv untersucht [HIMN71, Nak71, MSS72, HIM77, Bie78, MN79, Wai86, WRH88, Mer93, MRH⁺94, MMM⁺94, MM97]. Die bislang detailliertesten Messungen zu diesem System führte Merz im Rahmen seiner Dissertation durch [Mer93, MRH⁺94, MMM⁺94]. So untersuchte er u.a. die winkeldifferentiellen Elektronenenergiespektren für das System $\text{He}^*(2\ ^3S) + \text{H}$ und fand deutliche Winkelabhängigkeiten. Parallel zu den Experimenten wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Meyer *ab initio* Rechnungen auf Basis lokaler komplexer Potentiale durchgeführt [MMM⁺94, MM97], in welchen die formale quantenmechanische Theorie zur Penning-Ionisation, die seit Anfang der siebziger Jahre vorliegt [Nak69, Nak71, KN72, Bie78], erstmals vollständig angewandt wurde. Vor allem gelang es Movre und Meyer im Rahmen ihrer *ab initio* Rechnungen, die komplexen vom Elektronendrehimpuls l abhängigen elektronischen Kopplungsmatrixelemente zu bestimmen [MM97]. Damit konnte ein Drehimpulsübertrag vom Schwerteilchensystem auf das emittierte Elektron berücksichtigt werden, und so konnten die beobachteten Winkelabhängigkeiten in den Elektronenenergiespektren sehr gut reproduziert werden. In den bis dahin durchgeführten Untersuchungen zur Penning-Ionisation wurde meist angenommen, dass das Elektron im Moment der Autoionisation den Stoßkomplex als s -Welle verlässt ($l=0$). Diese Näherung erwies sich bei der Interpretation der fast ausschließlich unter einem festen Winkel aufgenommenen Elektronenenergiespektren oftmals als erfolgreich (siehe z.B. [RYH⁺96]). Ein weiteres Penning-System, für welches Winkelabhängigkeiten in den Elektronenenergiespektren gemessen wurden, ist das Stoßsystem $\text{He}^*(2\ ^3S) + \text{Li}$ [MMRH89, Mer89]. Für dieses System wurden — in Analogie zu den Untersuchungen zu $\text{He}^* + \text{H}$ — von Meyer und Movre vollständige *ab initio* Rechnungen zu den Potentialkurven und den l -abhängigen Kopplungsmatrixelementen durchgeführt. Es ergaben sich signifikante Beiträge zur Autoionisationsbreite für Elektronendrehimpulse von $0 \leq l \leq 4$, wobei die relativen Beiträge der einzelnen Drehimpulse stark mit dem Kernabstand variierten. Anhand dieses Systems konnte ich mich unter der Anleitung von Prof. W. Meyer und Dr. M. Movre in die Thematik der Penning-Ionisation sowie die Benutzung des Programmes zur Berechnung der Elektronenspektren einarbeiten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind publiziert [MTM00] und in Anhang G zu finden. Auch für dieses System zeigten die quantenmechanischen Rechnungen, dass die vom Kernabstand abhängige anisotrope Elektronenemission im molekülfesten Koordinatensystem (interne Elektronenwinkelverteilung) zu beobachtbaren Winkelleffekten in den gemessenen Elektronenenergiespektren führt. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für die beiden Systeme $\text{He}^* + \text{H}$ und $\text{He}^* + \text{Li}$ untermauert die Gültigkeit einer Beschreibung im Rahmen der Näherung lokaler komplexer Potentiale sowie die erhebliche Bedeutung, die dem Dreh-

impulsübertrag auf das emittierte Elektron bei der Autoionisation zukommt. Diese fundamentalen Stoßkomplexe der Penning-Ionisation können in Anbetracht dieser Ergebnisse als im Detail verstanden angesehen werden.

Zur anschaulichen Beschreibung des Penning-Ionisationsprozesses ist ein Modell geeignet, welches anhand der schematischen Potentialkurven in Abbildung 1.1 kurz erläutert werden soll. Der Eingangskanal $V^*(R)$ der sich annähernden Atome $A^* + B$ liegt im elektronischen Kontinuum des energetisch tiefer liegenden ionischen Ausgangskanals $V^+(R)$. Die Atome A^* und B bilden ein angeregtes Quasimolekül $(AB)^*$, das im Prinzip jederzeit unter Elektronenemission nach $(AB)^+$ autoionisieren kann. Bei nicht zu kleinen Elektronenenergien spielen Schwelleneffekte keine Rolle und der Ionisationsprozess kann bei den hier betrachteten thermischen Stoßenergien im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben werden. Man betrachtet den Ionisationsprozess als einen senkrechten Franck-Condon-Übergang zwischen dem Resonanzzustand $(AB)^*$ und den Kontinuumszuständen $(AB)^+ + e^-$, bei welchem der Kernabstand und der Kernimpuls zum Zeitpunkt der Elektronenemission erhalten bleiben. Damit lautet die Energiebilanz für den Ionisationsprozess:

$$V^*(\infty) + E_{\text{kin}}^*(\infty) = V^+(\infty) + E_{\text{kin}}^+(\infty) + \varepsilon(\infty) \quad (1.3a)$$

$$V^*(R) + E_{\text{kin}}^*(R) = V^+(R) + E_{\text{kin}}^+(R) + \varepsilon(R) \quad (1.3b)$$

Dabei bezeichnet $V^*(\infty) \equiv E(A^*)$ die Anregungsenergie im Eingangszustand und $V^+(\infty) \equiv IP(B)$ das Ionisationspotential für den Ausgangszustand. Das Franck-Condon-Prinzip verlangt, dass die lokale kinetische Energie der Schwerteilchenbewegung bei der Autoionisation erhalten bleibt, d.h. es gilt $E_{\text{kin}}^*(R) = E_{\text{kin}}^+(R)$. Dies entspricht einer separaten Erhaltung der lokalen Schwerteilchenenergie und der elektronischen Energie des Systems. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die asymptotisch definierte Energie $E_{\text{kin}}^*(\infty)$ in den nachfolgenden Kapiteln als Stoßenergie E_{rel} bezeichnet wird. Die Energie eines beim Kernabstand R emittierten Elektrons ergibt sich somit aus dem Differenzpotential von Eingangskanal $V^*(R)$ und Ausgangskanal $V^+(R)$:

$$\varepsilon(R) = V^*(R) - V^+(R) \quad (1.4)$$

Führt man dann zur weiteren Charakterisierung die als Sollenergie bezeichnete Größe $E_0 = E(A^*) - IP(B)$ ein, so sind grundsätzlich zwei verschiedene Abstands- und Energiebereiche zu unterscheiden, bei welchen Autoionisation möglich ist. Der Teil des Spektrums, für den die resultierende Elektronenenergie $\varepsilon(R)$ kleiner als die Summe von E_0 und $E_{\text{kin}}^*(\infty)$ ist, kann der Penning-Ionisation zugeordnet werden, der Energiebereich mit $\varepsilon(R) > E_0 + E_{\text{kin}}^*(\infty)$ der assoziativen Ionisation. AI findet im allgemeinen bei kleinen Kernabständen in der Nähe des klassischen Umkehrpunktes der Eingangspotentialkurve statt (siehe Abbildung 1.1). Die theoretische Beschreibung des Zerfalls von $(AB)^*$ kann durch die Einführung einer lokalen Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ erfolgen, welche als Imaginärteil zur potentiellen Energie eingeführt wird. In Anlehnung an die Kernphysik spricht man in diesem Zusammenhang auch von einem lokalen komplexen (oder auch optischen) Potential $V_{\text{opt}} = V^*(R) - \frac{i}{2} \cdot \Gamma(R)$. Im Rahmen dieses Konzeptes ist $\Gamma(R)$ eine Resonanzbreite für den Zerfall in das elektronische Kontinuum und kann für festen Kernabstand R aus den statischen

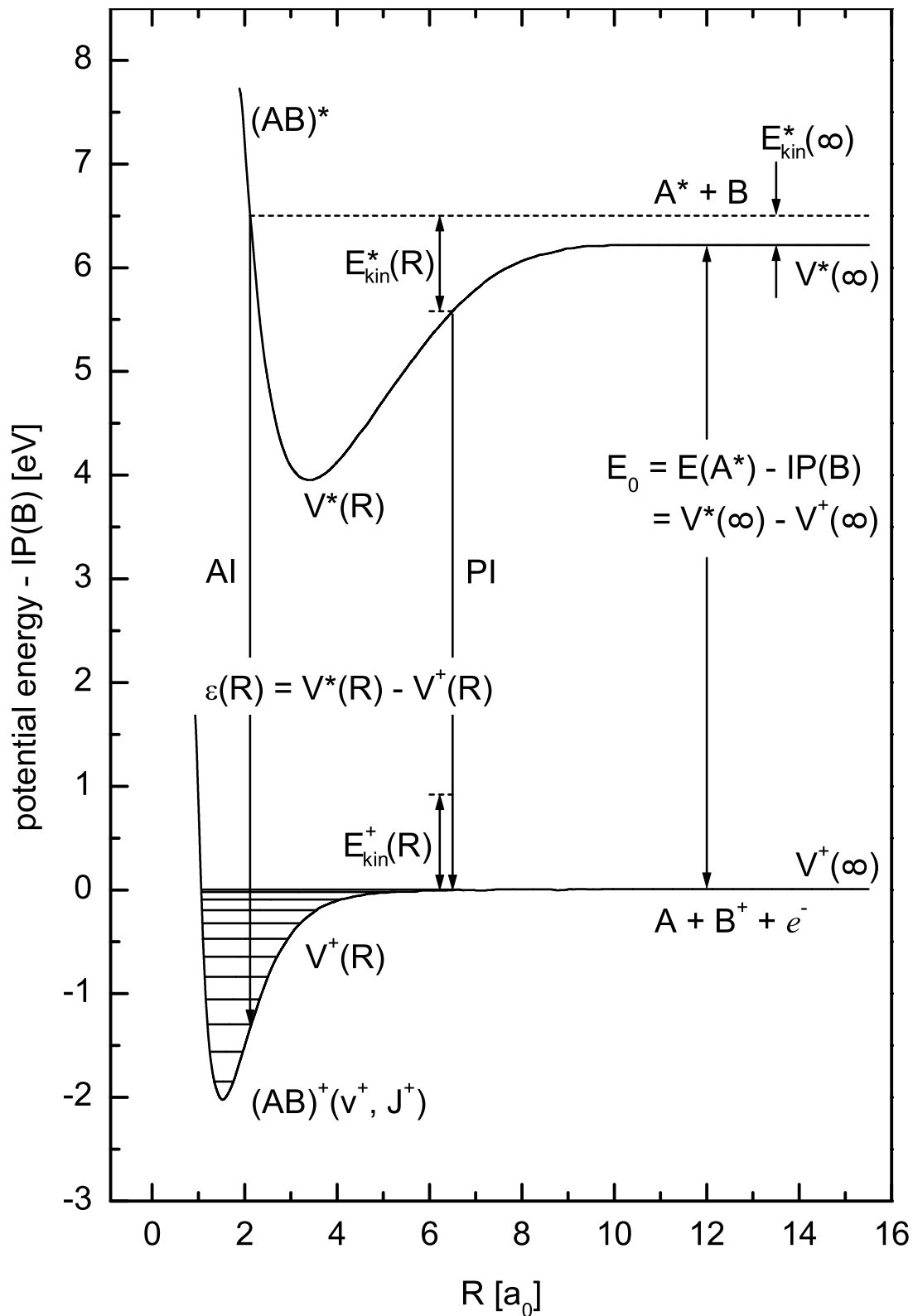


Abbildung 1.1: Schematisches Potentialkurvenmodell zur Beschreibung der Penning- und assoziativen Ionisation. $E_{kin}^*(\infty)$ bezeichnet die asymptotisch definierte Stoßenergie, $E_{kin}^*(R)$ ist die klassische lokale kinetische Energie der schweren Teilchen und $\varepsilon(R)$ ist die kinetische Energie des Elektrons bei Ionisation beim Kernabstand R .

elektronischen Eigenschaften des Systems bestimmt werden. Sie ist im Bereich größerer R in etwa proportional zur Austauschwechselwirkung der beteiligten Elektronenorbitale, d.h. sie steigt mit abnehmendem Kernabstand im wesentlichen exponentiell an bis zu einer gewissen Sättigung bei kleinen R . Die Schwerteilchenbewegung im Eingangskanal wird durch das lokale komplexe Potential V_{opt} und der Übergang ins elektronische Kontinuum $(AB)^+ + e^-$ durch die Übergangsmatrixelemente (nach Partialwellenzerlegung) $\langle u_{j^+}^+ | V_l | u_j \rangle$ bestimmt. Dabei sind $u_{j^+}^+$ bzw. u_j die radialen Kernwellenfunktionen im Ausgangs- bzw. Eingangskanal zu den Schwerteilchendrehimpulsen J^+ bzw. J ($\vec{J} = \vec{J}^+ + \vec{l}$), und die elektronischen Kopplungsmatrixelemente $V_l(R)$ sind mit der totalen Autoionisationsbreite über $\Gamma(R) = 2\pi \sum_l |V_l(R)|^2$ verknüpft.

Ist in einem Stoßsystem die Anregungsenergie des Projektils A^* niedriger als das Ionisierungspotential des Targets B , d.h. die Asymptote des Eingangskanals $A^* + B$ liegt unterhalb der Asymptote des ionischen Ausgangskanals $A + B^+$, so ist AI unter Umständen noch möglich, während PI bei thermischen Stoßenergien energetisch nicht mehr erlaubt ist. Für die rein assoziativ ionisierenden Systeme sind zwei Möglichkeiten für die relative Lage der Potentialkurven des Eingangs- und Ausgangskanals denkbar (siehe Abbildung 1.2). Taucht das Potential des Eingangskanals über eine Kurvenkreuzung bei kleinen Kernabständen in das elektronische Kontinuum der Endzustände $AB^+ + e^-$ ein (Abbildung 1.2(a)), so kann es ab dem Kreuzungspunkt durch elektronische Kopplung zur Autoionisation kommen, und eine theoretische Beschreibung sollte in Analogie zur Beschreibung der Penning-Systeme möglich sein. Verläuft das Potential des Eingangskanals stets unterhalb des Potentials des ionischen Ausgangskanals (Abbildung 1.2(b)), so ist Autoionisation nur über Vibrations- und Rotationskopplung möglich. Die Autoionisationsdynamik der rein assoziativ ionisierenden Systeme, wie es z.B. die schweren Edelgas-Wasserstoff-Systeme $Rg^* + H$ ($Rg = Ar, Kr$ und Xe) sind, ist weit weniger intensiv untersucht und verstanden als die der Penning-Systeme.

Für eine detaillierte Interpretation experimenteller Energieverteilungen der Elektronen, welche bei der Penning- und/oder assoziativen Ionisation emittiert werden, sind theoretische Untersuchungen unerlässlich. Zwar lassen sich aus einem experimentellen Elektronenenergiespektrum unter Umständen mittels der Beziehung $\varepsilon(R) = V^*(R) - V^+(R)$ Informationen über die involvierten Potentiale extrahieren, z.B. Bestimmung der Potentialtopftiefe des Resonanzpotentials [HRRY98], jedoch geben die Experimente keine ausreichenden Informationen, um beide Potentiale $V^*(R)$ und $V^+(R)$ sowie die Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ (oder gar die einzelnen Kopplungsmatrixelemente) vollständig festzulegen. Zudem könnten aufgrund der im Allgemeinen in Experimenten vorliegenden Mittelungen durch z.B. Stoßenergieverteilung oder Auflösungsvermögen des Elektronenspektrometers interessante Strukturen verdeckt werden. Eine Stärke der Theorie ist es, Zustände detaillierter "präparieren" zu können, so können z.B. selektiv einzelne Schwerteilchendrehimpulse oder diskrete Stoßenergien untersucht werden. So kann das "perfekte" Experiment simuliert werden, und es ist anhand dessen eine Abschätzung möglich, ob die Durchführung eines Experiments unter bestimmten experimentellen Bedingungen lohnend ist. Eine enge Zusammenarbeit von Theorie und Experiment ist in diesem Sinne notwendig und sinnvoll. Motiviert durch die elektronenspektrometrischen Messungen von F. Thiel [Thi03] in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Hotop wurde im Rahmen dieser Arbeit die Ionisation zum einen in dem Penning-System $Ar^*(3p^5 4s^3 P_{2,0}) + Hg$ und

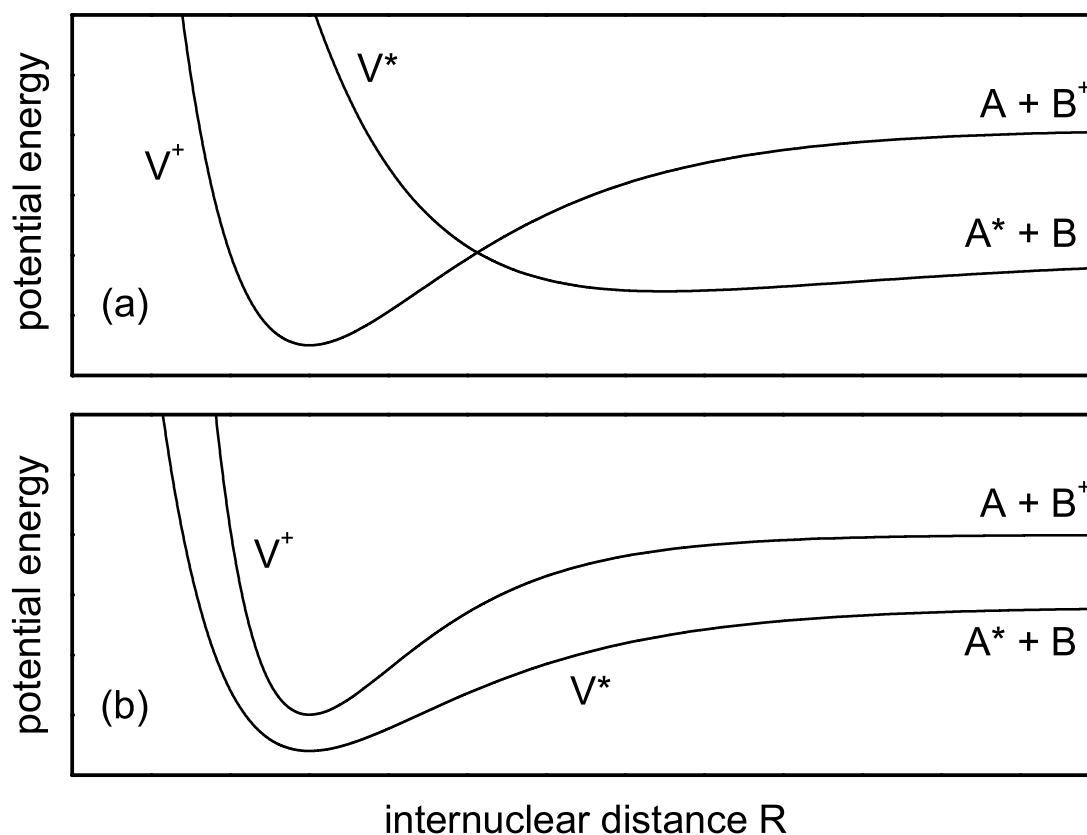


Abbildung 1.2: Mögliche relative Lagen der Potentialkurven des Eingangs- und Ausgangskanals für bei thermischen Stoßenergien rein assoziativ ionisierende Stoßsysteme:
 (a) Das Potential des Eingangskanals taucht bei kleinen Kernabständen in das elektronische Kontinuum der Endzustände $AB^+ + e^-$ ein, Autoionisation ist durch elektronische Kopplung möglich. (b) Das Potential des Eingangskanals verläuft stets unterhalb des Potentials des ionischen Ausgangskanals, Autoionisation ist nur durch rovibronische Kopplung möglich.

zum anderen in dem Stoßsystem $Ar^*(3p^5 4s^3 P_{2,0}) + H$ auf Basis lokaler komplexer Potentiale in *ab initio* Rechnungen untersucht. Meines Wissens existieren für beide Systeme bisher keine *ab initio* Daten zum Wechselwirkungspotential im Eingangskanal sowie zu den Elektronenenergiespektren.

Die Ionisation im Stoßsystem $Ar^*(^3P_{2,0}) + Hg$ ist von Interesse, da dieser Prozess ein wichtiger Elementarprozess in Hg-Gasentladungslampen ist, in denen sich als Startergas Argon befindet [CLL02]. Ein Problem bei der theoretischen Beschreibung des Stoßkomplexes liegt im van der Waals-Charakter des Systems, da die genaue Bestimmung von schwach-gebundenen Potentialen für ein schweres Atom mit relativistischen Effekten, wie Quecksilber es ist, eine schwierige Aufgabe für die Quantenchemie darstellt. Außerdem zeigen die zustandsselektiert gemessenen Elektronenenergiespektren des Systems eine Abhängigkeit vom Feinstrukturzustand im Eingangskanal, und so muss die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Argon-Atom in den Rechnungen zu den Elektronenspektren berücksichtigt werden. Mit den im Rahmen dieser Arbeit in MRCI-Rechnungen

mit Feshbach-Projektion bestimmten, Spin-Bahn-gekoppelten Resonanzpotentialen und den zugehörigen effektiven Autoionisationsbreiten ist es gelungen, die experimentellen Elektronenenergiespektren und insbesondere die Unterschiede in der Form der Spektren für $\text{Ar}^*(^3P_2)$ und $\text{Ar}^*(^3P_0)$ sehr gut zu reproduzieren. Auch die berechneten Ionisationsquerschnitte und ihre Stoßenergieabhängigkeit stimmen im Wesentlichen mit den experimentellen Daten überein.

Das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$ ist mehr von theoretischer Seite her interessant, da es exemplarisch die Schwierigkeiten bei der Beschreibung der rein assoziativ ionisierenden Stoßsysteme sowie die Problematik der niederenergetischen Elektronenstreuung aufzeigt. Es ergibt sich zum einen das Problem der zum ionischen Ausgangskanal konvergierenden Rydberg-Zustände, so dass das System das Ionisationsgebiet nur über eine Vielzahl von (vermiedenen) Kreuzungen mit diesen Zuständen erreichen kann. Zum anderen werden bei der Ionisation langsame Elektronen im Energiebereich 0–1.7 eV emittiert. Eine Untersuchung des Systems in seiner vollen Komplexität war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Als ein erster Schritt zur Berechnung von diabatischen Potentialen, welche zur Berechnung der Kerndynamik des Stoßsystems geeignet sind, wurden MCSCF-Rechnungen für den Resonanzzustand und die unteren Rydberg-Zustände durchgeführt, wobei die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Ar^+ -Rumpf berücksichtigt wurde. In diesen Rechnungen ist es gelungen, stetige adiabatische Potentiale zu erhalten und eine überzeugende diabatische Darstellung der involvierten Zustände zu erreichen, so dass es auf Basis dieser Ergebnisse möglich sein sollte, voll korrelierte Potentiale zu bestimmen. In einem ersten Schritt zur theoretischen Beschreibung der Ionisation in diesem Stoßsystem wurden die Elektronenenergiespektren aus dem direkten Ionisationsprozess, welcher durch Propagation entlang eines diabatischen komplexen Eingangspotentials in Analogie zur Penning-Ionisation beschrieben werden kann, berechnet, und die theoretischen Spektren geben die in den gemessenen Elektronenenergiespektren beobachteten Strukturen gut wieder. Um die in den experimentellen Elektronenspektren beobachtete Winkelabhängigkeit zu untersuchen, wurden unter Zugrundelegung eines einfachen Ansatzes für die komplexen Kopplungsmatrixelemente Modell-Rechnungen für die winkeldifferentiellen Elektronenspektren durchgeführt, und es konnten so die beobachteten Abhängigkeiten qualitativ richtig reproduziert werden.

Um die Qualität der Rechnungen zu $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ und speziell die Qualität der quantenchemischen Beschreibung von Quecksilber zu überprüfen, sollte im Laufe der durchgeführten Rechnungen ein Vergleich mit dem entsprechenden Alkali-Quecksilber-System KHg vorgenommen werden, basierend auf der oft verwendeten Annahme, dass sich metastabile Edelgasatome in vielen Aspekten wie Alkali-Atome verhalten [Sis93, HRRY98]. Bei der Beschäftigung mit den Grundzuständen der Alkali-Quecksilber-Systeme (A-Hg-Systeme, A = Li, Na, K) fanden wir erhebliche Diskrepanzen zwischen den älteren, durch Inversion von Atom-Atom-Streudaten bestimmten Grundzustandspotentialen von Buck *et al.* [BP71, BKP72, BHHP74] und den neueren spektroskopischen Experimenten sowie den quantenchemischen Rechnungen verschiedener Autoren [CRSP91, WMPH91, CRSP92, GH94, GMW⁺94, GDL⁺95, GL95, GLW⁺96, LPGW96, LVW99]. So sind z.B. die theoretischen Gleichgewichtsabstände der NaHg- und KHg-Potentiale um ungefähr $2 a_0$ kleiner als die Gleichgewichtsabstände der entsprechenden Inversionspotentiale. Obwohl NaHg das Benchmark-System für die Einführung der Inversionsprozedur von Buck war [Buc71, BP71], wurden die ganz

offensichtlichen und weit über akzeptierte Fehlergrenzen hinausgehenden Diskrepanzen zwischen den Inversionspotentialen und den späteren Rechnungen bisher nicht kommentiert oder gar aufgelöst. In Anbetracht dessen war es nötig, zuverlässige A-Hg-Potentiale durch einen Multiproperty-Fit der verfügbaren experimentellen (und gegebenenfalls theoretischen) Daten zu bestimmen. Diese Potentiale konnten dann zur Beurteilung der quantenchemischen Rechnungen zu den A-Hg-Potentiale und somit der quantenchemischen Beschreibung des Hg-Atoms und seiner langreichweitigen Wechselwirkung herangezogen werden. Durch einen sorgfältigen Vergleich der mit unseren neu bestimmten Potentialen sowie mit den bisher veröffentlichten Potentialen berechneten Streuquerschnitte und Vibrationsniveaus mit den experimentellen Daten ist es gelungen, die Widersprüche zwischen Theorie und Experiment sowie zwischen Streuexperiment und Spektroskopie aufzulösen.

Aufgrund dieser Entwicklungen ergibt sich der inhaltliche Aufbau dieser Arbeit¹ wie folgt: In Kapitel 2 werden zunächst die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten quantenchemischen Methoden, die Grundlagen der elastischen Atom-Atom-Streuung und die Theorie zur Beschreibung der Penning- und assoziativen Ionisation dargestellt. Danach werden in Kapitel 3 die Rechnungen zu den Alkali-Quecksilber-Grundzustandspotentialen präsentiert, und die alten und neuen Potentiale werden anhand eines Vergleichs mit den verschiedenen experimentellen Daten analysiert. Mit dem dort bestimmten Pseudopotential zur quantenchemischen Beschreibung des Quecksilber-Atoms wurden die Rechnungen zu den (komplexen) Potentialen zur Beschreibung der Ionisation im Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ durchgeführt, welche in Kapitel 4 vorgestellt werden. In Kapitel 5 werden dann die Ergebnisse zur Beschreibung des Stoßkomplexes $\text{Ar}^* + \text{H}$ präsentiert, wobei die Elektronenenergiespektren aus dem Prozess der assoziativen Ionisation im Vordergrund stehen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit und ein Ausblick hinsichtlich noch offener Fragen wird dann im abschließenden Kapitel 6 gegeben.

¹In dieser Arbeit werden, bedingt durch die enge Verzahnung von Theorie und Experiment, unterschiedliche Einheiten verwendet. Im theoretischen Teil werden, wenn nicht anders angegeben, atomare Einheiten ($e = m_e = \hbar = 1$) benutzt, zum Vergleich mit den Experimenten werden dann meist die dort üblichen Einheiten verwendet (1 Hartree = 27.2113834 eV = 219474.63137 cm^{-1} , $1 a_0 = 0.529177208 \text{ \AA}$).

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Quantenchemische Verfahren

In diesem Abschnitt werden die für diese Arbeit relevanten quantenchemischen Methoden kurz vorgestellt. Detailliertere Beschreibungen finden sich in den einschlägigen Lehrbüchern der Quantenchemie (siehe z.B. [Kut78] und [SO96]).

2.1.1 Die Born-Oppenheimer-Näherung

Gesucht werden die Lösungen der nichtrelativistischen zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$(\hat{H} - E)|\Psi(r, R)\rangle = 0, \quad (2.1)$$

wobei \hat{H} der Gesamt-Hamilton-Operator, E die Gesamtenergie und $|\Psi(r, R)\rangle$ die Gesamtwellenfunktion eines Systems aus M Kernen und N Elektronen ist. R steht dabei stellvertretend für alle Kern- und r für alle Elektronenkoordinaten. In der Born-Oppenheimer-Separation wird der Gesamt-Hamilton-Operator in einen Operator der kinetischen Energie der Kerne \hat{T}_R und einen elektronischen Hamilton-Operator \hat{H}_{el} zerlegt

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{T}_R \quad (2.2)$$

mit

$$\hat{T}_R = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (2.3)$$

und

$$\hat{H}_{el} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.4)$$

Dabei kennzeichnen die Indizes A, B die Kerne (mit Kernladungszahl Z_A und Masse M_A) und die Indizes i, j die Elektronen. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit kann die Gesamtwellenfunktion nach einem vollständigen, orthonormalen Satz von parametrisch von R abhängigen elektronischen Wellenfunktionen $\Phi_n(r; R)$ sowie einem explizit von R abhängigen Satz von Kernwellenfunktionen $\chi_n(R)$ entwickelt werden

$$|\Psi(r, R)\rangle = \sum_n |\Phi_n(r; R)\rangle \cdot |\chi_n(R)\rangle. \quad (2.5)$$

Einsetzen von Gleichung (2.5) in Gleichung (2.1) und Multiplikation mit $\langle \Phi_n(r; R)|$ liefert folgendes System von Kern-Schrödinger-Gleichungen

$$(\hat{T}_R + H_{el}^{mn} - E + \Lambda^{mn}) |\chi_m(R)\rangle = - \sum_{n \neq m} (H_{el}^{mn} + \Lambda^{mn}) |\chi_n(R)\rangle. \quad (2.6)$$

Dabei beschreiben die

$$H_{el}^{mn} = \langle \Phi_m | \hat{H}_{el} | \Phi_n \rangle \quad (2.7)$$

die Wechselwirkung zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen und die

$$\Lambda^{mn} = \langle \Phi_m | \hat{T}_R | \Phi_n \rangle - \sum_A \frac{1}{M_A} \langle \Phi_m | \nabla_A | \Phi_n \rangle \nabla_A \quad (2.8)$$

beschreiben die Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung.

Wählt man für die elektronischen Wellenfunktionen die Eigenzustände des elektronischen Hamilton-Operators $\Phi_n^{ad}(r; R)$, die man als adiabatische Zustände bezeichnet, so vereinfacht sich die Kern-Schrödinger-Gleichung zu

$$(\hat{T}_R + E_m^{ad}(R) - E) |\chi_m^{ad}(R)\rangle = - \sum_n \Lambda_{ad}^{mn} |\chi_n^{ad}(R)\rangle. \quad (2.9)$$

Die elektronische Energie $E_m^{ad}(R)$ ergibt sich dann aus der elektronischen Eigenwertgleichung

$$(\hat{H}_{el} - E_n^{ad}(R)) |\Phi_n^{ad}(r; R)\rangle = 0. \quad (2.10)$$

Für ein N -Elektronensystem ($N > 1$) ist die elektronische Schrödinger-Gleichung (2.10) nicht geschlossen lösbar, so dass approximative Lösungsmethoden, welche in den Abschnitten 2.1.2–2.1.5 vorgestellt werden, eingeführt werden müssen.

Ist die kinetische Energie der Kerne klein gegenüber den elektronischen Energiedifferenzen, d.h. gilt die Bedingung $E_m^{ad} - E_n^{ad} \gg \Lambda_{ad}^{mn}$, so können die nicht-adiabatischen Kopplungen Λ_{ad}^{mn} vernachlässigt werden. Die Kern-Schrödinger-Gleichung in Born-Oppenheimer-Näherung [BO27] hat dann folgende Form

$$(\hat{T}_R + E_m^{ad}(R) - E) |\chi_m^{BO}(R)\rangle = 0, \quad (2.11)$$

wobei χ_m^{BO} die Kernwellenfunktionen in Born-Oppenheimer-Näherung sind.

2.1.2 Das Hartree-Fock-Verfahren (HF-SCF)

Die einfachste Näherungslösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung (2.10), welche zugleich das Antisymmetrieprinzip erfüllt, ist eine Slater-Determinante

$$|\Phi(1, \dots, N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \prod_{i=1}^N \psi_{P_i}(i) \equiv |\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_N|. \quad (2.12)$$

Sie ist aus N besetzten Eielektronenwellenfunktionen $|\psi_i\rangle$ aufgebaut. Dabei ist P der Permutationsoperator und $(-1)^P$ die Parität der entsprechenden Permutation. Die Spinorbitale $|\psi_i(i)\rangle$ hängen von den Raumkoordinaten und der Spin-Koordinate des jeweiligen Elektrons ab ($i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$). Da der (nichtrelativistische) elektronische Hamilton-Operator nicht vom Elektronen-Spin abhängt, lassen sich die Spinorbitale als Produkt einer nur ortsabhängigen Funktion $|\varphi(\mathbf{r})\rangle$ (Orbital) und einer reinen Spinfunktion $|\phi(\sigma)\rangle$ schreiben

$$|\psi_i(i)\rangle = |\varphi_i(\mathbf{r}_i)\rangle |\phi_i(\sigma_i)\rangle. \quad (2.13)$$

Die Spinfunktion kann eine der beiden orthonormalen Funktionen Spin-up ($|\phi(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})\rangle = |\alpha\rangle$) oder Spin-down ($|\phi(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2})\rangle = |\beta\rangle$) sein. Die Spinorbitale einer Slaterdeterminante können immer so transformiert werden, dass sie orthonormiert sind

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.14)$$

Zur Bestimmung der bestmöglichen Eindeterminanten-Wellenfunktion muss der Energieerwartungswert $\langle E \rangle_\Phi = \langle \Phi | \hat{H}_{el} | \Phi \rangle$ durch Variation der Spinorbitale – unter der Nebenbedingung der Orthonormalität der Spinorbitale – minimiert werden (Variationsprinzip). Man erhält dann eine effektive Eielektronen-Schrödinger-Gleichung zur Bestimmung der Spinorbitale: die Hartree-Fock-Gleichung

$$\hat{F} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle \quad (2.15)$$

mit dem Fock-Operator

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N \hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1), \quad (2.16)$$

bestehend aus Eielektronen-Hamilton-Operator (2.17), Coulomb-Operator (2.18) und Austausch-Operator (2.19)

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \nabla^2(1) - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.17)$$

$$\hat{J}_j(1) = \left\langle \psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_j(2) \right\rangle \quad (2.18)$$

$$\hat{K}_j(1) |\psi_i(1)\rangle = \left\langle \psi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_i(2) \right\rangle |\psi_j(1)\rangle. \quad (2.19)$$

Den Satz von Spinorbitalen $|\psi_i\rangle$, der die Hartree-Fock-Gleichung löst, bezeichnet man als kanonische Spinorbitale. Gleichung (2.15) stellt eine Pseudo-Eigenwertgleichung dar, da der Fock-Operator von den gesuchten Eigenfunktionen abhängt. Die Hartree-Fock-Gleichung muss somit iterativ, bis zur Selbstkonsistenz, gelöst werden (self-consistent-field method, SCF).

Zur Lösung der Hartree-Fock-Gleichung werden die Orbitale nach einem endlichen Satz von L nichtorthogonalen Basisfunktionen entwickelt

$$|\varphi_i\rangle = \sum_{v=1}^L |\xi_v\rangle c_{vi}. \quad (2.20)$$

Damit lässt sich Gleichung (2.15) in eine Matrixgleichung

$$\underline{F} \underline{C} = \underline{S} \underline{C} \underline{\varepsilon} \quad (2.21)$$

umschreiben. Dabei ist die Überlappmatrix \underline{S} aus den Überlappungsintegralen der Basisfunktionen aufgebaut

$$S_{\mu\nu} = \langle \xi_\mu | \xi_\nu \rangle, \quad (2.22)$$

die Elemente der Fock-Matrix \underline{F} sind durch

$$F_{\mu\nu} = \langle \xi_\mu | \hat{F} | \xi_\nu \rangle \quad (2.23)$$

gegeben, \underline{C} ist die Koeffizientenmatrix und $\underline{\varepsilon}$ ist die Diagonalmatrix der Orbitalenergien ε_i . Die Überlappmatrix kann durch Orthogonalisierung der Basis beseitigt werden (Basistransformation mit $\underline{S}^{-1/2}$) und somit geht Gleichung (2.21) in eine übliche Matrix-Eigenwertgleichung über, welche sich durch Diagonalisieren der transformierten Fock-Matrix lösen lässt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden normierte kartesische Gaußfunktionen (Gaussian Type Orbitals, GTO, $\xi \sim x^k y^l z^m e^{-\beta r^2}$) als Basisfunktionen verwendet.

Es wurden in dieser Arbeit ausschließlich “restricted” Hartree-Fock-Rechnungen (RHF) durchgeführt, d.h. die “zusammengehörenden” Spinorbitale zu Spin-up und -down haben dieselbe ortsabhängige Funktion $\varphi(\mathbf{r})$.

2.1.3 Die Methode der Konfigurationswechselwirkung (CI)

Durch den Eindeterminanten-Ansatz des HF-Verfahrens wird die korrelierte Bewegung der Elektronen nicht richtig erfasst. Lediglich ein Teil der Korrelation ist aufgrund der Antisymmetrie erfasst (Fermi-Korrelation), es fehlt jedoch die Korrelation, die sich aufgrund der Coulombabstoßung zweier sich nahekommender Elektronen unterschiedlichen Spins ergibt (Coulomb-Korrelation). Als Korrelationsenergie definiert man die Energiedifferenz zwischen dem exakten Eigenwert E des elektronischen Hamilton-Operators und der SCF-Energie E_{SCF} . Methoden der Konfigurationswechselwirkung (configuration interaction, CI) sind ein adäquater Ansatz zur Beschreibung der

Elektronenkorrelation. Dabei wird die gesuchte N -Elektronen-Wellenfunktion Ψ als Linearkombination der Konfigurationen Φ_I entwickelt:

$$|\Psi\rangle = \sum_I c_I |\Phi_I\rangle \quad (2.24)$$

Eine Konfiguration kann dabei eine Slater-Determinante und/oder eine spin- und symmetrieadaptierte (feste) Linearkombination von mehreren Slater-Determinanten sein. Die CI-Koeffizienten sind die freien Parameter zur Minimierung des Energieerwartungswertes $\langle E \rangle_\Psi = \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle$.

Dient die SCF-Determinante Φ_0 als Referenzwellenfunktion, ergibt sich eine Hierarchie von Konfigurationen durch das sukzessive Ersetzen der besetzten Spinorbitale durch die virtuellen Spinorbitale. Nach dem Grad der Substitutionen werden sie als Einfach-, Zweifach-, Dreifach-Substitutionen (singles, doubles, triples) usw. bezeichnet. Im folgenden gilt die Konvention, dass $i, j, k \dots$ für (in der Referenz) besetzte und $a, b, c \dots$ für virtuelle (in der Referenz unbesetzte) Spinorbitale stehen. So steht z.B. Φ_i^a für eine einfach substituierte Determinante, bei der das besetzte Spinorbital ψ_i in Φ_0 durch das virtuelle Spinorbital ψ_a ersetzt wurde. Die vollständige CI-Entwicklung (full CI) ist (bei intermediärer Normierung) gegeben durch:

$$|\Psi_{CI}\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{i,a} c_i^a |\Phi_i^a\rangle + \left(\frac{1}{2!}\right)^2 \sum_{i,j,a,b} c_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \left(\frac{1}{3!}\right)^2 \sum_{i,j,k,a,b,c} c_{ijk}^{abc} |\Phi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \quad (2.25)$$

Bei $2L$ Spinorbitalen und N Elektronen gibt es $\binom{N}{n} \binom{2K-N}{n}$ n -fach substituierte Determinanten. Deshalb ist man praktisch gezwungen, die Entwicklung nach einem bestimmten Substitutionsgrad abubrechen (truncated CI), da selbst bei wenigen Elektronen und nicht allzugroßen Basissätzen die Anzahl aller möglichen N -Elektronen-Determinanten viel zu groß wird. Bricht man die Entwicklung nach den Zweifach-Substitutionen ab, so spricht man von einem Singles-Doubles-CI (SD-CI). Alle abgebrochenen CI-Entwicklungen sind nicht größenkonsistent (size-consistency problem), d.h. die Gesamtenergie eines Mehrteilchensystems aus nicht wechselwirkenden Teilsystemen ist nicht proportional der Anzahl der Teilsysteme. Dafür genügen die abgebrochenen CI-Verfahren wie das full-CI dem Variationsprinzip, d.h. die CI-Energie bildet eine obere Schranke der exakten Energie des Systems.

Mit Hilfe der zweiten Quantisierung, d.h. mit Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren, lässt sich eine Zweifach-Substitution schreiben als

$$|\Phi_{ij}^{ab}\rangle = a_b^+ a_j a_a^+ a_i |\Phi_0\rangle. \quad (2.26)$$

Der Vernichtungsoperator a_i bzw. der Erzeugungsoperator a_i^+ "erzeugen" bzw. "vernichten" dabei ein Elektron im Spinorbital ψ_i :

$$a_i |\psi_i \psi_j \psi_k \dots\rangle = |\psi_j \psi_k \dots\rangle \quad \text{bzw.} \quad a_i^+ |\psi_j \psi_k \dots\rangle = |\psi_i \psi_j \psi_k \dots\rangle \quad (2.27)$$

Für sie gelten die folgenden Vertauschungsrelationen

$$a_i^+ a_j^+ + a_j^+ a_i^+ \equiv \{a_i^+, a_j^+\} = 0, \quad \{a_i, a_j\} = 0, \quad \{a_i^+, a_j\} = \delta_{ij}. \quad (2.28)$$

Damit lässt sich der lineare Ansatz der CI-Entwicklung aus Gl. (2.25) folgendermaßen schreiben

$$|\Psi_{\text{CI}}\rangle = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots) |\Phi_0\rangle, \quad (2.29)$$

wobei der Operator \hat{T}_n , welcher alle n -fach-Substitutionen erzeugt, durch

$$\hat{T}_n = \left(\frac{1}{n!}\right)^2 \sum_{i,j,\dots,a,b,\dots} c_{ij\dots}^{ab\dots} a_a^+ a_i a_b^+ a_j \dots \quad (2.30)$$

gegeben ist.

2.1.4 Multiconfiguration-SCF (MCSCF) und Multireference-CI (MRCI)

In vielen Situationen (insbesondere bei der Dissoziation oder bei elektronischer Anregung), wenn mehrere nahezu entartete Determinanten zur Wellenfunktion eines Zustandes beitragen, liefert das HF-Verfahren keine gute Beschreibung des Systems. Dann verwendet man die Multiconfiguration-SCF-Methode (MCSCF). Die MCSCF-Wellenfunktion wird analog der CI-Wellenfunktion als Superposition von Konfigurationen angesetzt, wobei deren Anzahl i. allg. auf wenige wichtige beschränkt bleibt. Die Wahl der Startorbitale und des Konfigurationsraums ist dabei von grundlegender Bedeutung für die Konvergenz und Güte der MCSCF-Rechnung. Optimiert werden dann sowohl die CI-Koeffizienten als auch die Orbitale unter der Nebenbedingung der Orthogonalität. Das Problem wird iterativ gelöst: es werden freie Variationsparameter definiert, z.B. Orbitaldrehungen, und die Energie wird im Parameterraum in einer Taylorreihe bis zum quadratischen Term entwickelt. Dieses approximative Energiefunktional wird minimiert und die daraus erhaltenen Orbitale und Koeffizienten als Start für die nächste Iteration verwendet.

Werden die Einfach- und Zweifach-Substitutionen einer CI-Entwicklung ausgehend von den MCSCF Konfigurationen gebildet, bezeichnet man dies als Multireference-CI (MRCI). Dabei werden auch höhere Substitutionen im Hinblick auf die SCF-Determinante berücksichtigt, da die MCSCF-Referenzwellenfunktion bereits substituierte Determinanten beinhaltet.

2.1.5 Coupled-Cluster Methoden

Wird die Wellenfunktion eines Zustands durch eine Determinante dominiert, so bietet sich eine Coupled-Cluster (CC) Rechnung an. Die Coupled-Cluster Methoden sind im Gegensatz zu den abgebrochenen CI-Methoden größenkonsistent, gehorchen jedoch nicht dem Variationsprinzip. In der Coupled-Cluster-Entwicklung wird für die Wellenfunktion ein exponentieller Ansatz gewählt

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = \exp(\hat{T}) |\Phi_0\rangle = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots) |\Phi_0\rangle, \quad (2.31)$$

wobei die \hat{T}_n , wie in Abschnitt 2.1.3 bereits definiert, n -fach-Substitutions-Operatoren sind. Entwickelt man die Exponentialfunktion in eine Taylorreihe, ergibt sich

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 + \dots) |\Phi_0\rangle. \quad (2.32)$$

Die ‘direkten’ Substitutionen \hat{T}_n bezeichnet man als connected cluster und die ‘zusammengesetzten’ Substitutionen, wie $\frac{1}{2}\hat{T}_1^2$ oder $\hat{T}_1\hat{T}_2$, als disconnected cluster. Berücksichtigt man nur die Ein- und Zweifach-Anregungen in Gl. (2.31), so spricht man von Coupled-Cluster Singles and Doubles (CCSD). Durch den exponentiellen Ansatz werden auch dann wegen der höheren Potenzen in \hat{T}_1 und \hat{T}_2 Beiträge von Mehrfach-Substitutionen beliebiger Ordnung berücksichtigt. Die Koeffizienten dieser disconnected cluster ergeben sich als Produkte aus Koeffizienten der connected cluster, welche die einzigen zu bestimmenden Parameter sind. Eine Übersicht zu CC-Methoden in der Quantenchemie ist in Ref. [Bar89] zu finden. Die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete CCSD(T)-Methode berücksichtigt zusätzlich störungstheoretisch die Triples [RTPHG89]. Sie ist die wohl meist benutzte CC-Methode mit Berücksichtigung von Triples, da sie zuverlässige Ergebnisse bei nicht zu großem rechnerischen Aufwand liefert [HNGB01].

Die CC-Methoden bauen auf den Ergebnissen einer SCF-Rechnung auf und liefern gute Ergebnisse für Zustände, bei welchen die HF-Konfiguration bereits eine gute Näherung der Wellenfunktion darstellt. Damit sind praktische Anwendungen meist auf Grundzustände, oder allgemeiner den niedrigsten Zustand bei gegebener Symmetrie and Spin-Multiplizität, beschränkt. Die equation-of-motion CC-Methode (EOM-CC) bietet eine Möglichkeit, Energien für angeregte Zustände zu berechnen, welche sich gut durch Anregung eines Elektrons aus der Grundzustandskonfiguration beschreiben lassen [SB93]. Die Wellenfunktion $|\Psi_X\rangle$ des angeregten Zustandes wird als

$$|\Psi_X\rangle = \hat{\mathcal{R}}|\Psi_G\rangle \quad (2.33)$$

angesetzt, wobei $|\Psi_G\rangle = \exp(\hat{T})|\Phi_0\rangle$ die CC-Wellenfunktion des Grundzustandes und $\hat{\mathcal{R}} = 1 + \hat{\mathcal{R}}_1 + \hat{\mathcal{R}}_2 + \dots$ ein linearer (CI-ähnlicher) Substitutions-Operator ist ($\hat{\mathcal{R}}_n$ sind definiert in Analogie zu Gl. (2.30)). Die Energien der angeregten Zustände lassen sich dann durch Diagonalisierung des ähnlichkeits-transformierten (elektronischen) Hamilton-Operators

$$\tilde{H} = \exp(-\hat{T})\hat{H}\exp(\hat{T}) \quad (2.34)$$

bestimmen.

2.1.6 Das Rumpfpolarisationspotential (CPP)

Für die meisten Moleküleigenschaften sind im wesentlichen die Valenzelektronen verantwortlich. Deshalb genügt es in vielen Fällen, ausgehend von einer SCF-Rechnung, nur ein Valenzelektronen-CI durchzuführen, um zu befriedigenden Ergebnissen zu gelangen. Allerdings findet man bei Systemen, die nur wenige Valenzelektronen besitzen und deren Rumpfe leicht polarisierbar sind, wie z.B. die Alkali- und Erdalkali-Atome, eine nicht zu vernachlässigende Rumpf-Valenz-Korrelation, welche die Ladungsverteilung der Valenzelektronen stark beeinflusst. Die Korrelation zwischen Rumpf und Valenzelektronen (Zwischenschalenkorrelation) kann dabei als Wechselwirkung einer polarisierbaren Ladungsverteilung (Rumpf) mit äußeren Elektronen aufgefasst werden, die nur schwach in den Rumpfbereich eindringen. Dabei induzieren die Valenzelektronen im Rumpf Multipolmomente, die ihrerseits wieder mit den Valenzelektronen wechselwirken.

Der Effekt der Rumpfpolarisation kann durch ein so genanntes effektives Rumpfpolarisationspotential (core polarization potential, CPP) berücksichtigt werden [MFM84]. Hierbei beschränkt man sich meist auf die statische Dipolpolarisierbarkeit der Rumpfe. Der Ansatz für das Rumpfpolarisationspotential lautet

$$V_{\text{CPP}} = -\frac{1}{2} \sum_c \alpha_c \mathbf{f}_c \cdot \mathbf{f}_c, \quad (2.35)$$

wobei α_c die Dipolpolarisierbarkeit des Rumpfes c ist. Das elektrische Feld \mathbf{f}_c , das auf Rumpf c infolge der Ladungen der Valenzelektronen i und aller anderen Rumpfe c' wirkt, ist gegeben durch

$$\mathbf{f}_c = \sum_i \frac{\mathbf{r}_{ci}}{r_{ci}^3} C(r_{ci}, \rho_c) - \sum_{c' \neq c} \frac{\mathbf{R}_{cc'}}{R_{cc'}^3} Z_{c'} = \mathbf{f}_c^e + \mathbf{f}_c^n \quad (2.36)$$

mit $\mathbf{r}_{ci} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_c$, $\mathbf{R}_{cc'} = \mathbf{R}_c - \mathbf{R}_{c'}$ und $Z_{c'}$ ist die Nettoladung des Rumpfes c' . $C(r_{ci}, \rho_c)$ ist eine Abschneidefunktion (cut-off function) für den elektronischen Teil von \mathbf{f}_c , welche die endliche Ausdehnung der Rumpfe berücksichtigt und die Polstelle für $r \rightarrow \infty$ beseitigt. ρ_c ist ein justierbarer Parameter und wird z.B. für Alkali-Atome an die 2S -Ionisierungsenergie angepasst. $\rho_c^{-1/2}$ kann als ein Maß für den Radius des Rumpfes c angesehen werden. Es werden in der Literatur verschiedene Formen der Abschneidefunktion beschrieben [MFM84]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde folgende Funktion benutzt:

$$C(r, \rho_c) = (1 - e^{-\rho_c r})^2 \quad (2.37)$$

Einsetzen von Gleichung (2.36) in Gleichung (2.35) liefert

$$V_{\text{CPP}} = -\frac{1}{2} \sum_c \alpha_c \left[\sum_i \frac{C^2(r_{ci}, \rho_c)}{r_{ci}^4} + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{r}_{ci} \cdot \mathbf{r}_{cj}}{r_{ci}^3 r_{cj}^3} C(r_{ci}, \rho_c) C(r_{cj}, \rho_c) \right. \\ \left. - 2 \sum_i \sum_{c' \neq c} Z_{c'} \frac{\mathbf{r}_{ci} \cdot \mathbf{R}_{cc'}}{r_{ci}^3 R_{cc'}^3} C(r_{ci}, \rho_c) + \sum_{c' \neq c', c} \sum_{c'' \neq c} Z_{c'} Z_{c''} \frac{\mathbf{R}_{cc'} \cdot \mathbf{R}_{cc''}}{R_{cc'}^3 R_{cc''}^3} \right]. \quad (2.38)$$

Die einzelnen Terme lassen sich physikalisch folgendermaßen interpretieren: Der erste Term ist ein Eielektronenterm, der die Induktionswechselwirkung des Valenzelektrons i mit dem Rumpf c beschreibt. Der Rumpf wird durch die Ladung des Valenzelektrons polarisiert und das dadurch induzierte Dipolmoment wirkt auf das Elektron zurück. Dieser Term ist der einzige, der in Atomen mit nur einem Valenzelektron auftritt. Der zweite Term ist ein Zweielektronenterm, der die indirekte Wechselwirkung - über das vom Elektron i im Rumpf c induzierte Dipolmoment - zwischen den Valenzelektronen i und j beschreibt. Der dritte Term ist ein Eielektronenterm, der die indirekte Wechselwirkung zwischen einem Valenzelektron i und den anderen Rumpfen c' - wiederum über das vom Valenzelektron i im Rumpf c erzeugte Dipolmoment - beinhaltet. Der letzte Term ist ein indirekter Wechselwirkungsterm zwischen den Rumpfen c' und c'' . Das vom Rumpf c' im Rumpf c induzierte Dipolmoment wechselwirkt mit dem geladenen Rumpf c'' .

Das Rumpfpolarisationspotential wird dann (nach Berücksichtigung zweier Korrekturen, siehe Ref. [MFM84]) zum Hamilton-Operator der Valenzelektronen in den SCF-, MCSCF- und CI-Rechnungen hinzu addiert. So kann der Einfluss von Rumpf-Valenz-Korrelation in Valenzelektronen-CI-Rechnungen berücksichtigt werden.

2.1.7 Das Pseudopotential

Da viele Eigenschaften von Atomen und Molekülen nur durch die Wechselwirkung der Valenzelektronen bestimmt werden, ist eine getrennte Behandlung von Rumpf- und Valenzelektronen naheliegend. Die Wellenfunktionen der Valenzelektronen werden jedoch auf zweierlei Weise von den Rumpfelektronen beeinflusst [Bar74]: zum einen erfahren die Valenzelektronen ein durch die Rumpfelektronen abgeschirmtes Kernpotential, zum anderen müssen die Valenzorbitale auf allen Rumpforbitalen orthogonal sein. Vor allem die Berücksichtigung der Orthogonalität ist mit einem hohen rechnerischen Aufwand verbunden, besonders was den inneren Bereich der Valenzorbitale betrifft. Aufgrund dieser Tatsache sind auch Rechnungen, bei denen die Rumpfe nach einer All-Elektronen-SCF-Rechnung eingefroren werden und lediglich die Valenzelektronen auf CI-Niveau berücksichtigt werden (sog. frozen-core-approximation), für Atome mit vielen Elektronen sehr aufwendig, da immer noch für die Orthogonalität der Valenzwellenfunktionen auf die nun eingefrorenen Rumpfwellenfunktionen gesorgt werden muss.

Die Orthogonalitätsforderung bewirkt vor allem, dass die Valenzelektronen außerhalb des Rumpfbereichs gehalten werden. Ein ähnlicher Effekt kann jedoch auch durch ein kurzreichweitiges Potential simuliert werden, das man Pseudopotential (PP) oder auch effective core potential (ECP) nennt. Eine frühe Zusammenfassung der wichtigsten Pseudopotentialmethoden sind in den Übersichtsartikeln von Weeks *et al.* [WHR69] und Bardsley [Bar74] zu finden. Durch geeignete Wahl des Pseudopotentials lässt sich erreichen, dass die radialen Pseudo-Valenzwellenfunktionen im Rumpfbereich knotenfrei und glatt in den Ursprung verlaufen. Infolgedessen kann bei der Benutzung eines ECPs nicht nur auf die explizite Behandlung der Rumpfelektronen verzichtet werden, sondern es entfallen auch die hohen Anforderungen an die Basisfunktionen im Rumpfbereich, so dass mit einer wesentlich kleineren Basis gearbeitet werden kann, was mit einer erheblichen Verminderung des Rechenaufwands (Zweielektronenintegrale) verbunden ist. Außerdem können durch Verwendung entsprechend angepasster Pseudopotentiale die für schwere Atome wichtigen relativistischen Effekte zumindest teilweise in "quasi-relativistischen" *ab initio* SCF und CI Rechnungen berücksichtigt werden.

Es werden in der Literatur verschiedene Methoden zur Konstruktion von Pseudopotentialen verwendet [NDSP95, und darin enthaltene Referenzen]. Zum einen kann eine Anpassung des Pseudopotentials aufgrund von Orbital-Eigenschaften, wie Orbitalenergien und Form der Orbital-Wellenfunktionen (im Valenzbereich) selbst, vorgenommen werden, wobei als Referenz die Orbitale aus All-Elektronen *ab initio* Rechnungen verwendet werden. Zum anderen kann eine Anpassung aufgrund der Valenz-Energien von ausgewählten atomaren Zuständen durchgeführt werden (energy-adjusted pseudopotentials). Die benötigten Referenzdaten können dabei aus All-Elektronen *ab initio* Rechnungen (sog. *ab initio* pseudopotentials) oder aus experimentellen Daten (sog. semi-empirical pseudopotentials) stammen.

Die im Rahmen dieser Arbeit für Quecksilber benutzten Pseudopotentiale haben folgende semi-lokale (d.h. abhängig von der Bahndrehimpulsquantenzahl l) Form

$$V_{\text{ECP}}(r_i) = -\frac{Q}{r_i} + \sum_l \sum_k A_{lk} \exp(-a_{lk} r_i^2) \hat{P}_l, \quad (2.39)$$

wobei Q die Rumpfladung, i der Elektronenindex und $\hat{P}_l = \sum_m |Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}|$ der Projektionsoperator auf den Unter-Hilbertraum zum Bahndrehimpuls l ist (Y_{lm} sind die Kugelflächenfunktionen). A_{lk} und a_{lk} sind die anzupassenden Pseudopotential-Parameter. Auf ihre Bestimmung wird in Abschnitt 3.3.1 noch eingegangen werden. Der atomare Valenz-Hamilton-Operator hat somit folgende Form:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ECP}}(r_i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.40)$$

2.1.8 Der Basissuperpositionsfehler (BSSE)

Die Entwicklung der Orbitale nach Basisfunktionen bleibt auf eine endliche Anzahl beschränkt, d.h. die Basis ist i. allg. nicht vollständig. Daraus ergibt sich bei der Berechnung der Wechselwirkungsenergie ΔE nach (Ω_A bzw. Ω_B ist die Basis des Atoms A bzw. B)

$$\Delta E = E_{AB}^{(\Omega_A \oplus \Omega_B)} - E_A^{(\Omega_A)} - E_B^{(\Omega_B)} \quad (2.41)$$

eine Inkonsistenz bzgl. der Größe der Basis für die isolierten Atome im Vergleich zum molekularen Wechselwirkungsbereich. Dies beruht auf der Tatsache, dass bei endlichen Abständen dem Atom A ebenfalls die Basisfunktionen des Bindungspartners B zur Verfügung stehen, wodurch die intraatomare Energie von A verbessert wird (und umgekehrt). Man bezeichnet diesen Energiegewinn δE als den Basissuperpositionsfehler (basis set superposition error, BSSE).

1970 wurde von Boys und Bernardi [BB70] die “function counterpoise” Methode zur Korrektur der Wechselwirkungsenergie vorgeschlagen. Dieser Methode liegt die Idee zugrunde, dass der Effekt einer Störung (Wechselwirkungspartner nähert sich) am genauesten bestimmt werden kann, wenn möglichst viele Parameter in der Rechnung gleich bleiben (counterpoise: Gleichgewicht, die Waage halten), da so eine maximale Fehlerkompensation erreicht werden kann. In der Praxis bestimmt man den BSSE mit Hilfe der counterpoise-Methode für ein Molekül AB wie folgt:

$$\delta E = E_A^{(\Omega_A)} - E_A^{(\Omega_A \oplus \Omega_B)} + E_B^{(\Omega_B)} - E_B^{(\Omega_A \oplus \Omega_B)} \quad (2.42)$$

Dies ist also die Differenz der Energien der Atome A bzw. B in “ihrer” Atombasis (Ω_A bzw. Ω_B) und der Atome A und B in der Molekülbasis ($\Omega_A \oplus \Omega_B$), wobei anstelle des jeweiligen Bindungspartners lediglich dessen Basisfunktionen plaziert werden (Ghost-Atome). Der BSSE muss somit für jeden Kernabstand neu berechnet werden. Bei den nicht größenkonsistenten Methoden muss anstelle der Energie $E_A^{(\Omega_A)} + E_B^{(\Omega_B)}$ die Energie bei einem sehr großen Abstand der Bindungspartner eingesetzt werden.

2.2 Elastische Atom-Atom-Streuung

Detaillierte Untersuchungen von elastischen Atom-Atom-Streuprozessen sind eine Möglichkeit, experimentell Informationen über das Wechselwirkungspotential der involvierten Atome zu erhal-

ten [Buc75]. Die typischerweise in Streuexperimenten gemessenen Größen sind winkeldifferentielle sowie totale Streuquerschnitte. Von theoretischer Seite kann das Zweiteilchen-Streuproblem durch Übergang in das Schwerpunktsystem (Separation der Schwerpunktsbewegung) auf die Behandlung der Streuung eines Teilchens mit der reduzierten Masse ($\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$) an einem Potential, das nur von der Relativkoordinate abhängt, zurückgeführt werden [Mes91]. In den beiden folgenden Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 werden kurz einige Begriffe erläutert, welche im Zusammenhang mit der Theorie der Streuung an einem Zentralpotential wichtig sind (siehe z.B. Refs. [Mes91] und [MM65]). Hierbei wird die stationäre Behandlung des Streuproblems verwendet, d.h. man geht von der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung aus. Eine vollständige, zeitabhängige Beschreibung der Streuung mittels Wellenpaketen, welche aus stationären Lösungen aufgebaut werden können, wird z.B. in Ref. [Tay72] beschrieben. Am Ende des Abschnitts 2.2.2 werden die Formeln zur Berechnung von Streuquerschnitten zusammengefasst, welche zum Vergleich mit den experimentellen Daten nötig sind.

2.2.1 Streuamplitude und Streuphase

Betrachten wir im Folgenden die Streuung eines Teilchens der Masse μ an einem Zentralpotential $V(R)$, welches für $R \rightarrow \infty$ schneller als $1/R$ gegen Null geht ($V(R \rightarrow \infty) \sim R^{-\alpha}$, $\alpha > 1$). Um den Streuquerschnitt zu berechnen, muss man die asymptotische Form der stationären Streuwelle bestimmen. Dazu beschreibt man die entlang der z-Achse mit der Energie $E = \frac{k^2}{2\mu} > 0$ einfallenden Teilchen (Richtung des Wellenvektors \mathbf{k} wird als Polarachse gewählt) als eine ebene Welle e^{ikz} und die am Potential gestreuten, wegfliegenden Teilchen als eine auslaufende Kugelwelle $\frac{e^{ikR}}{R}$ mit winkelabhängiger Amplitude. Man sucht also die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \nabla^2 + V(R) - E \right) |\chi_E(\mathbf{R})\rangle = 0, \quad (2.43)$$

mit dem asymptotischen Verhalten

$$\chi_E(\mathbf{R}) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} e^{ikz} + f_E(\theta) \frac{e^{ikR}}{R}. \quad (2.44)$$

Die komplexen Streuamplituden $f_E(\theta)$ enthalten alle Informationen über die spezielle Form des Streupotentials. Wegen der Rotationssymmetrie des betrachteten Streuproblems um die z-Achse sind die Streuamplitude und die Wellenfunktion χ_E unabhängig vom Azimutwinkel.

Entwickelt man die Wellenfunktion nach Legendre-Polynomen (Partialwellenentwicklung)

$$\chi_E(R, \theta) = \sum_J \frac{u_J(R)}{R} P_J(\cos \theta), \quad (2.45)$$

so ergibt sich für die radialen Wellenfunktionen $u_J(R)$ folgende Differentialgleichung

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} \right) + V(R) - E \right] u_J(R) = 0. \quad (2.46)$$

Die im Ursprung regulären Lösungen verhalten sich asymptotisch wie

$$u_J(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \frac{C_J}{k} \sin(kR - J\frac{\pi}{2} + \delta_J). \quad (2.47)$$

Die Streuphase δ_J ist eine vom Potential herrührende Phasenverschiebung der Partialwelle J . Sie hängt außer vom Potential noch von der Energie E ab und ist durch das asymptotische Verhalten der regulären Lösung der Radialgleichung (2.46) definiert. Damit erhält man (siehe z.B. [Gra89] oder [Mes91]) die folgende Streuphasenentwicklung der Streuamplitude (für eine Energie E):

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_J (2J+1) (e^{2i\delta_J} - 1) P_J(\cos \theta) \quad (2.48)$$

2.2.2 Streuquerschnitte

Der differentielle Streuquerschnitt ist gegeben durch die Zahl der Teilchen pro Zeiteinheit (Teilchenstrom), welche in das Raumwinkelement $d\Omega$ unter dem Streuwinkel θ gestreut werden, dividiert durch $d\Omega$ und dividiert durch die Zahl der Teilchen pro Zeiteinheit, welche pro Flächenelement senkrecht zur Einfallsrichtung einfallen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{\text{gestreuter Teilchenstrom in } d\Omega / \text{Raumwinkelement } d\Omega}{\text{einfallender Teilchenstrom} / \text{Flächenelement}} \quad (2.49)$$

Dies lässt sich durch das Betragsquadrat der Streuamplitude ausdrücken (siehe z.B. [Gra89] oder [Mes91]):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{1}{4k^2} \left| \sum_J (2J+1) (e^{2i\delta_J} - 1) P_J(\cos \theta) \right|^2 \quad (2.50)$$

Den totalen elastischen Streuquerschnitt erhält man durch Winkelintegration aus dem differentiellen Streuquerschnitt:

$$\sigma_{\text{tot}} = \int_{4\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) d\Omega = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta = \frac{4\pi}{k^2} \sum_J (2J+1) \sin^2 \delta_J \quad (2.51)$$

Folglich lassen sich bei Kenntnis der Streuphasen δ_J , und damit der Streuamplitude, mit Hilfe von Gleichungen (2.50) und (2.51) der differentielle und der totale Streuquerschnitt berechnen. Es sei darauf hingewiesen, dass diese beiden Größen von der Energie E abhängen, wenn dies in den Formeln (2.50) und (2.51) auch nicht explizit angegeben ist.

2.3 Beschreibung der Penning- und assoziativen Ionisation

Die Theorie zur Beschreibung der Penning- und assoziativen Ionisation wurde in den siebziger Jahren vollständig entwickelt. Eine Herleitung der klassischen und semiklassischen Theorie ist in der grundlegenden Arbeit von Miller zu finden [Mil70b]. Ausgehend vom Feshbach-Projektionsoperator-Formalismus [Fes58, Fes62], der zuvor erstmals von O'Malley zur Beschreibung von dissoziativem Attachment in die Molekülphysik eingeführt wurde [O'M66, O'M67],

stellten Nakamura [Nak69, Nak71, KN72] und später Bieniek [Bie78] detaillierte quantenmechanische Formulierungen — einschließlich der lokalen Näherung — zur Beschreibung von PI und AI vor. Eine quantitative Anwendung der vollständigen nichtlokalen Theorie, wie sie zum Beispiel für Elektron-Molekül-Stöße seit einigen Jahren durchgeführt wird [Dom91, und darin enthaltene Referenzen] und wie sie seit neuerem für assoziatives Detachment benutzt wird [ČHD98, ČHTH01], ist mir für die Penning- und assoziative Ionisation nicht bekannt. Selbst im Rahmen der lokalen Näherung wird in der Literatur nur von wenigen vollständigen quantitativen Untersuchungen von PI und AI berichtet. Meist beschränkte man sich auf einige Aspekte der vollständigen Theorie, indem man beispielsweise Modell-Potentiale oder -Autoionisationsbreiten verwendet und nur die totale Autoionisationsbreite zur Beschreibung der Elektronenenergiespektren verwendet, wodurch jeglicher Drehimpulstransfer auf das Elektron aus der theoretischen Beschreibung herausgenommen wird.

In den Abschnitten 2.3.1–2.3.3 wird die den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen zugrundeliegende theoretische Beschreibung von PI und AI — basierend auf der Feshbach-Projektionsoperator-Methode — zusammengefasst (siehe Refs. [Bie78] und [MM97]). Nach Einführung einer lokalen Näherung werden die Formeln zur Berechnung von energie- und winkeldifferentiellen Wirkungsquerschnitten zur Beschreibung der Elektronenemission angegeben.

Der Vollständigkeit wegen sei an dieser Stelle die multichannel quantum defect theory (MQDT) erwähnt, welche eine weitere Möglichkeit zur quantenmechanischen Behandlung von Penning- und assoziativer Ionisation darstellt und welche vor allem für die rein assoziativ ionisierenden Systeme von Interesse ist. Die MQDT wurde von Guisti zur Beschreibung von dissoziativer Rekombination eingeführt [Giu80] und eine kurze Zusammenfassung der MQDT zur Behandlung von AI wird in Ref. [WMG90] gegeben.

2.3.1 Die Feshbach-Projektionsoperator-Methode

In einem bestimmten Bereich des Kernabstandes R sind weder der Zustand $A^* + B$ noch die Zustände $(A-B)^+ + e^-$ Eigenzustände des elektronischen Hamilton-Operators \hat{H}_{el} . Der Zustand $A^* + B$ kann durch die in \hat{H}_{el} enthaltenen Kopplungen mit dem Kontinuum von Zuständen $(A-B)^+ + e^-$ autoionisieren. In diesem Sinne bezeichnet man den Zustand $A^* + B$ in diesem Bereich als “Resonanzzustand”.

Gemäß dem Formalismus von Feshbach [Fes58, Fes62] definiert man zwei komplementäre Projektionsoperatoren P und Q , welche den elektronischen Hilbertraum in zwei Unterräume aufteilen. Ein Unterraum enthält die Kontinuumszustände und der andere den “gebundenen” Resonanz- oder autoionisierenden Zustand (es sei hier angenommen, dass es sich um einen einzelnen Resonanzzustand handelt; eine Verallgemeinerung auf mehrere Resonanzzustände ist aber möglich). Die Kontinuumszustände beschreiben asymptotisch betrachtet den Grundzustand (oder niedrig gelegene angeregte Zustände) des ionisierten Molekülkomplexes sowie ein freies Elektron, welches mit der Energie $\varepsilon > 0$ in die Richtung $\hat{\omega}$ emittiert wurde. Die Kontinuumszustände seien durch die elektronischen Wellenfunktionen $|\Phi_\varepsilon\rangle$ beschrieben, wobei $\varepsilon = \varepsilon \hat{\omega}$ ist. Betrachtet man der Ein-

fachheit halber nur einen ionischen Ausgangskanal, so lässt sich $|\Phi_{\mathcal{E}}\rangle$ asymptotisch beschreiben als das Produkt aus der Wellenfunktion $|\Phi^+\rangle$ des ionisierten Komplexes und der Wellenfunktion für ein freies Elektron $|\varphi_{\mathcal{E}}\rangle$, d.h. $|\Phi_{\mathcal{E}}\rangle \rightarrow |\Phi^+\rangle|\varphi_{\mathcal{E}}\rangle$. Wird der Resonanzzustand durch die elektronische Wellenfunktion $|\Phi_d\rangle$ beschrieben, so lassen sich die Projektionsoperatoren folgendermaßen definieren ($\varepsilon > 0$):

$$\text{Kontinuumsprojektor:} \quad P = \int |\Phi_{\mathcal{E}}\rangle \langle \Phi_{\mathcal{E}}| d\varepsilon \quad \rightarrow (A-B)^+ + e^- \quad (2.52)$$

$$\text{“discrete-state” Projektor:} \quad Q = |\Phi_d\rangle \langle \Phi_d| \quad \rightarrow A^* + B \quad (2.53)$$

Die Operatoren haben die folgenden Eigenschaften:

$$\text{Projektoreigenschaft:} \quad P^2 = P, \quad Q^2 = Q \quad (2.54)$$

$$\text{Orthogonalität:} \quad PQ = QP = 0 \quad (2.55)$$

$$\text{Vollständigkeit:} \quad P + Q = 1 \quad (2.56)$$

Die Vollständigkeitsbedingung bedeutet, dass der diskrete Zustand und die Kontinuumszustände in ausreichender Näherung eine vollständige elektronische Basis zur Beschreibung des betrachteten Prozesses bilden. Die Kontinuumszustände $\Phi_{\mathcal{E}}$ müssen orthogonal zu Φ_d sein.

Die Gesamtwellenfunktion $|\Psi\rangle$ des Systems erfüllt die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$(\hat{H} - E) |\Psi\rangle = 0, \quad (2.57)$$

mit dem Gesamt-Hamilton-Operator \hat{H} und der Gesamtenergie E . Im Projektionsoperator-Formalismus ist die Gesamtwellenfunktion $|\Psi\rangle = P|\Psi\rangle + Q|\Psi\rangle$ somit Lösung des gekoppelten inhomogenen Differentialgleichungssystems

$$P(\hat{H} - E)P|\Psi\rangle = -P\hat{H}Q|\Psi\rangle \quad (2.58)$$

$$Q(\hat{H} - E)Q|\Psi\rangle = -Q\hat{H}P|\Psi\rangle. \quad (2.59)$$

Dessen allgemeine Lösung setzt sich jeweils zusammen aus der allgemeinen Lösung der entsprechenden homogenen Differentialgleichung und einer speziellen Lösung der inhomogenen Gleichung. Den homogenen Lösungen $|\Psi_Q^0\rangle$ bzw. $|\Psi_P^0\rangle$ entsprechen unabhängige Zustände des Eingangs- bzw. Ausgangskanals, das heißt Zustände, für die keine Kopplung über Autoionisation besteht.

Zur Bestimmung von differentiellen Wirkungsquerschnitten benötigt man das T-Matrixelement für den Übergang von einem Anfangszustand i (Eingangskanal) in einen Endzustand f (Ausgangskanal) [Bie78]

$$T_{fi} = \langle \Psi_P^0 \text{ in} | PHQ | \Psi^{\text{out}} \rangle. \quad (2.60)$$

Der Operator PHQ lässt sich in der Weise interpretieren, dass Q den metastabilen Zustand aus der Gesamtwellenfunktion Ψ^{out} heraus projiziert, der Hamilton-Operator auf ihn wirkt und P die resultierenden ionischen Zustände selektiert. Der hochgestellte Index “in” bzw. “out” bezieht sich nur

auf die asymptotische Randbedingung “einlaufende” bzw. “auslaufende” Welle (gelegentlich auch mit “-” bzw. “+” bezeichnet, siehe z.B. [Mes90]). Ziel ist es nun, eine Bestimmungsgleichung für die dem Q -Raum zugeordnete Streulösung $Q|\Psi^{\text{out}}\rangle$ zu finden. Da der Eingangskanal asymptotisch rein, das heißt ohne Beimischung des ionischen Zustandes, präpariert ist, ergibt sich die formale Lösung von (2.58) zu

$$P|\Psi^{\text{out}}\rangle = P(E - \hat{H} + i\lambda)^{-1} P\hat{H}Q|\Psi^{\text{out}}\rangle, \quad (2.61)$$

wobei λ eine kleine positive Zahl ist. Das positive Vorzeichen vor λ stellt die asymptotische Randbedingung sicher und hat, wie noch gezeigt werden wird, ein negatives Vorzeichen vor der Autoionisationsbreite im optischen Potential zur Folge, so dass ein Teilchenverlust im Eingangskanal beschrieben wird. Einsetzen in (2.59) liefert für die dem Q -Raum zugeordnete Streulösung die Gleichung

$$Q(\hat{H} - E)Q|\Psi^{\text{out}}\rangle = -Q\hat{H}P(E - \hat{H} + i\lambda)^{-1} P\hat{H}Q|\Psi^{\text{out}}\rangle. \quad (2.62)$$

Durch geeignete Wahl der Projektionsoperatoren P und Q kann sichergestellt werden, dass die Unterräume nur schwach vom Kernabstand R abhängen, so dass die Born-Oppenheimer-Näherung angewendet werden kann. Man setzt für die dem Q -Raum zugeordnete Streulösung

$$Q|\Psi^{\text{out}}\rangle = |\Phi_d\rangle |\chi_d^{\text{out}}\rangle \quad (2.63)$$

an, wobei $|\Phi_d\rangle$ die elektronische Wellenfunktion und $|\chi_d^{\text{out}}\rangle$ die Kernwellenfunktion ist. Die Lösung der homogenen Gleichung des ionischen Ausgangskanals wird ebenfalls durch ein Born-Oppenheimer-Produkt dargestellt

$$P|\Psi_P^0\rangle = |\Phi_{\mathbf{E}^+}\rangle |\chi_{\mathbf{E}^+}\rangle, \quad (2.64)$$

wobei $E^+ + \varepsilon = E$ und $\mathbf{E}^+ = E^+ \hat{\Omega}^+$ die Energie und die asymptotische Bewegungsrichtung des ionisierten Komplexes bezeichnen.

Die Kernwellenfunktion für den Ausgangskanal ist dann in Born-Oppenheimer-Näherung Lösung der Gleichung

$$(\hat{T}_R + V^+ - E^+)|\chi_{\mathbf{E}^+}\rangle = 0, \quad (2.65)$$

wobei das Wechselwirkungspotential des Ausgangskanals durch

$$V^+ \equiv \langle \Phi^+ | \hat{H}_{el} | \Phi^+ \rangle \quad (2.66)$$

gegeben ist und \hat{T}_R der Operator der kinetischen Energie der Schwerteilchenbewegung ist.

Multipliziert man Gleichung (2.62) mit $\langle \Phi_d |$, so erhält man als Bestimmungsgleichung für die Kernwellenfunktion im Eingangskanal den Ausdruck

$$(\hat{T}_R + V^* - E)|\chi_d^{\text{out}}\rangle = -\hat{\mathcal{F}} |\chi_d^{\text{out}}\rangle \quad (2.67)$$

mit dem energieabhängigen nichtlokalen Operator

$$\hat{\mathcal{F}} = \langle \Phi_d | \hat{H} P (E - \hat{H} + i\lambda)^{-1} P \hat{H} | \Phi_d \rangle. \quad (2.68)$$

Das Wechselwirkungspotential V^* für den Eingangskanal ist durch

$$V^* \equiv \langle \Phi_d | \hat{H}_{el} | \Phi_d \rangle \quad (2.69)$$

gegeben. Unter Benutzung eines vollständigen Satzes von energienormierten Kernwellenfunktionen

$$1 = \int |\chi_{\mathbf{E}^+}\rangle \langle \chi_{\mathbf{E}^+}| d\mathbf{E}^+ \quad (2.70)$$

und mit der Operatorbeziehung $\lim_{\lambda \rightarrow 0} (x + i\lambda)^{-1} = \mathcal{P}(\frac{1}{x}) - i\pi\delta(x)$ lässt sich der nichtlokale Operator schreiben als

$$\hat{\mathcal{F}} = \hat{\Delta} - \frac{i}{2} \hat{\Gamma} \quad (2.71)$$

mit¹

$$\hat{\Gamma}(E) = 2\pi \int d\hat{\Omega}^+ d\boldsymbol{\varepsilon} \delta(E - \boldsymbol{\varepsilon} - E^+) \bar{V}_{\boldsymbol{\varepsilon}} |\chi_{\mathbf{E}^+}\rangle \langle \chi_{\mathbf{E}^+}| V_{\boldsymbol{\varepsilon}} \quad (2.72)$$

$$\hat{\Delta}(E) = \frac{1}{2\pi} \mathcal{P} \int dE' \frac{\hat{\Gamma}(E')}{E - E'}. \quad (2.73)$$

Die Projektion auf das Kontinuum (P) in Gleichung (2.68) ist dadurch berücksichtigt, dass das Integral über $d\boldsymbol{\varepsilon}$ nur über Elektronenenergien $\boldsymbol{\varepsilon} > 0$ läuft und damit durch den Energieerhaltungssatz (δ -Funktion in (2.72)) die Zahl der Kernwellenfunktionen $\chi_{\mathbf{E}^+}$ (für festes E) auf die energetisch erreichbaren eingeschränkt wird. Die nichtlokalen energieabhängigen Operatoren $\hat{\Gamma}$ und $\hat{\Delta}$ werden “width”- und “shift”-Operator genannt. \mathcal{P} bedeutet, dass in (2.73) der Hauptwert des Integrals zu verwenden ist. Das Kopplungsmatrixelement $V_{\boldsymbol{\varepsilon}}$ bezeichnet die Übergangsamplitude für Autoionisation beim Kernabstand \mathbf{R} und ist durch den Ausdruck

$$V_{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{R}) = \langle \Phi_{\boldsymbol{\varepsilon}} | \hat{H}_{el} | \Phi_d \rangle \quad (2.74)$$

definiert. Gleichung (2.67) lässt sich in Koordinaten-Darstellung also folgendermaßen schreiben:

$$(\hat{T}_R + V^*(R) - E) \chi_d^{\text{out}}(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{R}' \left(\frac{i}{2} \hat{\Gamma}(E, \mathbf{R}, \mathbf{R}') - \hat{\Delta}(E, \mathbf{R}, \mathbf{R}') \right) \chi_d^{\text{out}}(\mathbf{R}') \quad (2.75)$$

Diese Bestimmungsgleichung für die Kernwellenfunktion im Eingangskanal ist innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung exakt.

¹Die zu einer komplexwertigen Größe X konjugiert komplexe Größe wird in dieser Arbeit mit \bar{X} bezeichnet (siehe z.B. [Spi91]). Die in Physik-Lehrbüchern zur Quantenmechanik stärker verbreitete Schreibweise X^* wurde nicht verwendet, um eine Verwechslung mit dem Stern zur Beschreibung einer Anregung, z.B. im Resonanzpotential V^* , zu vermeiden.

2.3.2 Die lokale Näherung

Die Operatoren $\hat{\Gamma}$ und $\hat{\Delta}$ können in eine lokale Form überführt werden, sofern einige Näherungen gerechtfertigt sind. Zum einen nimmt man an, dass die wesentlichen Beiträge zu den Integralen über $d\boldsymbol{\varepsilon}$ in Gleichung (2.75) [nach Einsetzen von (2.72) und (2.73) in (2.75)] aus dem Bereich resultieren, in dem das Produkt der Kernwellenfunktionen $\bar{\chi}_{\mathbf{E}^+}(\mathbf{R}') \chi_d^{\text{out}}(\mathbf{R})$ schwach veränderlich ist (Näherung der stationären Phase). Dies ist dann der Fall, wenn die lokalen Wellenvektoren in Eingangs- und Ausgangskanal gleich sind, oder anders ausgedrückt, wenn die lokale kinetische Energie der Schwerteilchenbewegung erhalten bleibt. Das bedeutet einen vertikalen Übergang (Franck-Condon-Prinzip), und die Energie eines Elektrons, welches beim Kernabstand R emittiert wird, ist durch die Resonanzbedingung

$$\varepsilon_v(R) = V^*(R) - V^+(R) \quad (2.76)$$

gegeben. Ein weitere Annahme der lokalen Näherung ist, dass das elektronische Kopplungsmatrixelement $V_{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{R})$ in der Umgebung der vertikalen Energie ε_v nur schwach von der Elektronenenergie abhängt, so dass es im Integral in (2.75) durch den konstanten Wert $V_{\boldsymbol{\varepsilon}_v}(\mathbf{R})$ ersetzt werden kann. Falls sich die Potentialkurven V^* und V^+ nicht zu nahe kommen, man also Effekte durch Schwellenelektronen vernachlässigen kann, ist diese Voraussetzung ausreichend gut erfüllt. Das verbleibende Integral reduziert sich dann zu einem Projektor auf die energetisch erlaubten Kernwellenfunktionen im Ausgangskanal. Wenn diese bezüglich einer Darstellung von $V_{\boldsymbol{\varepsilon}} \chi_d^{\text{out}}$ hinreichend vollständig sind, wirkt der Projektor als Einheitsoperator. Unter diesen Annahmen lässt sich die nichtlokale Integro-Differentialgleichung (2.75) durch eine lokale Gleichung annähern

$$(\hat{T}_R + V^*(R) + \Delta(R) - \frac{i}{2}\Gamma(R) - E) \chi_d^{\text{out}}(\mathbf{R}) = 0. \quad (2.77)$$

Dabei sind die totale Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$, welche den Flussverlust im Eingangskanal infolge von Autoionisation beschreibt, und der Levelshift $\Delta(R)$, welcher zu einer Niveauverschiebung des Resonanzpotentials V^* führt, durch die folgenden Ausdrücke gegeben:

$$\Gamma(R) = 2\pi \int |V_{\boldsymbol{\varepsilon}}(\mathbf{R})|_{\varepsilon=\varepsilon_v(R)}^2 d\hat{\omega} \quad (2.78)$$

$$\Delta(R) = \mathcal{P} \int \frac{|V_{\boldsymbol{\varepsilon}'}(\mathbf{R})|^2}{\varepsilon_v(R) - \varepsilon'} d\boldsymbol{\varepsilon}' \quad (2.79)$$

Man bezeichnet das effektive Potential $V_{\text{LCP}} = V^*(R) + \Delta(R) - \frac{i}{2}\Gamma(R)$ als lokales komplexes Potential (local complex potential, LCP) oder auch als optisches Potential. Wenn die Kopplungsmatrixelemente weitgehend unabhängig von der Elektronenenergie sind, dann wird der Levelshift vernachlässigbar klein.

2.3.3 Differentielle Querschnitte und weitere Näherungen

Um einen Vergleich zwischen experimentellen Daten und quantenmechanischen Rechnungen anstellen zu können, benötigt man Formeln zur Berechnung totaler und differentieller Wirkungs-

querschnitte. Die Verbindung zu diesen Messgrößen wird in der formalen Theorie durch die T-Matrixelemente hergestellt. Die allgemeinste und zugleich detaillierteste Beschreibung für die Prozesse der Penning- und assoziativen Ionisation ist der dreifach-differentielle Wirkungsquerschnitt. Es wird unterschieden nach der asymptotischen Richtung $\hat{\omega}$ des emittierten Elektrons, nach der asymptotischen Richtung $\hat{\Omega}^+$ des auslaufenden Schwerteilchensystems $(A + B)^+$ und nach einer asymptotischen kinetischen Energie. Dabei ist es wegen der Energieerhaltung im Prinzip gleich, ob man die kinetische Energie des Elektrons oder des Molekülions betrachtet. Der Zusammenhang zwischen dem T-Matrixelement T_{fi} und dem differentiellen Wirkungsquerschnitt ist gegeben durch [Bie78]:

$$\frac{d^3\sigma}{d\hat{\Omega}^+ d\hat{\omega} d\varepsilon} = g_i \frac{(2\pi)^4}{k_i^2} |T_{fi}|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (2.80)$$

Dabei bezeichnet g_i das statistische Gewicht des Eingangskanals und k_i den Betrag des asymptotischen Wellenvektors für die Schwerteilchenbewegung im Eingangskanal. Das T-Matrixelement ergibt sich aus (2.60) mit (2.63), (2.64) und (2.74) zu

$$T_{fi} = \langle \chi_{\mathbf{E}^+}^{\text{in}} | V_{\mathbf{E}} | \chi_d^{\text{out}} \rangle. \quad (2.81)$$

Für die Kernwellenfunktion im Eingangskanal wird folgende Partialwellenzerlegung angesetzt:

$$\chi_d^{\text{out}}(\mathbf{R}) = \sum_{JM} \bar{Y}_{JM}(\hat{\Omega}) Y_{JM}(\hat{R}) i^J \frac{u_J(R)}{R} \quad (2.82)$$

Hier bedeutet $\hat{\Omega}$ die Einfallrichtung der Kerne bezüglich eines beliebig gewählten raumfesten Koordinatensystems (Laborsystem). Aus Gleichung (2.77) ergibt sich damit die folgende radiale Kern-Schrödinger-Gleichung für die radiale Wellenfunktion u_J der Schwerteilchenbewegung im Eingangskanal

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V^*(R) + \Delta(R) - \frac{i}{2}\Gamma(R) + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} - E \right) u_J(R) = 0, \quad (2.83)$$

wobei μ die reduzierte Masse des Schwerteilchensystems ist. Als Randbedingung wird gefordert, dass die u_J sich asymptotisch gemäß

$$u_J(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \left(\frac{2\mu}{\pi k} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{i\eta_J} \cdot \sin(kR - J\frac{\pi}{2} + \eta_J) \quad (2.84)$$

verhalten, d.h. energienormiert sind. Die Streuphasen η_J sind dabei komplexe Größen, ihr Imaginärteil beschreibt den Teilchenverlust im Eingangskanal.

Eine der Gleichung (2.82) entsprechende Partialwellenentwicklung lässt sich auch für die Kontinuums-Kernwellenfunktion des kationischen Ausgangskanals im Fall von Penning-Ionisation durchführen:

$$\chi_{\mathbf{E}^+}^{\text{in}}(\mathbf{R}) = \sum_{J^+M^+} \bar{Y}_{J^+M^+}(\hat{\Omega}^+) Y_{J^+M^+}(\hat{R}) i^{J^+} \frac{u_{J^+}^+(R)}{R}. \quad (2.85)$$

Im Fall von assoziativer Ionisation handelt es sich um gebundene Kernwellenfunktionen, für die gilt

$$\chi_{E_{v^+ J^+}}^{M^+}(\mathbf{R}) = Y_{J^+ M^+}(\hat{R}) \frac{u_{J^+}^+(R)}{R}. \quad (2.86)$$

Die radialen Kernwellenfunktionen $u_{J^+}^+$ müssen in beiden Fällen der Schrödinger-Gleichung für den Ausgangskanal

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V^+(R) + \frac{J^+(J^+ + 1)}{2\mu R^2} - E^+ \right) u_{J^+}^+(R) = 0 \quad (2.87)$$

genügen. Für PI wird als Randbedingung

$$u_{J^+}^+(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \left(\frac{2\mu}{\pi k} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-i\eta_{J^+}} \cdot \sin(kR - \frac{\pi}{2} J^+ + \eta_{J^+}) \quad (2.88)$$

gefordert [Bie78], wobei die Streuphasen η_{J^+} im Falle des Ausgangspotentials reell sind. Im Fall von AI fallen die gebundenen radialen Kernwellenfunktionen asymptotisch exponentiell ab und sind auf Eins normiert.

Die elektronischen Wellenfunktionen der Kontinuumszustände, welche wie vorne angenommen nur zu einem kationischen Ausgangskanal gehören, können für lineare Stoßkomplexe folgendermaßen entwickelt werden:

$$\Phi_{\mathcal{E}} = \hat{A}\Phi^+ \varphi_{\mathcal{E}} = \hat{A}\Phi^+ \sum_{lm} \bar{Y}_{lm}(\hat{\omega}_{\hat{R}}) i^l \varphi_{\mathcal{E}lm}(\mathbf{r}_{\hat{R}}) \quad (2.89)$$

Der Operator \hat{A} sorgt dafür, dass das Produkt aus Φ^+ mit der Kontinuumswellenfunktion des emittierten Elektrons $\varphi_{\mathcal{E}}$ antisymmetrisch ist. Der Index \hat{R} soll anzeigen, dass die Partialwellenentwicklung sich auf das molekülfeste Koordinatensystem bezieht. Die Quantenzahl l bezeichnet den Drehimpuls des emittierten Elektrons und die Projektionsquantenzahl ist innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung durch $m = \Lambda^* - \Lambda^+$ gegeben [Bie78], wobei Λ^* und Λ^+ die Projektionsquantenzahlen des totalen elektronischen Bahndrehimpuls des Resonanz- bzw. ionischen Zustandes sind. Da sich das Kontinuumselektron in einem nicht-kugelsymmetrischen Potential bewegt, muss man seine Wellenfunktion noch allgemeiner entwickeln gemäß [MM97]:

$$\varphi_{\mathcal{E}lm}(\mathbf{r}_{\hat{R}}) = \sum_{l'} Y_{l'm}(\hat{r}_{\hat{R}}) \frac{f_{\mathcal{E}l'l}(r)}{r} \quad (2.90)$$

Als asymptotische Randbedingung für die Funktionen $f_{\mathcal{E}l'l}(r)$ muss gelten ($k_e = \sqrt{2\varepsilon}$)

$$f_{\mathcal{E}l'l}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \delta_{ll'} \left(\frac{2}{\pi k_e} \right)^{1/2} \cdot e^{i\eta_l} \cdot \sin(k_e r + k_e^{-1} \ln(2k_e r) - l \frac{\pi}{2} + \eta_l). \quad (2.91)$$

Der komplexe Phasenfaktor in der Radialfunktion $f_{\mathcal{E}l'l}(r)$ resultiert zu einem Teil aus der Coulomb-Streuphase im Feld einer positiven Elementarladung im Schwerpunkt von AB^+ und zu einem anderen Teil aus den atomaren Potentialen von A und B^+ , welche für die Anisotropie verantwortlich

sind. Dieser Entwicklungsansatz (2.90) von Movre und Meyer [MM97] ist umfassender als der in früheren Arbeiten (siehe z.B. [Bie78]) gewählte, in welchem man sich auf den Term $l' = l$ beschränkte. Geht man mit Gleichung (2.89) in den Ausdruck (2.74), so erhält man für das elektronische Kopplungsmatrixelement

$$V_{\varepsilon}(\mathbf{R}) = \sum_{lm} Y_{lm}(\hat{\omega}_{\hat{R}}) i^{-l} V_{\varepsilon l}(R), \quad (2.92)$$

wobei für die komplexen Partialwellenkomponenten $V_{\varepsilon l}(R)$ des Kopplungsmatrixelements

$$V_{\varepsilon l} = \langle \hat{A}\Phi^+ \varphi_{\varepsilon lm}(\mathbf{r}_{\hat{R}}) | \hat{H}_{el} | \Phi_d \rangle \quad (2.93)$$

gilt. Für die totale Autoionisationsbreite erhält man dann mittels Gleichung (2.78)

$$\Gamma(R) = 2\pi \sum_l |V_{\varepsilon l}(R)|_{\varepsilon=\varepsilon_0(R)}^2. \quad (2.94)$$

Im Folgenden wird auf den Index ε in $V_{\varepsilon l}(R)$ verzichtet, wenn die Elektronenenergie über die Resonanzbedingung (2.76) durch das Differenzpotential festgelegt ist.

Die so genannte interne Winkelverteilung des emittierten Elektrons (internal angular distribution, IAD) für einen vorgegebenen Kernabstand R lautet

$$P_{\text{int}}(\theta, R) = |V_{\varepsilon_0}|^2 = \left| \sum_l Y_{lm}(\theta, 0) i^{-l} V_l(R) \right|^2, \quad (2.95)$$

wobei θ definiert ist als der Elektronenemissionswinkel im molekülfesten Koordinatensystem.

Für die Berechnung von Querschnitten muss nunmehr das T-Matrixelement ausgewertet werden. Dazu ist es erforderlich, dass alle Winkel auf das Schwerpunktsystem (CM-System) der beiden Kerne bezogen werden. Insbesondere müssen die Winkelkoordinaten des emittierten Elektrons, welche bisher auf die molekülfeste Kernverbindungsachse bezogen sind, rotiert werden. Unter Verwendung von Formeln zur Drehimpulsalgebra kann man so einen Ausdruck für das T-Matrixelement herleiten [Bie78]. Unter der Annahme, dass das emittierte Elektron ein σ Elektron ($m = 0$) ist, ergibt sich durch Integration von Gleichung (2.80) über alle Winkel der Schwerteilchenprodukte der doppelt-differentielle Wirkungsquerschnitt für Emission eines Elektrons der Energie ε in den Raumwinkel $\hat{\omega}$ im Fall von Penning-Ionisation zu:

$$\frac{d^2\sigma}{d\hat{\omega} d\varepsilon} = g_i \frac{4\pi^3}{k_i^2} \sum_{J^+ M^+} \left| \sum_{Jl} \begin{pmatrix} J^+ & l & J \\ M^+ & -M^+ & 0 \end{pmatrix} Y_{l -M^+}(\hat{\omega}) C_{J^+ l J} \langle u_{J^+}^+ | V_l | u_J \rangle \right|^2 \quad (2.96)$$

mit

$$C_{J^+ l J} = i^{J-J^+} (2J+1) \sqrt{2J^++1} \begin{pmatrix} J^+ & l & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.97)$$

Durch Transformation in eine für die Analyse und Interpretation von Winkelabhängigkeiten als zweckmäßig erwiesene Form ergibt sich [HM79, MM97]

$$\frac{d^2\sigma}{d\hat{\omega} d\varepsilon} = g_i \frac{\pi^2}{k_i^2} \sum_L (2L+1) A_L(\varepsilon) P_L(\cos \theta), \quad (2.98)$$

wobei für $A_L(\varepsilon)$ gilt:

$$A_L(\varepsilon) = \sum_{J^+} \sum_{J_1 J_2} \sum_{l_1 l_2} (-1)^{J^+ + l_1 - l_2} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)} \\ \times \left\{ \begin{matrix} J_1 & J^+ & l_1 \\ l_2 & L & J_2 \end{matrix} \right\} \bar{C}_{J^+ l_2 J_2} C_{J^+ l_1 J_1} \langle u_{J_2} | \bar{V}_{l_2} | u_{J^+} \rangle \langle u_{J^+} | V_{l_1} | u_{J_1} \rangle \quad (2.99)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt, der die winkelintegrierte Energieverteilung der emittierten Elektronen beschreibt, ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = g_i \frac{4\pi^3}{k_i^2} \sum_{J^+ l} (2J^+ + 1)(2J + 1) \begin{pmatrix} J^+ & l & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 |\langle u_{J^+} | V_l | u_J \rangle|^2 \quad (2.100)$$

Im Fall von AI sind für eine vorgegebene Energie E nur diskrete Werte von ε möglich, da man es mit diskreten Endzuständen des Molekülions AB^+ zu tun hat. Da die Elektronen mit den Energien $\varepsilon_{v^+ J^+}$ aber experimentell in einem endlichen Energieintervall $\delta\varepsilon$ nachgewiesen werden, kann man die Endzustände als (Quasi-) Kontinuum behandeln, indem man formal über $\delta\varepsilon$ integriert [Bie78]. So ergibt sich der winkeldifferentielle Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\omega}(v^+, J^+, M^+)$ für Elektronen, welche bei einem Übergang in den Molekül-Endzustand (v^+, J^+, M^+) emittiert werden, aus Gleichung (2.96), in dem man die Summe über J^+ und M^+ sowie den Faktor i^{-J^+} weglässt. Ebenso erhält man aus Gleichung (2.100) den entsprechenden Wirkungsquerschnitt für AI $\sigma(v^+, J^+)$, in dem man die Summe über J^+ weglässt.

Die Opazität $O_J(E)$, d.h. die Ionisationswahrscheinlichkeit für einen Stoß mit der Drehimpulsquantenzahl J , kann über die komplexe Streuphase im Eingangskanal $\eta_J(E)$ definiert werden:

$$O_J(E) = 1 - e^{-2i(\bar{\eta}_J(E) - \eta_J(E))} = 1 - e^{-4\text{Im}(\eta_J(E))} . \quad (2.101)$$

Damit erhält man für den totalen Ionisationsquerschnitt den Zusammenhang

$$\sigma_{\text{tot}}(E) = g_i \frac{\pi}{k_i^2} \sum_J (2J + 1) O_J(E) , \quad (2.102)$$

Für eine vollständige Anwendung der eben beschriebenen Theorie auf ein autoionisierendes Stoßsystem, welche in der Lage ist, Elektronenenergie- und -winkelverteilungen zu behandeln, ist es erforderlich, neben den Potentialen $V_{\text{LCP}} = V^*(R) + \Delta(R) - \frac{i}{2}\Gamma(R)$ und $V^+(R)$ auch die partiellen Kopplungsmatrixelemente $V_l(R)$ zu kennen. In Anbetracht des oftmals unzureichenden Wissens über die l -abhängigen Kopplungsmatrixelemente hat Bieniek [Bie78] zur einfacheren Berechnung von Elektronenenergieverteilungen eine weitere Näherung in die Theorie eingeführt, welche davon ausgeht, dass die Bedingung

$$\langle u_{J^+}^+ | V_l | u_J \rangle \cong \langle u_J^+ | V_l | u_J \rangle \quad (2.103)$$

erfüllt ist. Diese Annahme nimmt jeglichen Drehimpulstransfer auf das Elektron aus der theoretischen Beschreibung heraus, da die Bedingung $\Delta J = J^+ - J = 0$ nur mit der Voraussetzung einer

isotropen Elektronenemission ($l=0$, s-Wellen-Näherung) verträglich ist. Dies führt wegen $J^+ = J$ in Gleichung (2.100) zu folgender Gleichung für den energiedifferentiellen Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = g_i \frac{2\pi^2}{k_i^2} \sum_J (2J+1) \left| \langle u_J^+ | \Gamma^{\frac{1}{2}} | u_J \rangle \right|^2 \quad (2.104)$$

Diese Formel hat zur Beschreibung von Penning- und assoziativer Ionisation bis heute weit verbreitete Anwendung gefunden.

2.4 Rechnerische Methoden

2.4.1 Das Numerov-Verfahren

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die radiale Kern-Schrödinger-Gleichung für gebundene Zustände sowie Streuzustände gelöst. An dieser Stelle soll kurz die prinzipielle Vorgehensweise angesprochen werden, in Anhang A werden einige Aspekte vertieft.

Für ein reelles Potential $V(R)$ sucht man die Lösung einer homogenen Differentialgleichung 2. Ordnung

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{J(J+1)}{R^2} \right) + V(R) - E \right] u_J(R) = 0 \quad (2.105)$$

$$u_J^{(2)}(R) - g(R)u_J(R) = 0 \quad (2.106)$$

mit der Randbedingung $u_J(R \rightarrow 0) = 0$. Eine iterative Lösungsmethode bietet der Numerov-Cooley-Algorithmus (siehe [Bla67] und [Joh77]) mit der Rekursionsformel

$$u_J(R_0 + h) \left[1 - \frac{h^2}{12} g(R_0 + h) \right] + u_J(R_0 - h) \left[1 - \frac{h^2}{12} g(R_0 - h) \right] = u_J(R_0) \left[2 + \frac{5h^2}{6} g(R_0) \right]. \quad (2.107)$$

Hat man zwei Werte $u_J(R_0 - h)$ und $u_J(R_0)$, so kann man die Wellenfunktion an einem dritten Punkt $u_J(R_0 + h)$ berechnen. Ausgehend von zwei Anfangswerten kann damit die Wellenfunktion sukzessive durch Vorwärts- oder Rückwärtsintegration numerisch bestimmt werden.

Für gebundene Lösungen integriert man bei einer vorgegebenen Startenergie von rechts und von links aus dem klassisch verbotenen Bereich des Potentials heraus. Bei der Vorwärts- und Rückwärtsintegration ergibt sich am Treffpunkt eine unstetige erste Ableitung der Wellenfunktion, auf deren Grundlage man eine Energieverschiebung berechnen kann, die zu einer verbesserten Startenergie für die nächste Iteration führt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die Wellenfunktion am Treffpunkt stetig differenzierbar ist.

Im Fall von Streuzuständen integriert man bei einer (fest) vorgegebenen kinetischen Energie von kleinen Abständen bis zu dem Bereich, an dem alle Potentialbeiträge bis auf das Zentrifugalpotential vernachlässigt werden können. Bei diesen großen Abständen vom Streuzentrum entspricht das Verhalten von $u_J(R)$ der asymptotischen Streuwellenfunktion aus Gleichung (2.47).

Durch Vergleich mit der ungestreuten (analytischen) Wellenfunktion können die Streuphasen δ_J berechnet werden (siehe Anhang A.2).

Bei der Bestimmung der Streulösungen in einem komplexen Potential $V(R) = U(R) - iW(R)$ werden die Radialwellenfunktionen u_J und damit auch die Streuphasen η_J komplexwertig. Es ergeben sich aus Gleichung (2.105) durch Trennung in Real- und Imaginärteil zwei gekoppelte Differentialgleichungen, welche sich ebenfalls mit Hilfe des Numerov-Cooley-Algorithmus lösen lassen (siehe z.B. [All70, All72]).

2.4.2 Feshbach-Projektion und Bestimmung der totalen Autoionisationsbreite (Stieltjes imaging)

Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben wurde, wird der Resonanzzustand $A^* + B$ in der Penning- und assoziativen Ionisation durch Feshbach-Projektion definiert. Die Definition der Projektionsoperatoren Q und P ist dabei nicht eindeutig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich core-excited Resonanzen (core-excited oder Feshbach resonance states) untersucht. Für solche Resonanzzustände ist eine Feshbach-Projektion im Rahmen von CI-Rechnungen prinzipiell einfach auf der Basis von Orbital-Besetzungen möglich. Dies wird im Folgenden an Hand des Beispiels $\text{Ar}^*(3p^5 4s^3 P)H$ erläutert werden.

Man streicht zur Definition des Q -Raums alle N -Elektronen-Determinanten mit geschlossener Argon-Konfiguration $3p^6$ — also Determinanten der Art (ein Strich über einem Orbital bedeutet, dass das Elektron β -Spin besitzt, andernfalls α -Spin)

$$|\Phi^+ \varphi_i| = |1s \overline{1s} 2s \overline{2s} \cdots 3p_x \overline{3p_x} 3p_y \overline{3p_y} 3p_z \overline{3p_z} \varphi_i|, \quad (2.108)$$

wobei Φ^+ die Konfiguration des "Target" ArH^+ und φ_i ein virtuelles Orbital passender Symmetrie ist — aus der CI-Entwicklung heraus. Im Q -Raum wird dann der Resonanzzustand $\text{Ar}^*(^3P)H$

$$\Phi_d = |1s \overline{1s} 2s \overline{2s} \cdots 3p_x \overline{3p_x} 3p_y \overline{3p_y} 3p_z 4s \overline{1s}| \quad (2.109)$$

optimiert (dies stellt eine etwas verkürzte Schreibweise des Resonanzzustandes dar; natürlich wird eigentlich eine Linearkombination aus Determinanten verwendet, welche Spineigenfunktion ist).

Die bei der Berechnung des Resonanzzustandes verwendeten Orbitale stellen nicht notwendigerweise eine adäquate Orbitalbasis für den Ausgangskanal der Kontinuumszustände dar, d.h. in dieser Orbitalbasis ergibt sich eine unnötig lange CI-Entwicklung. Zur Berechnung der Kopplungsmatrixelemente verwendet man deshalb eine Orbitalbasis, die eine kompakte Eindeterminanten-Darstellung erlaubt, d.h. die Hartree-Fock-Orbitale des Kations. Die virtuellen Orbitale φ_i liefern eine diskretisierte Darstellung des Kontinuums mit entsprechenden Elektronenenergien ε_i und Kopplungsmatrixelementen. Die φ_i beschreiben die Wellenfunktion eines freien Elektrons φ_ε mit $\varepsilon = \varepsilon_i$ nur im Molekülbereich richtig (bis auf einen Normierungsfaktor), im asymptotischen Bereich stellen sie keine gute Näherung dar. Da die Wellenfunktion Φ_d allerdings im Molekülbereich lokalisiert ist, trägt der asymptotischen Bereich so gut wie nicht zum Kopplungsmatrixelement bei,

und die φ_i können zur Berechnung von Kopplungmatrixelementen $\langle \Phi^+ \varphi_i | \hat{H}_{el} | \Phi_d \rangle$ verwendet werden [Mil70a]. Movre und Meyer haben gezeigt [MM97], dass man in der Tat zur Bestimmung aller l -abhängigen Kopplungmatrixelemente aus der quantenchemischen Rechnung nur das ‘‘Penning-Orbital’’ $\varphi_P = \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \Phi^+ \varphi_i | \hat{H}_{el} | \Phi_d \rangle$ braucht, welches von Fehlern in der L^2 -Basis nicht betroffen ist.

Beschränkt man sich auf die Näherung (2.103) ($\Delta J = 0$), in der nur die Autoionisationsbreite benötigt wird, bietet sich als Näherungsverfahren zur Berechnung von $\Gamma(R)$ das ‘‘Stieltjes imaging’’ an [Haz78, Haz79]. Für einen festen Kernabstand R berechnet sich Γ aus

$$\Gamma(\varepsilon) = 2\pi \left| \langle \Phi^+ \varphi_\varepsilon | \hat{H}_{el} | \Phi_d \rangle \right|^2, \quad (2.110)$$

wobei die φ_ε die ‘‘echten’’, energienormierten Wellenfunktionen des Kontinuumelektrons sind. Aus den quantenchemischen Rechnungen erhält man für diskrete Elektronenenergien ε_i die Matrixelemente

$$\gamma_i = 2\pi \left| \langle \Phi^+ \varphi_i | \hat{H}_{el} | \Phi_d \rangle \right|^2, \quad (2.111)$$

wobei die Orbitale φ_i auf Eins normiert sind. Um Γ aus den γ_i zu berechnen, betrachtet man bei molekularen Targets die kumulierte Stufenfunktion [MM97]

$$I(\varepsilon) = \sum_i^{\varepsilon_i < \varepsilon} \gamma_i = 2\pi \sum_i^{\varepsilon_i < \varepsilon} \left| \langle \Phi^+ \varphi_i | \hat{H}_{el} | \Phi_d \rangle \right|^2. \quad (2.112)$$

Diese wird durch eine analytische Funktion gefittet und dann lässt sich $\Gamma(R)$ aus der Ableitung der Fit-Funktion an der Stelle der Resonanzenergie $\varepsilon = \varepsilon_v(R)$ berechnen:

$$\Gamma(R) = \left. \frac{dI}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon = \varepsilon_v(R)} \quad (2.113)$$

2.4.3 Berechnung von Elektronenspektren

Um die aus quantenmechanischen Rechnungen bestimmten energiedifferentiellen Wirkungsquerschnitte $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}(\varepsilon, E_{\text{rel}})$ mit gemessenen Elektronenenergieverteilungen vergleichen zu können, muss man noch die Verteilung der Stoßenergien $f(E_{\text{rel}})$ berücksichtigen. Die Ratenkoeffizienten $\frac{dk}{d\varepsilon}(\varepsilon)$, welche die eigentlichen gemessenen Elektronenspektren beschreiben, lassen sich über die Beziehung

$$\frac{dk}{d\varepsilon}(\varepsilon) = \int \frac{d\sigma}{d\varepsilon}(\varepsilon, E_{\text{rel}}) v_{\text{rel}}(E_{\text{rel}}) f(E_{\text{rel}}) dE_{\text{rel}} \quad (2.114)$$

bestimmen. Die Relativgeschwindigkeit $v_{\text{rel}}(E_{\text{rel}})$ lässt sich vermöge der Beziehung $E_{\text{rel}} = \frac{1}{2} \mu v_{\text{rel}}^2$ bestimmen, wobei μ für die reduzierte Masse des Stoßsystems steht.

2.4.4 Verwendete Programme

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen wurden verschiedene Programm-Pakete benutzt. Coupled-Cluster-Rechnungen wurden mit dem Programm MOLPRO [ABB⁺] durchgeführt, und für die MCSCF- (siehe [WM80, WM81]) und MRCI-Rechnungen (siehe [Mey76, WR82]) wurden die in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Meyer implementierten Programme verwendet. Im Rahmen der früheren Untersuchungen zu verschiedenen Penning-Systemen wurden von W. Meyer die Feshbach-Projektion in das MRCI-Programm sowie von M. Movre in das Numerov-Programm die Berechnung von Ionisationsquerschnitten und Elektronenenergiespektren implementiert [MM97, und darin enthaltene Referenzen].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Berechnung von Spin-Bahn-gekoppelten Potentialen neue Programme (für die Spin-Bahn-MRCI-Potentiale von Ar^{*}Hg und Ar^{*}H) bzw. neue Programmteile in bestehende Programme (Spin-Bahn-Matrix und Diabatisierung für die MCSCF-Rechnungen zu Ar^{*}H) implementiert. Desweiteren wurde das Numerov-Programm für die Rechnungen zu den Quecksilber-Systemen erweitert und angepasst. So wurden z.B. Programmteile ergänzt, um die in den Alkali-Hg-Untersuchungen relevanten Größen zu berechnen (Extrema in den Streuquerschnitten etc.). Darüberhinaus wurde ein von W. Meyer entwickeltes, nicht-lineares Fit-Programm derart erweitert, dass — nach Einbettung des Numerov-Programms — die Multiproperty-Fits der Alkali-Hg-Potentiale durchgeführt werden konnten.

Kapitel 3

Alkali-Quecksilber- Wechselwirkungspotentiale

Die Weiterentwicklung der Molekularstrahlexperimente Mitte bis Ende der sechziger Jahre ermöglichte sehr genaue Messungen von Streuquerschnitten für elastische Atom-Atom-Stöße. Von besonderem Interesse waren dabei Stoßsysteme mit Alkali-Atomen, wie die Alkali-Quecksilber-(A-Hg) und Alkali-Edelgas-Systeme, welche nicht zuletzt wegen des effizienten Nachweises der Alkali-Atome mittels eines Langmuir-Taylor-Detektors [TL37] in vielen Experimenten untersucht wurden (“alkali age” [Her86]). Die Grundzustandspotentiale dieser Systeme haben van der Waals-Charakter und sind deshalb schwierig in spektroskopischen Experimenten zu untersuchen. Das Hauptanliegen der elastischen Streuexperimente war deshalb die Bestimmung des Wechselwirkungspotentials der involvierten Stoßpartner. Hierzu wurde meist eine spezielle funktionale Form des Potentials angenommen (siehe z.B. [BL66, BP68, Ols68]), wie z.B. ein Lennard-Jones (n,6)- oder ein Buckingham ($\alpha,6$)-Potential, und mit dieser Potentialform wurden (meist semiklassische) Rechnungen zu den Streuquerschnitten durchgeführt. Durch Variation der Potentialparameter wurde dann eine bestmögliche Reproduktion der gemessenen Querschnitte versucht (Fit-Prozedur) und so ein Wechselwirkungspotential bestimmt. Ein geeigneter, genügend flexibler Ansatz für die Potentialform ist dabei von entscheidender Wichtigkeit. Die hochaufgelösten Messungen der differentiellen und totalen Streuquerschnitte zeigten, dass die üblichen Potentialformen für eine gute Beschreibung der Wechselwirkungspotentiale nicht ausreichend sind [Buc75]. Größere Flexibilität im Potentialansatz ist zwar durch Superposition mehrerer Funktionen oder durch stückweise Definition des Potentials möglich, doch damit steigt die Zahl der Parameter und ihrer Abhängigkeiten, wodurch die Fit-Prozedur aufwendiger wird. Die Schwierigkeit eines geeignet gewählten Potentialansatzes bleibt natürlich bestehen. Außerdem sind nicht alle Bereiche des Potentials gleich wichtig für eine bestimmte Messgröße, oder andersherum ausgedrückt, eine Messgröße ist u.U. nur für einen bestimmten Bereich des Potentials sensitiv und somit kann nur dieser Potentialbereich durch Anpassung an die Messdaten bestimmt werden.

1971 stellte Buck eine Inversionsprozedur vor [Buc71], in welcher ohne *a priori* Annahme einer Potentialform ein Wechselwirkungspotential direkt aus experimentellen Streuquerschnitten

bestimmt werden kann. Dazu wird in semiklassischer Näherung aus der Winkelabhängigkeit der differentiellen Streuquerschnitte und der Energieabhängigkeit der totalen Streuquerschnitte die stückweise parametrisierte Ablenkfunktion bestimmt, und aus dieser kann durch Integration das Potential berechnet werden. Buck und Pauly wendeten diese Inversionsprozedur erstmals auf das System Na + Hg an [BP71], später folgten die anderen Alkali-Quecksilber-Systeme K + Hg und Cs + Hg [BKP72] sowie Li + Hg [BHHP74]. In einem Übersichtsartikel von 1975 schreibt Buck, dass diese Alkali-Quecksilber-Potentiale als die am besten bekannten Potentiale zu betrachten seien, welche bis dahin aus Streumessungen bestimmt wurden [Buc75].

Anfang der neunziger Jahre erhielten die Alkali-Quecksilber-Systeme neue Aufmerksamkeit sowohl von experimenteller als auch von theoretischer Seite, da die Excimer-Moleküle als mögliche Medien für Hochleistungslaser im Sichtbaren oder Ultravioletten diskutiert wurden. Eine Reihe von spektroskopischen Experimenten wurden für LiHg und NaHg von Gruber, Li, Windholz und Mitarbeitern durchgeführt [GMW⁺94, GL95, LPGW96, GLW⁺96, LVW99, WMPH91, GDL⁺95]. Diese Experimente wurden von *ab initio* Rechnungen zu den Potentialkurven von Gleichmann und Hess begleitet [GH94, WMPH91, GDL⁺95]. Pseudopotential-Rechnungen für die Potentialkurven von NaHg und KHg wurden von Czuchaj *et al.* [CRSP91, CRSP92] durchgeführt. Es ergab sich, dass die neueren, spektroskopisch oder theoretisch bestimmten Wechselwirkungspotentiale sehr verschieden waren von den älteren Potentialen aus der Inversion von Streuquerschnitten. Für LiHg war zwar der Gleichgewichtsabstand, welcher durch die verschiedenen Methoden bestimmt wurde, ähnlich (innerhalb $0.1 a_0$), doch die Formen der verschiedenen vorgeschlagenen Potentiale unterschieden sich teilweise stark. Für die Systeme NaHg und KHg ergaben sich aus den Rechnungen Gleichgewichtsabstände, welche ungefähr $2 a_0$ kleiner waren als die Gleichgewichtsabstände der Inversionspotentiale von Buck. Diese riesigen Unterschiede wurden in den obigen Veröffentlichungen nicht näher diskutiert oder untersucht, und die Autoren blieben eine Erklärung der Diskrepanzen schuldig. So muss festgestellt werden, dass es keine definitiven Potentiale (mit glaubwürdigen Fehlergrenzen) gibt.

Der eigentliche Anstoß, die Alkali-Quecksilber-Grundzustandspotentiale im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchen, kam allerdings aus einer ganz anderen Richtung. Aufgrund der Untersuchungen zum Penning-System $\text{Ar}^*(4s \ ^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ waren wir an der langreichweitigen Wechselwirkung von Quecksilber interessiert. Basierend auf der oft verwendeten Annahme, dass sich metastabile Edelgasatome in vielen Aspekten wie Alkali-Atome verhalten [Sis93, HRRY98], hofften wir die Qualität unserer quantenchemischen Beschreibung von Quecksilber und der Rechnungen zu Ar^*Hg durch Vergleich mit dem entsprechenden Alkali-Quecksilber-System KHg beurteilen zu können. In Anbetracht der oben erwähnten Diskrepanzen bei den Alkali-Quecksilber-Systemen schien es dann nötig und interessant, sowohl quantenchemischen Rechnungen zu den A-Hg-Potentialen durchzuführen als auch zuverlässige Potentiale durch einen Multiproperty-Fit der verfügbaren experimentellen (und gegebenenfalls theoretischen) Daten zu bestimmen. Durch Vergleich unserer Rechnungen mit den erhaltenen Fit-Potentialen sollte dann eine Beurteilung der quantenchemischen Beschreibung von Quecksilber und seiner langreichweitigen Wechselwirkung möglich sein.

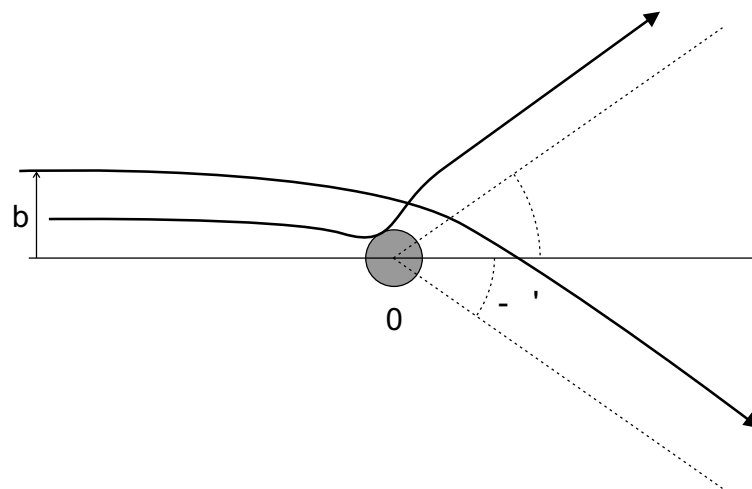


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung zweier typischer Trajektorien für ein zwischenatomares Wechselwirkungspotential mit Potentialtopf.

In Abschnitt 3.1 werden die wichtigsten Merkmale differentieller und totaler elastischer Atom-Atom-Streuquerschnitte zusammengefasst, um einige Begriffe und Zusammenhänge für den späteren Vergleich der Alkali-Quecksilber-Potentiale einzuführen. Im darauf folgenden Abschnitt 3.2 wird kurz auf die prinzipielle Vorgehensweise bei der Inversionsprozedur von Buck [Buc71] eingegangen, mit welcher Anfang der siebziger Jahre die ersten A-Hg-Potentiale bestimmt wurden. Dabei werden jedoch nur einige für die spätere Diskussion relevante Aspekte angeführt werden. Für eine detaillierte Ableitung der zugehörigen Formeln sei ein weiterer Übersichtsartikel von Buck [Buc74] empfohlen. In den Abschnitten 3.3–3.7 werden dann die Rechnungen zu den Alkali-Quecksilber-Systemen erläutert und die einzelnen Ergebnisse diskutiert.

3.1 Elastische Streuquerschnitte

Die Inversionsprozedur von Buck basiert auf der semiklassischen Streutheorie, in der die Teilchen durch Wellenpakete beschrieben werden, welche interferieren können, aber den klassischen Trajektorien folgen. Die zentrale Größe in der klassischen Streutheorie ist die Ablenkfunktion $\Theta(E, b)$, welche einen Zusammenhang zwischen dem Ablenkwinkel, dem Stoßparameter b und der Stoßenergie E liefert. In Abbildung 3.1 sind schematisch zwei typische Trajektorien für ein attraktives Atom-Atom-Potential dargestellt, und in Abbildung 3.2 ist schematisch die zugehörige Ablenkfunktion (für eine feste Stoßenergie, welche größer als die Topftiefe ist) abgebildet. Wenn die Trajektorie durch den anziehenden Teil des Potentials dominiert wird, ist der Ablenkwinkel negativ. Dies ist der Fall bei großen Stoßparametern. Bei kleineren Stoßparametern spürt die Trajektorie auch den repulsiven Teil des Potentials und der Ablenkwinkel wird positiv. Der Zusammenhang zwischen klassischer Ablenkfunktion und Streupotential ist durch

$$\Theta(E, b) = \pi - 2b \int_{R_c}^{\infty} \frac{dR}{R^2(1 - b^2/R^2 - V(R)/E)^{1/2}} \quad (3.1)$$

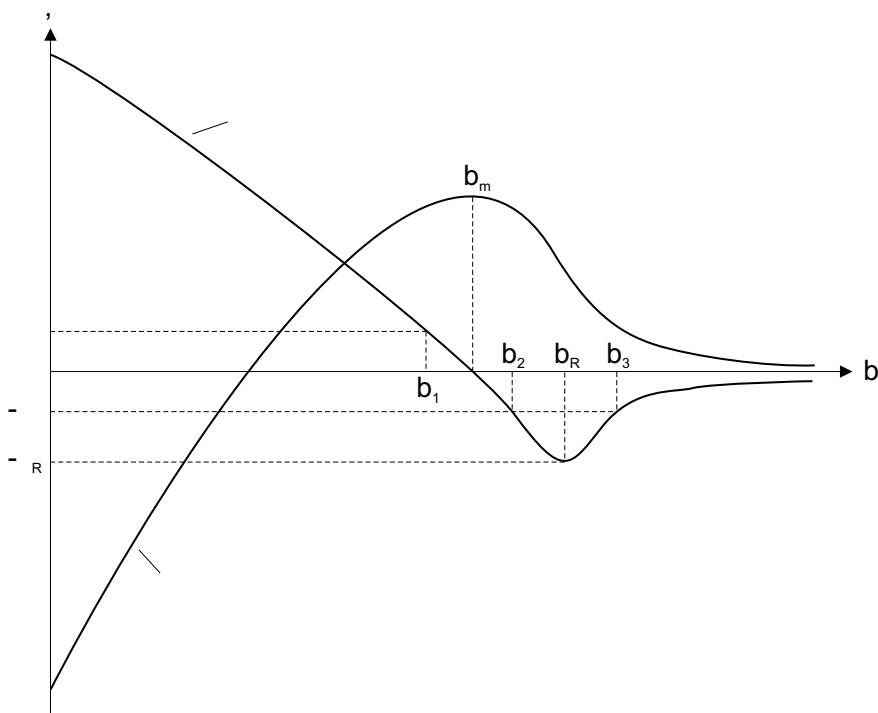


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Streuphase δ und der Ablenkefunktion Θ als Funktion des Stoßparameters b für ein typisches anziehendes Wechselwirkungspotential. Die drei Stoßparameter b_1 , b_2 und b_3 führen zum selben Streuwinkel θ . θ_R ist der Regenbogenwinkel, b_R der Regenbogen-Stoßparameter und b_m wird Glorien-Stoßparameter genannt.

gegeben, wobei R_c der klassische Umkehrpunkt ist. Aufgrund der Zylindersymmetrie um die z -Achse (siehe auch Abschnitt 2.2.1) kann man im Experiment nicht zwischen θ und $-\theta$ unterscheiden. Wie man in Abbildung 3.2 sieht, können somit bis zu drei Stoßparameter b_i zu demselben Streuwinkel $|\theta|$ führen, und der differentielle Streuquerschnitt ist in klassischer Näherung durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \sum_i \left| \frac{b_i}{\sin \Theta (d\Theta/db)_i} \right| \quad (3.2)$$

gegeben. Dabei kann die Interferenz von Trajektorien zu demselben Streuwinkel nicht berücksichtigt werden.

Aus Sicht der quantenmechanischen Streutheorie ergibt sich der differentielle Streuquerschnitt aus der Streuamplitude $f(\theta)$, welche über Gleichung (2.48) mit den Streuphasen δ_j und damit mit dem Streupotential verknüpft ist. In der semiklassischen Streutheorie wird die Drehimpulsquantenzahl J zu einer kontinuierlichen Größe und somit die Streuphasen zu einer kontinuierlichen Funktion $\delta(J)$. Es zeigt sich in der Näherung stationärer Phasen, dass die Beiträge zur Streuamplitude für einen Streuwinkel θ hauptsächlich von den Drehimpulsen J_i herrühren, die durch

$$2 \frac{d\delta}{dJ}(J_i) = \mp \theta \quad (3.3)$$

gegeben sind [FW59a, FW59b, Pau79]. Der semiklassische Zusammenhang mit den Größen Stoßparameter und Ablenkefunktion ist durch die Beziehungen

$$b = \frac{J + 1/2}{(2\mu E)^{1/2}} = \frac{J + 1/2}{k} \quad (3.4)$$

$$2 \frac{d\delta}{db} = k \Theta(b) \quad (3.5)$$

gegeben. Dies bedeutet, dass (in JWKB-Näherung) die Beiträge zur Streuamplitude für einen Streuwinkel θ durch die Drehimpulse gegeben sind, die nach (3.4) zu den klassischen Stoßparametern korrespondieren, welche zu Streuung in den Winkel θ führen. Somit behält das klassische Trajektorienbild seine Berechtigung. Allerdings können in der semiklassischen Streutheorie durch die Phasen in der Streuamplitude Interferenzen zwischen einzelnen Beiträgen im Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = |f(\theta)|^2$ berücksichtigt werden, wenn mehr als ein Punkt stationärer Phase (und somit Stoßparameter) zu einem Streuwinkel beiträgt.

In Abbildung 3.2 ist neben der Ablenkefunktion auch die Streuphase als Funktion des Stoßparameters dargestellt. Der so genannte Regenbogen-Effekt tritt auf, wenn $d\Theta/db = 0$ wird. Dann fallen zwei Punkte stationärer Phase zusammen (b_2 und b_3 in Abbildung 3.2), den zugehörigen Streuwinkel bezeichnet man als Regenbogenwinkel θ_R . Wird $\sin \Theta = 0$, bezeichnet man das als Glorien-Effekt. Bei der Vorwärts-Glorie, $\Theta(b) = 0$, fallen die zwei Punkte b_1 und b_2 zusammen, der zugehörige Stoßparameter wird Glorien-Stoßparameter b_m genannt. Die Streuphase hat hier ihren maximalen Wert δ_m .

Im Folgenden sollen an Hand eines Beispiels einige Merkmale von differentiellen Streuquerschnitten (für genügend große Stoßenergien, so dass kein “orbiting” auftritt, wie es bei den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Fällen vorlag) und totalen Streuquerschnitten diskutiert werden. In Abbildung 3.3(a) ist ein quantenmechanisch berechneter differentieller Streuquerschnitt als Funktion des Streuwinkels dargestellt. Dabei wird auf der Ordinate üblicherweise der mit $\sin \theta$ oder $\theta^{7/3}$ gewichtete differentielle Streuquerschnitt aufgetragen, um den starken Anstieg des Querschnitts mit kleiner werdendem Streuwinkel besser darstellen zu können [BP71]. Man sieht zwei Arten von Interferenz-Effekten: zum einen die Oszillationen mit einem großen Winkelabstand, welche Regenbogenoszillationen genannt werden, und zum anderen die Oszillationen mit kleinem Winkelabstand, welche schnelle Oszillationen genannt werden. Die Extrema der Regenbogenoszillationen werden gelegentlich mit Indizes durchnummeriert (von großen zu kleinen Streuwinkeln), wobei die Maxima mit ganzen Zahlen $N = 1, 2, 3, \dots$ bezeichnet werden, beginnend mit dem Hauptregenbogen (oder auch primärer Regenbogen genannt), und die Minima werden mit halbzahligen Indizes $N = 1.5, 2.5, \dots$ bezeichnet. Die Merkmale des differentiellen Streuquerschnitts lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Rückwärtsstreuung $\theta > \theta_R$: der Streuquerschnitt ist monoton, da nur ein Stoßparameter beiträgt; er hängt vom repulsiven Teil der Ablenkefunktion und damit vom repulsiven Teil des Potentials ab.
- Der Regenbogenwinkel θ_R : er hängt vorwiegend von der Stoßenergie E und der Potentialtopftiefe D_e ab. Die Stoßenergieabhängigkeit des differentiellen Streuquerschnitts ist haupt-

sächlich durch die Stoßenergieabhängigkeit des Regenbogenwinkels $\theta_R = a D_e/E$ gegeben (a ist eine von der Potentialform abhängige Konstante).

- Die Vorwärtsstreuung: sie hängt vom anziehenden, langreichweitigen Teil des Potentials ab; der klassische Streuquerschnitt in Vorwärtsrichtung durch die Beiträge von sehr großen Stoßparametern ist proportional zu $\theta^{-2(s+1)/s}$ für ein Potential mit dem asymptotischen Verhalten $V(R) \sim -CR^{-s}$.
- Die Nebenregenbögen (auch sekundäre Regenbögen genannt): sie entstehen durch Interferenz zwischen den Stoßparametern b_2 und b_3 und hängen stark von der Form des anziehenden Teils des Potentials in der Nähe seines Wendepunkts ab.
- Die schnellen Oszillationen: sie entstehen durch Interferenz zwischen den Stoßparametern b_1 und $b_{2,3}$, sie hängen stark vom Glorien-Stoßparameter b_m und damit vom Gleichgewichtsabstand des Potentials R_e ab. Der Winkelabstand der schnellen Oszillationen ist näherungsweise durch $\Delta\theta_{\text{rapid}} = \frac{\pi}{kR_e}$ gegeben, wobei die Abhängigkeit von der Potentialform gering ist [HP65, BP68].

Stark vereinfacht kann man sagen, dass der Regenbogenwinkel die Topftiefe D_e , die schnellen Oszillationen den Gleichgewichtsabstand R_e und die Winkelabstände der Regenbogenoszillationen die Potentialtopfbreite festlegen [BP68]. Werden alle diese Strukturen in einer Messung des differentiellen Streuquerschnitts zuverlässig bestimmt, so ist damit das Potential weitgehend bestimmt.

Der totale Streuquerschnitt wird in der semiklassischen Theorie zweckmäßig als eine Summe von zwei Anteilen geschrieben: dem monotonen Beitrag, der von der langreichweitigen van der Waals-Anziehung herrührt, und dem um den monotonen Anteil oszillierenden Glorienbeitrag. Der monotone Anteil ist proportional zu $v^{-\frac{2}{s-1}}$ (v ist die Relativgeschwindigkeit), wenn sich das Potential asymptotisch wie $V(R) \sim -CR^{-s}$ verhält. Da für van der Waals-Systeme $s = 6$ gilt, wird anstelle des totalen Streuquerschnitts σ_{tot} auch oft die Größe

$$Q = \sigma_{\text{tot}} \cdot v^{2/5} = Q_0 + \Delta Q, \quad (3.6)$$

aufgetragen [BP68], wobei Q_0 unabhängig von der Stoßenergie und $\Delta Q(v)$ die Glorien-Undulation um Q_0 ist. Die Glorienoszillationen entstehen durch Interferenz zwischen der Vorwärts-Glorie ($\Theta(b) = 0$) und der Vorwärtsstreuung (große Stoßparameter). Sie hängen vom attraktiven Teil des Potentials ab, insbesondere von dem Gebiet um das Minimum (Glorienbeitrag), und vom langreichweitigen Teil (Beitrag der Vorwärtsstreuung). Die Abstände der Glorienextrema hängen von der maximalen Streuphase δ_m und dem Produkt $D_e R_e$ ab. Für Stoßenergien größer als eine charakteristische Stoßenergie zeigt der totale Streuquerschnitt ein monotonen Verhalten, welches mit wachsender Stoßenergie mehr und mehr nur durch den repulsiven Teil des Potentials bestimmt wird (im Rahmen dieser Arbeit wurden totale Streuquerschnitte immer nur im oszillierenden Teil berechnet und untersucht). In Abbildung 3.3(b) ist ein quantenmechanisch berechneter, totaler Streuquerschnitt als Funktion der Stoßenergie aufgetragen. Mit dem Pfeil ist die Stoßenergie markiert, bei welcher die Rechnung zum differentiellen Streuquerschnitt aus Abbildung 3.3(a) durchgeführt wurde. Die Glorienextrema werden ähnlich wie die Regenbogenextrema mit Indizes von großen

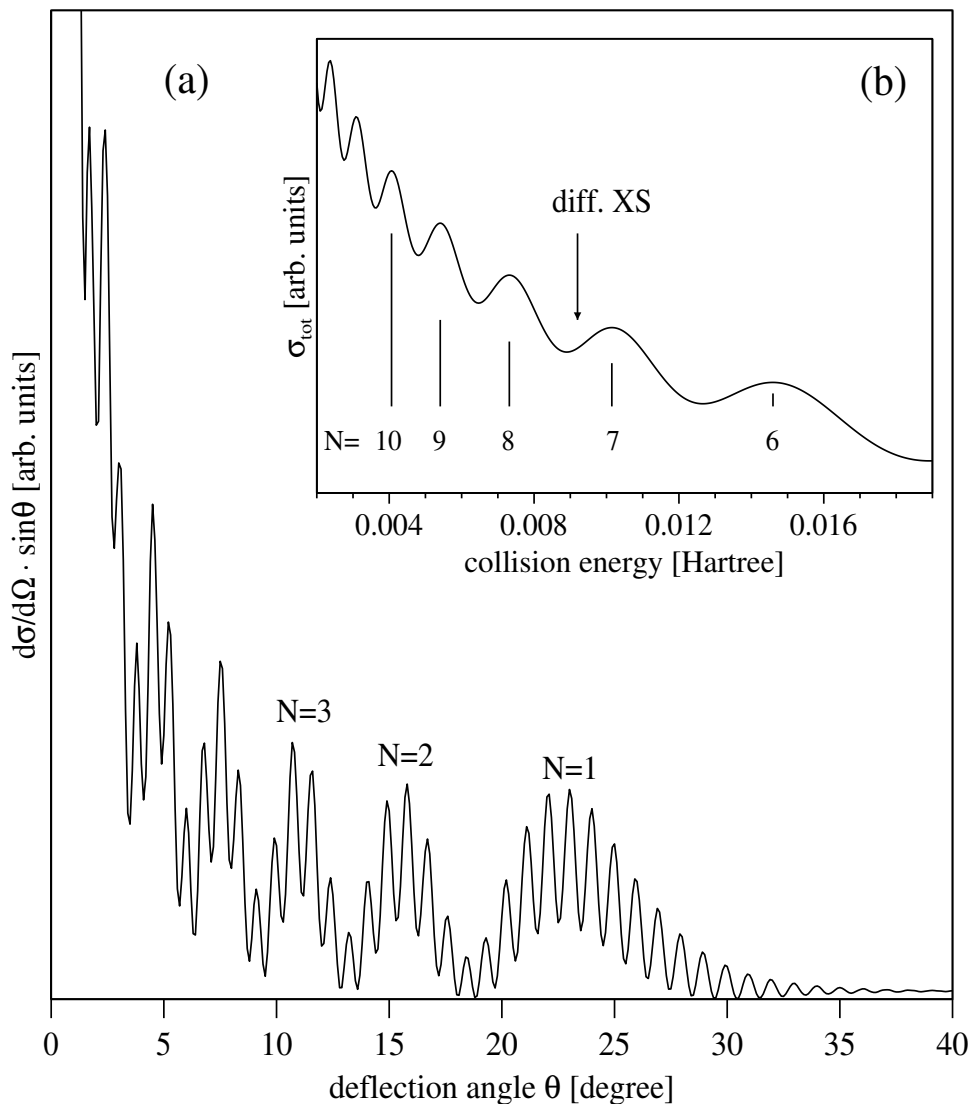


Abbildung 3.3: Veranschaulichung einiger Merkmale von (a) differentiellen und (b) totalen Streuquerschnitten für elastische Streuung (siehe Text für Details).

zu kleinen Stoßenergien durchnummeriert, wobei ganzzahlige Indizes für Maxima (beginnend mit $N = 1$ beim ersten Glorienmaximum bei großen Stoßenergien) und halbzahlige Indizes für Minima stehen.

Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen Glorienextrema im totalen und Regenbogenextrema im differentiellen Streuquerschnitt [BP68]. Für große Stoßenergien verlaufen sowohl totaler wie differentielle Querschnitt monoton. Bei Verkleinerung der Stoßenergie löst sich zunächst der Hauptregenbogen aus dem Winkel $\theta = 0$ heraus und bei dieser Stoßenergie durchläuft der totale Querschnitt das erste Glorienmaximum $N = 1$. Bei weiterer Erniedrigung der Stoßenergie schiebt sich der Hauptregenbogen zu größeren Winkeln hin, und es löst sich der erste Nebenregenbogen aus dem Winkel $\theta = 0$ heraus. Der totale Querschnitt durchläuft dabei das zu $N = 2$ gehörige

Maximum. Dies wiederholt sich bei kleiner werdender Stoßenergie. Daher ergibt sich der Index eines Glorienextrems durch einfaches Abzählen der Regenbogenmaxima im differentiellen Querschnitt bei der entsprechenden Stoßenergie. Die in den Abschnitten 3.4–3.6 für die berechneten Glorienextrema angegebenen Indizes wurden auf diese Art bestimmt.

3.2 Inversionsprozedur

Die Inversionsprozedur nach Buck [Buc71] ist in zwei Teile untergliedert: zuerst wird aus den experimentellen Streuquerschnitten (und zusätzlichen Daten) die Ablenkfunktion $\Theta(b)$ (oder äquivalent die Streuphasenfunktion $\delta(b)$) konstruiert, und dann wird aus der Ablenkfunktion das Potential bestimmt.

Bestimmung der Ablenkfunktion aus den Streuquerschnitten Für den einfachen Fall, dass das Potential, und damit die Ablenkfunktion, monoton sind, kann die Ablenkfunktion direkt aus dem differentiellen Streuquerschnitt durch Integration bestimmt werden

$$b^2(\theta) = 2 \int_{\theta}^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta') \sin \theta' d\theta' . \quad (3.7)$$

Für Potentiale mit Potentialtopf ist dies nur für $\theta > \theta_R$ möglich, ansonsten ist die Ablenkfunktion nicht eindeutig, und es gibt drei Stoßparameter, die zu demselben θ korrespondieren. Deshalb wird die Ablenkfunktion in stückweise monotone Funktionen $g_i(b)$ zerlegt, so dass $\Theta(b) = \sum_i g_i(b)$ ist. Die Teilfunktionen g_i werden durch folgende, in der semiklassischen Theorie üblichen Funktionen parametrisiert:

- (i) im Bereich des Minimums der Ablenkfunktion eine Parabel: $\Theta(b) = -\theta_R + q(b - b_R)^2$
- (ii) in der Nähe des Nulldurchgangs eine Gerade: $\Theta(b) = -a_1(b - b_m)$
- (iii) im Bereich neben dem Minimum bei größeren b ein Verlauf gemäß: $\Theta(b) = -c_1 b^{-c_2}$
- (iv) im asymptotischen Bereich wird dieselbe Funktion wie in (iii) angesetzt, aber mit $c_2=6$ und $c_1 = \frac{15\pi C_6}{16E}$

Mit Hilfe dieser Funktionen lassen sich dann die messbaren Größen berechnen. Die Inversionsprozedur nach Buck baut in erster Linie auf den Regenbogenextrema auf. Der differentielle Streuquerschnitt, der die Regenbogenoszillationen beschreibt, lässt sich in semiklassischer Näherung unter Verwendung obiger Funktionen als ein expliziter Ausdruck mit Airy-Funktionen schreiben. Die Nullstellen der Ableitung der Airy-Funktion $\text{Ai}'(z)$ bzw. der Airy-Funktion $\text{Ai}(z)$ geben dabei die Maxima bzw. Minima der Oszillationen an. Für sie gilt in guter Näherung $(N - 3/4)2\pi = 4/3 z_N^{3/2}$. Mit den oben angegebenen Funktionen ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen den z_N und den beobachteten Winkelpositionen θ_N der Extrema für die einzelnen Bereiche ($\alpha = c_2^{-1}$):

$$(i) \quad z_N = k^{2/3} q^{-1/3} (\theta_R - \theta_N) \quad (3.8)$$

$$(ii) \text{ und } (iii) \quad z_N = 0.75^{2/3} [2\delta_m + kb_m\theta_N + 0.5ka_1^{-1}\theta_N^2 - kc_1^\alpha(1 - \alpha)^{-1}\theta_N^{1-\alpha}]^{2/3} \quad (3.9)$$

Es müssen also die folgenden Koeffizienten bestimmt werden: (i): θ_R, q, b_R , (ii) und (iii): $\delta_m, b_m, a_1, c_1, c_2$ und (iv) C_6 . Der C_6 -Koeffizient geht (bei den hier betrachteten Alkali-Quecksilber-Systemen) als bekannte Größe in die Prozedur ein. Die maximale Streuphase δ_m kann aus der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Glorienextrema des totalen Querschnitts bestimmt werden. Sie ergibt sich durch Interpolation aus der Formel $\delta_m = (N - 3/8)\pi = v^{-1}(B_1 + B_2/E + B_3/E^2)$ [BO67]. Die Koeffizienten B_i können aus einem Fit an die experimentellen Energiepositionen der Glorienextrema E_N erhalten werden. Alternativ kann δ_m auch durch Extrapolation von $z_N(\theta_N)$ nach $\theta = 0$ bestimmt werden. Der Koeffizient b_m kann direkt aus den Winkelabständen der schnellen Oszillationen gewonnen werden [BHHP74]. Ein kontinuierlicher Anschluss an den Rändern der stückweise definierten Funktionen legt ebenfalls einige der Koeffizienten fest. Die verbleibenden Koeffizienten können dann aus den gemessenen Regenbogenextrema bei Auftragung von z_N gegen θ_N mit Hilfe der Gleichungen (3.8) bzw. (3.9) direkt bzw. durch Anfitzen bestimmt werden. Außerdem können weitere experimentelle Daten wie das Verhältnis der Amplitude des ersten Regenbogenmaximums zum monotonen Querschnitt zusätzlich mit einbezogen werden zur eindeutigen Bestimmung der Koeffizienten. Prinzipiell können auch die Amplituden der Regenbogenoszillationen etwas über das Wechselwirkungspotential aussagen, doch sind diese stark von den experimentellen Bedingungen des Streuexperiments — wie Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der beiden Atomstrahlen — abhängig, so dass sie deshalb für einen quantitativen Vergleich meist ungeeignet sind. Die Winkelpositionen der Regenbogenextrema hingegen sind fast unabhängig von den experimentellen Mittelungen [Buc71].

Der repulsive Teil der Ablenkfunktion für $\theta > \theta_R$ kann durch direkte Integration von Gleichung (3.7) gewonnen werden, wenn die Streuquerschnitte bis 180° gemessen wurden oder soweit extrapoliert werden können, oder es wird wieder eine Funktion, z.B. $g_i(b) = \pi - a_2b - a_3b^2$, angesetzt, für die der Querschnitt in geschlossener Form angegeben werden kann und deren Parameter dann durch Anfitzen bestimmt werden können.

Damit ist prinzipiell die gesamte Ablenkfunktion bestimmt. Eine nochmalige Feinabstimmung aller Koeffizienten kann dann durch direkten Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Streuquerschnitten vorgenommen werden.

Bestimmung des Potentials aus der Ablenkfunktion Dies ist der einfachere Teil der Inversionsprozedur und geschieht direkt durch Integration. Es werden an dieser Stelle nur die Ergebnisse aufgeführt, für eine Herleitung der Formeln siehe [Buc71, Buc74, Buc75]. Ausgehend von den Streuphasen in JWKB-Näherung kann man die folgenden Zusammenhänge herleiten, welche man zur Berechnung des Potentials benötigt:

$$V(R) = E \left(1 - \frac{s^2}{R^2(s)} \right) \quad (3.10)$$

$$I(s) = \ln[R(s)/s] \quad (3.11)$$

$$I(s) = \pi^{-1} \int_s^\infty db \Theta(b, E) [b^2 - s^2]^{-1/2} \quad (3.12)$$

Zuerst wird das Integral $I(s)$ nach Gleichung (3.12) für einen festen Wert von s numerisch berechnet. Mit Hilfe von Gleichung (3.11) kann dann $R(s)$ bestimmt werden und letztlich kann das Potential nach Gleichung (3.10) berechnet werden. Damit $s(R)$ monoton ist und damit die Umkehrfunktion $R(s)$ existiert, muss die Stoßenergie größer als die Energie sein, bei der “orbiting” auftritt.

3.3 Details der Rechnungen

3.3.1 Beschreibung des Quecksilber-Atoms

Zur quantenchemischen Beschreibung des Quecksilber-Atoms wurden semi-lokale Pseudopotentiale der Form (2.39) verwendet. Die Stuttgart/Köln-Arbeitsgruppe um Stoll und Dolg hat für fast alle Elemente des Periodensystems solche Pseudopotentiale optimiert (siehe [NDSP95, und darin enthaltene Referenzen]). Ihre Pseudopotentiale sind “energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials”, d.h. die Pseudopotential-Parameter werden derart angepasst, dass die Valenz-Energien von einigen ausgewählten, neutralen und ionischen atomaren Zuständen im Mittel gut reproduziert werden. Als Referenzenergien werden dazu die Ergebnisse von numerischen All-Elektronen *ab initio* Rechnungen auf SCF-Niveau verwendet. Je nachdem, ob dabei nicht-relativistische Hartree-Fock oder quasi-relativistische Wood-Boring All-Elektronen-Rechnungen durchgeführt werden, unterscheidet man dann nicht-relativistische oder skalar-relativistische (quasi-relativistische) Pseudopotentiale. Zur Verwendung der Pseudopotentiale in molekularen Rechnungen wurden dann auch optimierte Valenz-Basissätze bestimmt und mit den Pseudopotentialen veröffentlicht.

Für Quecksilber wurden von der Stuttgart/Köln-Gruppe Pseudopotentiale mit zwei verschiedenen Rumpfladungen vorgestellt. Beim ECP78 [KDSP91] werden die inneren 78 Elektronen, d.h. [Xe] $4f^{14}5d^{10}$, durch das Pseudopotential ersetzt, so dass nur die zwei $6s$ Elektronen explizit behandelt werden müssen ($Q = 2$ in Gleichung (2.39)). Beim ECP60 [AHD⁺90, HDS⁺93] hingegen wird nur der kleinere Rumpf aus den 60 Elektronen [Kr] $4d^{10}4f^{14}$ durch das Pseudopotential ersetzt und es werden somit 20 Elektronen $5s^25p^65d^{10}6s^2$ explizit behandelt ($Q = 20$ in Gleichung (2.39)). Da der Überlapp der $n = 5$ und $n = 6$ Schale im Quecksilber recht gross ist, ist eine explizite Berücksichtigung beider Schalen prinzipiell zu bevorzugen. Zu diesem Schluss kommen auch Häussermann *et al.* [HDS⁺93] beim Vergleich ihrer beiden ECPs mit kleinem und großem Rumpf in Rechnungen zu HgH. Sie führen ihre besseren Ergebnisse bei Verwendung des ECP60 auf zwei mögliche Fehlerquellen zurück: Zum einen muss bei Benutzung eines ECP78 die Rumpf-Valenz-Korrelation durch zusätzliche Verwendung eines Rumpfpolarisationspotentials berücksichtigt werden. Zum anderen ist die Korrektur der Rumpf-Rumpf- oder Rumpf-Kern-Repulsion [SFD⁺83, SFS⁺84, DKS⁺91] ein allgemeines Problem bei der Verwendung von ECPs mit großem Rumpf in molekularen Rechnungen. Durch erheblich überlappende Rumpfe (bei Pseudopotentialen an beiden Atomen) oder durch Eindringen eines Kerns in einen anderen Rumpf (bei Verwendung nur eines Pseudopotentials) kann es zu Abweichungen der Rumpf-Rumpf- oder Rumpf-Kern-Repulsion vom Punktladungsmodell $\frac{Q_A Q_B}{R_{AB}}$ kommen. Eine Bestimmung der Rumpf-

l	k	a_{lk}	Ref. [AHD ⁺ 90]	Ref. [HDS ⁺ 93]	diese Arbeit
			A_{lk}	PP1 A_{lk}	PP2 A_{lk}
0	1	12.981549	275.737212	274.532169	wie PP1
0	2	6.490774	49.089212	49.182192	48.702192
1	1	10.538096	241.540074	237.395770	wie PP1
1	2	5.269048	27.396591	28.121584	23.021584
2	1	8.101721	127.867008	114.252034	wie PP1
2	2	4.050860	16.608312	18.495638	wie PP1
3	1	3.885791	wie PP1	30.364996	wie PP1
4	1	6.240955	wie PP1	-29.473118	wie PP1

Tabelle 3.1: Vergleich der Parameter verschiedener Hg-Pseudopotentiale der Form (2.39). Die Exponenten a_{lk} sind bei allen drei Pseudopotentialen gleich. Zur Verdeutlichung der Unterschiede ist PP1 als Referenz gewählt und nur die abweichenden Koeffizienten A_{lk} sind bei den anderen beiden Pseudopotentialen angegeben.

Rumpf-Repulsions-Korrektur ist mit großen Unsicherheiten behaftet [HDS⁺93].

In dieser Arbeit wurden zuerst Rechnungen mit dem quasi-relativistischen Pseudopotential aus Ref. [HDS⁺93] (ECP60MWB) durchgeführt, welches im Folgenden mit PP1 bezeichnet werden wird. Die entsprechenden Pseudopotential-Parameter sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Zum Vergleich sind in der Tabelle auch die Pseudopotential-Parameter des etwas älteren quasi-relativistischen Pseudopotentials derselben Autoren [AHD⁺90] aufgelistet, bei welchem weniger atomare Zustände bei der Optimierung berücksichtigt wurden. Wie in Abschnitt 3.4 genauer erläutert werden wird, konnte in CCSD(T)-Rechnungen bei Verwendung des original Pseudopotentials PP1 [HDS⁺93] (oder des älteren ECPs [AHD⁺90]) nur ca. 80% der experimentell bestimmten Potentialtopftiefe des LiHg Grundzustandspotentials erreicht werden. Auch bei anderen Systemen wie NaHg und Hg₂ war das mit dem PP1 berechnete Potential immer zu wenig attraktiv im Vergleich zu experimentellen Daten oder anderen vergleichbaren Rechnungen. Dies deutete auf ein Problem mit dem Hg-Pseudopotential hin, weshalb wir uns entschlossen, das Pseudopotential nachzujustieren. Zur Anpassung der Pseudopotential-Parameter wurden Coupled-Cluster-Rechnungen zu 15 Zuständen des Hg-Atoms bzw. -Ions durchgeführt und die Ergebnisse mit experimentellen Anregungs- und Ionisierungsenergien verglichen.

Als experimentelle Referenzdaten wurden das erste Ionisierungspotential aus Ref. [Bai83] und das zweite Ionisierungspotential sowie die Anregungsenergien des neutralen und des einfach ionisierten Quecksilber-Atoms aus Ref. [Moo71] benutzt. Die experimentellen Energien der einzelnen $^{2S+1}L_J$ -Zustände können nicht direkt mit den ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung berechneten Energien verglichen werden. In der Literatur (siehe z.B. [HDS⁺93]) werden deshalb meist die Spin-Bahn-gemittelten experimentellen Energien als Referenzwerte benutzt. Dazu werden alle Energien der J -Zustände eines ^{2S+1}L -Terms mit einer Gewichtung von

$2J + 1$ gemittelt. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung führt aber auch zu einer Kopplung zwischen Zuständen mit selbem J und verschiedener Multiplizität $2S + 1$ bei festem L , sodass eine Mittelung innerhalb eines ^{2S+1}L -Terms nicht exakt richtig ist. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit aus den experimentellen Energieniveaus auf die Energieniveaus ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung zurückgerechnet und diese als Referenzwerte benutzt. Für Zustände mit $L=0$ oder nur einem Elektron außerhalb abgeschlossener Schalen sind die Energieniveaus ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung identisch mit den Spin-Bahn-gemittelten Energieniveaus, so dass nur für die Hg-Konfigurationen $6s6p$, $6s7p$ und $6s6d$ eine Berechnung der Spin-Bahn-freien Energien nötig war. In Anhang B sind die zur Berechnung benötigten Matrizen des Spin-Bahn-Operators dargestellt und die Vorgehensweise wird dort erläutert. In Tabelle B.3 sind alle als Referenz verwendeten Anregungs- und Ionisierungsenergien (ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung) zusammengefasst.

Die CC-Rechnungen für Quecksilber, bei denen alle 20 explizit betrachteten Elektronen korreliert wurden, wurden mit dem Programm MOLPRO [ABB⁺] durchgeführt. Die Grundzustände $\text{Hg}(6s^2\ ^1S)$, $\text{Hg}^+(6s\ ^2S)$ und $\text{Hg}^{2+}(\ ^1S)$ sowie der niedrigste angeregte Triplett-Zustand $\text{Hg}^*(6s6p\ ^3P)$ können mit der CCSD(T)-Methode [HPW92, DK94, KHW93, KHW00] berechnet werden. Für die angeregten Singulett-Zustände $\text{Hg}^*(6s6p\ ^1P)$, $\text{Hg}^*(6s7s\ ^1S)$, $\text{Hg}^*(6s7p\ ^1P)$ und $\text{Hg}^*(6s6d\ ^1D)$ kann die EOM-CCSD-Methode verwendet werden. Zur Berechnung der angeregten Triplett-Zustände $\text{Hg}^*(6s7s\ ^3S)$, $\text{Hg}^*(6s7p\ ^3P)$ und $\text{Hg}^*(6s6d\ ^3D)$ bzw. der angeregten Zustände des Ions $\text{Hg}^+(6p)$, $\text{Hg}^+(7s)$, $\text{Hg}^+(6d)$ und $\text{Hg}^+(7p)$ wurde eine neue CCSD(T)-Methode benutzt [SM03]. Die genannten Zustände haben eine einfache Struktur: sie können durch einen ionischen Rumpf, $\text{Hg}^+(6s)$ für die Triplett-Zustände und Hg^{2+} für die angeregten Zustände des Ions, mit einem einzelnen Valenzelektron beschrieben werden. Statt auf eine SCF-Rechnung wird die CCSD(T)-Rechnung auf eine MCSCF-Rechnung aufgesetzt, in welcher jeder der zu berechnenden Zustände durch eine einzige Determinante dargestellt wird. So unterscheiden sich die Zustände jeweils nur durch das einfach besetzte Valenzorbital. Nun kann die normale CCSD(T)-Methode der Reihe nach auf jeden Referenzzustand angewandt werden. Der "Rückfall" auf einen tiefer liegenden Zustand wird dadurch verhindert, dass durch eine unitäre Orbital-Transformation alle Einfach-Substitutionen des Valenzorbitals des gerade interessierenden Referenzzustandes in dieses Valenzorbital absorbiert werden (Brückner-Orbitale). Die Determinanten der niedrigeren Zustände verschwinden dann in der CCSD-Entwicklung.

Die für Hg verwendete Basis ist im Anhang in Tabelle C.4 zusammengefasst. Sie basiert auf der unkontrahierten GTO-Basis aus Ref. [HDS⁺93]. Es wurden die Exponenten der inneren sieben s-, sechs p- und sechs d-Funktionen übernommen und die äußeren s-, p- und d-Funktionen wurden zur besseren Beschreibung der angeregten Zustände etwas modifiziert und erweitert. Außerdem wurden vier f- und drei g-Funktionen hinzugefügt. Dabei wurden die Exponenten der beiden inneren f- und g-Funktionen zur Erfassung der Rumpfkorrelation ($n=5$) auf eine minimale Gesamtenergie des Hg-Grundzustandes optimiert. Die dritten f- und g-Funktionen wurden für die Valenzorbitale ($n=6$) auf maximale Bindungsenergie der Zustände $\text{Hg}(6s^2)$ und $\text{Hg}^*(6s6p)$ relativ zu Hg^{2+} optimiert. Der Exponent der äußersten f-Funktion ergibt sich aus den vorhergehenden zwei Exponenten unter der Annahme eines konstanten Quotienten.

Konfiguration $5s^25p^65d^{10}$.		Experiment E_{exp} [10^{-4} Hartree]	$E_{\text{calc}} - E_{\text{exp}}$ [10^{-4} Hartree]	
			Rechnung mit	
			PP1	PP2
Hg	$6s^2$	1S	0	0
	$6s6p$	3P	1910	10
		1P	2447	18
	$6s7s$	3S	2841	-26
		1S	2913	-25
	$6s7p$	3P	3219	-49
		1P	3229	-11
	$6s6d$	1D	3251	-25
3D		3253	-22	
Hg ⁺	$6s$	2S	3836	-30
	$6p$	2P	6459	-7
	$7s$	2S	8197	-56
	$6d$	2D	8634	-52
	$7p$	2P	8882	-85
Hg ²⁺	1S	10727	-60	
rms			41	25

Tabelle 3.2: Vergleich experimenteller und berechneter Anregungs- und Ionisierungsenergien des Quecksilber-Atoms (ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung, siehe Anhang B). Die berechneten Energien stammen aus CC-Rechnungen bei Verwendung des original Pseudopotentials PP1 [HDS⁺93] und des neu angepassten Pseudopotentials PP2 und sind relativ zu den experimentellen Energien angegeben.

Bei der Anpassung der Pseudopotential-Parameter wurde besonders auf eine gute Reproduktion der $6s^2$ -Bindungsenergie und der $6s6p(^1P)$ -Anregungsenergie geachtet. Erstere ist von Bedeutung, da das $6s$ -Orbital die "Größe" des Quecksilber-Atoms bestimmt, welche für den repulsiven Teil der A-Hg-Potentiale relevant ist. Die korrekte Beschreibung des $6s6p(^1P)$ -Zustandes und seiner Anregungsenergie ist wichtig, da dies der wichtigste Zustand für die Dispersionsanziehung, also für den attraktiven Teil der A-Hg-Potentiale, ist. Da die Stuttgart/Köln-Gruppe bei der Verbesserung ihres Pseudopotentials von 1990 die Exponenten a_{lk} nicht verändert hat (siehe Tabelle 3.1), kann man annehmen, dass diese zuverlässig bestimmt wurden. Eine Änderung der Valenzorbitale und -energien ist am direktesten durch Variation der Koeffizienten der kleinen Exponenten für $l=0$ und 1 möglich. Deshalb wurden die beiden Koeffizienten A_{02} und A_{12} derart modifiziert, dass die $6s^2$ -Bindungsenergie genau reproduziert wird und die Energien der Hg⁺-Singulett-Zustände ebenfalls wenig von den experimentellen Daten abweichen. Die Parameter des derart neu bestimmten Pseudopotentials PP2 sind ebenfalls in Tabelle 3.1 aufgelistet.

In Tabelle 3.2 sind die experimentellen Anregungs- und Ionisierungsenergien mit den Ergeb-

nissen der CC-Rechnungen bei Verwendung des original Pseudopotentials PP1 und des neu angepassten Pseudopotentials PP2 verglichen. Bei den beiden Rechnungen wurde dieselbe, oben beschriebene Basis verwendet. Wie man sieht, erhält man mit dem PP1 bei fast allen Zuständen zu niedrige Anregungsenergien, vor allem die $6s^2$ -Bindungsenergie ist um 6.0 mHartree (163 meV) zu niedrig. Die größten Abweichungen ergeben sich bei den Zuständen mit einem $7p$ -Elektron. Bei den Rechnungen mit dem PP2 ist der quadratisch gemittelte Fehler (root-mean-square, rms) deutlich geringer. Nur für Triplett- oder Doublett-Zustände mit einem p -Elektron sind die Anregungsenergien zu niedrig, die anderen Zustände werden gut reproduziert. Es war bei der verwendeten Form von Pseudopotential nicht möglich, durch Variation der Koeffizienten (auch weiterer Koeffizienten als A_{02} und A_{12}) die Energie des $6s6p(^1P)$ -Zustandes und gleichzeitig die Energiedifferenz zwischen $6s6p(^1P)$ und $6s6p(^3P)$ richtig zu reproduzieren. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Exponenten a_{lk} noch nicht optimal gewählt sind. Durch weitere Verkleinerung des Koeffizienten A_{12} ist es möglich, die Übereinstimmung aller 14 Anregungsenergien noch weiter zu verbessern, d.h. den rms-Fehler noch weiter zu verkleinern. Dies ist allerdings nur auf Kosten einer schlechteren Energie für den Zustand $6s6p(^1P)$ möglich. Da dieser Zustand aber, wie oben bereits erwähnt, wichtig für die Dispersion in den A-Hg-Systemen ist, war in unserem Fall eine gute Beschreibung dieses Zustandes einer besseren Gesamtübereinstimmung vorzuziehen. Außerdem resultierten die Rechnungen für LiHg bei einer weiteren Verkleinerung von A_{12} in zu großen Topftiefen. Es sei angemerkt, dass in Bezug auf die molekularen Rechnungen die Modifikation des Pseudopotentials für $l=1$ den wesentlichen Beitrag zur Vergrößerung der Potentialtopftiefe liefert.

3.3.2 Beschreibung der Alkali-Atome

Zur richtigen Beschreibung der Alkali-Atome ist die Berücksichtigung der Zwischenschalenkorrelation wichtig. Dazu müssen in der Basis, vor allem bei den schweren Alkali-Atomen, genügend viele Basisfunktionen mit großen Exponenten zur Polarisation der Rumpfelektronen zur Verfügung stehen. Dies bedeutet, dass die Zahl der Basisfunktionen in den molekularen Alkali-Quecksilber-Rechnungen, bei denen auch weitere Basisfunktionen mit kleinen Exponenten zur Erfassung der Dispersion nötig sind, schnell wächst. Ein Kompromiss in der Basis war daher in Bezug auf die späteren molekularen Rechnungen notwendig. Für Li wurde die kontrahierte cc-pVQZ-Basis aus der MOLPRO-Bibliothek verwendet, wobei jeweils eine diffuse s-, p- und d-Funktion sowie zwei diffuse f- und g-Funktionen hinzugefügt wurden. Für Na wurde ebenfalls die kontrahierte cc-pVQZ-Basis aus der MOLPRO-Bibliothek verwendet. Für die Zwischenschalenkorrelation wurden je zwei kontrahierte innere Basisfunktionen für s und p und zwei innere Basisfunktionen für d hinzugefügt. Außerdem wurde die Basis um jeweils eine diffuse s-, p- und d-Funktion erweitert. Für K wurde die kontrahierte s- und p-Ahlrichs-VTZ-Basis [SHA92] aus der MOLPRO-Bibliothek verwendet, wobei eine innere s-, zwei diffuse s- und vier diffuse p-Funktionen hinzugefügt wurden. Außerdem wurden sieben d-, drei f- und eine g-Funktionen benutzt. Die vollständigen Basissätze mit Kontraktionskoeffizienten sind im Anhang in den Tabellen C.1, C.2 und C.3 zusammengefasst.

Zur Charakterisierung der Beschreibungen der Alkali-Atome sind in Tabelle 3.3 einige Ergeb-

		Li ($n = 2$)	Na ($n = 3$)	K ($n = 4$)
Ionisierungsenergie $ns(^2S)$	Experiment	0.1981	0.1889	0.1595
	CCSD(T)-Rechnung	0.1973	0.1874	0.1584
Ionisierungsenergie $np(^2P)$	Experiment	0.1302	0.1115	0.1002
	CCSD(T)-Rechnung	0.1299	0.1111	0.0999
Anregungsenergie $ns(^2S)-np(^2P)$	Experiment	0.0679	0.0774	0.0593
	CCSD(T)-Rechnung	0.0674	0.0763	0.0585

Tabelle 3.3: Vergleich experimenteller und berechneter Ionisierungs- und Anregungsenergien der Alkali-Atome (in Hartree). Die experimentellen Daten stammen aus Ref. [Moo71].

nisse aus CCSD(T)-Rechnungen im Vergleich mit experimentellen Daten gegeben. In den Rechnungen wurden für Li alle Elektronen korreliert, bei Na und K wurden die inneren Orbitale ($1s^2$ für Na und $1s^22s^22p^6$ für K) nicht korreliert. Bei den Ionisierungsenergien der $ns(^2S)$ -Zustände ist der relative Fehler immer kleiner als 0.8%, bei den Ionisierungsenergien der $np(^2P)$ -Zustände sogar immer kleiner als 0.4%. Aufgrund des Kompromisses in der Basis fehlt, vor allem bei Na, etwas Zwischenschalenkorrelation im $ns(^2S)$ -Zustand. Dies sieht man auch an den berechneten Polarisierbarkeiten, welche für das Quecksilber-Atom und die Alkali-Atome in Tabelle 3.4 zusammengefasst sind. Die Polarisierbarkeiten wurden aus CCSD(T)-Rechnungen nach der Methode des finiten Feldes bestimmt [CR65]. Dazu wird die Gesamtenergie des Atoms in einem elektrischen Feld für mehrere (geeignete) Feldstärken F berechnet. Durch zweifache numerische Ableitung der Energie nach der Feldstärke $(d^2E/dF^2)_{F=0}$ erhält man dann die statische Dipolpolarisierbarkeit. Man sieht, dass die berechnete Polarisierbarkeit des Na-Atoms um ca. 3% größer ist als der sehr genau bekannte experimentelle Wert [ESC+95], was konsistent ist mit der zu klein berechneten Anregungsenergie $ns(^2S)-np(^2P)$. Für die anderen beiden Alkali-Atome sind die experimentellen Polarisierbarkeiten nicht so genau bekannt, doch auch hier liegen die berechneten Polarisierbarkeiten über den experimentellen. Die unter Benutzung des PP2 berechnete Polarisierbarkeit von Quecksilber stimmt sehr gut mit dem (ungenauen) experimentellen Wert überein.

	Li	Na	K	Hg
Experiment	164.0±3.3	162.5±0.7	292.9±5.9	34.4±5.2
CCSD(T)-Rechnung	166.1	167.8	297.4	34.3

Tabelle 3.4: Vergleich experimenteller und berechneter (statischer) Dipolpolarisierbarkeiten α_{dip} (in a_0^3) der Alkali-Atome und des Quecksilber-Atoms. Die experimentellen Daten stammen aus Ref. [Lid95, und darin enthaltene Referenzen].

3.3.3 Die molekularen Rechnungen

Mit den beiden oben beschriebenen Pseudopotentialen PP1 und PP2 wurden CCSD(T)-Rechnungen zu den Potentialkurven der Grundzustände von LiHg, NaHg und KHg durchgeführt. Dabei wurden für LiHg alle 23 explizit behandelten Elektronen korreliert, für NaHg und KHg wurden die inneren Alkali-Orbitale ($1s^2$ für Na und $1s^2 2s^2 2p^6$ für K) nicht korreliert. Der BSSE wurde nach der in Abschnitt 2.1.8 beschriebenen counterpoise-Methode korrigiert. Die CCSD(T)-Rechnungen berücksichtigen keine Spin-Bahn-Wechselwirkung. In den bisher von anderen Autoren zu den Alkali-Quecksilber-Systemen durchgeführten Rechnungen (Details zu diesen Rechnungen werden für das jeweilige Molekül in den folgenden Abschnitten gegeben werden) wurde die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Grundzustand ebenfalls nicht berücksichtigt. Für die Grundzustände der Edelgas-Quecksilber-Systeme schreiben Czuchaj *et al.* [CKS01], dass der Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf die Grundzustandspotentiale wohl gering sei, da die Energiedifferenz von ca. 5.197 eV zwischen den Zuständen $\text{Hg}^*(6s6p\ ^3P)$ und $\text{Hg}(6s^2\ ^1S)$ recht groß ist. Die einzige mir bekannte Untersuchung zum Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf den Grundzustand von Hg van der Waals-Systemen ist die Untersuchung von Dolg und Flad an Hg_2 [DF96]. Sie fanden eine Stabilisierung des Minimums des Grundzustandspotentials aufgrund von Spin-Bahn-Effekten von 3 meV. Diese Vergrößerung der Potentialtopftiefe ist kleiner als die Genauigkeit der experimentellen Topftiefe, so dass Munro *et al.* die Spin-Bahn-Wechselwirkung bei ihren CCSD(T)-Rechnungen zu Hg_2 für vernachlässigbar erachteten [MJJ01]. Man kann annehmen, dass der Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung für die hier untersuchten Alkali-Quecksilber-Systeme kleiner ist als der geschätzte Fehler der Pseudopotential-Rechnungen von 10%.

3.3.4 Der Multiproperty-Fit

Zum Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit berechneten Potentialkurven mit früher veröffentlichten Potentialen und den vorhandenen experimentellen Daten werden die Vibrationsniveaus sowie die differentiellen und totalen elastischen Streuquerschnitte quantenmechanisch berechnet (siehe Abschnitt 2.2.2). Die Ergebnisse der Vergleiche werden in den nächsten Abschnitten nacheinander für die Moleküle LiHg, NaHg und KHg diskutiert.

Zur Bestimmung von Potentialkurven, welche die vorhandenen experimentellen Daten bestmöglich reproduzieren, wurde für jedes Molekül ein gewichteter Multiproperty-Fit durchgeführt. Hierzu wurde ein nicht-lineares, Gradienten-basiertes Fit-Programm verwendet. Der prinzipielle Ablauf beim Fitten soll hier kurz erläutert werden. Je nach Molekül wurden dabei unterschiedliche Daten angefitet (siehe Tabellen 3.6, 3.11 und 3.15 für die Referenzdaten y_i^{ref} und deren Gewichte q_i). Da die berechneten CCSD(T)-Potentiale bei Verwendung des PP2 meist eine recht gute Gesamtübereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigten, wurden diese Potentiale durch eine analytischen Potentialform gefittet und die erhaltenen Potential-Parameter als Start für den Multiproperty-Fit verwendet. Für dieses Start-Potential werden dann die Kern-Schrödinger-Gleichungen zur Berechnung von Vibrationsniveaus, von differentiellen Streuquerschnitten für ein

oder mehrere Stoßenergien und von totalen Streuquerschnitten über einen bestimmten Stoßenergiebereich gelöst. Aus den differentiellen Streuquerschnitten werden die Winkelpositionen der Regenbögenextrema und der Winkelabstand der schnellen Oszillationen extrahiert. Aus den totalen Streuquerschnitten werden die Energiepositionen der Glorienextrema bestimmt. Die so aufbereiteten Daten (y_i) können dann mit den anzufittenden Referenzdaten (y_i^{ref}) verglichen werden. Dazu wird das gewichtete mittlere Fehlerquadrat $(y_i - y_i^{\text{ref}})^2 \cdot w_i$ berechnet, wobei w_i die normierten Gewichte der Referenzdaten sind, $w_i = q_i / \sum_i q_i$. Die Potential-Parameter werden nun der Reihe nach variiert, und für jedes Potential werden obige Rechnungen und der Vergleich mit den Referenzdaten durchgeführt. Ein verbesserter Satz von Potential-Parametern wird dann als Ausgangspunkt für eine neue Iteration gewählt, solange bis das mittlere Fehlerquadrat minimal ist. Zur Überprüfung der Konvergenz wurde dann mit dem erhaltenen Potential ein neuer Fit gestartet. Es wurde auch überprüft, dass ein etwas veränderter Start nicht zu einem ganz anderen Resultat führt. Es zeigte sich, dass die Fit-Prozedur für gegebene Referenzdaten (und zugehörige Gewichte) sehr stabil war. Die prinzipielle Frage nach der Zuverlässigkeit der einzelnen experimentellen Daten und der damit verbundenen Gewichtung im Fit war von größerer Bedeutung und musste für jedes Molekül einzeln entschieden werden. Dazu wurden die Gewichte derart gewählt, dass alle anzufittenden Referenzdaten im Rahmen ihrer jeweiligen Unsicherheiten reproduziert wurden.

Da zur Berechnung der differentiellen und totalen Streuquerschnitte die Kern-Schrödinger-Gleichung für viele Stoßenergien (bis zu 5 Stoßenergien für die differentiellen Streuquerschnitte, 30-35 Stoßenergien für die Stoßenergieabhängigkeit des totalen Streuquerschnitts) jeweils für viele Rotationsquantenzahlen (bis zu $J = 800$ für die schweren Alkali-Quecksilber-Systeme) gelöst werden musste, waren die Multiproperty-Fits trotz Konvergenz in 7-10 Iterationen recht zeitaufwendig. Während des Multiproperty-Fits braucht man glücklicherweise z.B. zur Bestimmung der Energiepositionen der Glorienextrema nur jede zweite J -Quantenzahl für den totalen Streuquerschnitt zu berücksichtigen, wie Testrechnungen gezeigt haben. Die im Folgenden gezeigten totalen Streuquerschnitte wurden aber unter Berücksichtigung aller J -Quantenzahlen berechnet.

3.4 Grundzustandspotential von LiHg

3.4.1 Frühere Arbeiten

In diesem Abschnitt werden die bisher zum Grundzustandspotential von LiHg durchgeführten experimentellen und theoretischen Untersuchungen vorgestellt und die einzelnen Ergebnisse und ihre Genauigkeit werden kritisch im Hinblick auf die in Abschnitt 3.4.2 vorgestellten Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert.

1965 veröffentlichten Groblicki und Bernstein [GB65] totale und differentielle Streuquerschnitte aus Atomstrahlungsmessungen. Die Daten waren experimentell sehr stark gemittelt, doch es gelang den Autoren mit Hilfe eines Lennard-Jones-(12,6)-Potentials, Intervalle für den Gleichgewichtsabstand $4.7 a_0 \leq R_e \leq 6.6 a_0$ und für die Potentialtopftiefe $41 \text{ meV} \leq D_e \leq 86 \text{ meV}$

anzugeben. Zwei Jahre später präsentierten Rothe und Veneklasen [RV67] die Ergebnisse ihrer Messungen zur Energieabhängigkeit des totalen Streuquerschnitts für ${}^6\text{Li} + \text{Hg}$. Sie gaben die Energiepositionen der Glorienextrema von $N = 3.5$ bis $N = 11$ an. Olson kombinierte dann die beiden experimentellen Datensätze von Groblicki und Bernstein sowie Rothe und Veneklasen, um mittels eines Buckingham-Corner-Potentials Werte von $R_e = 5.71 \pm 0.17 a_0$, $D_e = 106 \pm 3$ meV und $C_6 = 460 \pm 280$ Hartree $\cdot a_0^6$ zu erhalten [Ols68]. Dieser Bereich für die van der Waals-Konstante enthält den von Stwalley und Kramer bestimmten Bereich von $C_6 = 450 - 490$ Hartree $\cdot a_0^6$ [SK68].

1974 wurden dann von Buck *et al.* die erste LiHg Potentialkurve ohne Annahme einer bestimmten Potentialform veröffentlicht [BHHP74]. In dieser Arbeit wandten Buck *et al.* die Inversionsprozedur nun — als letztes der Alkali-Quecksilber-Systeme — auch auf LiHg an. Neben ihren gemessenen differentiellen Streuquerschnitten bei drei Stoßenergien verwendeten Buck *et al.* die Glorienextrema von Rothe und Veneklasen und die theoretische C_6 -Konstante von Stwalley und Kramer für die Inversion. Der Gleichgewichtsabstand und die Potentialtopftiefe des Inversionspotentials wurden zu $R_e = 5.67 \pm 0.04 a_0$ und $D_e = 105 \pm 3$ meV bestimmt und bestätigen somit die Ergebnisse von Olson.

Anfang der neunziger Jahre galten die Excimer-Moleküle bestehend aus einem Atom der Gruppe Ia (Alkali-Atome) und einem Atom der Gruppe IIb (Zn, Cd, Hg) als mögliche neue Laser-Medien, und folglich wurden eine Reihe von Experimenten zur Chemilumineszenz dieser Excimer durchgeführt. Gruber *et al.* gelang 1994 die Erzeugung von LiHg in elektronisch angeregten Zuständen durch photochemische Reaktion von angeregten Li_2 -Molekülen mit Hg-Atomen im Grundzustand [GMW⁺94], und sie beobachteten die Fluoreszenz von LiHg beim Übergang in den Grundzustand. Eine Interpretation der beobachteten blau-grünen Banden wurde anhand von parallel zu den experimentellen Untersuchungen durchgeführten *ab initio* Rechnungen von Gleichmann und Hess gegeben. Diese haben in skalar-relativistischen All-Elektronen-Rechnungen die Potentialkurven des Grundzustandes und der niedrigsten angeregten Zustände zu den Asymptoten $\text{Hg} + \text{Li}(n = 2, 3)$ auf MRCI-Niveau bestimmt [GH94], wobei die Spin-Bahn-Wechselwirkung für die angeregten Zustände berücksichtigt wurde. Für den Grundzustand wurde zum einen ein selektierendes MRCI verwendet (mit MRD-CI in Ref. [GH94] bezeichnet), d.h. für jeden Kernabstand werden nur die Determinanten berücksichtigt, welche einen Beitrag größer eines vorgegebenen Schwellenwerts zur Gesamtenergie beitragen, und zum anderen wurde ein nicht-selektierendes MRCI verwendet. Dabei wurden jeweils die 13 Elektronen der Orbitale Hg $5d$, $6s$ und Li $2s$ korreliert. Die MRD-CI-Methode führte zu einer Potentialtopftiefe von $D_e = 82$ meV bei $R_e = 5.73 a_0$ und die MRCI-Methode zu $D_e = 72$ meV bei $R_e = 5.90 a_0$, wobei eine Korrektur des BSSE durchgeführt wurde. Allerdings konnte nur für die MRCI-Methode eine glatte Potentialkurve über den gesamten Kernabstandsbereich berechnet werden.

Durch laserinduzierte Fluoreszenz-Spektroskopie (LIF-Spektroskopie) gelang es Gruber und Li 1995, die bound-bound Übergänge im LiHg($2\ ^2\Pi_{3/2} - X\ ^2\Sigma_{1/2}^+$) Band zu untersuchen [GL95]. Aus der beobachteten Progression $v=0$ bis $v=9$ bestimmten sie durch LeRoy-Bernstein-Analyse die Topftiefe des LiHg Grundzustandes zu $D_e = 98 \pm 4$ meV. Außerdem ergab sich aus ihrer Analyse ein C_6 -Koeffizient von 373 ± 112 Hartree $\cdot a_0^6$. Hierzu seien zwei Punkte kritisch angemerkt.

Zum einen wird in der LeRoy-Bernstein-Analyse nur der C_6 -Koeffizient des langreichweitigen Potentials berücksichtigt, höhere Koeffizienten wie C_8 werden vernachlässigt. Zum anderen basiert die Auswertung, wie man in Abb. 2 in Ref. [GL95] sieht, hauptsächlich auf den Energien $G(v)$ der Vibrationsniveaus $v=4-7$. Gerade die Auswertung der zu diesen höheren v korrespondierenden Linien im Fluoreszenzspektrum ist jedoch aufgrund der schwachen Intensität recht unsicher, wie man in Abb. 1 in Ref. [GL95] sehen kann.

Im darauf folgenden Jahr bestimmten Gruber *et al.* ein vollständiges LiHg Grundzustandspotential durch Kombination ihrer verschiedenen experimentellen Ergebnisse mit den *ab initio* Rechnungen von Gleichmann und Hess [GLW⁺96]. Durch LeRoy-Bernstein-Analyse ihres neuen, mit besserer Auflösung gemessenen laserinduzierten Fluoreszenz-Spektrums bestimmen sie eine Topftiefe von $D_e = 97 \pm 1$ meV. Diesmal gehen hauptsächlich die Vibrationsniveaus $v=5-9$ in die Analyse ein (siehe Abb. 4 in Ref. [GLW⁺96]). Aus den von ihnen angefitzten Molekülkonstanten rechnen Gruber *et al.* auf die Energien der Vibrationsniveaus zurück. Diese Energien $G(v)$ sind in [GLW⁺96] in Tab. 2 aufgelistet und wohl in Abb. 3 im Fluoreszenz-Spektrum als Dreiecke eingezeichnet. Leider wurden nicht die experimentellen Abstände der Vibrationsniveaus in der Arbeit angegeben, sondern nur die zurückgerechneten Werte. Man sieht in Abb. 3 in [GLW⁺96], dass gerade für die höheren Vibrationsniveaus $v=6-9$ das Spektrum ziemlich stark verrauscht ist, so dass eine klare Zuordnung von Peaks recht unsicher erscheint. Die eingezeichneten Dreiecke liegen teilweise dort, wo keine Peaks sind, oder es gibt Peaks, die wohl zu keinem Vibrationsniveau gehören. Aus den Molekülkonstanten berechnen die Autoren die so genannten f -Integrale (Klein action integral), welche den Abstand zwischen innerem R_- und äußerem R_+ Umkehrpunkt angeben $f = \frac{1}{2}(R_+ - R_-)$. Dann skalieren sie die reduzierte Form des *ab initio* Potentials von Gleichmann und Hess (Potential in Einheiten von R_e und D_e) auf die zuvor bestimmte experimentelle Potentialtopftiefe, den berechneten *ab initio* Wert für den Gleichgewichtsabstand behalten sie bei. Den repulsiven Teil dieses Potentials benutzen sie als Ausgangspunkt für ihr Hybrid-Potential. Ausgehend von den inneren Umkehrpunkten konstruieren sie nun mit Hilfe der f -Integrale die äußeren Umkehrpunkte und so den attraktiven Teil des Potentials, wobei sie den C_6 -Koeffizienten aus [GL95] ebenfalls berücksichtigen. Mit dem so erhaltenen Grundzustandspotential führen sie Simulationen zu ihren Fluoreszenz-Spektren durch, wobei für die angeregten Zustände die *ab initio* Potentiale von Gleichmann und Hess verwendet werden. Zur besseren Übereinstimmung mit dem Experiment wird das Grundzustandspotential dann noch etwas zu kleineren Kernabständen verschoben, so dass das endgültige Hybrid-Potential einen Gleichgewichtsabstand von $R_e = 5.72 a_0$ hat. Die Form des Hybrid-Potentials ist deutlich schmaler als die des Inversionspotentials von Buck *et al.* Leider wird von Gruber *et al.* die Frage nicht diskutiert, wie gut oder schlecht die Ergebnisse in den simulierten Fluoreszenz-Spektren bei Verwendung des Inversionspotentials sind.

Es wurden noch zwei weitere spektroskopische Untersuchungen zu LiHg publiziert. Li *et al.* präsentierten das rotationsaufgelöste Anregungsspektrum des Übergangs $\text{LiHg } X \ ^2\Sigma_{1/2}^+ \rightarrow 2 \ ^2\Pi_{3/2}$ und führten eine Analyse des $v = 0 \rightarrow v' = 1$ Bandes durch [LPGW96]. In einem späteren Artikel wurden dann die Bänder $v = 0, 1, 2 \rightarrow v' = 0$ analysiert [LVW99]. In Bezug auf das in [GL95] und [GLW⁺96] angenommene Assignment des Fluoreszenzübergangs als $2 \ ^2\Pi_{3/2}, v' = 0 \rightarrow X \ ^2\Sigma_{1/2}^+, v$ schreiben Li *et al.* [LPGW96], dass aufgrund der neuen Ergebnisse die Vibrationsquantenzahl des

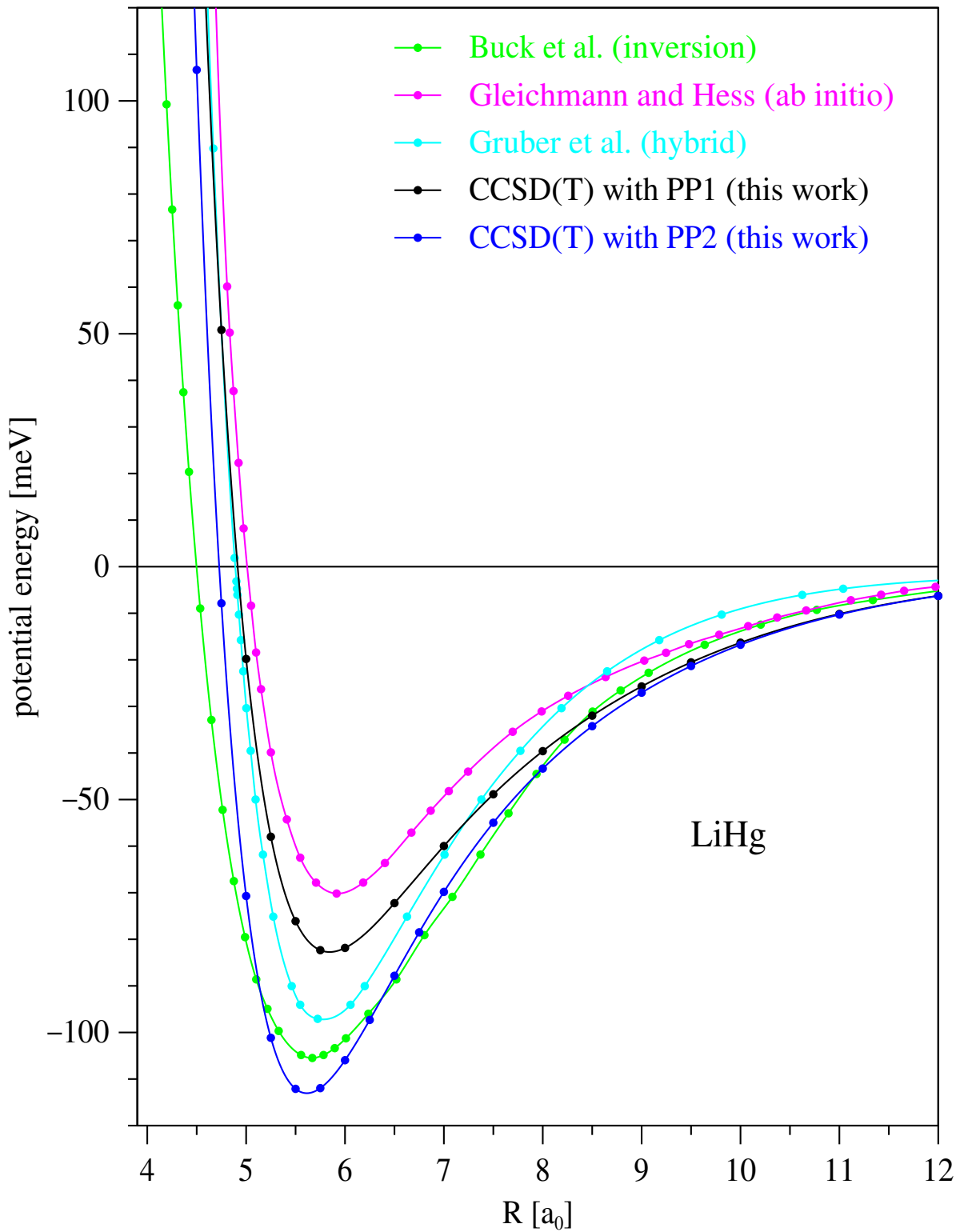


Abbildung 3.4: Vergleich der bisher veröffentlichten LiHg Grundzustandspotentiale mit den Ergebnissen der CCSD(T)-Rechnungen bei Verwendung des PP1 und PP2 zur Beschreibung von Hg (siehe Text für Details).

Methode	Ref.	C_6	
Buckingham-Corner-Potential	[Ols68]	460±280	
Slater-Kirkwood	[SK68]	491	Inversionspotential [BHHP74]
Berechnet aus Fit an opt. Daten	[SK68]	464	
Berechnet aus Polarisierbarkeiten	[TT84]	443	
LIF-Spektroskopie	[GL95]	373±112	Hybrid-Potential [GLW ⁺ 96]
CCSD(T)-PP2-Rechnung	diese Arbeit	472	

Tabelle 3.5: C_6 -Koeffizient (in Hartree· a_0^6) des LiHg Grundzustandspotentials.

angeregten Zustandes v' um eins größer sein muss als damals angenommen. Wie groß der Fehler in der Bestimmung des Hybrid-Potentials ist, welcher durch dieses falsche Assignment verursacht wurde, wird von den Autoren nicht diskutiert.

3.4.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.4 sind die bisher veröffentlichten LiHg Grundzustandspotentiale von Buck *et al.* [BHHP74] aus Inversion von Streudaten, von Gleichmann und Hess [GH94] aus skalar-relativistischen *ab initio* All-Elektronen-MRCI-Rechnungen und von Gruber *et al.* [GLW⁺96] aus Kombination von spektroskopischen Daten mit *ab initio* Rechnungen (Hybrid-Potential) dargestellt. Dabei sind die Potentiale von Buck *et al.* und Gruber *et al.* den Tabellen in den entsprechenden Artikeln entnommen, das *ab initio* Potential wurde von Abb. 5 in Ref. [GLW⁺96] gescannt und digitalisiert. Außerdem sind in der Abbildung die Ergebnisse der CCSD(T)-Rechnungen bei Verwendung des PP1 und des PP2 dargestellt, die entsprechenden Daten sind im Anhang in den Tabellen D.1 und D.2 zu finden. Alle in dieser Arbeit dargestellten Potentialverläufe ergeben sich aus kubischen Splines an die Datenpunkte. Wie man sieht, sind die beiden experimentell bestimmten Potentiale von Buck *et al.* und Gruber *et al.* recht unterschiedlich. Der langreichweitige Teil des Hybrid-Potentials ist weniger attraktiv und der kurzreichweitige Teil ist viel repulsiver als beim Inversionspotential, so dass das Hybrid-Potential deutlich schmaler ist. Es sollte allerdings angemerkt werden, dass der repulsive Ast des Inversionspotentials aufgrund der unzureichenden Daten bei großen Streuwinkeln nicht mit großer Zuverlässigkeit bestimmt werden konnte [Buc02]. Das CCSD(T)-PP1-Potential ist zwar im ganzen attraktiver als das *ab initio* Potential von Gleichmann und Hess, doch seine Potentialtopftiefe ist immer noch ca. 20% kleiner als die experimentell bestimmten Topftiefen. Auch durch das Hinzufügen von weiteren Basisfunktionen ist es nicht gelungen, eine signifikant größere Topftiefe mit dem original Pseudopotential PP1 aus Ref. [HDS⁺93] zu erhalten. Das CCSD(T)-PP2-Potential hat ungefähr dieselbe langreichweitige Attraktion wie das CCSD(T)-PP1-Potential, jedoch ist der Potentialtopf deutlich tiefer. Der repulsive Teil des Potentials liegt zwischen dem des Inversions- und des Hybrid-Potentials. Es sei angemerkt, dass sich die reduzierten Formen des CCSD(T)-PP2-Potentials und des *ab initio* Potentials von Gleichmann und Hess [GH94] sehr ähnlich sind.

In Tabelle 3.5 sind die bisher veröffentlichten C_6 -Koeffizienten zusammen mit dem Ergebnis der CCSD(T)-PP2-Rechnung wiedergegeben. Der Wert von Gruber und Li aus der LIF-Spektroskopie, welcher in die Konstruktion des Hybrid-Potentials von Gruber *et al.* eingeht, ist kleiner als die früheren Werte, wenn er auch im Rahmen der recht großen Fehlergrenzen noch mit den anderen Werten in Einklang zu bringen ist. Dies könnte, wie bereits angesprochen, eine Folge der unter Umständen ungenau bestimmten höheren Vibrationsenergien sein. Der C_6 -Koeffizient des CCSD(T)-PP2-Potentials ist in guter Übereinstimmung mit den Werten von Olson [Ols68] und Stwalley und Kramer [SK68].

Ein abschließende Bewertung der verschiedenen Potentiale ist nur durch Vergleich von mit Hilfe der Potentiale berechneten Größen mit experimentellen Daten möglich. Dazu stehen folgende experimentellen Ergebnisse zur Verfügung:

- Die Energiepositionen der Glorienextrema ($N=3.5-11$) im totalen elastischen Streuquerschnitt für ${}^6\text{Li} + \text{Hg}$ von Rothe und Veneklasen, welche aus Abb. 2 in [RV67] abgelesen wurden.
- Der differentielle elastische Streuquerschnitt (im Schwerpunktsystem) bei einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 11.216$ mHartree (305 meV) von Buck *et al.*, welcher von Abb. 2 in [BHHP74] gescannt und dann digitalisiert wurde.
- Die Vibrationsenergien $G(v)$ von Gruber *et al.* aus Tab. 4 in [GL95] und Tab. 2 in [GLW⁺96] (letztere sind aus den angefitzten Molekülkonstanten berechnete Energien).

Wie die folgende Diskussion zeigen wird, ist keines der oben genannten Potentiale in der Lage, alle drei Sätze von experimentellen Daten gleich gut zu beschreiben. Deshalb wurde ein Multiproperty-Fit durchgeführt, um ein bestmögliches LiHg Wechselwirkungspotential zu bestimmen. Es wurden zunächst verschiedene analytische Ansätze für das Potential ausprobiert und für LiHg stellte sich die folgende Form als am geeignetsten heraus ($R_0 = 5.0 a_0$):

$$V_1(R) = p_1 \left(\frac{R}{R_0} \right)^{p_2} \exp \left[-p_3(R - R_0) - p_4(R - R_0)^2 \right] - p_6 \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 G(6, R/p_5) - p_7 \left(\frac{R_0}{R} \right)^8 G(8, R/p_5) - \frac{p_7^2}{p_6} \left(\frac{R_0}{R} \right)^{10} G(10, R/p_5) \quad (3.13)$$

Das Potential hat sieben freie Parameter p_i und besteht aus einem exponentiellen Austausch-Term und drei Dispersions-Termen entsprechend C_6 , C_8 und C_{10} , welche durch die unvollständige Gamma-Funktion¹ $G(2n, x)$ [TT84] bei kleinen Kernabständen gedämpft werden. Da die experimentellen Daten nicht die Fixierung dreier unabhängiger van der Waals-Koeffizienten erlaubten, wurde die Näherung $C_{10} = C_8^2/C_6$ verwendet [Mey02], welche durch konkrete Rechnungen für die van der Waals-Koeffizienten nahegelegt wird (siehe z.B. [SLM93]).

In Tabelle 3.6 sind die Zahlenwerte der anzufittenden experimentellen Größen und die dazu gehörigen Gewichtungsfaktoren angegeben. Aus den gemessenen differentiellen Streuquerschnitten

¹ $G(2n, x) = 1 - \left(\sum_{k=0}^{2n} x^k/k! \right) \exp(-x)$

anzufittende Daten y_i^{ref} ($i=1-19$)	Gewichte q_i
Energiepositionen der Glorienextrema (in mHartree) [RV67] 9.30, 7.35, 5.88, 4.74, 3.77	N=5.5 bis 7.5, ${}^6\text{Li}$ 10
Winkelpositionen der Regenbogenextrema (in Grad) beginnend mit dem 1. Regenbogenmaximum [BHHP74] 28.7, 21.6, 16.9, 13.2, 10.2, 7.9, 5.5	für $E_{\text{rel}}=11.216$ mHartree 10
Winkelabstand einer schnellen Oszillation (in Grad), gemittelt über 7 schnelle Oszillationen zwischen dem 1. und 2. Regenbogenmaximum [BHHP74] 11.505/7	für $E_{\text{rel}}=11.216$ mHartree 10000
Vibrationsenergien $G(v) - G(v=0)$ (in cm^{-1}) [GLW+96] 120.4, 227.7, 323.1, 407.5, 481.3, 545.2	$v=1$ bis 6 0.01

Tabelle 3.6: Anzufittende Daten und zugehörige Gewichtungsfaktoren für den Multiproperty-Fit des LiHg Grundzustandspotentials.

gehen die Winkelpositionen der Regenbogenextrema und der Winkelabstand der schnellen Oszillationen in den Fit ein, wobei letzteres stark gewichtet wurde, da dies die Größe ist, welche den Gleichgewichtsabstand festlegt [BP68]. Die quantenmechanischen Rechnungen zu den Vibrationsniveaus und den differentiellen Streuquerschnitten wurden für ${}^7\text{Li}$ durchgeführt. Eine Beimischung von 7.5% ${}^6\text{Li}$, wie es in natürlichem Li vorkommt, zeigt keinen nennenswerten Einfluss auf die berechneten differentiellen Streuquerschnitte. Isotopie-Effekte wurden in den spektroskopischen Untersuchungen nicht aufgelöst. Die Rechnungen zu den totalen Streuquerschnitten wurden für ${}^6\text{Li}$ durchgeführt, da dieses Isotop in den Experimenten von Rothe und Veneklassen verwendet wurde. In Testrechnungen zeigt sich, dass eine Beimischung von ${}^7\text{Li}$ nur zu einer Verringerung der Amplitude der Glorienoszillationen führt, aber nicht zu einer Verschiebung der Energiepositionen der Extrema, welche die relevanten Messgrößen sind.

In Tabelle 3.7 sind die Parameter des erhaltenen Fit-Potentials angegeben. Für kleine Kernabstände $R < 3.5 a_0$, bei welchen das Potential nicht durch die experimentellen Daten festgelegt wird, muss Gleichung (3.13) durch eine einfache Exponentialfunktion $V(R) = A \exp(-\beta R)$ mit $A=5.951849$ Hartree und $\beta=1.551078 a_0^{-1}$ ersetzt werden. Das Fit-Potential ist in Abbildung 3.5 gemeinsam mit den experimentellen Potentialen von Buck *et al.* und Gruber *et al.* sowie dem

p_1	p_6	p_7	p_2	p_3	p_4	p_5
in mHartree				in a_0^{-1}	in a_0^{-2}	in a_0
3.135815	30.303803	129.276266	1.124810	2.417118	0.323263	1.295057

Tabelle 3.7: Parameter des Fit-Potentials für LiHg nach Gleichung (3.13) mit $R_0 = 5.0 a_0$. Für $R < 3.5 a_0$ wird das Potential besser durch $V(R) = A \exp(-\beta R)$ mit $A=5.951849$ Hartree und $\beta=1.551078 a_0^{-1}$ beschrieben.

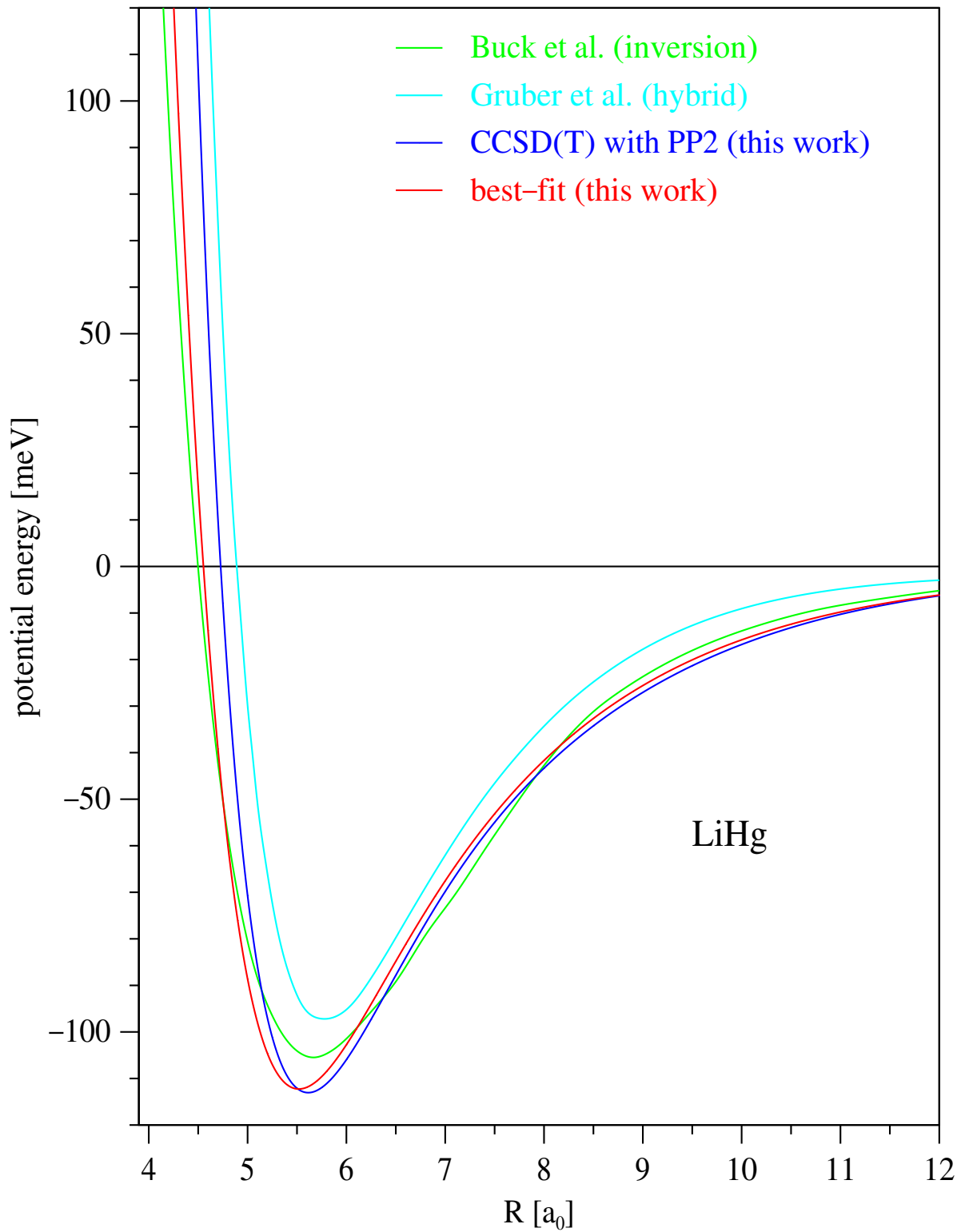


Abbildung 3.5: Vergleich des Fit-Potentials mit ausgewählten experimentellen und berechneten LiHg Grundzustandspotentialen.

	Ref.	R_e [a_0]	D_e [meV]
Inversionspotential von Buck <i>et al.</i>	[BHHP74]	5.67	105
Hybrid-Potential von Gruber <i>et al.</i>	[GLW ⁺ 96]	5.72	97
<i>ab initio</i> Rechnung von Gleichmann und Hess	[GH94]	5.90	72
CCSD(T)-PP1-Rechnung	diese Arbeit	5.84	83
CCSD(T)-PP2-Rechnung	diese Arbeit	5.61	113
Fit-Potential	diese Arbeit	5.52	112

Tabelle 3.8: Gleichgewichtsabstand und Potentialtopftiefe des LiHg Grundzustandspotentials.

CCSD(T)-PP2-Potential dargestellt. Die Gleichgewichtsabstände und Potentialtopftiefen aller diskutierten LiHg Potentiale sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst.

In Abbildung 3.6 sind die berechneten differentiellen Streuquerschnitte für die 6 verschiedenen Potentiale im Vergleich mit dem gemessenen Streuquerschnitt dargestellt. Der Streuquerschnitt ist, wie in der Literatur üblich, mit $\theta^{7/3}$ multipliziert. Die berechneten Streuquerschnitte wurden mit einer Gaussfunktion von 1.0° Breite (FWHM) gefaltet, um die endliche Winkelauflösung und andere experimentelle Mittelungseffekte zu berücksichtigen. Die differentiellen Streuquerschnitte wurden bei einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 11.216$ mHartree gemessen, wobei die FWHM der experimentellen Stoßenergieverteilung von Buck *et al.* mit $\Delta E_{\text{rel}} = 0.06 \langle E_{\text{rel}} \rangle$ angegeben wird [BHHP74]. Deshalb wurden die Streuquerschnitte bei den drei Stoßenergien $\langle E_{\text{rel}} \rangle - \Delta E_{\text{rel}}/2$, $\langle E_{\text{rel}} \rangle$ und $\langle E_{\text{rel}} \rangle + \Delta E_{\text{rel}}/2$ berechnet und im Verhältnis 1:2:1 gemittelt. Die berechneten Streuquerschnitte wurden dann für Abbildung 3.6 derart skaliert, dass die Amplitude des 1. Regenbogens ungefähr mit dem Experiment (willkürliche Einheiten) übereinstimmt. Das Inversionspotential von Buck *et al.* beschreibt den experimentellen differentiellen Streuquerschnitt gut, wie auch nicht anders zu erwarten ist, da das Potential in erster Linie mit Hilfe dieser Daten konstruiert wurde. Das *ab initio* Potential von Gleichmann und Hess sowie das CCSD(T)-PP1-Potential sind nicht in der Lage, die Winkelposition des 1. Regenbogenmaximums zu beschreiben. Dies hängt direkt mit der viel zu geringen Topftiefe dieser Potentiale zusammen, da der Regenbogenwinkel hauptsächlich durch $\theta_R = a \frac{D_e}{E_{\text{rel}}}$ bestimmt ist (siehe Abschnitt 3.1), wobei die Konstante a allerdings etwas von der Form des Potentials abhängt [MB89]. Das Hybrid-Potential von Gruber *et al.*, welches an spektroskopische Daten angepasst wurde, beschreibt die Winkelposition des 1. Regenbogenmaximums recht gut, doch für kleinere Streuwinkel wird der Winkelabstand zwischen den Nebenregenbögen zu groß im Vergleich zum Experiment. In semiklassischer Näherung wird der Winkelabstand zwischen den Nebenregenbögen größer, wenn das Potential im Minimum schmaler wird [BP68]. Wie man in Abbildung 3.5 sieht und wie bereits bei der Diskussion der Potentialkurven erwähnt wurde, ist das Hybrid-Potential deutlich schmaler als das Inversionspotential. Das CCSD(T)-PP2-Potential reproduziert die Regenbogenszillationen gut, doch die schnellen Oszillationen, welche bei kleinen Streuwinkeln $\theta \approx 10^\circ$ in Phase mit den beobachteten schnellen Oszillationen sind, kommen bei größeren Streuwinkeln $\theta = 15\text{--}30^\circ$ außer Phase. Das Fit-Potential beschreibt sowohl die Regenbogenszillationen als auch die schnellen Oszillationen genauso gut wie das Inversionspotential.

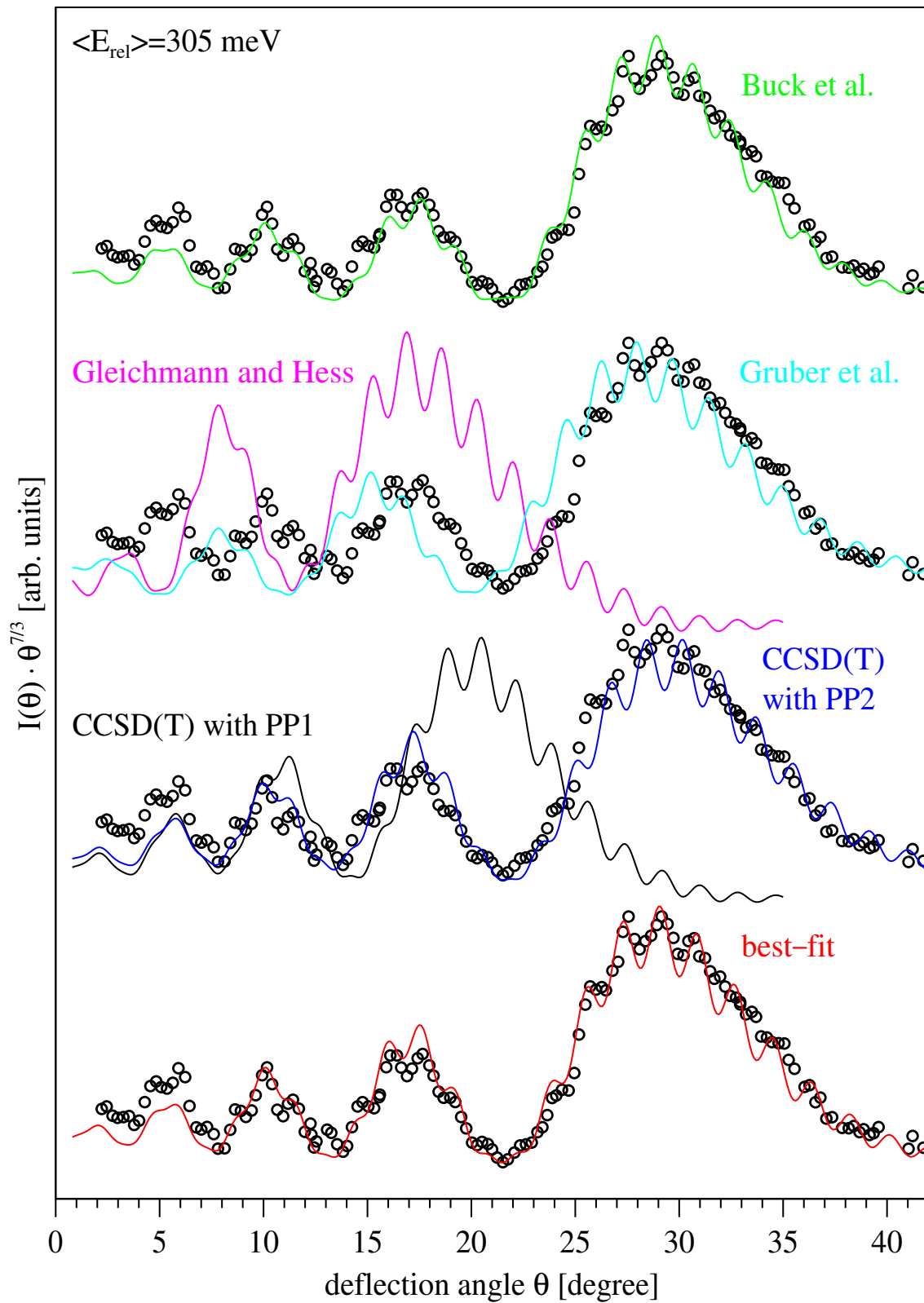


Abbildung 3.6: Gemessene differentielle Streuquerschnitte (\circ) für Li + Hg bei einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 11.216 \text{ mHartree}$ [BHHP74] im Vergleich mit berechneten Streuquerschnitten für verschiedene Potentiale (siehe Text für Details).

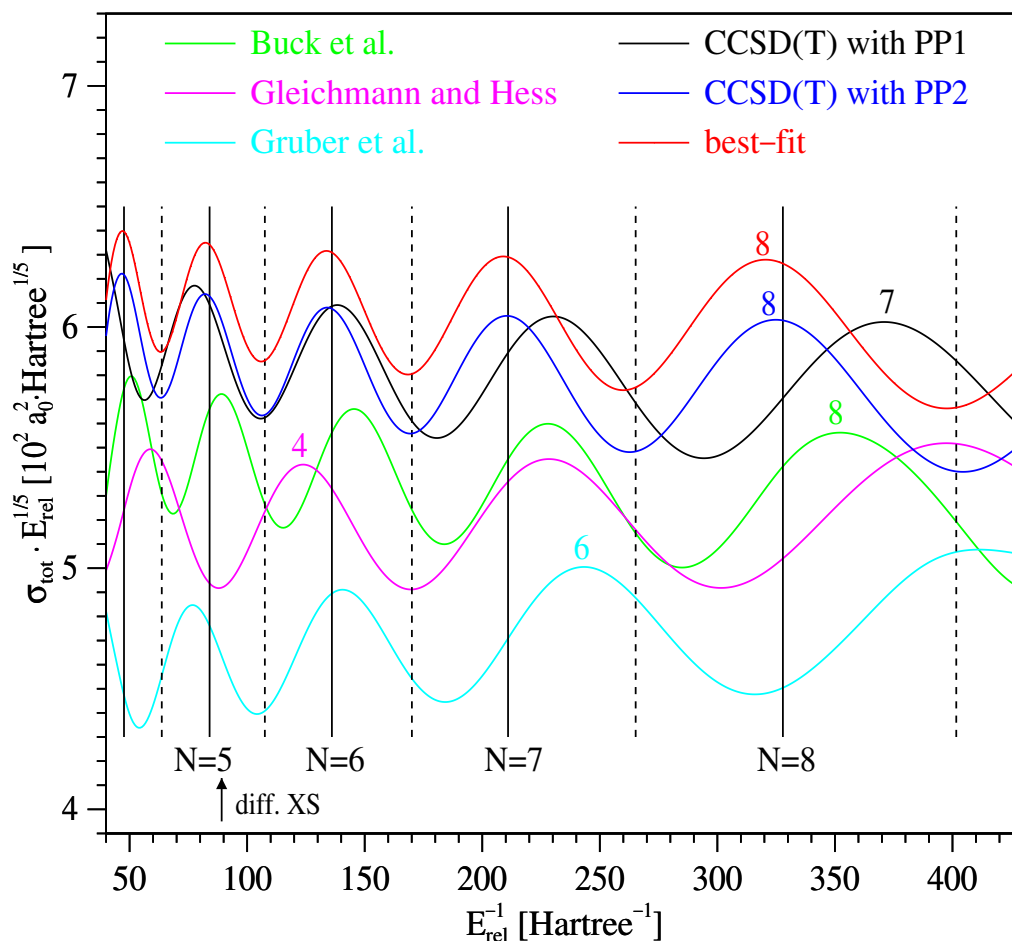


Abbildung 3.7: Berechnete totale Streuquerschnitte für ${}^6\text{Li} + \text{Hg}$ bei Verwendung verschiedener Potentiale. Die experimentellen Energiepositionen der Glorienextrema sind als vertikale Striche eingezeichnet [RV67], wobei die Maxima mit durchgezogenen Linien und die Minima mit gestrichelten Linien gekennzeichnet sind. Die Indizierung der Extrema ist ebenfalls angegeben.

In Abbildung 3.7 sind die Ergebnisse der berechneten totalen Streuquerschnitte dargestellt. Dazu ist der totale Streuquerschnitt multipliziert mit $E_{\text{rel}}^{1/5}$ (siehe Gleichung (3.6)) gegen die inverse Stoßenergie aufgetragen. Die experimentellen Energiepositionen der Glorienextrema sind als vertikale Striche eingezeichnet, wobei die Maxima mit durchgezogenen Linien und die Minima mit gestrichelten Linien gekennzeichnet sind. Für einige Maxima sind die Indizes N angegeben. Leider geben Rothe und Veneklasen keine Fehler für die Energiepositionen der Extrema an [RV67]. Für die berechneten Streuquerschnitte wurde eine Indizierung des Maximums bei $E_{\text{rel}}^{-1} \approx 135 \text{ Hartree}^{-1}$ durch Abzählen der Regenbogenmaxima im differentiellen Streuquerschnitt bei der entsprechenden Stoßenergie vorgenommen. Die Stoßenergie $E_{\text{rel}} = 305 \text{ meV}$, bei welcher die differentiellen Streuquerschnitte gemessen wurden, ist zur Orientierung ebenfalls in Abbildung 3.7 markiert. Aufgrund der starken Zusammenhangs zwischen den Regenbogenextrema im differentiellen und den Glorienextrema im totalen Streuquerschnitt können die Potentiale, welche die Winkelposition

v	Experiment		Rechnung ^e mit Potential von					
	Gruber <i>et al.</i> ^a	Gruber und Li ^b	Buck <i>et al.</i> ^c	Gruber <i>et al.</i> ^a	Gleichmann und Hess ^d	CCSD(T) PP1 ^e	CCSD(T) PP2 ^e	Fit ^e
1	120.4	120	98.3	117.8	96.0	96.5	123.7	118.5
2	227.7	226	188.5	224.5	178.3	181.3	234.6	225.5
3	323.1	320	273.5	319.6	247.7	255.2	333.0	321.3
4	407.5	402	352.6	403.4	304.9	319.6	419.7	406.7
5	481.3	474	428.9	476.6	351.5	375.6	495.4	482.4
6	545.2	536	498.9	540.3	390.4	424.4	561.2	549.0
7	599.2	596	562.4	594.1	423.7	466.8	618.2	607.2
8	643.3	649	616.5	638.4	452.4	503.2	667.4	657.8
9	677.4	686	662.0	672.7	476.4	534.2	709.7	701.1
10	701.0		700.1	696.8	493.9	559.9	745.5	737.7

^a Ref. [GLW⁺96], ^b Ref. [GL95], ^c Ref. [BHHP74], ^d Ref. [GH94], ^e diese Arbeit

Tabelle 3.9: Vibrationsenergien $G(v) - G(v=0)$ (in cm^{-1}) des LiHg Grundzustands. Bei den experimentellen Daten von Gruber *et al.* handelt es sich eigentlich um aus den gefitteten Molekülkonstanten berechnete Werte, die Daten von Gruber und Li sind direkte experimentelle Werte.

des 1. Regenbogenmaximums oder den Winkelabstand zwischen den Regenbogenmaxima nicht richtig beschreiben können, auch die Glorienextrema nicht korrekt reproduzieren. Sowohl das Fit-Potential als auch das CCSD(T)-PP2-Potential geben die Positionen der Glorienextrema gut wieder, das Inversionspotential liefert die Extrema durchweg bei etwas zu kleinen Stoßenergien im Vergleich zum Experiment.

Betrachten wir nun den Vergleich mit den spektroskopischen Daten. In Tabelle 3.9 sind die relativen Vibrationsenergien $G(v) - G(v=0)$, $v=1-10$, aus den beiden Experimenten sowie aus den Rechnungen mit den sechs verschiedenen Potentials zusammengefasst. Wie in Abschnitt 3.4.1 bereits angesprochen, sind die experimentellen Daten aus [GLW⁺96] eigentlich aus den gefitteten Molekülkonstanten berechnete Werte und für beide experimentellen Datensätze ([GL95] und [GLW⁺96]) sind die höheren Vibrationsniveaus $v>6$ weniger zuverlässig. Deshalb wurden im Mutiproperty-Fit auch nur die Niveaus $v=1-6$ berücksichtigt (siehe auch Tabelle 3.6). Wie man sieht, liefern das *ab initio* Potential von Gleichmann und Hess sowie das CCSD(T)-PP1-Potential viel zu geringe Vibrationsenergien, was auf die Breite des Potentials bei zu geringer Topftiefe zurückzuführen ist. Diese beiden Potentiale wurden deshalb für die nächste Abbildung nicht berücksichtigt. In Abbildung 3.8 sind die Ergebnisse der vier anderen Potentiale und der Experimente nochmals graphisch dargelegt. Hierzu wurden die relativen Vibrationsenergien $G(v) - G(v=0)$ des Fit-Potentials als Referenz benutzt. Sie sind auf der Abszisse aufgetragen. Auf der Ordinate sind die Abweichungen von $G(v) - G(v=0)$ relativ zum Fit-Potential (Referenz) aufgetragen. Die Fehlerbalken an den Datenpunkten für die experimentellen Werte von [GL95] entsprechen den in diesem Artikel angegebenen Fehlern für die Energieabstände aufeinander folgender Vibrationsni-

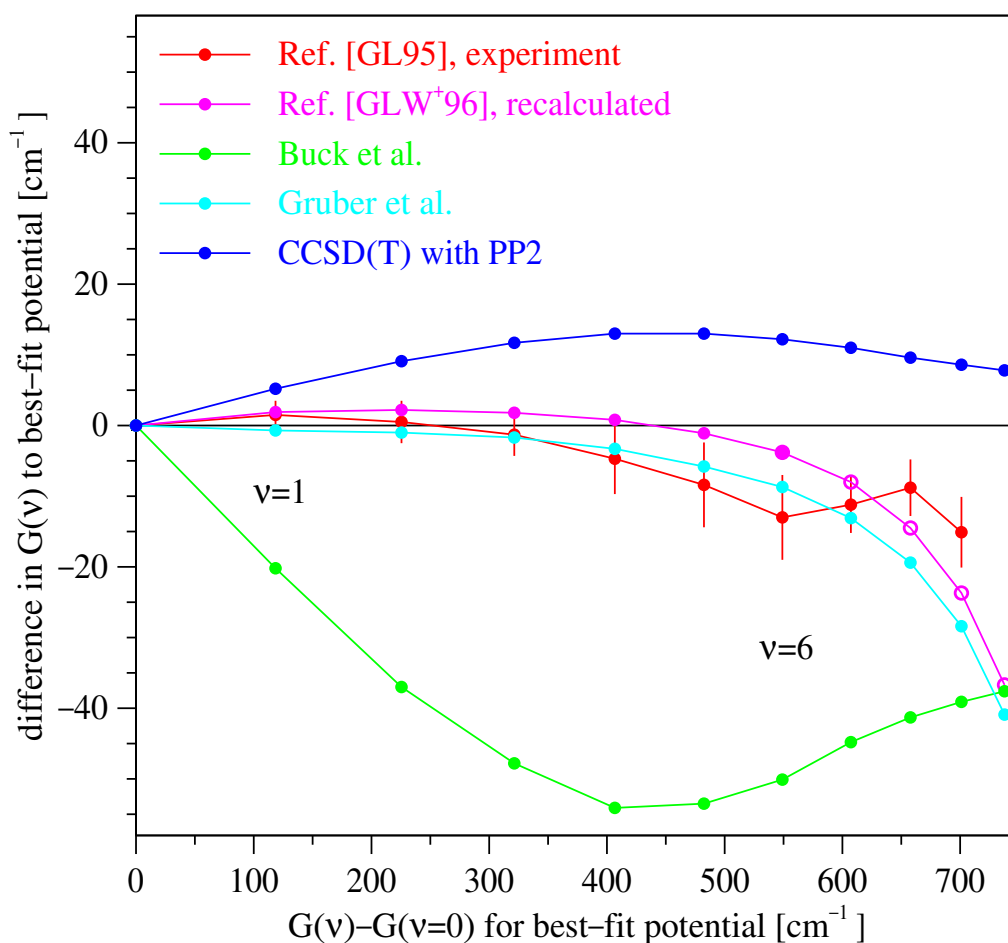


Abbildung 3.8: Abweichungen experimenteller und berechneter relativer Vibrationsenergien $G(v) - G(v=0)$ für LiHg von den relativen Vibrationsenergien des Fit-Potentials (siehe Text für Details).

veaus $\Delta G(v) = G(v+1) - G(v)$. Die Datenpunkte der experimentellen Werte von [GLW⁺96] sind für $v > 6$ mit offenen Kreisen gezeichnet, um die Unsicherheit dieser Werte anzudeuten. Fehlerangaben für die einzelnen Energieniveaus wurden von Gruber *et al.* in [GLW⁺96] leider nicht gemacht. Wie man sieht, weichen die beiden experimentellen Datensätze bereits für $v > 4$ signifikant voneinander ab.

Überraschenderweise weichen die mit Hilfe des Hybrid-Potentials von Gruber *et al.* berechneten Vibrationsniveaus von den in [GLW⁺96] tabellierten Werten ab, obwohl das Potential doch genau mit Hilfe dieser Werte konstruiert wurde. Die Verwendung der mittleren Masse von natürlichem Li kann die Unterschiede nicht erklären, wie Testrechnungen ergaben. Verändert man jedoch den in Tab. 4 in [GLW⁺96] angegebenen Wert des Potentials im Minimum um -3.8 cm^{-1} , so ergaben sich in Testrechnungen Vibrationsenergien, welche mit den tabellierten Daten in Einklang sind. Diese Modifikation ist im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen der Potentialtopftiefe von $D_e = 783 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. Es sei angemerkt, dass in Tab. 4 in [GLW⁺96] auch im langreichweitigen

Teil des Potentials ein offensichtlich fehlerhafter Wert angegeben ist. Das Inversionspotential von Buck *et al.* liefert Vibrationsniveaus, welche zu dicht liegen im Vergleich zum Experiment. Das CCSD(T)-PP2-Potential hingegen scheint etwas zu schmal zu sein, da es etwas zu große Werte für die relativen Vibrationsenergien liefert. Das Fit-Potential ergibt Vibrationsenergien, die für $v=1-5$ innerhalb ca. 2 cm^{-1} mit den experimentellen Ergebnissen aus [GLW⁺96] übereinstimmen.

Man kann zusammenfassend sagen, dass die beiden experimentell bestimmten LiHg Potentiale von Buck *et al.* und Gruber *et al.* ihre jeweilig eigenen experimentellen Daten — wie erwartet — richtig wiedergeben, dass sie jedoch nicht in der Lage sind, eine adäquate Beschreibung der anderen Experimente zu liefern. Das *ab initio* Potential von Gleichmann und Hess sowie das CCSD(T)-PP1-Potential, welche beide theoretische Potentiale ohne jegliche Anpassung an experimentelle Daten darstellen, können keines der Experimente reproduzieren, was in erster Linie auf die zu geringe Topftiefe zurückgeführt werden kann. Eine CCSD(T)-Rechnung bei Verwendung des PP2, welches an experimentelle atomare Anregungsenergien angepasst wurde, liefert ein LiHg Grundzustandspotential, welches ein gute Gesamtbeschreibung aller experimentellen Daten liefert. Nur die schnellen Oszillationen im differentiellen Streuquerschnitt und die Vibrationsenergien werden noch nicht optimal reproduziert. Der durchgeführte Multiproperty-Fit liefert ein im Vergleich zum CCSD(T)-PP2-Potential etwas breiteres und im Bereich des Minimums leicht zu kleineren Kernabständen verschobenes Potential, welches alle experimentellen Daten zufriedenstellend reproduziert. Trotzdem darf man wohl sagen, dass das PP2 eine gute Beschreibung von Quecksilber und seiner Wechselwirkung mit Alkali-Atomen zur Berechnung von Grundzustandspotentialen liefert.

3.5 Grundzustandspotential von NaHg

3.5.1 Frühere Arbeiten

Die verfügbaren Daten zum NaHg Grundzustandspotential sind weitaus unvollständiger und widersprüchlicher als für LiHg. Buck und Pauly verwendeten 1971 das Stoßsystem $\text{Na} + \text{Hg}$, um ihre Inversionsprozedur zum ersten Mal anzuwenden [BP71]. Aus den gemessenen differentiellen Streuquerschnitten bei fünf Stoßenergien, den gemessenen Energiepositionen der Glorienextrema von Buck *et al.* [BKP71] ($N = 5$ bis $N = 11$) und der theoretischen C_6 -Konstanten von Stwalley und Kramer [SK68] bestimmten sie ein Inversionspotential, dessen Gleichgewichtsabstand $R_e = 8.92 \pm 0.04 a_0$ und dessen Potentialtopftiefe $D_e = 55 \pm 2 \text{ meV}$ beträgt.

Anfang der neunziger Jahre erwachte das Interesse am NaHg-Excimer-Molekül wieder. Czuchaj *et al.* veröffentlichten 1991 die Ergebnisse von Pseudopotential-Rechnungen zu den Potentialkurven des Grundzustandes und der niedrigsten angeregten Zustände bis zur Asymptote $\text{Hg} + \text{Na}(4p)$ sowie zu den entsprechenden Übergangsmatrixelementen [CRSP91]. In diesen Rechnungen wurden sowohl für Hg als auch für Na Pseudopotentiale mit großen Rumpfen verwendet, so dass nur drei Elektronen explizit berücksichtigt wurden. Die Rumpf-Valenz-Korrelation

wurde durch ein zusätzliches Rumpfpolarisationspotential pro Atom berücksichtigt, und es wurde eine Korrektur der Rumpf-Rumpf-Repulsion vorgenommen. Es wurden selektierende MRSD-CI-Rechnungen durchgeführt, eine Korrektur des BSSE wurde nicht vorgenommen, da der BSSE vernachlässigbar klein war (in der Größenordnung von 10^{-5} Hartree). Zur Bestimmung der Rumpf-Rumpf-Repulsion wurden molekulare SCF-Rechnungen zu $\text{Na}^+ + \text{Hg}^{2+}$ durchgeführt, wobei die Orbitale der Atom-Ionen Na^+ bzw. Hg^{2+} aus All-Elektronen-Rechnungen bzw. aus Rechnungen mit einem kleinen Rumpf eingefroren wurden. Wie groß die Genauigkeit dieser Art von Rumpf-Rumpf-Repulsions-Korrektur ist, sagen die Autoren nicht. So erhielten Czuchaj *et al.* einen Gleichgewichtsabstand von $R_e = 6.5 a_0$ und eine Potentialtopftiefe von $D_e = 74$ meV für das Grundzustandspotential. Die Autoren diskutieren die große Diskrepanz zwischen ihrem Wert für R_e und dem Wert von Buck und Pauly nicht.

Aus denselben Arbeitsgruppen, welche auch die spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen an LiHg durchführten, kamen auch zwei Veröffentlichungen zu NaHg. In einer kombinierten experimentellen und theoretischen Untersuchung erzeugten Windholz *et al.* angeregtes NaHg durch photochemische Reaktion von laser-angeregten Na_2 -Molekülen mit Grundzustands-Hg-Atomen und beobachteten die bound-free Emission im blauen Spektralbereich [WMPH91]. Eine Interpretation der Banden wurde anhand von durchgeführten All-Elektronen *ab initio* Rechnungen vorgeschlagen. Es wurden skalar-relativistischen MRD-CI-Rechnungen durchgeführt, wobei die Spin-Bahn-Wechselwirkung für die angeregten Zustände der Asymptoten $\text{Hg} + \text{Na}(3p, 4s, 3d)$ berücksichtigt wurde. In den Rechnungen wurde der BSSE nicht korrigiert, was wahrscheinlich die erhaltene große Topftiefe für den Grundzustand von $D_e = 150$ meV erklärt. Der Gleichgewichtsabstand des Grundzustandspotentials wird nicht direkt im Text erwähnt, doch lässt sich aus Abb. 5 in [WMPH91] ein Wert von ca. $6.5 a_0$ ablesen (in [GDL⁺95] wird der Wert mit $6.4 a_0$ zitiert), welcher in Übereinstimmung mit dem Wert von Czuchaj *et al.* ist. Die Rechnungen für den Grundzustand wurden dann verbessert und 1995 veröffentlichten Gruber *et al.* ein neues, BSSE korrigiertes *ab initio* Grundzustandspotential [GDL⁺95]. In dieser experimentellen und theoretischen Untersuchung der roten Chemilumineszenz-Banden von NaHg wurde das neue Grundzustandspotential zusammen mit den älteren Potentialen der angeregten Zustände in quantenmechanischen Simulationen der zu erwartenden Emissionsspektren verwendet. Eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen simuliertem und gemessenem Spektrum konnte bei Verwendung einer Boltzmann-artigen Besetzung der Vibrationszustände des elektronisch angeregten Zustandes nicht erreicht werden. Erst durch eine geeignet angepasste Besetzung im angeregten Zustand konnten die beobachteten Spektren reproduziert werden. Die Autoren behaupten, dass nur das neue *ab initio* Grundzustandspotential, welches einen Gleichgewichtsabstand von $R_e = 6.8 a_0$ und eine Potentialtopftiefe von $D_e = 53$ meV hat, in der Lage ist, die Emissionsspektren richtig zu beschreiben. Leider werden jedoch keine simulierten Spektren unter Verwendung der früheren Grundzustandspotentiale von Czuchaj *et al.* oder Buck *et al.* gezeigt, welche diese Aussage untermauern könnten.

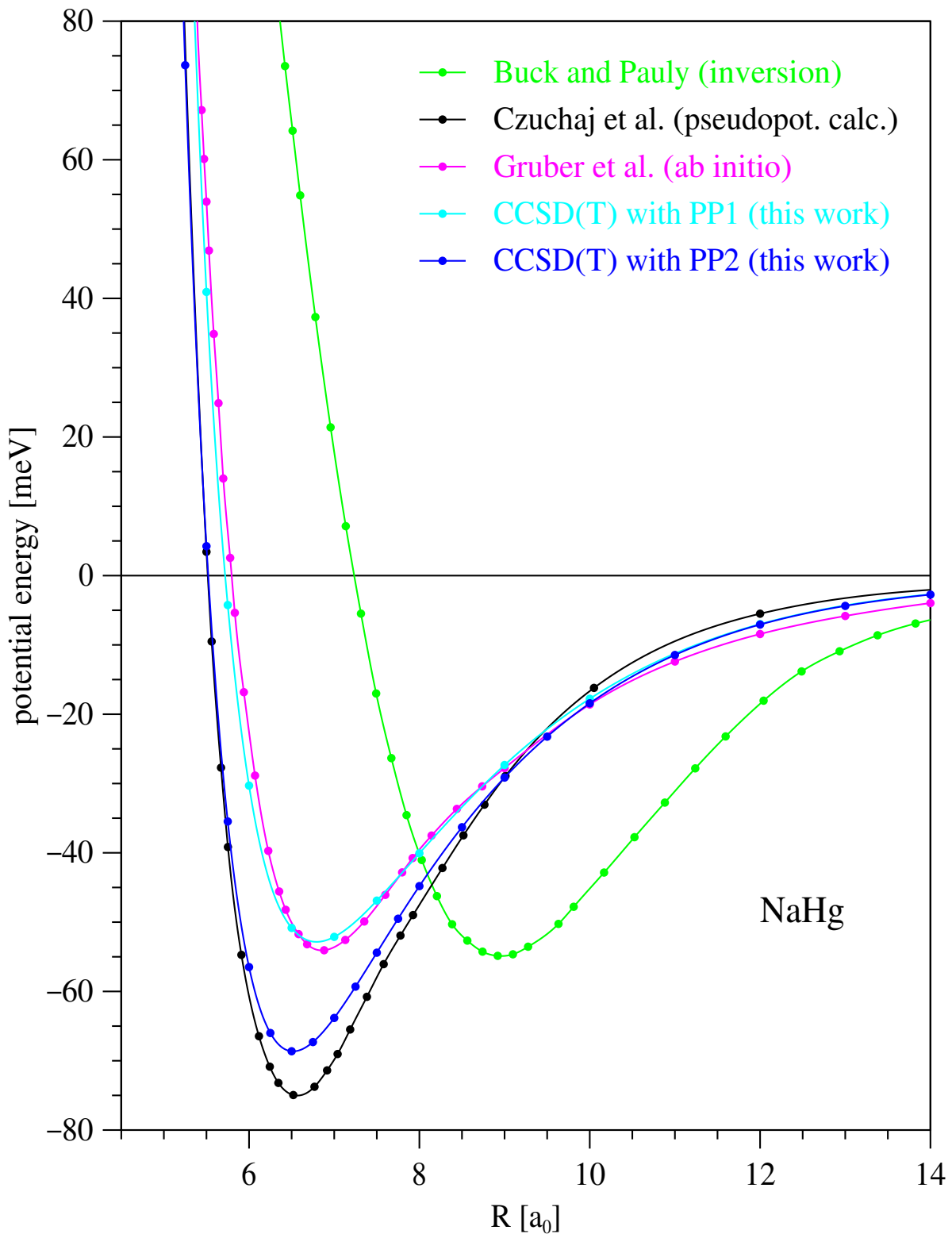


Abbildung 3.9: Vergleich der bisher veröffentlichten NaHg Grundzustandspotentiale mit den Ergebnissen der CCSD(T)-Rechnungen bei Verwendung des PP1 und PP2 zur Beschreibung von Hg (siehe Text für Details).

Methode	Ref.	C_6
Slater-Kirkwood	[SK68]	497 Inversionspotential [BP71]
Berechnet aus Fit an opt. Daten	[SK68]	510
CCSD(T)-PP2-Rechnung	diese Arbeit	521

Tabelle 3.10: C_6 -Koeffizient (in Hartree· a_0^6) des NaHg Grundzustandspotentials.

3.5.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.9 sind die NaHg Grundzustandspotentiale von Buck und Pauly [BP71] aus Inversion von Streudaten, von Czuchaj *et al.* [CRSP91] aus Pseudopotential-MRCI-Rechnungen und von Gruber *et al.* [GDL⁺95] aus All-Elektronen *ab initio* MRCI-Rechnungen dargestellt. Alle drei Potentiale wurden den Tabellen in den entsprechenden Artikeln entnommen, wobei es für das *ab initio* Potential nötig war, eine Extrapolation der BSSE-Korrektur, welche nicht für jeden Kernabstand in [GDL⁺95] angegeben wurde, durchzuführen. Desweiteren sind in der Abbildung die Ergebnisse der CCSD(T)-Rechnungen bei Verwendung des PP1 und des PP2 dargestellt, die zugehörigen Daten sind im Anhang in den Tabellen D.1 und D.2 zu finden. Das CCSD(T)-PP1-Potential wurde nur für wenige Kernabstände berechnet, da es hier nur der Vollständigkeit halber zur Übersicht gezeigt werden soll. Das Potential wird im Folgenden nicht zum Vergleich mit den experimentellen Daten herangezogen, da die Ergebnisse zu LiHg bereits gezeigt haben, dass das PP1 zur Beschreibung von Quecksilber in van der Waals-Systemen nicht so gut geeignet ist wie das PP2. Das CCSD(T)-PP1- und das *ab initio* Potential haben in etwa eine ähnlich Form, bei gleicher Topftiefe und gleichem Gleichgewichtsabstand, wenn auch der langreichweitige Teil des *ab initio* Potentials deutlich attraktiver ist. Die Pseudopotential-Rechnung von Czuchaj *et al.* und die CCSD(T)-PP2-Rechnung liefern sehr ähnliche Ergebnisse für den repulsiven Teil des Potentials. Im langreichweitigen Teil ist das CCSD(T)-PP2-Potential attraktiver, das Potential von Czuchaj *et al.* hat eine etwas größere Topftiefe. Wenn auch die Form des Potentials von der Methode der Rechnung abhängt, so sind sich doch alle Rechnungen in Bezug auf den Gleichgewichtsabstand mit einem Wert zwischen 6.5 und 6.8 a_0 tendenziell einig. Allein das experimentelle Potential von Buck und Pauly hat einen um mehr als 2 a_0 größeren Gleichgewichtsabstand. Die Gleichgewichtsabstände und Potentialtopftiefen der verschiedenen Potentiale sind in Tabelle 3.13 zusammengetragen. Die Festlegung des Gleichgewichtsabstandes geschieht in der Inversionsprozedur, wie vorne bereits angesprochen, alleine über den Winkelabstand der schnellen Oszillationen im differentiellen Streuquerschnitt. Die Zuverlässigkeit dieser schwachen Oszillationen in den experimentellen Daten wird beim Vergleich der berechneten differentiellen Streuquerschnitte mit dem Experiment noch diskutiert werden.

Zum C_6 -Koeffizienten von NaHg sind mir nur die beiden Werte von Stwalley und Kramer [SK68] bekannt: der nach der Slater-Kirkwood-Formel berechnete Wert, welcher von Buck und Pauly in der Inversionsprozedur verwendet wurde, und der aus einem Fit der Frequenzabhängigkeit der Dipolpolarisierbarkeit an optische Daten berechnete Wert. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 3.10 angegeben. Das CCSD(T)-PP2-Potential hat einen van der Waals-Koeffizienten, welcher gut mit den Ergebnissen aus [SK68] übereinstimmt.

Zum direkten Vergleich der verschiedenen NaHg Grundzustandspotentiale sind folgende experimentelle Daten geeignet:

- Die Energiepositionen der Glorienextrema ($N=5-11$) im totalen elastischen Streuquerschnitt von Buck *et al.*, welche in Tab. 1 in [BKP71] angegeben sind (die zugehörigen Fehler können aus Abb. 6 in diesem Artikel abgelesen werden).
- Die differentiellen elastischen Streuquerschnitte (im Schwerpunktsystem) bei fünf mittleren Stoßenergien: $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 6.583$ mHartree (179 meV), 6.904 mHartree (188 meV), 7.179 mHartree (195 meV), 7.913 mHartree (215 meV) und 9.221 mHartree (251 meV). Dabei sind in Abb. 5 in [BP71] die Querschnitte multipliziert mit $\sin \theta$ für alle fünf Stoßenergien dargestellt, wobei die einzelnen Messungen mit unterschiedlicher Statistik und Winkelauflösung aufgenommen zu sein scheinen. Für die Stoßenergie $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 7.913$ mHartree ist zusätzlich in Abb. 6 in [BP71] der mit $\theta^{7/3}$ multiplizierte Querschnitt dargestellt. In dieser Darstellung sind die (vermeintlichen) schnellen Oszillationen besser zu sehen. Alle Streuquerschnitte wurden von den Abbildungen gescannt und digitalisiert. Für den einen, zweifach dargestellten Querschnitt konnte nach Transformation von der einen in die andere Darstellung eine gute Übereinstimmung der Datensätze gefunden werden, so dass man große Fehler durch die Digitalisierungsprozedur ausschließen kann.

Ein Test der Grundzustandspotentiale anhand der gemessenen Fluoreszenzspektren aus [WMPH91] und [GDL⁺95] ist eher schwierig, da man hierfür zusätzlich genaue Kenntnis der angeregten Potentialkurven sowie deren Besetzung der Vibrationsniveaus haben müsste.

Um zu zeigen, dass es möglich ist, ein Potential zu finden, welches einerseits die beiden experimentellen Streudatensätze gut reproduziert, aber andererseits einen Gleichgewichtsabstand entsprechend der theoretischen Vorhersagen besitzt, wurde ein Multiproperty-Fit durchgeführt. Dabei gingen neben den experimentellen Energiepositionen der Glorienextrema und den experimentellen Winkelpositionen der Regenbogenextrema auch theoretische Größen ein. Zur Festlegung des Gleichgewichtsabstandes wurde der Winkelabstand der schnellen Oszillationen, welcher sich aus dem CCSD(T)-PP2-Potential ergibt, mit angefitet. In den ersten Fits unter Verwendung derselben Potentialform wie bei LiHg (3.13) zeigte sich, dass sowohl der Bereich des Potentials bei $R < R_e$ als auch der langreichweitige Teil durch die anzufittenden Daten nicht eindeutig festgelegt werden. Vor allem spektroskopische Daten zu den Vibrationsniveaus wären nötig, um den repulsiven Teil des Potentials besser zu bestimmen. Es wurden dann verschiedene analytische Potentialformen ausprobiert, um eine bessere Entkopplung von repulsivem und attraktivem Teil des Potentials für vorgegebenen Gleichgewichtsabstand zu erreichen. Letztendlich wurde folgende, im repulsiven und langreichweitigen Teil weniger flexible Potentialform ($R_0 = 6.5 a_0$, $x = R/R_0$):

$$V_{\text{II}}(R) = \left[p_1 + p_4 + p_2(x-1)^2 \right] \exp[-p_3(x-1)] - p_4 x^{-6} F(x, p_5, p_6) / F(1, p_5, p_6) \quad (3.14)$$

$$\text{mit } F(x, p_5, p_6) = G(6, p_5 x) + p_6 x^{-2} G(8, p_5 x) + 4p_6^2 x^{-4} G(10, p_5 x)$$

gewählt. Die fünf Parameter p_1 bis p_5 sind frei und p_6 wurde bei einem Wert von 1.8, welcher sich

anzufittende Daten y_i^{ref} ($i=1-63$)		Gewichte q_i
Energiepositionen der Glorienextrema (in mHartree) [BKP71] 9.38, 7.84, 6.69, 5.72, 4.97, 4.29	N=7.0 bis 9.5	$20^a / 1^b$
Winkelpositionen der Regenbogenextrema (in Grad) beginnend mit dem 1. Regenbogenmaximum [BP71]. Die ersten sechs Extrema wurden mit einem zusätzlichen Faktor von 4 gewichtet.		
32.0, 26.8, 23.2, 20.2, 17.6, 14.7, 12.7, 10.6, 8.9, 7.25, 5.8	$E_{\text{rel}}=6.583$ mHartree	0.5
30.3, 25.2, 21.7, 18.6, 15.9, 13.8, 11.6, 9.7, 8.3, 6.6, 5.35	$E_{\text{rel}}=6.904$ mHartree	0.5
29.0, 24.0, 20.7, 17.85, 15.15, 12.85, 11.0, 9.2, 7.7, 6.1, 4.8	$E_{\text{rel}}=7.179$ mHartree	0.5
26.0, 21.6, 18.4, 15.75, 13.4, 11.15, 9.5, 7.75, 6.4, 5.1, 3.8	$E_{\text{rel}}=7.913$ mHartree	0.5
21.9, 18.1, 15.2, 12.8, 11.0, 8.85, 7.45, 5.8, 4.8, 3.5, 2.7	$E_{\text{rel}}=9.221$ mHartree	0.5
Winkelabstand einer schnellen Oszillation (in Grad), gemittelt über 7 schnelle Oszillationen zwischen dem 1. und 2. Regenbogenmaximum (aus CCSD(T)-PP2-Potential)		
6.80/7	$E_{\text{rel}}=7.913$ mHartree	10000
Kernabstand (in a_0), bei welchem der repulsive Teil des CCSD(T)-PP2-Potentials die Asymptote schneidet		
5.52		100

^a Fit1, ^b Fit2

Tabelle 3.11: Anzufittende Daten und zugehörige Gewichtungsfaktoren für die zwei Multiproperty-Fits des NaHg Grundzustandspotentials. Fit1 und Fit2 unterscheiden sich nur in der Gewichtung der Energiepositionen der Glorienextrema.

durch Anfitten dieser Potentialform an das CCSD(T)-PP2-Potential ergibt (daher stammt auch der Faktor 4 im letzten Term von $F(x, p_5, p_6)$), festgehalten. Zum anderen wurde eine weitere theoretische Größe mit angefittet, nämlich der Kernabstand, bei welchem der repulsive Teil des CCSD(T)-PP2-Potentials (und des Potentials von Czuchaj *et al.*) die Asymptote schneidet. So sollte der repulsive Ast des Fit-Potentials etwas bei den theoretischen Vorhersagen gehalten werden.

Die Versuche, die differentiellen und totalen Streuquerschnitte gleichzeitig gut zu reproduzieren, waren nicht vollständig erfolgreich. Um die Energiepositionen der Glorienextrema richtig zu reproduzieren, muss man Abweichungen in den Positionen der Regenbogenextrema bei kleinen Streuwinkeln hinnehmen, oder wenn die Regenbogenextrema für alle Streuwinkel zufriedenstellend beschrieben sind, gibt es Abweichungen in den Energiepositionen der Glorienextrema. Dies deutet auf eine Inkonsistenz zwischen den beiden Messungen hin. Diese könnte ihren Ursprung in der Eichung der absolute Stoßenergie in den Messungen haben oder in der Transformation vom Laborsystem zum Schwerpunktsystem, welche von Buck und Pauly für die in [BP71] gezeigten differentiellen Streuquerschnitte durchgeführt wurde. Um diese Inkonsistenz zu dokumentieren, werden im Folgenden zwei Fit-Potentiale diskutiert werden. Bei Fit1, welcher darauf abzielt, die

	p_1	p_2	p_4	p_3	p_5	p_6
	in mHartree					fest
Fit1	-2.363789	-4.316529	5.061740	7.800510	5.817583	1.8
Fit2	-2.393184	-3.255650	4.678967	7.996418	5.466035	1.8

Tabelle 3.12: Parameter der Fit-Potentiale für NaHg nach Gleichung (3.14) mit $R_0 = 6.5 a_0$. Für $R < 3.0 a_0$ werden die Potentiale besser durch einfache Exponentialfunktionen beschrieben (siehe Text für Details). Bei Fit1 wurden die Energiepositionen der Glorienextrema stärker gewichtet als bei Fit2.

Glorienextrema so gut wie das Inversionspotential zu beschreiben, wurden die Glorienextrema stärker gewichtet als bei Fit2, welcher darauf abzielt, die Regenbogenextrema für alle Streuwinkel besser zu beschreiben. Unter der Annahme, dass die Messung der Glorienextrema keinen systematischen Fehler enthält, ist das Ergebnis von Fit1 als das ‘‘richtigere’’ Potential zu betrachten und Fit2 dient zu Dokumentationszwecken. Die anzufittenden Daten und die zugehörigen Gewichtungsfaktoren für die zwei Multiproperty-Fits sind in Tabelle 3.11 aufgelistet.

In Tabelle 3.12 sind die Parameter der beiden erhaltenen Fit-Potentiale zusammengefasst. Für $R < 3 a_0$ muss Gleichung (3.14) wieder durch eine einfache Exponentialfunktion $V(R) = A \exp(-\beta R)$ mit $A=0.9401226$ Hartree und $\beta=0.900783 a_0^{-1}$ für Fit1 und $A=1.5890812$ Hartree und $\beta=1.026347 a_0^{-1}$ für Fit2 ersetzt werden. Die Fit-Potentiale sind in Abbildung 3.10 zusammen mit dem CCSD(T)-PP2-Potential dargestellt. Beide Fits haben eine weniger repulsive Flanke bei kleinen Kernabständen, wie im Fall von LiHg, und eine etwas geringere Topftiefe als das CCSD(T)-PP2-Potential. Im langreichweitigen Teil verläuft Fit2 in etwa wie das CCSD(T)-PP2-Potential, während Fit1 weniger attraktiv ist. Man muss allerdings sagen, dass der langreichweitige Teil des Potentials, wie oben bereits erwähnt, nicht eindeutig durch die zwei Datensätze festgelegt wird. Eine Übersicht der Gleichgewichtsabstände und Potentialtopftiefen der verschiedenen bisher diskutierten NaHg Grundzustandspotentiale gibt Tabelle 3.13

In den Abbildungen 3.11 und 3.12 sind die mit Hilfe der verschiedenen Potentiale berech-

	Ref.	$R_e [a_0]$	$D_e [\text{meV}]$
Inversionspotential von Buck und Pauly	[BP71]	8.92	55
<i>ab initio</i> Rechnung von Gruber <i>et al.</i>	[GDL ⁺ 95]	6.8	53
Pseudopotential-Rechnung von Czuchaj <i>et al.</i>	[CRSP91]	6.5	74
CCSD(T)-PP1-Rechnung	diese Arbeit	6.78	53
CCSD(T)-PP2-Rechnung	diese Arbeit	6.52	69
Fit1	diese Arbeit	6.66	65
Fit2	diese Arbeit	6.66	66

Tabelle 3.13: Gleichgewichtsabstand und Potentialtopftiefe des NaHg Grundzustandspotentials.

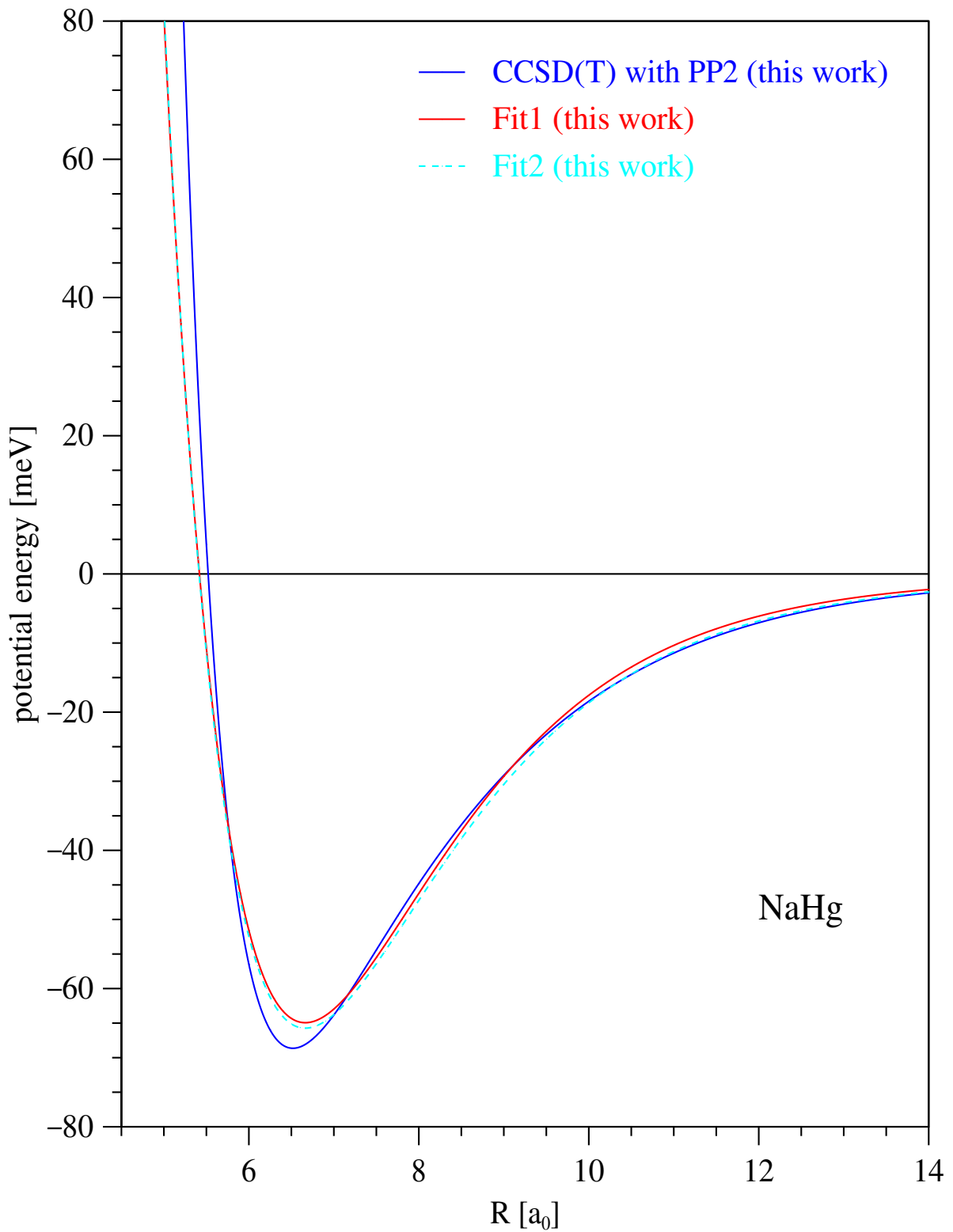


Abbildung 3.10: Vergleich der beiden Fit-Potentiale mit dem CCSD(T)-PP2-Potential für den NaHg Grundzustand. Fit1 und Fit2 unterscheiden sich in der Gewichtung der Energiepositionen der Glorienextrema.

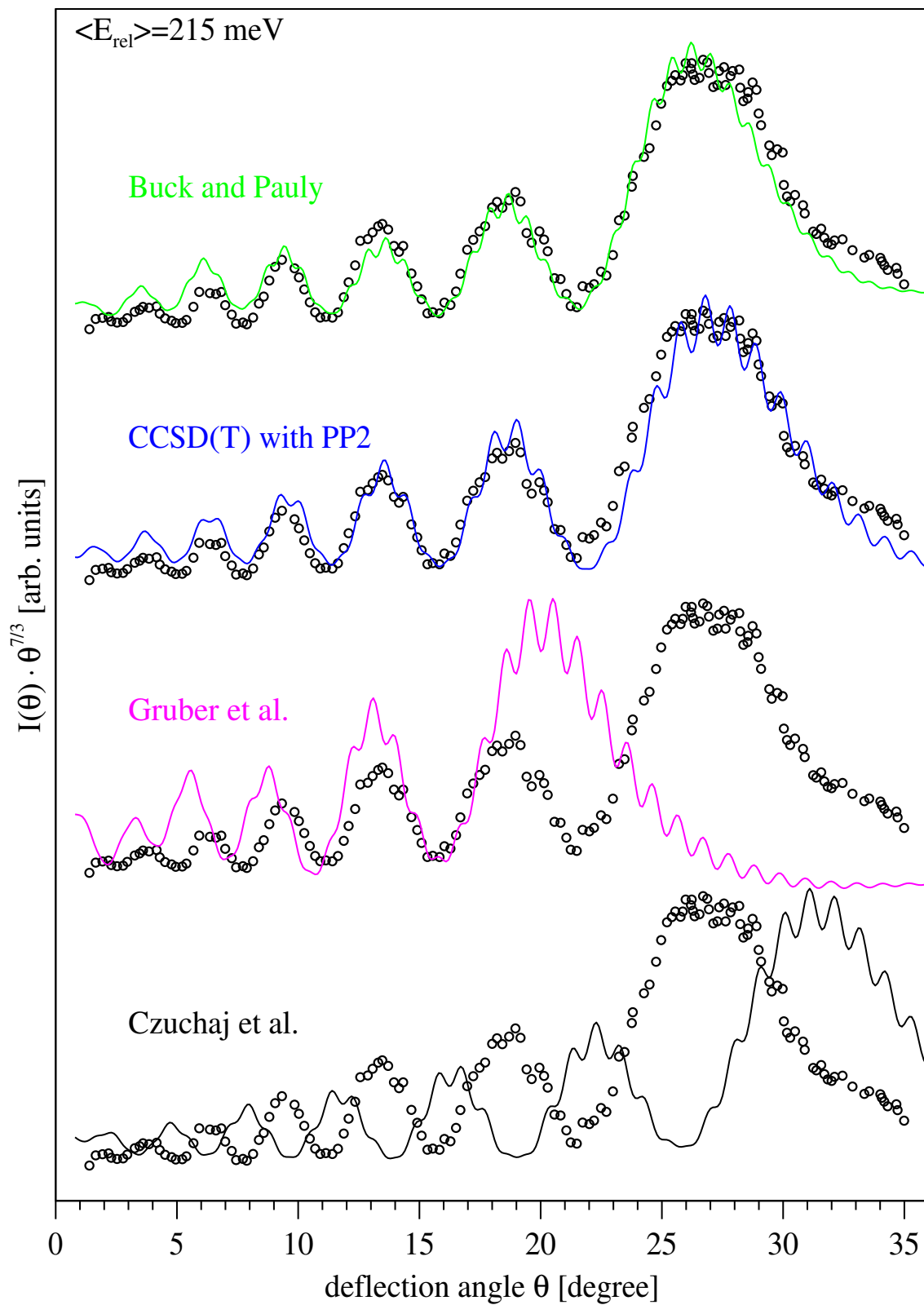


Abbildung 3.11: Gemessene differentielle Streuquerschnitte (\circ) für Na + Hg bei einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 7.913$ mHartree [BP71] im Vergleich mit berechneten Streuquerschnitten für das Inversions- und das CCSD(T)-PP2-Potential sowie die Potentiale von Gruber *et al.* und Czuchaj *et al.* (siehe Text für Details).

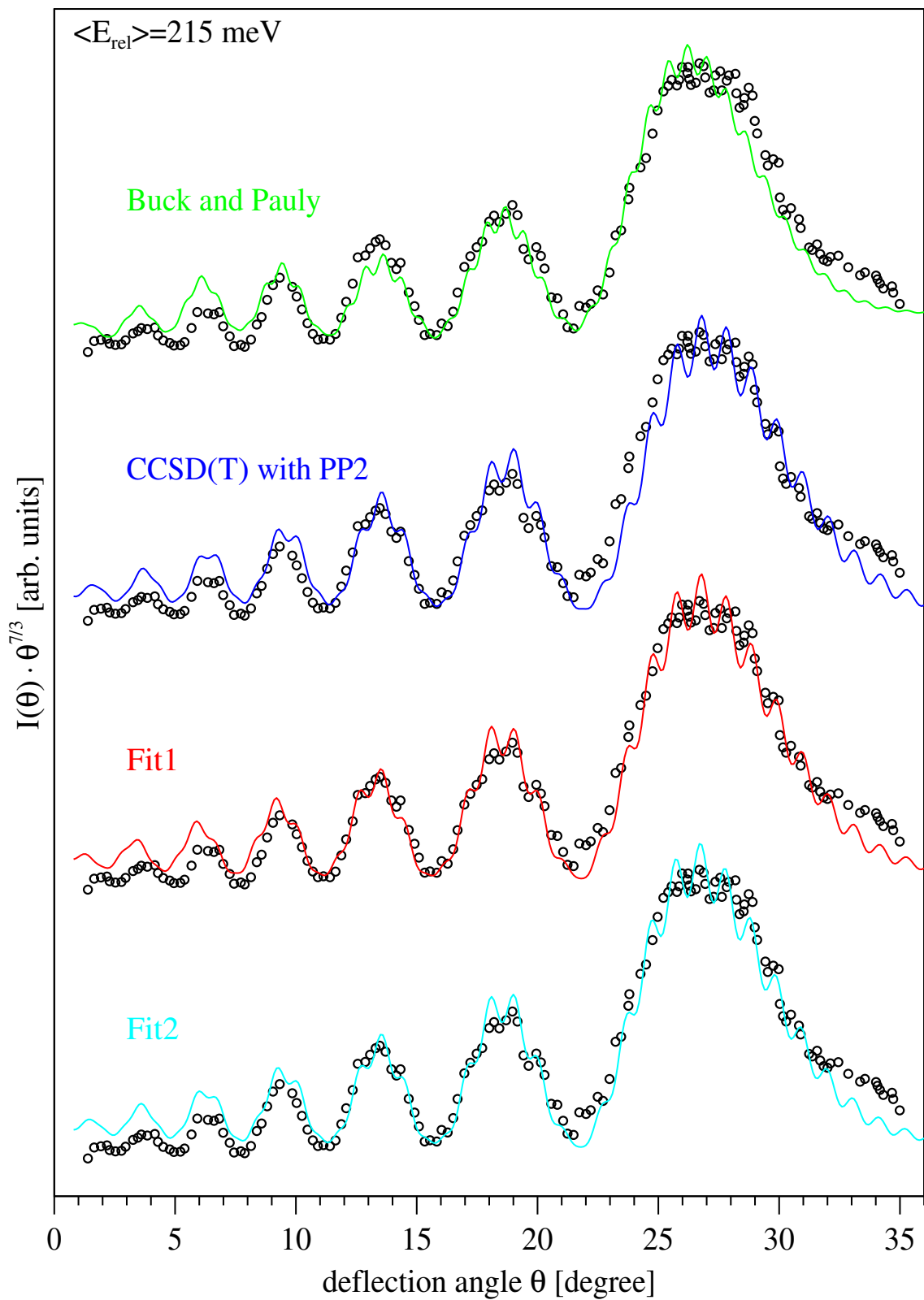


Abbildung 3.12: Gemessene differentielle Streuquerschnitte (\circ) für Na + Hg bei einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{rel} \rangle = 7.913 \text{ mHartree}$ [BP71] im Vergleich mit berechneten Streuquerschnitten für das Inversions-, das CCSD(T)-PP2-, das Fit1- und das Fit2-Potential (siehe Text für Details).

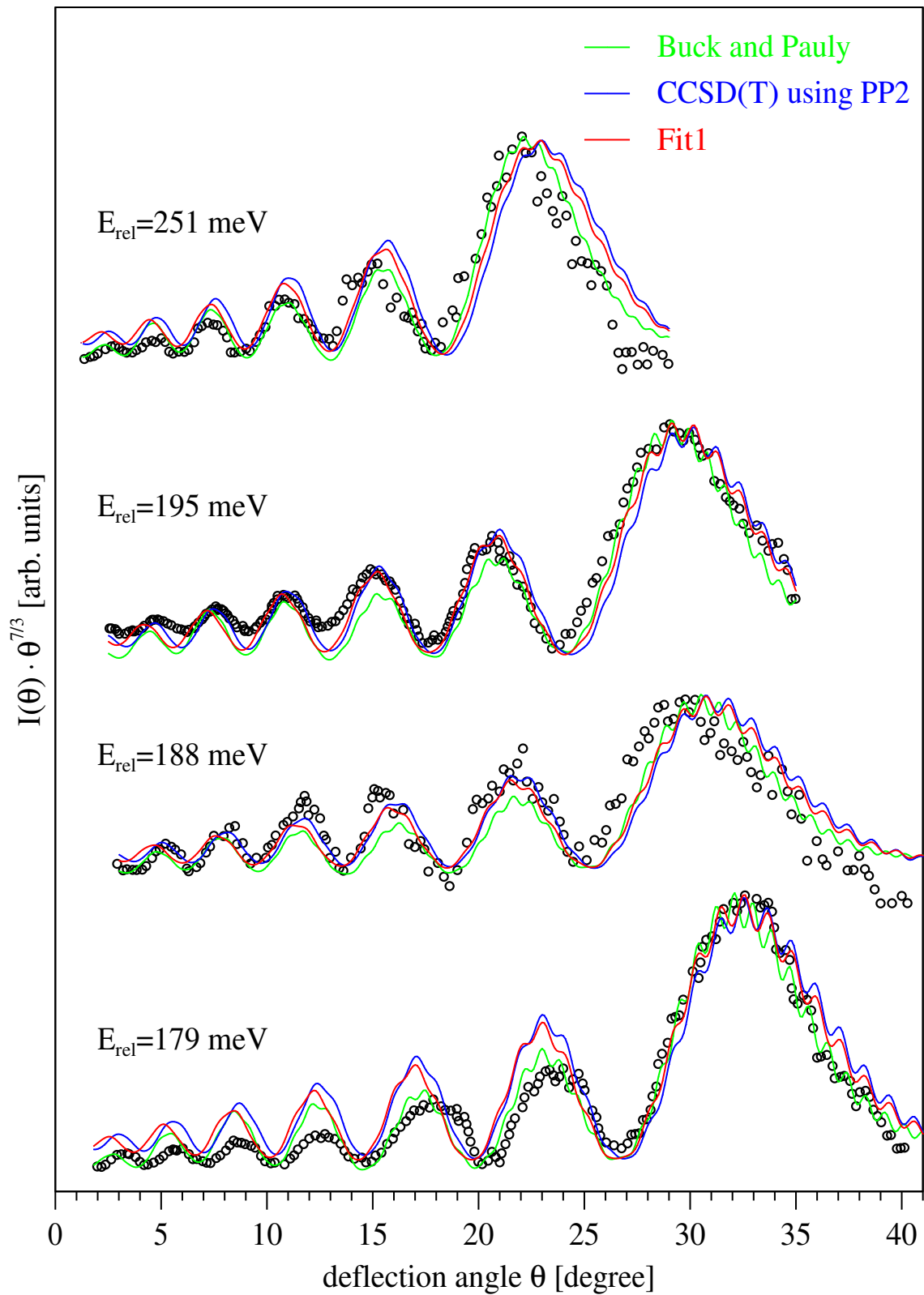


Abbildung 3.13: Gemessene differentielle Streuquerschnitte (\circ) für Na + Hg bei vier weiteren Stoßenergien [BP71] im Vergleich mit berechneten Streuquerschnitten für das Inversions-, das CCSD(T)-PP2- und das Fit1-Potential (siehe Text für Details).

neten differentiellen Streuquerschnitte in der $\theta^{7/3}$ -Darstellung für eine mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 7.913$ mHartree im Vergleich mit dem gemessenen Streuquerschnitt aufgetragen. Die berechneten Streuquerschnitte wurden mit einer Gaussfunktion der Breite (FWHM) von 0.5° für das Potential von Buck und Pauly und 0.6° für die anderen Potentiale gefaltet. Diese Breiten wurden so gewählt, dass die schnellen Oszillationen in den berechneten Streuquerschnitten in etwa gleich stark zu sehen sind und etwas deutlicher als im Experiment heraus treten, um einen Vergleich leichter zu machen. Die experimentelle Stoßenergieverteilung mit $\Delta E_{\text{rel}} / \langle E_{\text{rel}} \rangle = 4\%$ [BP71] wurde, wie bereits bei LiHg beschrieben, berücksichtigt. Die Potentiale von Gruber *et al.* und Czuchaj *et al.* sind nicht in der Lage, die Winkelposition des ersten Regenbogenmaximums richtig zu beschreiben, was (bei gleichem Gleichgewichtsabstand) wieder auf die zu geringe bzw. zu große Potentialtopftiefe zurückzuführen ist. Das Inversionspotential und das CCSD(T)-PP2-Potential beschreiben die Position des 1. Regenbogenmaximums in etwa gleich gut: Das Inversionspotential gibt das Maximum tendenziell eher bei etwas zu kleinem Winkel, wohin gegen das CCSD(T)-Potential es eher bei etwas zu großem Winkel gibt. Bei Streuwinkeln $\theta \leq 7^\circ$ reproduziert das CCSD(T)-Potential die Regenbogenextrema sogar besser als das Inversionspotential. Wie man später bei der Diskussion des totalen Streuquerschnitts sehen wird, hängt dies mit der Inkonsistenz der Messungen zum totalen und differentiellen Streuquerschnitt zusammen. Das Inversionspotential kann dafür die Glorienextrema besser reproduzieren als das CCSD(T)-Potential.

Schaut man sich die schnellen Oszillationen im Bereich um das zweite und dritte Regenbogenmaximum an, so reproduziert das CCSD(T)-PP2-Potential sehr gut die im Experiment sichtbaren schwachen Oszillationen in Bezug auf Anzahl und Winkelposition. Das Potential von Buck und Pauly liefert deutlich mehr schnelle Oszillationen als im Experiment zu sehen sind. Dies scheint auch für die ansteigende und abfallende Flanken des 1. Regenbogenmaximums zu gelten. Um das 1. Regenbogenmaximum sind im Experiment viele "Oszillationen" in sehr unregelmäßigen Abständen zu sehen, deren Anzahl eigentlich schwer auszumachen ist. Selbst das Inversionspotential ist nicht in der Lage, jede dieser Oszillationen zu reproduzieren. Aufgrund dieser Sachlage scheint es, dass eine eindeutige Festlegung des Gleichgewichtsabstandes anhand der schnellen Oszillationen in den gemessenen differentiellen Streuquerschnitten nicht möglich ist. Da es keine weiteren experimentellen Daten zur Bestimmung von R_e gibt, steht somit eine abschließende Antwort auf diese Frage nach wie vor aus. Die beiden Fit-Potentiale mit einem Wert von R_e nahe der theoretischen Vorhersage beschreiben beide den differentiellen Streuquerschnitt mindestens genau so gut wie das Inversionspotential, wie man in Abbildung 3.12 sieht. Sowohl Fit1 wie Fit2 reproduzieren die Lage und Breite der ersten 3 Regenbogenmaxima sehr gut und sie geben die Anzahl und Lage der schnellen Oszillationen im Bereich des 2. und 3. Regenbogens genauso gut wieder wie das CCSD(T)-Potential. Fit1 beschreibt die Regenbogenextrema bei kleinen Winkeln ungefähr so gut wie das Inversionspotential, während Fit2, ähnlich wie das CCSD(T)-Potential, dort sogar besser zu den experimentellen Daten passt.

Abbildung 3.13 zeigt, nach Transformation in die $\theta^{7/3}$ -Darstellung, die experimentellen differentiellen Streuquerschnitte bei den anderen vier Stoßenergien im Vergleich zu den Rechnungen mit dem Inversions-, dem CCSD(T)-PP2- und dem Fit1-Potential. Die Ergebnisse des Fit2-Potentials sind der besseren Übersicht wegen nicht dargestellt, sie unterscheiden sich nicht stark

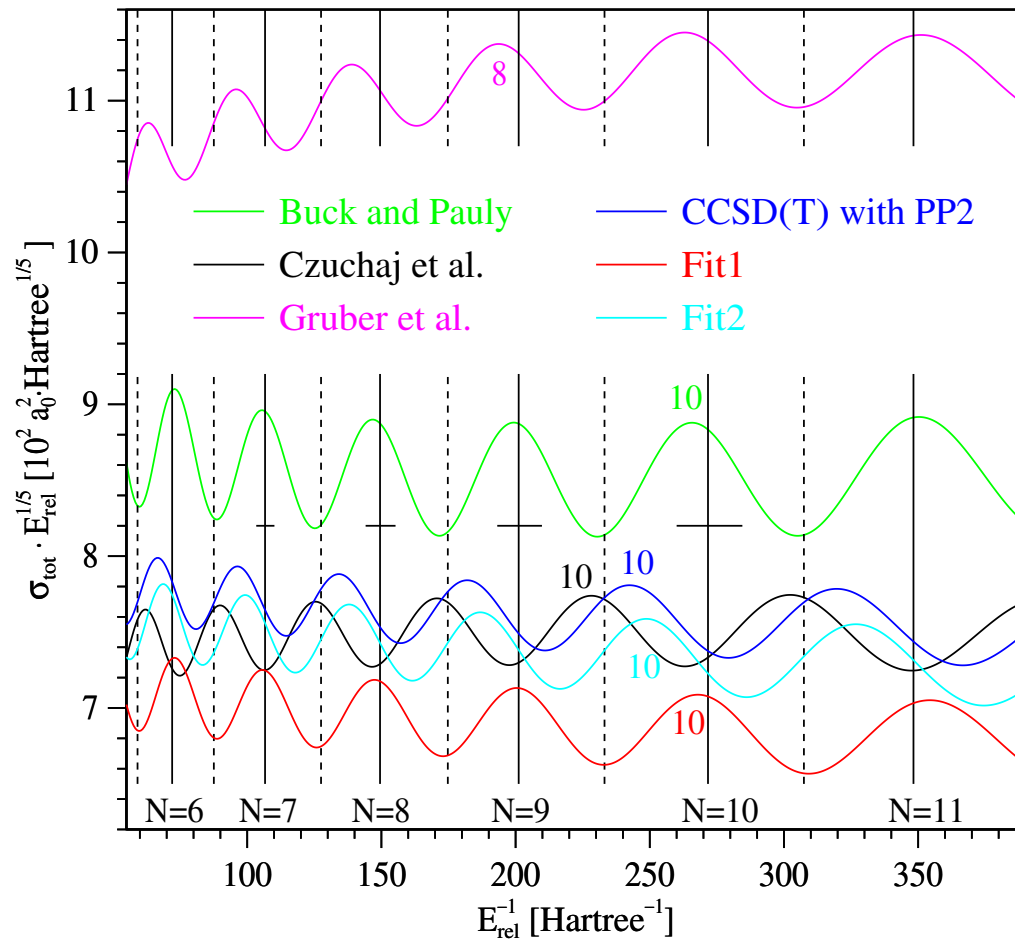


Abbildung 3.14: Berechnete totale Streuquerschnitte für Na + Hg bei Verwendung verschiedener Potentiale. Die experimentellen Energiepositionen der Glorienextrema sind als vertikale Striche eingezeichnet [BKP71], wobei die Maxima mit durchgezogenen Linien und die Minima mit gestrichelten Linien gekennzeichnet sind (für einige Maxima sind die Fehlergrenzen durch horizontale Fehlerbalken angedeutet). Die Indizierung der Extrema ist ebenfalls angegeben.

von den Querschnitten des CCSD(T)-Potentials. Für diese Abbildung wurde auf eine Berücksichtigung der Stoßenergieverteilung verzichtet und eine stärkere Winkelmittelung von 0.7° für das Inversionspotential und 0.9° für die anderen zwei Potentiale verwendet, da die original Daten in der kleinen $\sin \theta$ -Darstellung in Ref. [BP71] weniger detailliert waren. Für diese Stoßenergien lassen sich deshalb nur Aussagen über die Regenbogenoszillationen, nicht über die schnellen Oszillationen machen. Bei den zwei Stoßenergien $E_{\text{rel}}=195$ meV und $E_{\text{rel}}=188$ meV scheint das Fit1-Potential die Regenbogenoszillationen etwas besser zu reproduzieren, bei den anderen beiden Stoßenergien scheint die Verwendung des Inversionspotentials etwas passender zu sein. Das CCSD(T)-Potential liefert eine bessere Übereinstimmung bei kleinen Streuwinkeln, das 1. Regenbogenmaximum wird tendenziell bei zu großen Winkeln wiedergegeben.

In Abbildung 3.14 sind die Ergebnisse der berechneten totalen Streuquerschnitte dargestellt. Die experimentellen Energiepositionen der Glorienextrema sind wieder als vertikale Striche eingezeichnet und für einige Maxima ist der absolute Fehler in der experimentellen Energieposition durch die horizontalen Fehlerbalken angedeutet [BKP71]. Für die berechneten Streuquerschnitte wurde eine Indizierung des Maximums bei $E_{\text{rel}}^{-1} \approx 200 \text{ Hartree}^{-1}$ ($N=9$) vorgenommen, und für jedes Potential ist der Index eines Maximums angegeben. Wie nach den Ergebnissen der differentiellen Streuquerschnitte nicht anders zu erwarten, können die Potentiale von Gruber *et al.* und Czuchaj *et al.* die Glorienextrema nicht richtig reproduzieren. Das Inversionspotential und das Fit1-Potential, welche beide die differentiellen Streuquerschnitte bei kleinen Streuwinkeln nicht ganz richtig wiedergeben, reproduzieren die Energien der Glorienextrema über den gesamten Stoßenergiebereich hin. Das CCSD(T)-PP2- und das Fit2-Potential, welche beide die differentiellen Streuquerschnitte bei kleinen Winkeln richtig wiedergeben, geben die Glorienextrema bei zu großen Stoßenergien — außerhalb der experimentellen Fehler — wieder. Diese vorne bereits erwähnte Inkonsistenz zwischen den beiden experimentellen Datensätzen könnte nur durch weitere Messungen geklärt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die verfügbaren experimentellen Daten zur Bestimmung eines NaHg Grundzustandspotentials nicht ausreichend und teilweise etwas widersprüchlich sind und so eine eindeutige Festlegung nicht erlauben. Dies gilt ganz besonders für den Gleichgewichtsabstand. Der von Buck und Pauly aus den differentiellen Streuquerschnitten abgeleitete Gleichgewichtsabstand ist um ca. $2.2 a_0$ größer als der durch verschiedene quantenchemische Rechnungen, von anderen Autoren und im Rahmen dieser Arbeit, vorhergesagte Gleichgewichtsabstand. Da die CCSD(T)-PP2-Rechnungen für LiHg gute Ergebnisse lieferten und da Unterschiede zwischen Li und Na klein sind, gibt es keinen Grund, den CCSD(T)-PP2-Rechnungen für NaHg in dem Maße zu misstrauen. Außerdem stimmen die mit Hilfe des CCSD(T)-PP2-Potentials berechneten schnellen Oszillationen im differentiellen Streuquerschnitt im Bereich des 2. und 3. Regenbogenmaximums, dort wo die schnellen Oszillationen eigentlich als einziges klar zu beobachten sind, sehr gut mit dem Experiment überein. Der Multiproperty-Fit hat gezeigt, dass es möglich ist, ein Potential zu bestimmen, welches die verfügbaren experimentellen Daten mindestens genauso gut wie das Inversionspotential reproduziert, darüber hinaus aber einen Gleichgewichtsabstand in Übereinstimmung mit den quantenchemischen Rechnungen besitzt.

3.6 Grundzustandspotential von KHg

3.6.1 Frühere Arbeiten

Für KHg liegen die Verhältnisse ähnlich wie für NaHg, wobei es eine noch geringere Zahl genauer experimenteller Daten gibt. 1966 veröffentlichten Beck und Loesch Messungen zur Geschwindigkeitsabhängigkeit einiger totaler Streuquerschnitte, darunter auch für die Stoßpaare K + Hg und Cs + Hg [BL66]. Durch Analyse der Daten mit einem Lennard-Jones (n,6)- und einem Buckingham ($\alpha,6$)-Potential versuchten sie quantitative Aussagen über das Wechselwirkungspotential zu

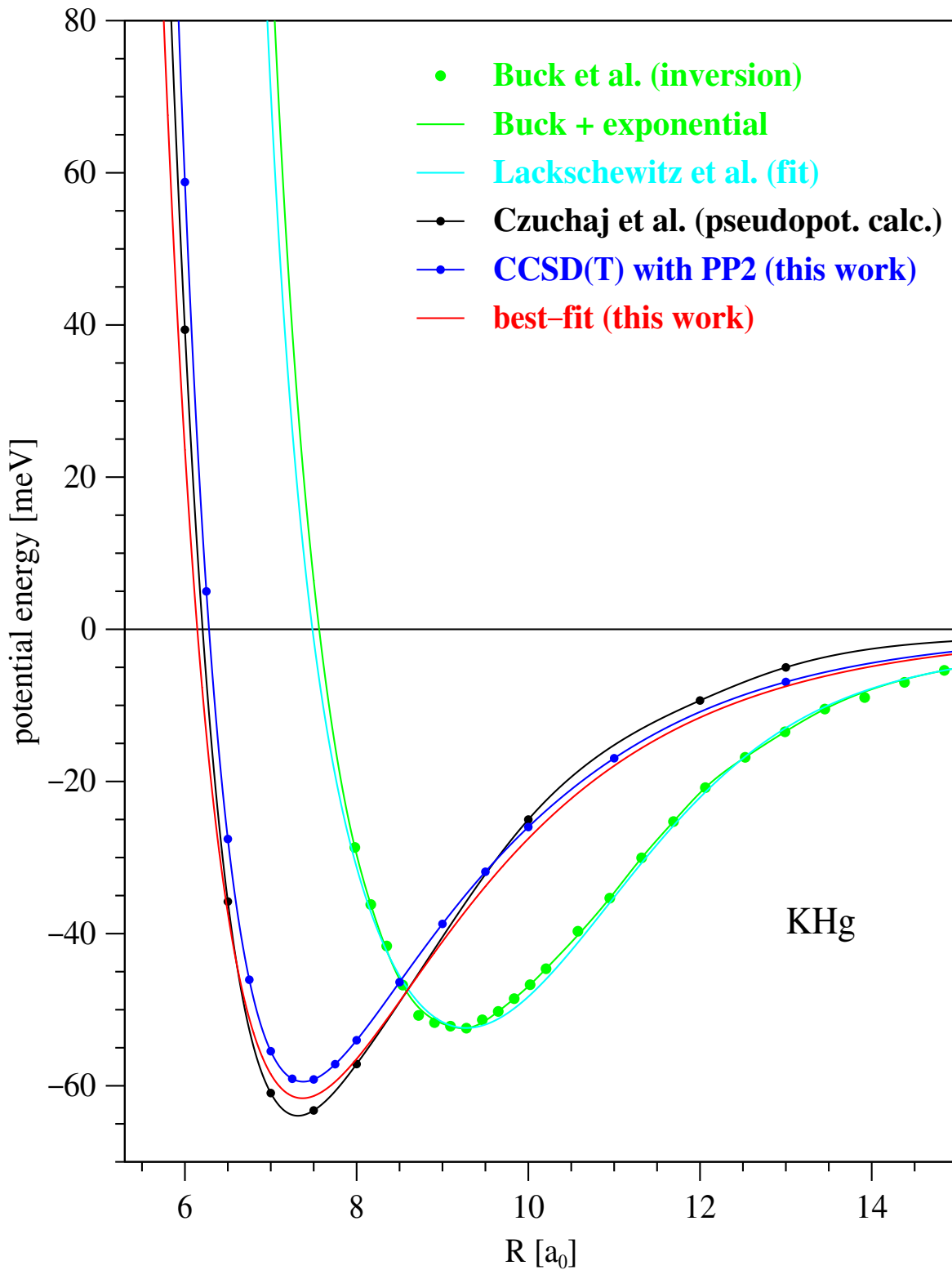


Abbildung 3.15: Vergleich der bisher veröffentlichten KHg Grundzustandspotentiale mit dem Ergebnis der CCSD(T)-PP2-Rechnung und dem Fit-Potential (siehe Text für Details).

gewinnen. Die Messdaten für KHg sind sehr ungenau, wie man in den Abb. 3 und 4 in [BL66] sehen kann, und die Autoren räumen bei der Indizierung der Glorienextrema einen möglichen Fehler von $\Delta N = \pm 1$ ein. Die von Beck und Loesch bestimmten Potentialtopftiefen für KHg reichen von 44 meV bis 53 meV, je nach verwendeter Potentialform, bei einem Fehler von $\pm 30\%$.

Buck *et al.* waren für KHg nur in der Lage, den attraktiven Teil des Grundzustandspotentials durch Inversion ihrer differentiellen Streudaten zu bestimmen [BKP72]. Dazu verwendeten sie — neben ihren gemessenen differentiellen Streuquerschnitten bei vier Stoßenergien — die Glorienextrema von Beck und Loesch [BL66] (Buck *et al.* bestätigten die Indizierung der Glorienextrema von Beck und Loesch) und die theoretische C_6 -Konstante von Stwalley und Kramer [SK68]. Das erhaltene Inversionspotential hat einen Gleichgewichtsabstand von $R_e = 9.28 \pm 0.06 a_0$ und eine Potentialtopftiefe von $D_e = 52 \pm 2$ meV. Lackschewitz *et al.* vervollständigten das Inversionspotential im repulsiven Teil durch Messung von differentiellen Streuquerschnitten bei höheren Stoßenergien und gaben einen analytischen Ausdruck für das gesamte Inversionspotential an [LMP86].

Die einzige theoretische Arbeit zum Grundzustandspotential von KHg, die mir bekannt ist, sind die Pseudopotential-Rechnungen von Czuchaj *et al.* [CRSP92]. Diese Rechnungen wurden in Analogie zu den Rechnungen für NaHg aus derselben Arbeitsgruppe [CRSP91] durchgeführt. Auch in diesen Rechnungen wurden sowohl für Hg als auch für K Pseudopotentiale mit großen Rumpfen verwendet, so dass nur drei Elektronen explizit berücksichtigt wurden. Es wurden selektierende MRSD-CI-Rechnungen durchgeführt, wobei die Rumpf-Valenz-Korrelation durch ein zusätzliches Rumpfpolarisationspotential pro Atom berücksichtigt wurde. Es wurde eine Korrektur der Rumpf-Rumpf-Repulsion vorgenommen, der BSSE mit Werten von $1.1 \cdot 10^{-4}$ Hartree bei $8.0 a_0$ und $5.6 \cdot 10^{-4}$ Hartree bei $4.0 a_0$ wurde nicht korrigiert, da er innerhalb der Genauigkeit der Rechnungen lag. Czuchaj *et al.* erhielten einen Gleichgewichtsabstand von $R_e = 7.4 a_0$ und eine Potentialtopftiefe von $D_e = 65$ meV, was die Autoren als eine “leichte Abweichung” von den Werten von Buck *et al.* bezeichnen.

3.6.2 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.15 sind die bisher veröffentlichten KHg Grundzustandspotentiale mit dem Ergebnis der CCSD(T)-PP2-Rechnung (Daten in Tabelle D.2 im Anhang) und dem Multiproperty-Fit, welcher später erläutert werden wird, verglichen. Auf eine Berechnung einer Potentialkurve bei Verwendung des PP1 wurde für KHg verzichtet. Testrechnungen zeigten, dass sich, in Analogie zu LiHg und NaHg, derselbe Gleichgewichtsabstand, aber eine um ca. 20% geringere Topftiefe als bei Verwendung des PP2 ergeben. Die Datenpunkte von Buck *et al.* aus Inversion von Streudaten sind der Tab. 5 in [BKP72] entnommen. Das analytische Inversionspotential von Lackschewitz *et al.* beschreibt den attraktiven Teil des Inversionspotentials von Buck *et al.* nicht ganz adäquat, wie Abbildung 3.15 zeigt. Deshalb wurden die Datenpunkte von Buck *et al.* im repulsiven Teil durch eine Exponentialfunktion erweitert und einige der Datenpunkte, welche stark aus dem Rahmen fielen, wurden aus dem Datensatz herausgenommen. Das entstandene Potential wird nun im Folgenden unter der Bezeichnung “Buck *et al.*” zur Berechnung von Streuquerschnitten verwen-

Methoden	Ref.	C_6	
Slater-Kirkwood	[SK68]	699	
Berechnet aus Fit an opt. Daten	[SK68]	720	Inversionspotential [BKP72]
CCSD(T)-PP2-Rechnung	diese Arbeit	811	

Tabelle 3.14: C_6 -Koeffizient (in Hartree- a_0^6) des KHg Grundzustandspotentials.

det. Das Potential von Czuchaj *et al.* aus Pseudopotential-MRCI-Rechnungen stammt aus Tab. 5 in [CRSP92]. Das CCSD(T)-PP2-Potential ist, wie im Fall von NaHg, etwas weniger attraktiv im Bereich des Minimums und deutlich attraktiver im langreichweitigen Teil als das Potential von Czuchaj *et al.*. Es bestätigt aber den um mehr als $2 a_0$ kleineren Gleichgewichtsabstand im Vergleich zum Inversionspotential. In Tabelle 3.14 sind die beiden C_6 -Koeffizienten für KHg von Stwalley und Kramer [SK68] mit dem C_6 -Koeffizienten des CCSD(T)-PP2-Potentials verglichen. Für KHg ist der Koeffizient des CCSD(T)-Potentials um ca. 14% größer als die Werte von Stwalley und Kramer und damit etwas außerhalb der von den Autoren abgeschätzten Fehlergrenzen von etwa 10%.

Zum Vergleich der verschiedenen Potentiale stehen die folgenden experimentellen Datensätze zur Verfügung:

- Die Energiepositionen der Glorienextrema ($N=8-15$) im totalen elastischen Streuquerschnitt von Beck und Loesch, welche aus Abb. 4 in [BL66] abgelesen wurden (inklusive Fehler).
- Die differentiellen elastischen Streuquerschnitte (im Schwerpunktsystem) bei vier mittleren Stoßenergien: $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 6.010$ mHartree (164 meV), 7.088 mHartree (193 meV), 8.280 mHartree (225 meV), und 10.115 mHartree (275 meV). Dabei wurden die Streuquerschnitte im Streuwinkelbereich $0-45^\circ$ für alle vier Stoßenergien mit einer relativ groben Winkelauflösung gemessen, so dass nur die Regenbogenoszillationen aufgelöst sind (Abb. 1 in [BKP72]). Für die Stoßenergie $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 6.010$ mHartree wurden zusätzlich besser aufgelöste Messungen, mit höherer Statistik im Winkelbereich des 2. und 3. Regenbogens ($18^\circ \leq \theta \leq 29^\circ$) durchgeführt, um die schnellen Oszillationen aufzulösen (Abb. 2 in [BKP72]). Alle Querschnitte sind in der $\theta^{7/3}$ -Darstellung abgebildet und wurden von den Abbildungen gescannt und digitalisiert. Außerdem sind die Winkelpositionen der Regenbogenextrema in Tab. 1 in [BKP72] angegeben.

Um auch für KHg zu zeigen, dass es möglich ist, ein Potential zu finden, welches einerseits die beiden experimentellen Streudatensätze gut reproduziert, aber andererseits einen Gleichgewichtsabstand entsprechend den theoretischen Vorhersagen besitzt, wurde in Analogie zur Vorgehensweise für NaHg ein Multiproperty-Fit für KHg durchgeführt. Es wurde ebenfalls die Potentialform (3.14), aber mit $R_0 = 7.5 a_0$ verwendet. Die Parameter p_1 bis p_5 wurden angefitet und p_6 wurde bei einem Wert von 2.0, welcher sich durch Anfiten des CCSD(T)-PP2-Potential ergibt, festgehalten. Die anzufittenden Daten und die zugehörigen Gewichtsfaktoren für den Multiproperty-Fit sind in Tabelle 3.15 aufgelistet. Die Glorienextrema wurden trotz der großen experimentellen Unsicher-

anzufittende Daten y_i^{ref} ($i=1-37$)		Gewichte q_i
Energiepositionen der Glorienextrema (in mHartree) [BL66]		
5.34, 4.84, 4.35, 3.93, 3.47	N=11.5 to 13.5	10
Winkelpositionen der Regenbogenextrema (in Grad) beginnend mit dem 1. Regenbogenmaximum [BKP72]. Die ersten sechs Extrema wurden mit einem zusätzlichen Faktor von 4 gewichtet.		
33.5, 29.0, 25.9, 23.1, 20.8, 18.3, 16.6, 14.7, 12.9, 11.3	$E_{\text{rel}}=6.010$ mHartree	1
24.1, 20.6, 18.2, 16.1, 14.2, 12.4, 11.0, 9.6, 8.4, 7.0	$E_{\text{rel}}=8.280$ mHartree	1
19.4, 16.3, 14.1, 12.3, 10.7, 9.2, 8.1, 7.0, 5.9, 4.8	$E_{\text{rel}}=10.115$ mHartree	1
Winkelabstand einer schnellen Oszillation (in Grad), gemittelt über 7 schnelle Oszillationen zwischen dem 1. und 2. Regenbogenmaximum (aus CCSD(T)-PP2-Potential)		
5.61/7	$E_{\text{rel}}=6.010$ mHartree	10000
Kernabstand (in a_0), bei welchem der repulsive Teil des CCSD(T)-PP2-Potentials die Asymptote schneidet		
6.28		60

Tabelle 3.15: Anzufittende Daten und zugehörige Gewichtungsfaktoren für den Multiproperty-Fit des KHg Grundzustandspotentials.

heit in den Fit miteinbezogen, um wenigstens einen weiteren experimentellen Datensatz neben den differentiellen Streuquerschnitten zu berücksichtigen. Die Regenbogenextrema bei der Stoßenergie $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 7.088$ mHartree wurden im Fit nicht verwendet, da die in [BKP72] in Tab. 1 gegebenen Werte nicht ganz mit den in Abb. 1 dargestellten Werten übereinstimmen.

In Tabelle 3.16 sind die Parameter des erhaltenen Fit-Potentials (für $R \geq 1 a_0$) zusammengefasst. Das Fit-Potential ist in Abbildung 3.15 zusammen mit den anderen Potentialen dargestellt. Seine Topftiefe liegt zwischen der des CCSD(T)-Potentials und des Potentials von Czuchaj *et al.*, im langreichweitigen Teil ist es noch etwas attraktiver als das CCSD(T)-Potential, und es hat eine weniger repulsive Flanke bei kleinen Kernabständen als das CCSD(T)-Potential, wie im Fall von LiH und NaHg. Damit ist das Fit-Potential um das Minimum breiter als die beiden anderen Potentiale mit demselben Gleichgewichtsabstand. Eine Überprüfung der Form des Potentials in diesem Bereich wäre nur mit Hilfe spektroskopischer Daten zuverlässig möglich. Eine Übersicht der Gleichgewichtsabstände und Potentialtopftiefen der verschiedenen diskutierten KHg Grund-

p_1	p_2	p_4	p_3	p_5	p_6
in mHartree					fest
-2.254211	4.196757	3.691242	8.165054	5.432113	2.0

Tabelle 3.16: Parameter des Fit-Potentials für KHg nach Gleichung (3.14) mit $R_0 = 7.5 a_0$.

	Ref.	R_e [a_0]	D_e [meV]
Inversionspotential von Buck <i>et al.</i>	[BKP72]	9.28	52
Pseudopotential-Rechnung von Czuchaj <i>et al.</i>	[CRSP92]	7.4	64
CCSD(T)-PP2-Rechnung	diese Arbeit	7.38	59
Fit-Potential	diese Arbeit	7.37	62

Tabelle 3.17: Gleichgewichtsabstand und Potentialtopftiefe des KHg Grundzustandspotentials.

zustandspotentiale gibt Tabelle 3.17.

Alle Streuquerschnitt-Berechnungen wurden für das Isotop ^{39}K durchgeführt, der Einfluss von 6.7% des Isotops ^{41}K stellt sich als vernachlässigbar heraus. Bei den Rechnungen zum differentiellen Streuquerschnitt wurde die Stoßenergieverteilung nicht explizit berücksichtigt, da der Einfluss auf die stark winkelgemittelten differentiellen Streuquerschnitte klein war und keine deutliche Verbesserung in der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten brachte. Die in Abbildung 3.16 dargestellten Querschnitte wurden mit einer Gaussfunktion der Breite (FWHM) von 0.5° für die Inversionspotentiale von Buck *et al.* und Lackschewitz *et al.* und von 0.6° für die anderen Potentiale gefaltet. Die Querschnitte in Abbildung 3.17 wurden mit einer Gaussfunktion der Breite 1.2° gefaltet, um die im Experiment nicht aufgelösten schnellen Oszillationen wegzumitteln. Wie Abbildung 3.16 zeigt, sind weder das Potential von Czuchaj *et al.* noch das CCSD(T)-PP2-Potential in der Lage, die Lage der Regenbogenextrema zufriedenstellend zu beschreiben. Auch das analytische Inversionspotential von Lackschewitz *et al.* liefert Regenbogenextrema bei etwas zu großen Streuwinkeln. Das Inversionspotential von Buck *et al.* und das Fit-Potential liefern ähnliche Ergebnisse für die ersten Regenbogenextrema, das Fit-Potential beschreibt allerdings die Regenbögen bei kleinen Streuwinkeln deutlich besser wie Abbildung 3.17 dokumentiert. Beide Potentiale haben allerdings Probleme, die Form der experimentellen Regenbogenoszillationen zu reproduzieren, was man besonders bei den Hauptregenbögen und bei der Stoßenergie $E_{\text{rel}}=193$ meV sehen kann. In Bezug auf die schnellen Oszillationen, welche man in Abbildung 3.16 sehen kann, ist zu sagen, dass selbst das Potential von Buck *et al.* nicht in der Lage ist, alle Oszillationen im Experiment zu reproduzieren. So sind z.B. die experimentellen und berechneten schnellen Oszillationen bei $\theta \approx 23.5^\circ$ zu größeren Streuwinkel hin für zwei Maxima etwa in Phase. Doch dann sind die experimentellen Oszillationen sogar schneller als die berechneten des Inversionspotentials. Dies würde bedeuten, dass der Gleichgewichtsabstand noch größer sein sollte als beim Inversionspotential. Man brauchte gut aufgelöste schnelle Oszillationen über einen größeren Winkelbereich (am besten bei mehr als einer Stoßenergie), um den Gleichgewichtsabstand eindeutig bestimmen zu können.

In Abbildung 3.18 sind die Ergebnisse für den totalen Streuquerschnitt dargestellt. Nur das Fit-Potential liefert Glorienextrema in Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Energiepositionen von Beck und Loesch [BL66] im gesamten Stoßenergiebereich. Alle anderen Potentiale "verlieren" im Energiebereich von $E_{\text{rel}}^{-1} \approx 100$ Hartree $^{-1}$ ($N=9$) bis $E_{\text{rel}}^{-1} \approx 360$ Hartree $^{-1}$ ($N=15$ im Experiment und für das Fit-Potential, aber $N=14$ für die anderen Potentiale) ein Glorienmaximum.

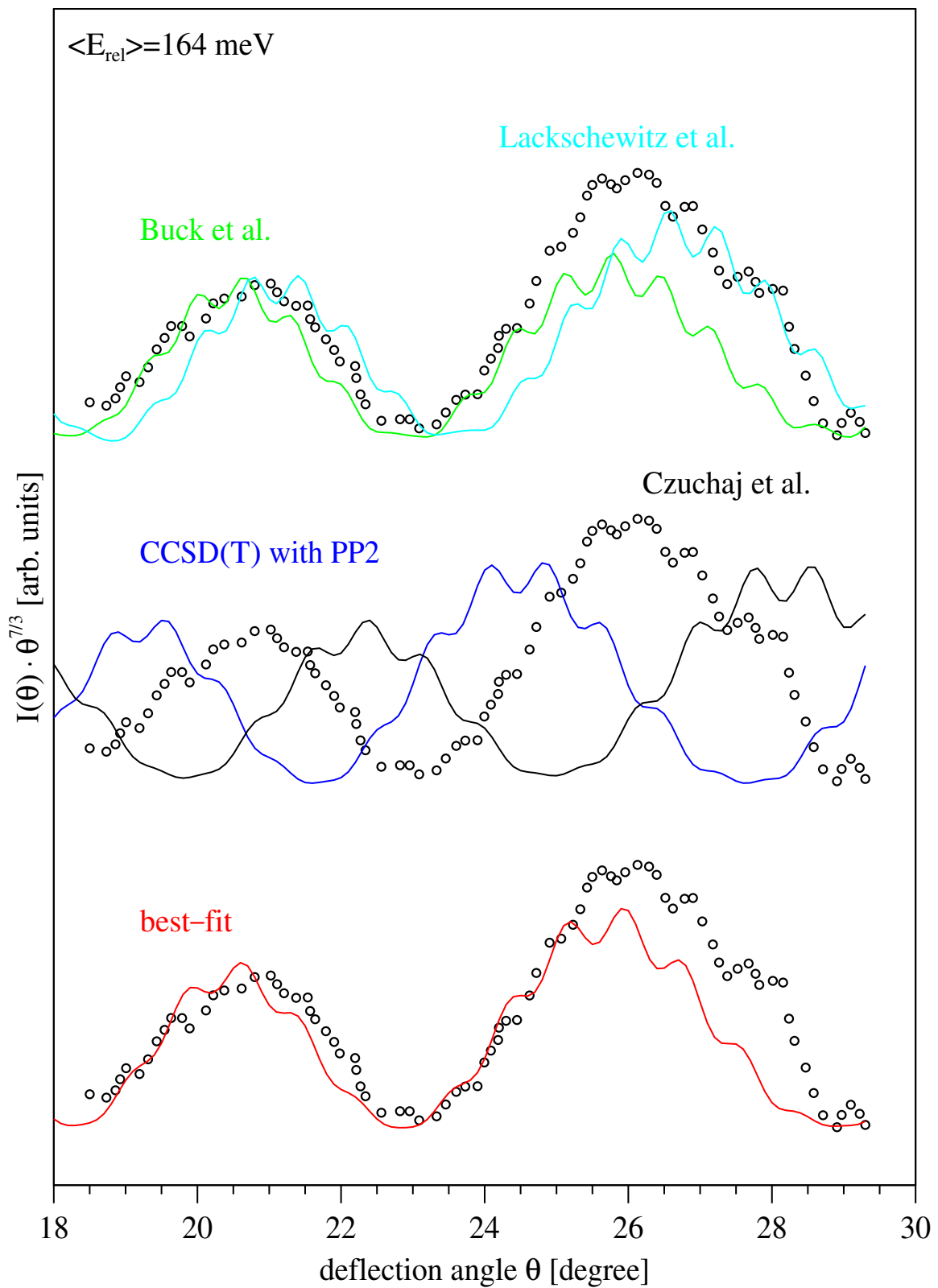


Abbildung 3.16: Gemessene differentielle Streuquerschnitte (\circ) für K + Hg bei einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 6.010 \text{ mHartree}$ [BKP72] im Vergleich mit berechneten Streuquerschnitten für das Inversions-, das CCSD(T)-PP2- und das Fit-Potential sowie das Potential von Czuchaj *et al.* (siehe Text für Details).

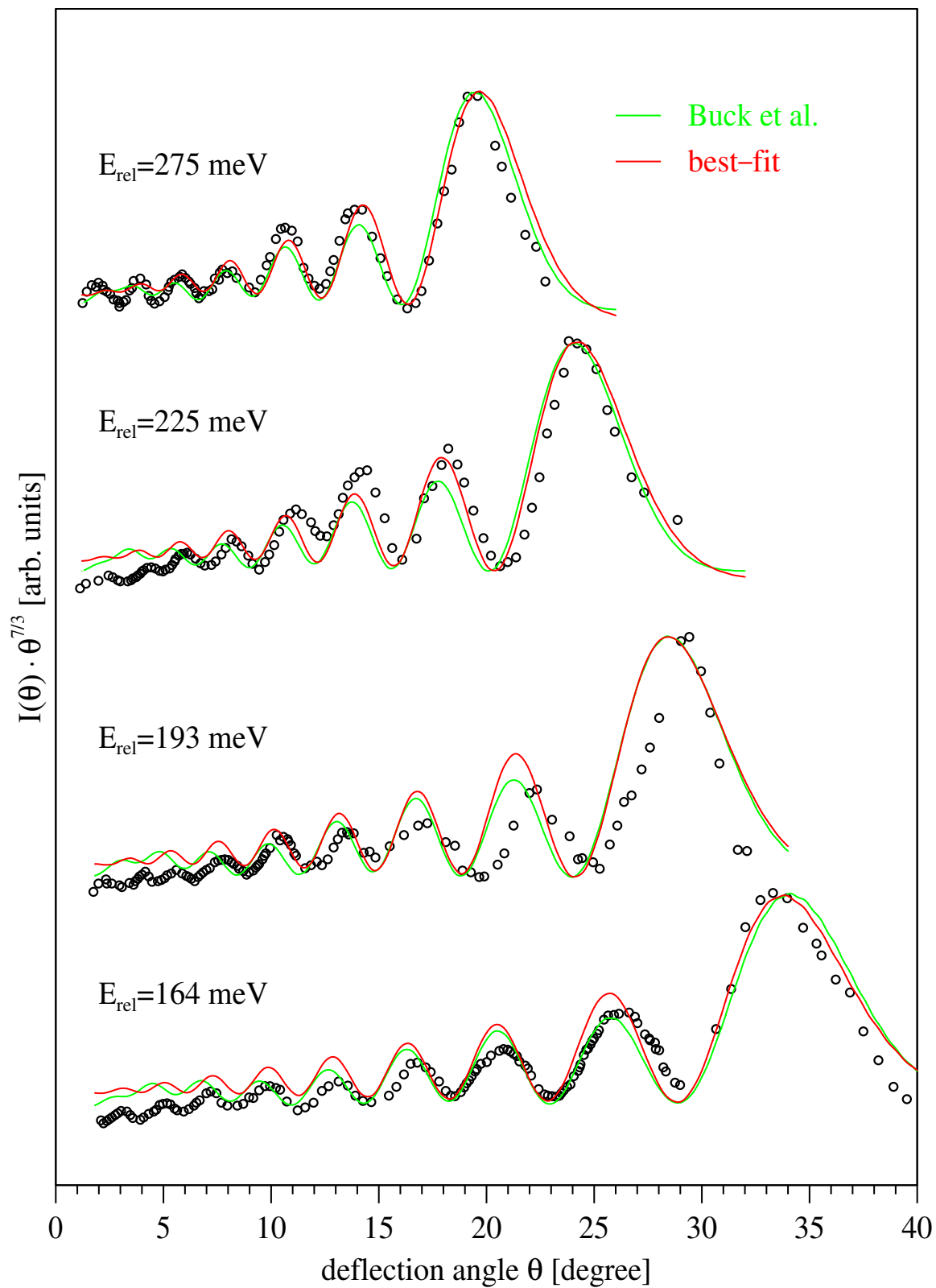


Abbildung 3.17: Gemessene differentielle Streuquerschnitte (\circ) für K + Hg bei vier Stoßenergien [BKP72] im Vergleich mit berechneten Streuquerschnitten für das Inversions- und das Fit-Potential (siehe Text für Details).

Die verfügbaren experimentellen Daten sind nicht ausreichend, um ein KHg Grundzustandspotential eindeutig festzulegen. Insbesondere zur Bestimmung des Gleichgewichtsabstandes sind weitere Untersuchungen nötig. Es ist möglich, ein Potential anzugeben, welches die experimentellen differentiellen sowie totalen Streuquerschnitte mindestens ebenso gut reproduziert wie das Inversionspotential von Buck *et al.*, aber einen Gleichgewichtsabstand in Einklang mit den quantenchemischen Vorhersagen besitzt.

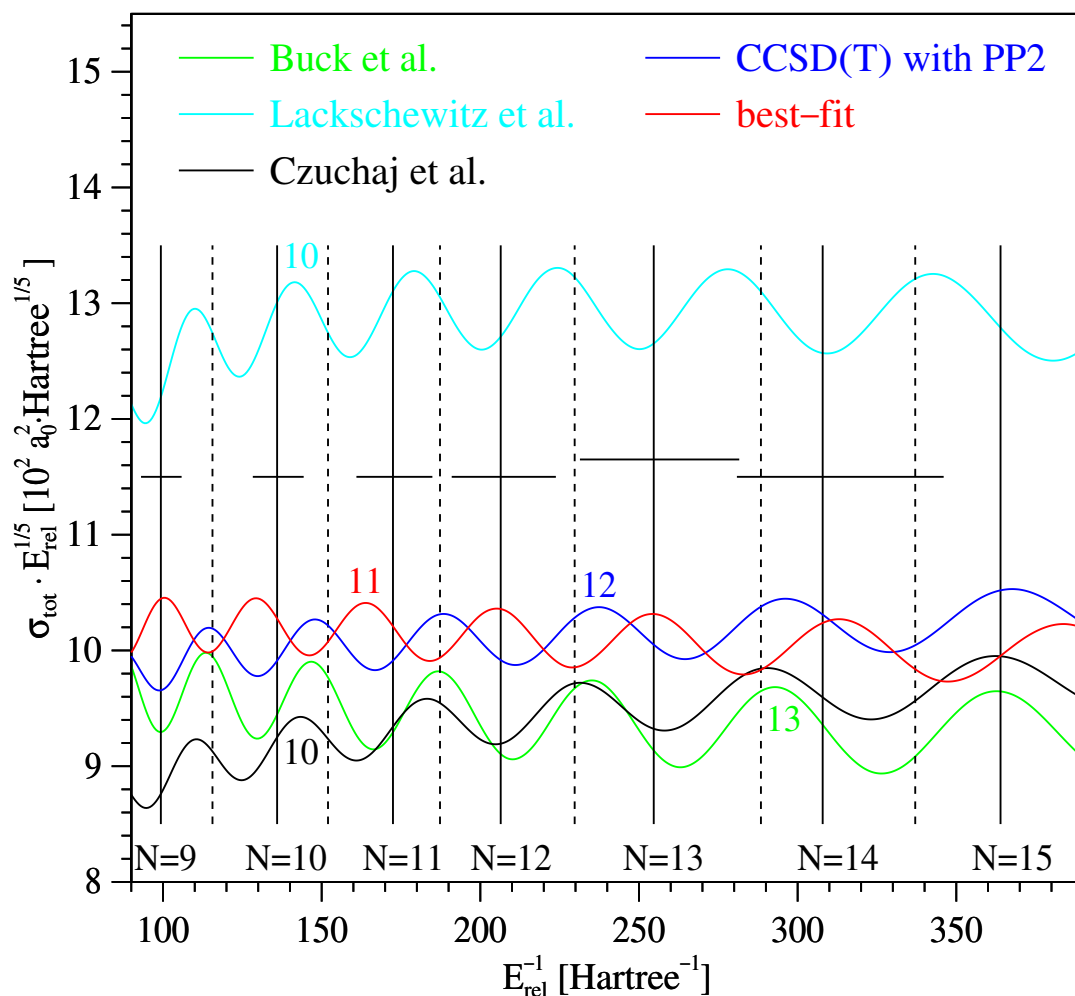


Abbildung 3.18: Berechnete totale Streuquerschnitte für K + Hg bei Verwendung verschiedener Potentiale. Die experimentellen Energiepositionen der Glorienextrema sind als vertikale Striche eingezeichnet [BL66], wobei die Maxima mit durchgezogenen Linien und die Minima mit gestrichelten Linien gekennzeichnet sind (für einige Maxima sind die Fehlergrenzen durch horizontale Fehlerbalken angedeutet). Die Indizierung der Extrema ist ebenfalls angegeben.

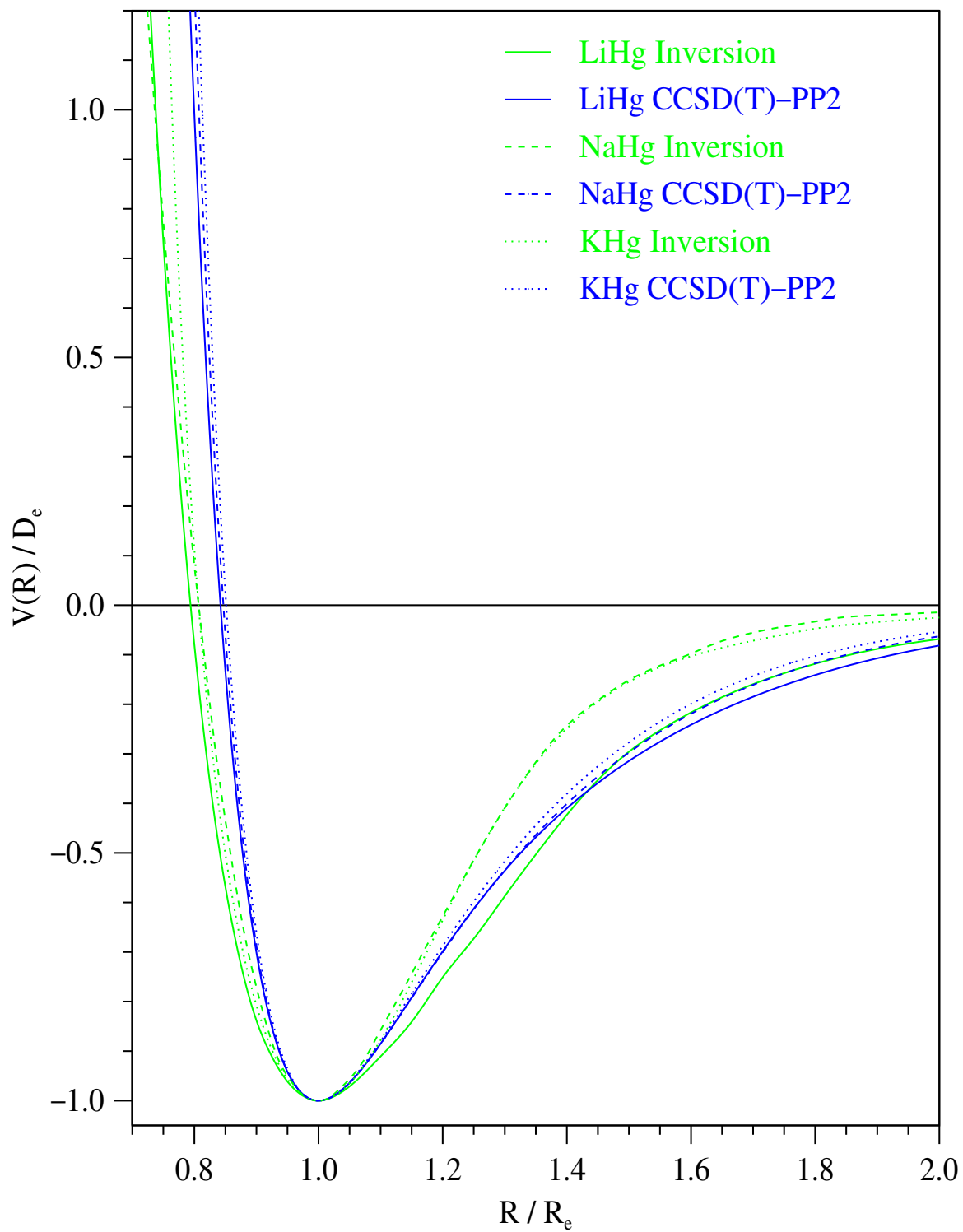


Abbildung 3.19: Vergleich der reduzierten Potentiale von LiHg, NaHg und KHg aus Inversion von Streudaten und aus den CCSD(T)-PP2-Rechnungen.

3.7 Vergleich der reduzierten Potentiale der Alkali-Quecksilber-Systeme

Um verschiedene Potentiale miteinander zu vergleichen, wird oft das “reduzierte Potential”, d.h. das Potential in Einheiten von R_e und D_e aufgetragen. In Abbildung 3.19 sind solche Potentiale für die in den Abschnitten 3.4–3.6 diskutierten Inversionspotentiale von Buck *et al.* (für KHg wurde die analytische Funktion von Lackschewitz *et al.* verwendet) und die CCSD(T)-PP2-Potentiale für LiHg, NaHg und KHg dargestellt. Die reduzierten CCSD(T)-Potentiale haben eine ähnliche Form für alle drei Systeme: die reduzierten Potentiale werden von Li nach K nur etwas weniger attraktiv im repulsiven und langreichweitigen Teil. Bei den Inversionspotentialen tritt eine Art “Sprung” in der Form — vor allem bei $R > R_e$ — zwischen Li auf der einen Seite und Na und K auf der anderen Seite auf. Ein solch großer Unterschied im Wechselwirkungsverhalten zwischen Li und Na/K ist eigentlich kaum zu begründen. Die reduzierten Formen (für $R > R_e$) des experimentellen und des theoretischen Potentials für LiHg bestätigen einander. So liegt alleine auf Basis des Vergleichs der reduzierten Potentiale die Vermutung nahe, dass die Inversionsprozedur für die beiden Systeme NaHg und KHg fehlerhafte Ergebnisse lieferte, vor allem bedingt durch die nicht ausreichende Genauigkeit bei der Festlegung der schnellen Oszillationen.

Kapitel 4

Das Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{Hg}$

4.1 Einleitung

Stoßprozesse von metastabilen Edelgasatomen Rg^* ($\text{Rg} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$) mit Quecksilberatomen sind wichtige Elementarprozesse in Gasentladungslampen (siehe z.B. [CLL02] und darin enthaltene Referenzen). Bei solchen Stößen kommt es zu Ionisationsprozessen der Form



wobei man assoziative und Penning-Ionisation unterscheidet, oder zu Energietransferprozessen der Form



Ist die Anregungsenergie des Edelgasatoms deutlich größer als das Ionisationspotential von Quecksilber — wie es für Argon der Fall ist — so nimmt man an, dass Ionisation der dominante Reaktionskanal ist [WS81, ABH⁺87]. Angestoßen durch die elektronenspektrometrischen Untersuchungen von F. Thiel [Thi03] in der Arbeitsgruppe von Prof. H. Hotop (Fachbereich Physik, Technische Universität Kaiserslautern) wurde im Rahmen dieser Arbeit die Ionisation im Stoßprozess $\text{Ar}^*(3p^5 4s^3 P_{2,0}) + \text{Hg} \rightarrow (\text{Ar-Hg})^+ + e^-$ untersucht. Meines Wissens existieren bisher keine *ab initio* Informationen über das Wechselwirkungspotential im Eingangskanal. In Anlehnung an die in Kapitel 3 erwähnte Annahme, dass die Wechselwirkung zwischen Ar^* und Hg ähnlich wie die zwischen K und Hg ist, erwartet man eine Potentialtopftiefe des Resonanzpotentials in der Größenordnung von etwa 60 meV. Für das System $\text{Ne}^*(^3P_2) + \text{Hg}$ haben Hotop *et al.* aus Elektronenenergiespektren die Potentialtopftiefe des Resonanzpotentials zu 49 ± 7 meV bestimmt [HLZ81] (im Vergleich zu ca. 65–70 meV für NaHg). Ihre Auswertung basiert darauf, dass die Elektronenenergie ε_m bei 44% Intensität in der niederenergetischen Flanke des Elektronenspektrums dem Minimum im Differenzpotential $V^*(R_m) - V^+(R_m)$ entspricht. Unter geeigneten Annahmen (u.a.: das Minimum des Differenzpotentials befindet sich beim selben Kernabstand wie das Minimum des Resonanzpotentials ($R_m = R_e^*$)) kann man daraus eine Abschätzung für die Potentialtopftiefe des Resonanzpotentials machen [HRRY98].

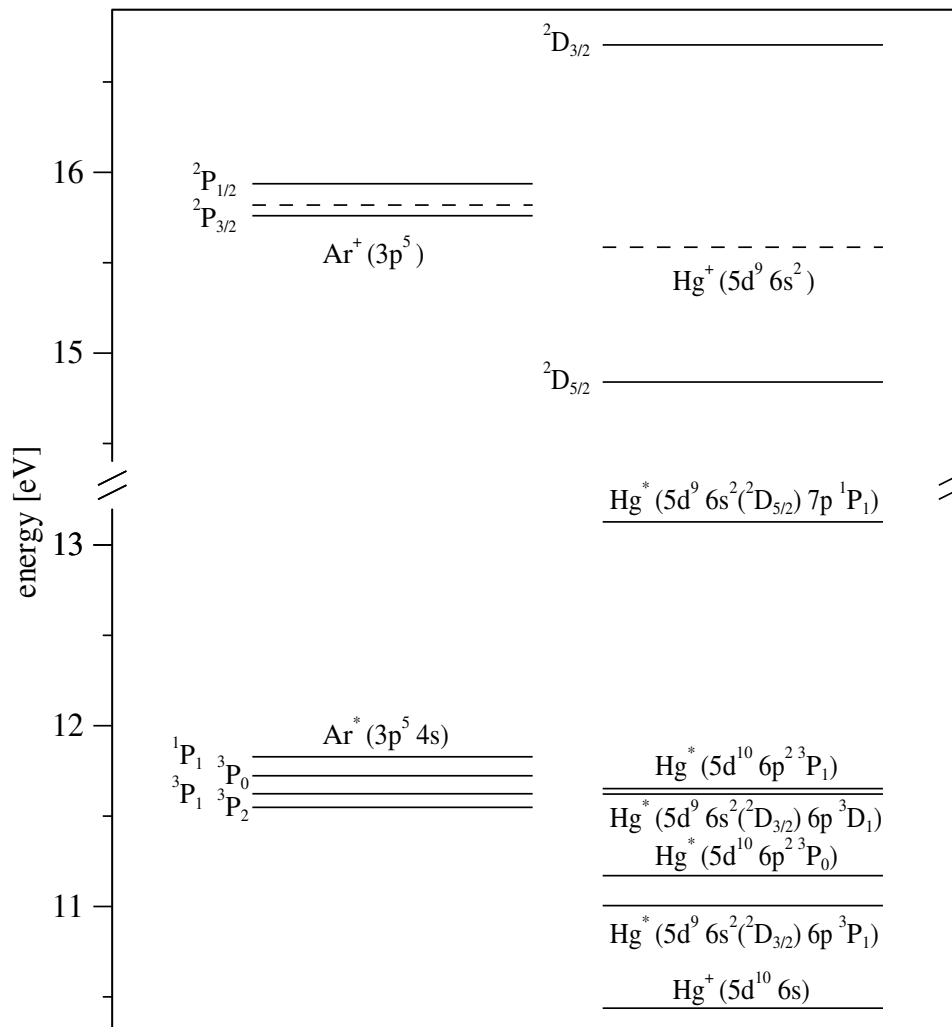


Abbildung 4.1: Übersicht einiger ausgewählter Energieniveaus von Argon (links) und Quecksilber (rechts) nach [Moo71]. Die Energien sind jeweils relativ zum Grundzustand des Atoms angegeben. Durchgezogenen Linien stehen für die Energien der $2S+1L_J$ -Zustände, für die ionischen Konfigurationen $\text{Ar}^+(3p^5)$ und $\text{Hg}^+(5d^9 6s^2)$ sind die Spin-Bahn-gemittelten Energien mit gestrichelten Linien angedeutet.

Die Beschreibung der Penning- und assoziativen Ionisation erfolgt auf Basis der in Abschnitt 2.3 vorgestellten lokalen Theorie. Experimentelle Elektronenenergiespektren für $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ wurden bisher unter einem Emissionswinkel von ca. 90° relativ zum Relativgeschwindigkeitsvektor aufgenommen, es existieren also keine vom Emissionswinkel des Elektrons abhängige Untersuchungen. Die Spektren zeigen so gut wie keine Struktur und werden von einem einzigen Airy-Peak dominiert, wie man es für repulsive oder van der Waals Resonanzpotentiale erwartet (siehe z.B. $\text{He}^*(2^3S) + \text{Mg}$, Ca, Sr, Ba [RYH⁺96]). Deshalb werden die Elektronenspektren nach Gleichung (2.104) in der Näherung $\Delta J = 0$, d.h. $l = 0$ für das emittierte Elektron, berechnet, und es wird auf die Bestimmung von l -abhängigen Kopplungsmatrixelementen verzichtet. Frühere Un-

tersuchungen zur Penning- und assoziativen Ionisation in $\text{He}^*(2^3S) + \text{Li}$, Na haben gezeigt, dass die Näherung $\Delta J = 0$ für einen Beobachtungswinkel von 90° am besten erfüllt zu sein scheint [MMR⁺90].

Zur Veranschaulichung einiger Schwierigkeiten bei der theoretischen Beschreibung des Stoßkomplexes $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ ist in Abbildung 4.1 das Energieniveauschema einiger ausgewählter Zustände von Argon und Quecksilber dargestellt. Der Eingangskanal $\text{Ar}^*(4s^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ liegt asymptotisch ca. 1.1 eV oberhalb des Ausgangskanals $\text{Ar} + \text{Hg}^+(6s)$, d.h. sowohl AI wie auch PI sind bei thermischen Stoßenergien energetisch möglich. Unterhalb des ersten Ionisationspotentials von Hg liegen Zustände der Konfigurationen $\text{Hg}^*(5d^{10}6snl)$ und $\text{Hg}^*(5d^96s^26p)$, welche in Abbildung 4.1 nicht dargestellt sind. Etwas oberhalb des ersten Ionisationspotentials von Hg und damit in der energetischen Nähe der metastabilen Argon-Zustände liegen die in der Abbildung eingezeichneten Zustände der Konfigurationen $\text{Hg}^*(5d^{10}6p^2)$ und $\text{Hg}^*(5d^96s^2np)$. Angeregte Quecksilber-Zustände mit Energien über ca. 13.2 eV sind nicht dargestellt. Der gesuchte Resonanzzustand Ar^*Hg wechselwirkt also unter Umständen mit den genannten Zuständen des Typs ArHg^* , und es sollten für eine vollständige Beschreibung des Systems alle diese Zustände in den quantenchemischen Rechnungen berücksichtigt werden. Die hier durchgeführten Rechnungen beschränken sich aber auf eine möglichst einfache Beschreibung des Resonanzzustandes und auf Konfigurationen mit geschlossener $5d$ -Schale im MCSCF-Referenzraum.

In Abbildung 4.1 sind auch die Energien der ionischen Zustände $\text{Ar}^+(3p^5)$ und $\text{Hg}^+(5d^96s^2)$ eingezeichnet, wobei die durchgezogenen Linien den $^{2S+1}L_J$ -Zuständen und die gestrichelten Linien den Spin-Bahn-gemittelten Niveaus entsprechen. Wie man sieht, liegen die Bindungsenergien des $\text{Ar}(3p)$ -Orbitals und des $\text{Hg}(5d)$ -Orbitals recht nahe bei einander. Dies führt dazu, dass in ArHg -SCF-Rechnungen diese beiden Orbitale, welche energetisch fast entartet sind, zu Konvergenzproblemen führen und dass unter Umständen (je nach Kernabstand) in der SCF-Rechnung stark delokalisierte Orbitale berechnet werden. Dies wird dann zu einem Problem, wenn das $\text{Ar}(3p)$ - und das $\text{Hg}(5d)$ -Orbital unterschiedlich behandelt werden sollen (z.B. wenn eines im Rumpf eines Rumpfpolarisationspotentials steckt, das andere aber nicht) oder wenn zur Beschreibung des Resonanzzustandes $\text{Ar}^*(3p^54s)\text{Hg}$ ein $\text{Ar}(3p)$ -Loch definiert werden muss. Im letzteren Fall ist es allerdings möglich, eine Lokalisierung der SCF-Orbitale nach Boys [FB60] und eine Zuordnung zu den Atomen durchzuführen und mit diesen lokalisierten Orbitalen den Resonanzzustand zu definieren.

Bei den bisher in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Meyer (Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern) untersuchten Penning-Systemen $\text{He}^*(2^3S) + \text{H}$, Li und Ca [MM97, MTM00, RYH⁺96] beträgt die berechnete Potentialtopftiefe des Resonanzzustandes 2.28(1) eV, 867(10) meV und 243(15) meV. Es erwies sich als sehr schwierig, ein durch Feshbach-Projektion definiertes Resonanzpotential mit einer Genauigkeit von besser als 10–15 meV zu erhalten. Dies entspräche dann bei dem im Vergleich zu obigen Systemen deutlich schwächer gebundenen System Ar^*Hg einer relativen Genauigkeit von ca. 20–30%, was wieder die prinzipielle Schwierigkeit bei der Behandlung von van der Waals-Systemen aufzeigt. Bevor die in den folgenden Abschnitten präsentierten komplexen *ab initio* Potentiale berechnet wurden, wurden im Rah-

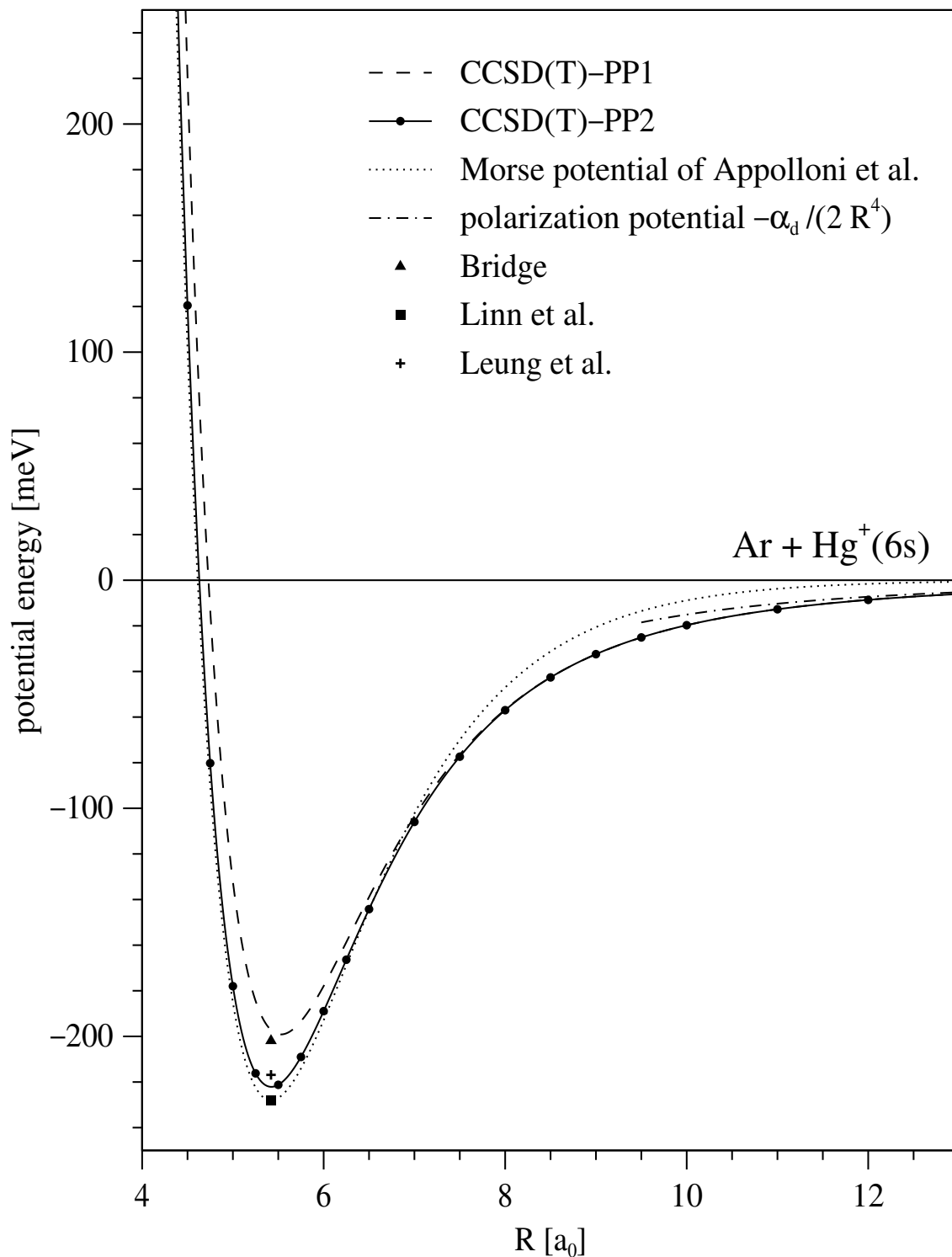


Abbildung 4.2: ArHg^+ Grundzustandspotential aus CCSD(T)-Rechnungen bei Verwendung des PP1 und PP2 zur Beschreibung von Hg. Zum Vergleich sind die bisher veröffentlichten, experimentellen Potentialminima ([Bri72, LJTN85, LBJB99]) sowie das von Appolloni *et al.* verwendete Morse-Potential [ABH⁺87] ebenfalls eingezeichnet (siehe Text für Details).

men dieser Arbeit Modell-Rechnungen zu den gemessenen Ar* + Hg Elektronenspektren durchgeführt [TSM⁺01]. Basierend auf ersten *ab initio* Ergebnissen zum Realteil des Resonanzpotentials wurde — bei Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung — ein “effektives” komplexes Resonanzpotential modelliert, um das gemessene Elektronenspektrum des Stoßkomplexes Ar*(³P₂) + Hg bestmöglich zu reproduzieren. Da das Elektronenspektrum kaum charakteristische Strukturen besitzt, ist eine solche Modellierung schwierig und kann kaum ein eindeutiges komplexes Potential liefern. Die Ergebnisse der Modell-Rechnungen werden hier nicht vorgestellt, da sie gegenüber den neueren *ab initio* Rechnungen keine weiteren Einblicke vermitteln können. Sie sind in der Dissertation von F. Thiel [Thi03] dokumentiert.

4.2 Der ionische Ausgangskanal ArHg⁺

Für den Grundzustand von ArHg⁺ wurden CCSD(T)-Rechnungen durchgeführt. Dabei wurde das Quecksilber-Atom genauso wie in den Alkali-Quecksilber-Rechnungen beschrieben, d.h. es wurde das Pseudopotential PP2 (siehe Abschnitt 3.3.1) und die Basis aus Tabelle C.4 verwendet. Für Argon wurde dieselbe Basis wie in der ArH⁺-Rechnung verwendet (siehe Abschnitt 5.3.1). Die vollständige Basis mit Kontraktionskoeffizienten ist im Anhang in Tabelle C.5 zusammengefasst. In der molekularen CCSD(T)-Rechnung wurden die äußeren 27 Elektronen (außerhalb des Ar-Rumpfes 1s²2s²2p⁶) korreliert. Die counterpoise korrigierten Wechselwirkungsenergien sind im Anhang in Tabelle E.2 angegeben und in Abbildung 4.2 graphisch dargestellt. Zum Vergleich ist das Potential aus unserer früheren CCSD(T)-Rechnung, welche vor den Untersuchungen zu den A-Hg-Systemen (Kapitel 3) durchgeführt wurde, ebenfalls dargestellt. In dieser älteren Rechnung wurde das original Pseudopotential PP1 aus [HDS⁺93] und eine etwas kleinere Basis benutzt. Dieses CCSD(T)-PP1-Potential wurde in den Modell-Rechnungen zu den Ar* + Hg Elektronenspektren verwendet [TSM⁺01, Thi03]. Wie man sieht, sind die beiden Potentiale für Kernabstände $R \gtrsim 8 a_0$ gleich. Das CCSD(T)-PP2-Potential besitzt allerdings eine größere Potentialtopftiefe und die Repulsion bei kleinen Kernabständen setzt erst etwas später ein als im CCSD(T)-PP1-Potential (die Vergrößerung der Potentialtopftiefe aufgrund der verbesserten Basis beträgt nur etwa 6 meV

		D_e	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_0
		[meV]	[a_0]	[cm ⁻¹]		
Experiment	Bridge [Bri72]	202(12)	5.420	99.0	1.5	0.06142(4)
	Linn <i>et al.</i> [LJTN85]	228(17)				
	Leung <i>et al.</i> [LJB99]	217(12)				
Rechnung	CCSD(T)-PP1	199	5.530	91.8	1.49	0.05855
	CCSD(T)-PP2	222	5.424	98.0	1.47	0.06087

Tabelle 4.1: Potentialtopftiefe, Gleichgewichtsabstand und einige Molekülkonstanten des ArHg⁺ Grundzustandspotentials. Fehlergrenzen sind in Klammern angegeben.

v	CCSD(T)-Rechnung		Experiment [Bri72]
	PP1	PP2	
1	88.8	95.0	97.4
2	174.7	187.1	191.8
3	257.5	276.1	282.9

Tabelle 4.2: Vibrationsenergien $G(v) - G(v=0)$ (in cm^{-1}) des ArHg^+ Grundzustands.

im Minimum). Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den Ergebnissen für die Alkali-Quecksilber-Systeme, wenn auch für ArHg^+ der Unterschied zwischen der CCSD(T)-PP1- und der CCSD(T)-PP2-Rechnung nicht so groß ist.

Bridge untersuchte das Emissionsspektrum von $^{40}\text{Ar}^{202}\text{Hg}^+$ [Bri72]. Die von ihm erhaltenen Werte für die Potentialtopftiefe, den Gleichgewichtsabstand und einige Molekülkonstanten sind in Tabelle 4.1 mit zwei später von Linn *et al.* [LJTN85] und Leung *et al.* [LBJB99] veröffentlichten Werten für die Potentialtopftiefe und den Ergebnissen der beiden CCSD(T)-Rechnungen verglichen. Außerdem sind in Tabelle 4.2 direkt die experimentellen Energien der untersten Vibrationsniveaus mit den theoretischen Werten des CCSD(T)-PP1- und des CCSD(T)-PP2-Potentials verglichen. Wie man am Vergleich mit den experimentellen Daten sieht, liefert die CCSD(T)-Rechnung bei Verwendung des Pseudopotentials PP2 eine sehr gute Beschreibung des ArHg^+ Grundzustands.

Appolloni *et al.* [ABH⁺87] führten unter Benutzung von komplexen Modellpotentialen semi-klassische Rechnungen zur Analyse ihrer gemessenen relativen Ionisationsquerschnitte aus dem Prozess $\text{Ar}^*(3p^5 4s(^3P_{2,0})) + \text{Hg} \rightarrow (\text{Ar-Hg})^+ + e^-$ durch und verwendeten zur Beschreibung des Ausgangskanals ein Morse-Potential $V^+(R) = D_e \{ \exp[-2\beta(R/R_e - 1)] - 2 \exp[-\beta(R/R_e - 1)] \}$ mit empirischen Daten für die Topftiefe $D_e = 228 \text{ meV}$ [LJTN85] sowie für $R_e = 5.420 a_0$ und $\beta = 4.6538$ [Bri72]. Zum Vergleich ist dieses Morse-Potential ebenfalls in Abbildung 4.2 dargestellt. Für Kernabstände $R \leq 7 a_0$ stimmen das CCSD(T)-PP2-Potential und das empirische Morse-Potential gut überein. Für den langreichweitigen Teil des ionischen Potentials ist eine Morse-Funktion keine adäquate Beschreibung, da sich bei großen Kernabständen das Potential wie ein Polarisationspotential der Form $-\frac{\alpha_d}{2R^4}$ verhalten sollte (in Abbildung 4.2 mit ---- eingezeichnet), wobei α_d die Dipolpolarisierbarkeit von Argon ist ($\alpha_d = 11.08 a_0^3$ [Lid95]). Gerade der langreichweitige Teil des ionischen Potentials ist aber für das Minimum des Differenzpotentials $V^* - V^+$ und damit für die Elektronenenergiespektren relevant (siehe Abschnitt 4.5.2).

4.3 Der Grundzustand ArHg

Als weiterer Test, wie gut das Pseudopotential PP2 zur Beschreibung von Quecksilber in van der Waals-Systemen — insbesondere auch in Wechselwirkung mit Argon — geeignet ist, wurde der

	D_e	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$
	[meV]	[a_0]	[cm^{-1}]	
aus Anregungsspektren, Koperski <i>et al.</i> [KAK94]	16.6(3)	7.54(2)	24.70(4)	1.14(2)
aus Fluoreszenzspektren, Koperski <i>et al.</i> [KAK94]	15.7(12)		24.2(17)	1.16(22)
CCSD(T), Czuchaj <i>et al.</i> [CKS01]	14.6	7.75	19.4	
CCSD(T)-PP2, diese Arbeit	14.5	7.71	21.6	1.06

Tabelle 4.3: Potentialtopftiefe, Gleichgewichtsabstand und einige Molekülkonstanten des ArHg Grundzustands. Fehlergrenzen sind in Klammern angegeben.

Grundzustand von ArHg untersucht. Es wurden CCSD(T)-Rechnungen durchgeführt, wobei für Hg und Ar dieselben Basissätze wie in den ArHg⁺-Rechnungen verwendet wurden. Es wurden die 28 Elektronen außerhalb des Ar-Rumpfes $1s^2 2s^2 p^6$ korreliert. Das sich nach BSSE-Korrektur ergebende Potential ist im Anhang in Tabelle E.2 angegeben. In Tabelle 4.3 sind die Potentialtopftiefe, der Gleichgewichtsabstand und die Molekülkonstanten ω_e und $\omega_e x_e$ des CCSD(T)-PP2-Potentials mit den experimentellen Daten von Koperski *et al.* [KAK94] und den Ergebnissen einer CCSD(T)-Rechnung von Czuchaj *et al.* [CKS01] verglichen. Die experimentellen Werte wurden unter der Annahme von Morse-Potentialen für den Grund- und die angeregten Zustände aus den Messgrößen gewonnen, was zumindest für den Grundzustand keine gute Näherung darstellt. Die CCSD(T)-Rechnungen von Czuchaj *et al.* basieren auf je einem ECP für Hg (Hg²⁰⁺-Rumpf) und Ar (Ar⁸⁺-Rumpf). Dabei wurden alle 28 explizit betrachteten Elektronen korreliert und der BSSE korrigiert. Anhand der Werte in Tabelle 4.3 sieht man, dass die beiden Rechnungen in etwa dieselben Ergebnisse liefern. Der Grundzustand von ArHg ist mit ca. 15 meV Topftiefe das am schwächsten gebundene van der Waals-System, das im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurde. Die Rechnungen liefern eine um nur ca. 2 meV geringere Topftiefe als das Experiment, was aber einer relativen Abweichung von etwa 12% entspricht. Auch die Abweichungen in R_e und w_e weisen auf eine etwas zu geringe Attraktion hin.

4.4 Der Eingangskanal Ar*Hg

Die Definition der Projektionsoperatoren P und Q zur Trennung des Resonanzzustandes A*B vom Kontinuum ist keinesfalls eindeutig [Fes58, Fes62]. Als einzige notwendige Bedingung an die exakte elektronische Wellenfunktion Φ muss gelten $\lim_{r \rightarrow \infty} P\Phi \rightarrow \Phi$, wobei r die Radialkoordinate eines beliebigen Elektrons ist. Dies bedeutet, dass die gesamte asymptotisch wichtige Information im P -Raum der exakten Wellenfunktion enthalten ist und dass $P\Phi$ asymptotisch den Kontinuumszustand $AB^+ + e^-$ beschreibt. Damit ist $\lim_{r \rightarrow \infty} Q\Phi \rightarrow 0$ und jeder Teil des Q -Raums kann, vorausgesetzt die nichtadiabatische Kopplung zwischen den Unterräumen ist vernachlässigbar klein, in den P -Raum geschoben werden. Es wäre wünschenswert, Q und P so zu definieren, dass die elektronische Wellenfunktion im Q -Raum Φ_d eine gute Näherung für die Wellenfunktion im Molekülbereich darstellt, damit der Levelshift Δ klein ist und auf seine Berücksichtigung verzichtet

werden kann. Folglich sollte der Q -Raum so groß wie möglich sein. Im Fall von core-excited Resonanzzuständen ist es prinzipiell relativ einfach, den Resonanzzustand vom Quasikontinuum zu trennen, indem man Konfigurationen mit Orbital-Besetzungen vom Target-Typ (AB^+) aus der CI-Entwicklung herausnimmt. Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, dass eine genaue Beschreibung des Targets für die Definition des Q -Raums nicht notwendig ist. Der einzige Zweck der Projektion ist es, ein "Fenster" in das Spektrum der Quasikontinuumszustände zu schneiden, um die Resonanz zu isolieren. Ein Problem ist, dass die optimalen (HF) Orbitale zur Beschreibung des Targets AB^+ unter Umständen aufgrund von Orbitalrelaxationseffekten sehr verschieden sind von den optimalen Orbitalen zur Beschreibung des Resonanzzustandes A^*B . Solange nur Eigenschaften betrachtet werden, die nur einen Unterraum betreffen (wie die Potentiale), können verschiedene Projektionen basierend auf verschiedenen Orbital-Sätzen verwendet werden. In Anlehnung an [MM97] bezeichnen wir die Projektions-Prozedur, welche auf für den Resonanzzustand optimierten Orbitalen beruht, als Resonanz-Prozedur und die, welche auf optimalen Target-Orbitalen beruht, als Target-Prozedur. Um eine möglichst gute Beschreibung des Potentials des Eingangskanals zu erhalten, wurde für das Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ das Resonanzpotential V^* nach der Resonanz-Prozedur berechnet. Für die Berechnung der Kopplungsmatrixelemente, welche den P - und Q -Raum verbinden, muss aufgrund der Einschränkungen in *ab initio* Programmen ein einziger Orbital-Satz verwendet werden. Da eine einfache Beschreibung von Target und Elektronenkontinuum durch eine einzige HF-Determinante in diesem Zusammenhang wichtig ist, wurde zur Berechnung der Autoionisationsbreite Γ die Target-Prozedur verwendet.

4.4.1 Der Realteil des Resonanzpotentials

Es wurden MRCI-Rechnungen durchgeführt, wobei nur die Zwischenschalenkorrelation zwischen der $5d$ - und $6s$ -Schale im Hg-Atom und der $3p$ - und $4s$ -Schale im Ar-Atom explizit berücksichtigt wurde. Durch den Verzicht auf Intra-Rumpf-Korrelation $5d$ - $5d$ (Hg) und $3p$ - $3p$ (Ar) wird die Zwischenschalenkorrelation überschätzt, doch bei gleichzeitiger Vernachlässigung der Zwischenschalenkorrelation von $5s$ - $6s$, $5p$ - $6s$ (Hg) und $3s$ - $4s$ (Ar) kommt es zu einer (teilweisen) Fehlerkompensation. In Testrechnungen unter Verwendung von Rumpfpolarisationspotentialen (CPPs) zur Berücksichtigung der Zwischenschalenkorrelation stellte sich heraus, dass diese in der Form, in welcher sie momentan in den zur Verfügung stehenden Programmen implementiert sind, aufgrund der Anisotropie des sehr kompakten Lochs in der $\text{Ar}(3p)$ -Schale und derselben Größenordnung der Ionisierungsenergien der $\text{Ar}(3p)$ - und $\text{Hg}(6s)$ -Orbitale nicht geeignet sind für das van der Waals-System Ar^*Hg . Zur Beschreibung von Quecksilber wurde das Pseudopotential PP2 benutzt. Es wurden dieselben Basissätze wie in der Rechnung zu ArHg^+ verwendet, nur wurden jeweils die Basisfunktionen mit dem kleinsten p -Exponent für Ar und Hg sowie für Hg der innerste g -Exponent und für Ar die zwei innersten d - und der innerste f -Exponent weggelassen.

Um die Qualität des verwendeten Ansatzes zu überprüfen, wurden — in Analogie zu den molekularen Rechnungen — Rechnungen für die Atome durchgeführt. Für Quecksilber wurden MRCI-Rechnungen für die Zustände $\text{Hg}(6s^2)$, $\text{Hg}(6s6p\ ^1P)$ und $\text{Hg}^+(6s)$ bei Berücksichtigung der

Zustand		Bindungsenergien [10^{-4} Hartree]						$\langle r^2 \rangle^{1/2}$ [a_0]		
		Experiment	SCF	Abw. [%]	MRCI	Abw. [%]	Orbital	SCF	MRCI	
Hg ²⁺	¹ S	0	0		0					
Hg ⁺	6s ² S	6891	6298	-8.6	6944	+0.8				
Hg*	6s6p ¹ P	8280	7230	-12.7	8327	+0.6				
Hg	6s ² ¹ S	10727	9439	-12.0	10761	+0.3	6s	3.06	2.92	
Ar ⁺	3p ⁵ ² S	0	0		0					
Ar*	3p ⁵ 4s ¹ P	1482	1371	-7.5	1516	+2.3				
Ar*	3p ⁵ 4s ³ P	1548	1437	-7.2	1572	+1.6	4s	5.77	5.41	

Tabelle 4.4: Vergleich experimenteller und berechneter Bindungsenergien von Quecksilber und Argon (ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung, siehe Anhang B) und berechnete $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ -Erwartungswerte des 6s-Orbitals des Grundzustands Hg(6s²) und des 4s-Orbitals des Zustands Ar*(3p⁵4s ³P).

Korrelation zwischen den Valenzorbitalen und zwischen der 5d- und 6s-Schale durchgeführt. In Tabelle 4.4 sind die erhaltenen Bindungsenergien, relativ zur SCF-Energie des Ions Hg²⁺, mit den entsprechenden experimentellen Größen (siehe Anhang B) verglichen. Die relative Abweichung liegt immer unter 1%. Zum Vergleich sind ebenfalls die Bindungsenergien aus SCF-Rechnungen angegeben. Die Korrelationsenergie wird durch die MRCI-Rechnungen leicht überschätzt (je nach Zustand um 2.6–8.9%). Für Argon wurden für die angeregten Zustände Ar*(4s ³P) und Ar*(4s ¹P) getrennte CI-Rechnungen durchgeführt, welche je auf den für den entsprechenden Zustand optimierten 3p- und 4s-MCSCF-Orbitalen aufbauten (die inneren Orbitale stammen aus einer Ar-SCF-Rechnung). Im CI wurde die Korrelation zwischen der 3p- und 4s-Schale berücksichtigt. Die erhaltenen 4s-Bindungsenergien, relativ zu der mit den MCSCF-Orbitalen berechneten Energie des Ions Ar⁺, sind in Tabelle 4.4 im Vergleich mit experimentellen Daten und den entsprechenden SCF-Ergebnissen angegeben. Für die experimentellen Bindungsenergien wurden die Ar*-Anregungsenergien ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung aus Anhang B verwendet, die Spin-Bahn gemittelte Ionisierungsenergie von 0.581329 Hartree (15.8188 eV) stammt aus [Moo71]. Für Argon ist die relative Abweichung zwischen den CI-Ergebnissen und den experimentellen Daten etwas größer als im Fall von Quecksilber, für den interessierenden ³P-Zustand liegt sie bei 1.6%. Auch für Argon wird die Korrelationsenergie durch die CI-Rechnungen überschätzt. Um einen Eindruck von den Größenverhältnissen der involvierten Valenzorbitale zu erhalten, sind in Tabelle 4.4 außerdem die $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ -Erwartungswerte des 6s-Orbitals des Grundzustands Hg(6s²) und des 4s-Orbitals des angeregten Zustands Ar*(3p⁵4s ³P) aus SCF- und MRCI-Rechnungen angegeben. Man sieht die Orbitalkontraktion durch Berücksichtigung der Korrelation. Atomare Testrechnungen mit Rumpfpolarisationspotentialen zur Berücksichtigung der Zwischenschalenkorrelation (Rumpf-Dipolpolarisierbarkeit aus CCSD(T)-Rechnungen, Abschneideparameter ρ_c an 6s²- bzw. 4s-Bindungsenergien angepasst) legen die Vermutung nahe, dass die Ausdehnung des

Hg(6s)-Orbitals durch die MRCI-Rechnungen leicht überschätzt wird, wohingegen die Ausdehnung des Ar(4s)-Orbitals im gleichen Masse unterschätzt wird. Damit sollte die Repulsion im System Ar*Hg, welche in erster Linie durch den Überlapp der Valenzorbitale bei Annäherung hervorgerufen wird, richtig beschrieben werden.

Vernachlässigt man die Spin-Bahn-Wechselwirkung, so gehören zur Asymptote Ar*(3p⁵4s³P) + Hg(6s²¹S) die molekularen Zustände ³Σ und ³Π, je nach dem ob sich das Loch in dem Ar(3p_σ)- oder einem der beiden Ar(3p_π)-Orbitale befindet. Der Ausgangskanal Ar(3p⁶¹S) + Hg⁺(6s²S) ist ein ²Σ-Zustand. In s-Wellen-Näherung für das Kontinuumselektron (*l* = 0) kann somit nur der ³Σ-Zustand (innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung) zur Autoionisation beitragen. Da später zur Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung aber auch der ³Π-Zustand benötigt wird, wurden die Potentialkurven für beide Zustände berechnet.

Die molekularen Rechnungen in ³Σ-Symmetrie starten mit den nach Boys lokalisierten SCF-Orbitalen des neutralen Moleküls ArHg. Die Ar(3p)- und Ar(4s)-Orbitale¹ werden (bei ansonsten eingefrorenen Orbitalen) in einer MCSCF-Rechnung mit der einen Resonanzkonfiguration 3p_π⁴3p_σ4s6s² optimiert. Danach werden in einer MCSCF-Rechnung mit den vier Konfigurationen 3p_π⁴3p_σ4s6s², 3p_π⁴3p_σ4s6p_σ², 3p_π⁴3p_σ4s6p_{π_x}² und 3p_π⁴3p_σ4s6p_{π_y}² das 6s und die Korrelationsorbitale 6p optimiert, wobei die restlichen Orbitale eingefroren sind. Der Referenzraum der MRCI-Rechnung enthält dann neben den vier eben genannten Konfigurationen noch die Konfiguration 3p_π⁴3p_σ²6s6p_σ (vom Typ ArHg*, wobei das 6p-Orbital allerdings kein "spektroskopisches" Orbital ist), welche für alle Kernabstände energetisch deutlich unter dem interessierenden Resonanzzustand liegt, und die ionische Konfiguration 3p_π⁴3p_σ²4s6s, welche für Kernabstände *R* ≤ 13 a₀ unter, ansonsten über dem Resonanzzustand liegt. In der MRCI-Rechnung wird — wie zu Beginn dieses Abschnitts bereits diskutiert — nur die Korrelation zwischen den Valenzorbitalen 6s, 6p und 4s, zwischen den 3p- und den Valenzorbitalen sowie zwischen den 5d- und den 6s- und 4s-Orbitalen berücksichtigt (die Korrelation zwischen 5d und 6p ist vernachlässigbar klein). Aus den erzeugten (*N* – 1)- und (*N* – 2)-Elektronen-Determinanten werden dann alle Determinanten mit doppelt besetztem 3p_σ-Orbital aus dem Konfigurationsraum herausprojiziert. Die (*N* – 0)-Elektronen-Determinanten mit doppelt besetztem 3p_σ-Orbital konnten im *Q*-Raum belassen werden. Es wird dann der Resonanzzustand optimiert, die ein oder zwei (je nach Kernabstand) tiefer liegenden Wurzeln (roots) werden nicht korreliert. Die natürlichen Orbitale (NO) des Resonanzzustandes des ersten MRCI (die inneren Orbitale einschließlich 3p und 5d bleiben unverändert) dienen als Orbitale für ein zweites MRCI (so genannte NO-Iteration), welches genauso wie das erste MRCI aufgebaut ist. Damit wird die Orbitalrelaxation der 6s- und 4s-Orbitale berücksichtigt. Mit kleiner werdenden Kernabständen *R* ≲ 9 a₀ wird der Resonanzzustand in zunehmendem Maße im MCSCF-Referenzraum durch eine Mischung der Resonanzkonfiguration mit der ionischen

¹Es werden der besseren Lesbarkeit wegen die Molekülorbitale mit den ihnen asymptotisch entsprechenden atomaren Bezeichnungen benannt. Diese Schreibweise ist auch in soweit gerechtfertigt, da die lokalisierten Molekülorbitale für alle Kernabstände je durch Basisfunktionen eines Typs an einem Atom dominiert sind. Außerdem wird, wenn es einer übersichtlicheren und kompakteren Darstellung dient, das Orbital ohne die Atombezeichnung angegeben, also einfach 3p statt Ar(3p), da für Ar und Hg die involvierten Orbitale (Ar: 1s, 2s, ..., 4s; Hg: 5s, 5p, ..., 6s) leicht anhand ihrer Hauptquantenzahlen den Atomen zugeordnet werden können.

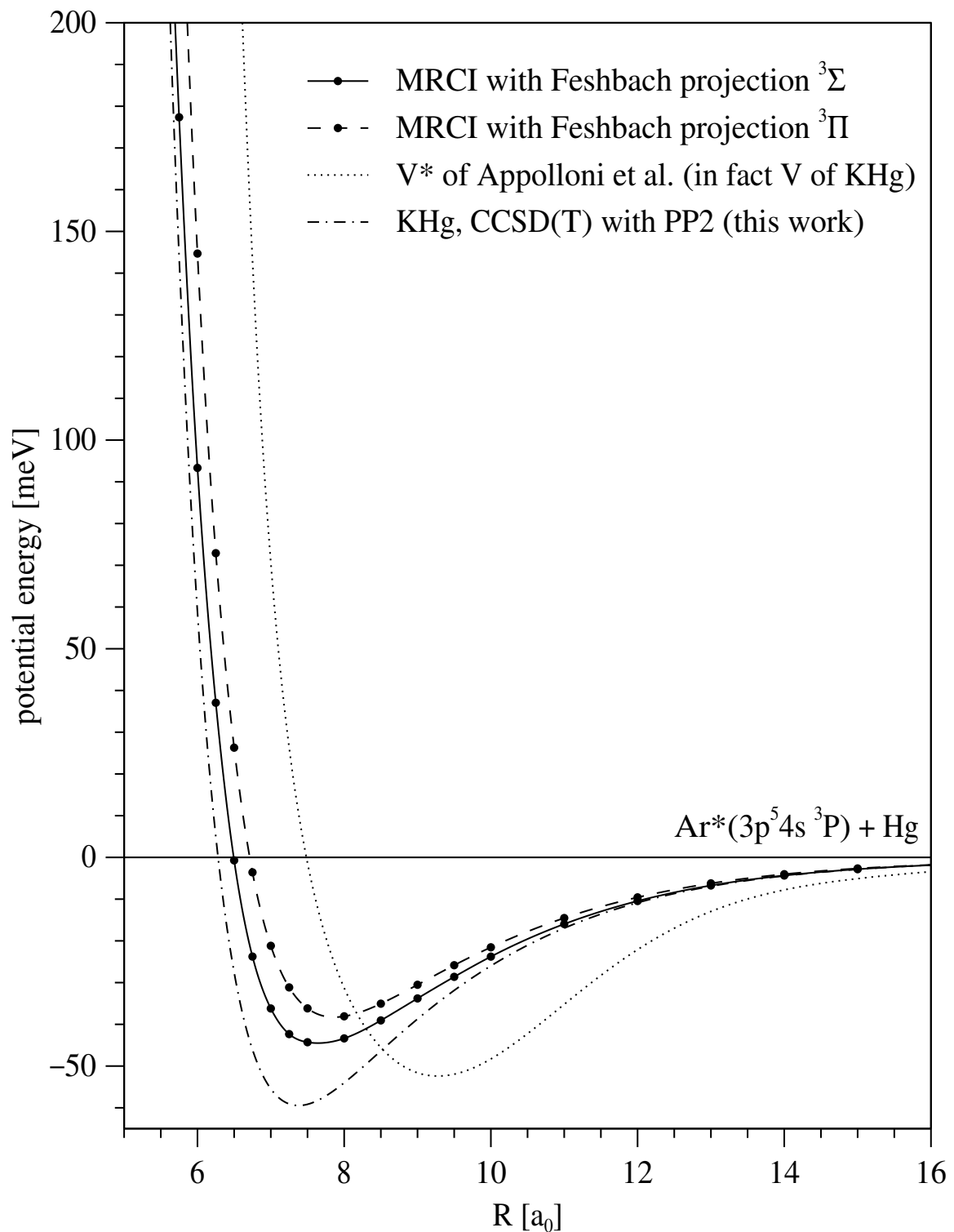


Abbildung 4.3: Potentiale zur Beschreibung des Eingangskanals $\text{Ar}^*(3p^5 4s^3P) + \text{Hg}$. Die Ergebnisse dieser Arbeit ($\text{---}^3\Sigma$ und $\text{--}^3\Pi$) stammen aus MRCI-Rechnungen mit Feshbach-Projektion. Das von Appolloni *et al.* [ABH⁺87] zur Beschreibung von Ar^*Hg benutzte Modellpotential (\cdots) ist das KHg-Potential von Lackschewitz *et al.* [LMP86]. Zum Vergleich ist ebenfalls das im Rahmen dieser Arbeit berechnete CCSD(T)-PP2-Potential für KHg (siehe Abschnitt 3.6) eingezeichnet.

Konfigurationen (und auch der ArHg*-Konfiguration) dargestellt. Durch die NO-Iteration wird dies etwas entmischt, so dass der Resonanzzustand am Ende deutlich durch die Resonanzkonfiguration dominiert ist. Erst im repulsiven Teil des Potentials ist eine klare Definition des Resonanzzustandes nicht mehr möglich, so dass Rechnungen nur bis $R = 5.75 a_0$ ein wohldefiniertes Potential lieferten.

Die Rechnungen in $^3\Pi$ -Symmetrie werden vollständig analog durchgeführt (man ersetzt z.B. $3p_\sigma$ durch $3p_{\pi_x}$ und $6p_\sigma$ durch $6p_{\pi_x}$), wobei die Konfiguration $3p_\pi^4 3p_\sigma^2 4s 6s$ durch $3p_\pi^4 3p_\sigma^2 4s 6p_{\pi_x}$ ersetzt wird. Diese ionische Konfiguration liegt für alle Kernabstände energetisch deutlich oberhalb der Resonanzkonfiguration und es kommt in Π -Symmetrie zu keiner Mischung der Resonanzkonfiguration mit den beiden geschlossen-schaligen Ar-Konfigurationen (Koeffizienten für alle R kleiner als 0.01). Der BSSE wurde für einige Kernabstände berechnet, er lag im Bereich des $^3\Sigma$ -Potentialminimums bei weniger als 10% der Topftiefe (4 meV). Aufgrund der relativ größeren Unsicherheit in der Bestimmung des Resonanzpotentials durch die Feshbach-Projektion und der nicht optimalen Berücksichtigung der Zwischenschalenkorrelation wurde darauf verzichtet, die Wechselwirkungspotentiale counterpoise zu korrigieren. Die erhaltenen Potentiale sind im Anhang in Tabelle E.1 angegeben.

In Abbildung 4.3 sind die beiden berechneten Potentiale Ar*Hg($^3\Sigma$, $^3\Pi$) gemeinsam mit dem KHg-Inversionspotential von Lackschewitz *et al.* [LMP86] und dem im Rahmen dieser Arbeit berechneten CCSD(T)-PP2-Potential für KHg (siehe Abschnitt 3.6) dargestellt. Das KHg-Inversionspotential wurde von Appolloni *et al.* zur Beschreibung des Eingangskanals Ar*(3P)Hg in ihren semiklassischen Rechnungen zu den Ionisationsquerschnitten benutzt [ABH⁺87]. Das Ar*Hg($^3\Sigma$)-Potential besitzt ein Minimum bei $R_e = 7.64 a_0$ mit $D_e = 44.5$ meV, das Minimum des Ar*Hg($^3\Pi$)-Potentials liegt bei etwas größeren Kernabständen $R_e = 7.86 a_0$ und ist mit $D_e = 38.3$ meV etwas weniger tief. Dies kann man sich anschaulich damit erklären, dass das im $^3\Pi$ -Zustand doppelt besetzte $3p_\sigma$ -Orbital, welches ja entlang der Kernverbindungsachse ausgerichtet ist, durch Überlapp mit dem $6s$ -Orbital zu einer früher einsetzenden Repulsion führt. Das $^3\Sigma$ -Potential ist dem CCSD(T)-PP2-Potential für KHg in Bezug auf den Gleichgewichtsabstand relativ ähnlich.

4.4.2 Der Imaginärteil des Resonanzpotentials

Im Rahmen des Elektronen-Austausch-Modells [HN69] stellt man sich den Prozess der Penning-Ionisation derart vor, dass eines der Elektronen des Targets (hier Hg($6s$)) das Loch im Edelgasatom (hier Ar($3p$)) auffüllt und gleichzeitig das äußere Elektron des Edelgasatoms (hier Ar $4s$) emittiert wird. Die Autoionisationswahrscheinlichkeit ist dann in erster Linie proportional zum Überlapp von Target-Orbital (Hg($6s$)) und Edelgas-Loch-Orbital (Ar($3p$)), weshalb die Autoionisationswahrscheinlichkeit mit kleiner werdendem Kernabstand i. allg. zunächst exponentiell zunimmt und dann eine Sättigung erreicht.

Zur Bestimmung der Kopplungsmatrixelemente γ_i (siehe Abschnitt 2.4.2) ist eine möglichst einfache Beschreibung des Kontinuums wichtig. Dazu beschreibt man das Target ArHg⁺ am besten durch eine SCF-Determinante und die Orbitale φ_i durch die zugehörigen virtuellen Orbitale

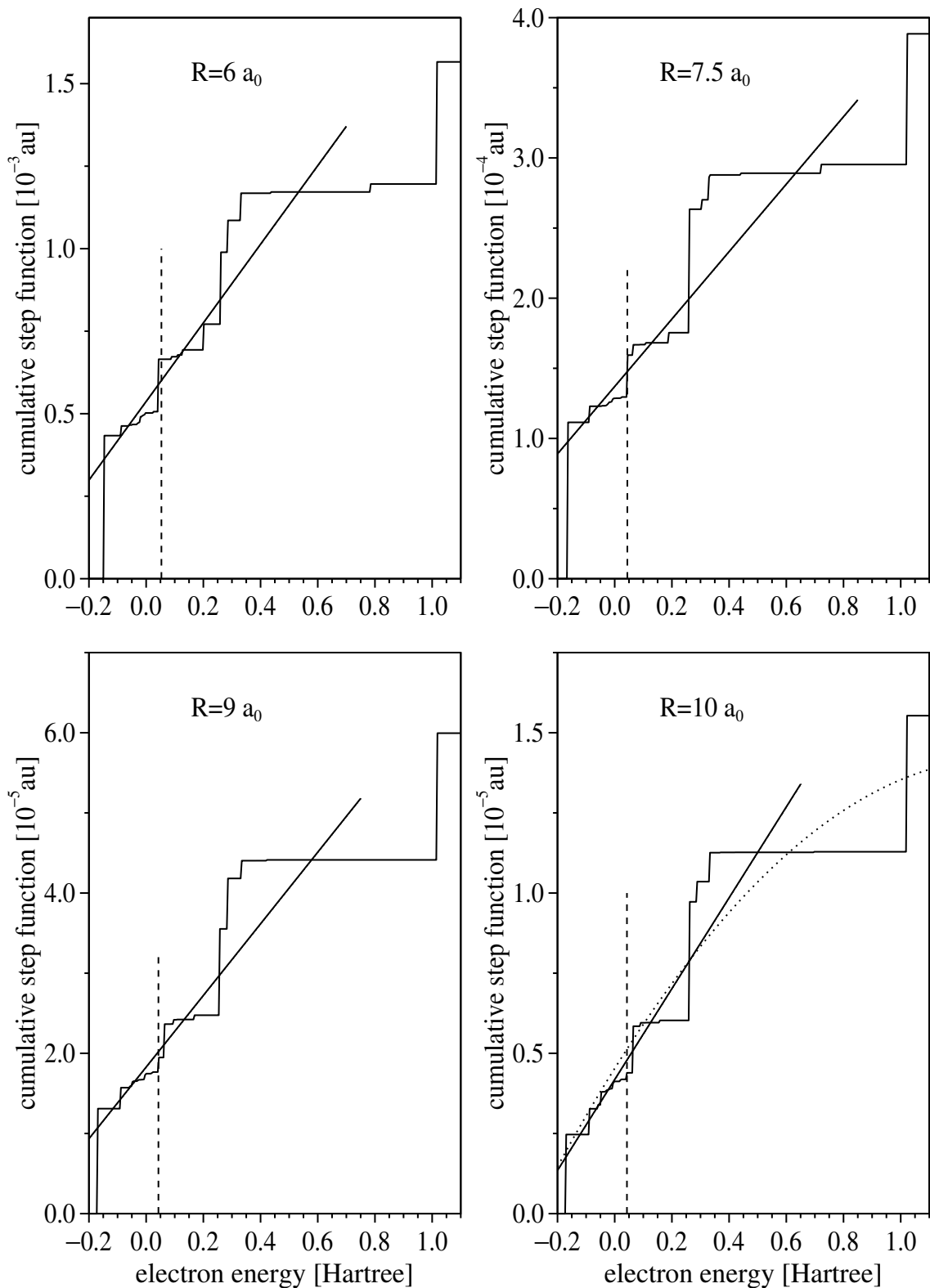


Abbildung 4.4: Kumulierte Stufenfunktion und Fit-Gerade zur Bestimmung der Autoionisationsbreite für vier verschiedene Kernabstände. In den Fit gehen nur Elektronenenergien $\varepsilon \leq 0.15$ Hartree ein (siehe Text für Details). Die gestrichelten vertikalen Linien markieren die jeweilige Resonanzenergie.

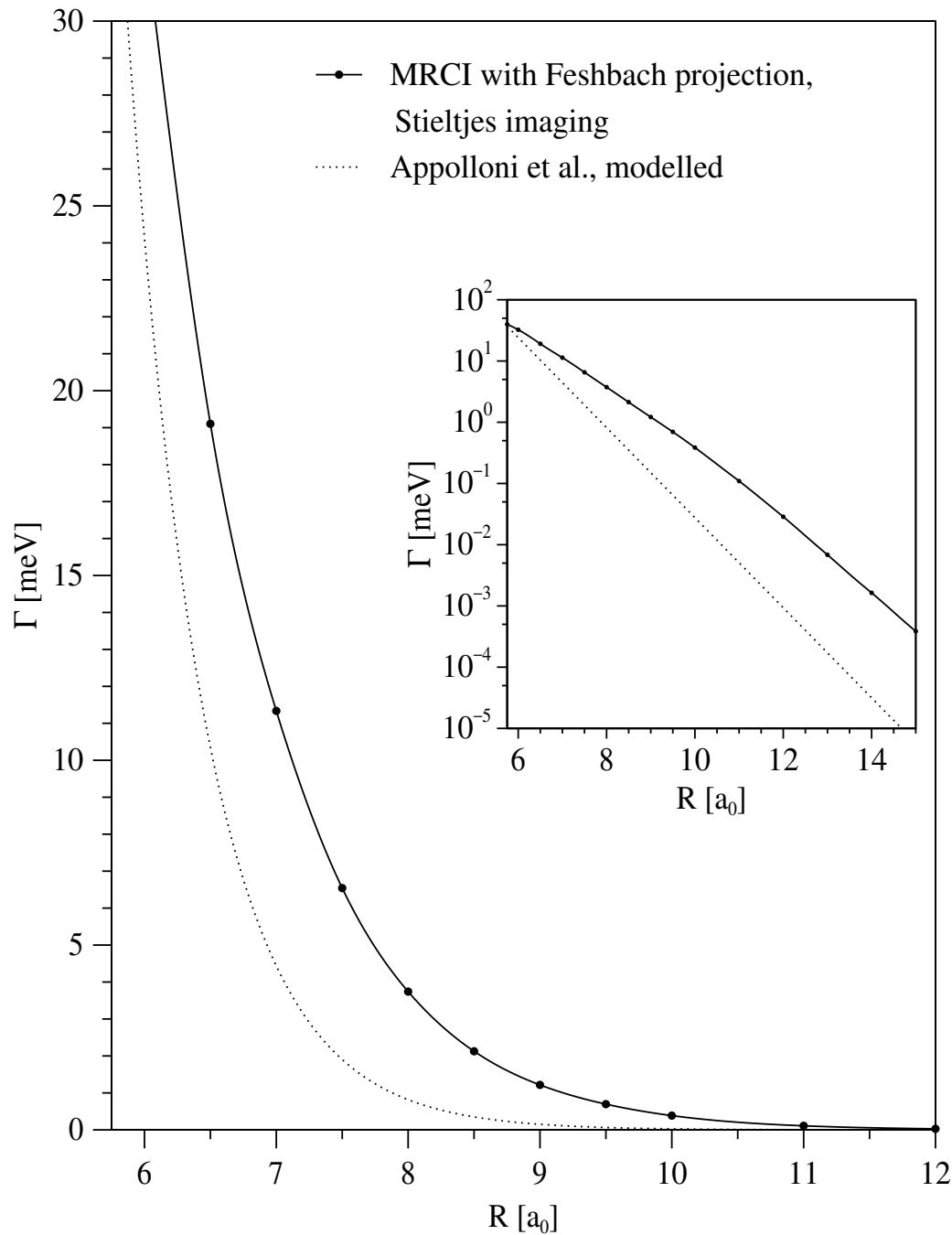


Abbildung 4.5: Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ des Stoßsystems $\text{Ar}^*(^3P) + \text{Hg}$. Die Ergebnisse dieser Arbeit (—) wurden durch Stieltjes imaging gewonnen, die Autoionisationsbreite von Appolloni *et al.* (\cdots) ist eine durch Anpassung an gemessene relative Ionisationsquerschnitte modellierte Exponentialfunktion [ABH⁺87]. In der inneren Abbildung sind die beiden Autoionisationsbreiten logarithmisch aufgetragen, um einen besseren Eindruck des Gesamtverlaufs von $\Gamma(R)$ zu geben.

(“static exchange” Näherung für das Kontinuum). Um möglichst viele diskrete Elektronenenergien (und damit Kopplungsmatrixelemente) im Bereich der Resonanzenergie ($\varepsilon_v \approx 0.043$ Hartree) zu erhalten, wurden die s- und p-Basisfunktionen am Quecksilber zur besseren Darstellung des Kontinuums dichter gelegt und bis zu kleineren Exponenten fortgeführt. Da die Gesamtzahl der Basisfunktionen allerdings beschränkt ist, mussten dafür einige Funktionen mit hohen l -Quantenzahlen und mit großen Exponenten, welche zur Beschreibung des Kontinuums nicht so relevant sind, weggelassen werden. Die verwendete Argon-Basis entspricht der in den Rechnungen zum Potential V^* verwendeten Basis, allerdings ohne f- und g-Funktionen und ohne die inneren drei d-Funktionen. Für Quecksilber wurde die Basis aus den Rechnungen zu V^* ohne die f- und g-Funktionen verwendet, alle d-Funktionen wurden beibehalten und die neuen s- und p-Funktionen inklusive Kontraktionen sind in Tabelle C.4 angegeben.

Alle Orbitale außer Ar(4s) stammen aus einer SCF-Rechnung für das Kation ArHg⁺ und bleiben in der folgenden MCSCF-Rechnung, in welcher das Ar(4s)-Orbital für die eine Resonanzkonfiguration $3p_\pi^4 3p_\sigma 4s 6s^2$ optimiert wird, eingefroren. Der Referenzraum der MRCI-Rechnung enthält neben dieser Konfiguration noch die ionische Konfiguration $3p_\pi^4 3p_\sigma^2 4s 6s$ (lower root). Es wird die Korrelation zwischen den Orbitalen $3p_\sigma$, $6s$ und $4s$ berücksichtigt. Die zwei ($N - 1$)- und die eine ($N - 2$)-Elektronen-Determinante mit doppelt besetztem $3p_\sigma$ -Orbital werden aus dem Konfigurationsraum herausprojiziert, und es wird nur der Resonanzzustand optimiert. Zur Beschreibung des Kontinuums werden, wie bereits erwähnt, die Orbitale aus der SCF-Rechnung des Kations verwendet.

Die Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ wird aus den sich ergebenden Kopplungsmatrixelementen γ_i nach der in Abschnitt 2.4.2 beschriebenen Methode des “Stieltjes imaging” gewonnen. Für jeden Kernabstand wird die kumulierte Stufenfunktion der Kopplung in einem Bereich um die Resonanzenergie $\varepsilon_v(R) = V_{3\Sigma}^*(R) - V^+(R)$ durch eine Gerade gefittet. Im Gegensatz zu den bisher in der Arbeitsgruppe von Prof. W. Meyer untersuchten Penning-Systemen He*(2^3S) + H, Li und Ca, bei welchen die Elektronenenergien bei etwa 5–15 eV lagen, ist die Elektronenenergie für das System Ar* + Hg mit ca. 1 eV recht klein. Deshalb wurde im Fit auch nur der Bereich um die Resonanzenergie (inklusive der gebundenen (Rydberg) Energien) berücksichtigt, der Verlauf der Stufenfunktion bei Energien größer 0.15 Hartree (4 eV) wurde nicht miteinbezogen. In Abbildung 4.4 sind für vier Kernabstände die kumulierte Stufenfunktion und die angefittete Gerade abgebildet. Die Fitgeraden stellen auch für Energien bis etwa 0.7 Hartree einen guten Fit dar. Eine bessere Übereinstimmung bei größeren Energien ließe sich z.B. durch Anfitzen eines Polynoms zweiten Grades erreichen. Zum Vergleich ist für $R = 10 a_0$ auch ein solcher Fit, welcher für den gesamten abgebildeten Energiebereich optimiert wurde, in Abbildung 4.4 dargestellt. Für beide Fitfunktionen ergibt sich bei der mit der vertikalen Linie markierten Resonanzenergie in etwa dieselbe Steigung und somit ein ähnlicher Wert für $\Gamma(R)$ (das Polynom zweiten Grades liefert einen um 2.5% kleineren Wert für $\Gamma(R)$ als die Gerade). Um für alle Kernabstände möglichst konsistent zu sein und eventuelle Fehler durch eine zu große Flexibilität der Fitfunktion zu vermeiden, wurde die einfachere Funktion vorgezogen.

Es ergibt sich so die in Abbildung 4.5 dargestellte Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ für den Reso-

nanzzustand Ar*Hg($^3\Sigma$) (die Zahlenwerte sind im Anhang in Tabelle E.1 zu finden). Sie zeigt den erwarteten (annähernd) exponentiellen Verlauf. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.5 auch die Autoionisationsbreite von Appoloni *et al.* dargestellt, $\Gamma(R) = A \cdot \exp(-sR)$ mit $A = 624$ eV und $s = 1.69 a_0^{-1}$, welche von den Autoren zur Beschreibung ihrer gemessenen Ionisationsquerschnitten modelliert wurde [ABH⁺87]. In der inneren Abbildung sind die beiden Autoionisationsbreiten logarithmisch aufgetragen, um einen besseren Eindruck des Gesamtverlaufs zu geben. Die Modell-Autoionisationsbreite ist für alle Kernabstände kleiner als die *ab initio* Autoionisationsbreite, wobei der Unterschied mit kleiner werdendem R geringer wird.

4.4.3 Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung

Die elektronenspektrometrischen Untersuchungen von F. Thiel [Thi03] am Stoßkomplex Ar*($^3P_{2,0}$) + Hg wurden zustandsselektiert durchgeführt, d.h. eine der beiden metastabilen Komponenten Ar*($3p^5 4s \ ^3P_2$) oder Ar*($3p^5 4s \ ^3P_0$) wurde selektiv durch optisches Pumpen aus dem Atomstrahl entfernt. Es ergaben sich leicht unterschiedliche totale Ionisationsquerschnitte für die beiden Komponenten und auch die Form der Elektronenspektren zeigte eine leichte Variation bei größeren Elektronenenergien. Um diese Unterschiede auch in den Rechnungen beschreiben zu können, muss die Spin-Bahn-Wechselwirkung (SO-Wechselwirkung) berücksichtigt werden. Da Quecksilber im 1S_0 -Grundzustand vorliegt, rührt die Feinstrukturaufspaltung in erster Näherung nur vom Argon-Atom her. Es wird hier die oft benutzte Näherung verwandt [RTC81], dass der molekulare Spin-Bahn-Parameter nicht vom Kernabstand abhängt und durch den atomaren Spin-Bahn-Parameter angenähert werden kann. Diese Näherung ist für eine innere Schale sehr gut gerechtfertigt.

Die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Argon-Atom wird, wie in Anhang B näher erläutert ist, durch den Spin-Bahn-Operator

$$\hat{H}_{SO} = \lambda \hat{\mathbf{I}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_1 \quad (4.3)$$

beschrieben, wobei λ der Spin-Bahn-Parameter und $\hat{\mathbf{I}}_1$ bzw. $\hat{\mathbf{s}}_1$ der Bahndrehimpuls- bzw. Spin-Operator des $3p$ -Lochs ist. Das $4s$ -Elektron wird im Folgenden mit dem Index 2 bezeichnet. Mit Hilfe der Beziehung

$$\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \hat{l}_z \hat{s}_z + \frac{1}{2} (\hat{l}_+ \hat{s}_- + \hat{l}_- \hat{s}_+) \quad (4.4)$$

und den Leiteroperatoren (analog für \hat{s}_\pm)

$$\hat{l}_\pm |l, m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle, \quad (4.5)$$

lässt sich die Spin-Bahn-Matrix in der ungekoppelten Basis $|l_1, m_1\rangle |l_2, m_2\rangle |s_1, m_{s_1}\rangle |s_2, m_{s_2}\rangle$ ($l_1=1$, $l_2=0$, $s_1=s_2=1/2$) berechnen. Nach Kopplung der Drehimpulse gemäß $\hat{\mathbf{L}}_{Ar} = \hat{\mathbf{I}}_1 + \hat{\mathbf{I}}_2$ (wegen $l_2=0$ ist $\hat{\mathbf{L}}_{Ar} = \hat{\mathbf{I}}_1$) und $\hat{\mathbf{S}}_{Ar} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2$ und Transformation von der ungekoppelten in die gekoppelte Basis $|L, M_L\rangle |S, M_S\rangle$ (siehe Anhang B) ergeben sich die in Tabelle 4.5 angegebenen Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators. Die SO-Matrix ist blockdiagonal und zerfällt in die Unterräume

	$M_J = +2$	$M_J = +1$			$M_J = 0$			
	$p_+ 1, 1\rangle$	$p_0 1, 1\rangle$	$p_+ 1, 0\rangle$	$p_+ 0, 0\rangle$	$p_+ 1, -1\rangle$	$p_0 1, 0\rangle$	$p_0 0, 0\rangle$	$p_- 1, 1\rangle$
$p_+ 1, 1\rangle$	$\lambda/2$							
$p_0 1, 1\rangle$		0	$\lambda/2$	$-\lambda'/2$				
$p_+ 1, 0\rangle$		$\lambda/2$	0	$\lambda'/2$				
$p_+ 0, 0\rangle$		$-\lambda'/2$	$\lambda'/2$	0				
$p_+ 1, -1\rangle$					$-\lambda/2$	$\lambda/2$	$\lambda'/2$	0
$p_0 1, 0\rangle$					$\lambda/2$	0	0	$\lambda/2$
$p_0 0, 0\rangle$					$\lambda'/2$	0	0	$-\lambda'/2$
$p_- 1, 1\rangle$					0	$\lambda/2$	$-\lambda'/2$	$-\lambda/2$

	$M_J = -1$			$M_J = -2$
	$p_- 0, 0\rangle$	$p_- 1, 0\rangle$	$p_0 1, -1\rangle$	$p_- 1, -1\rangle$
$p_- 0, 0\rangle$	0	$-\lambda'/2$	$\lambda'/2$	
$p_- 1, 0\rangle$	$-\lambda'/2$	0	$\lambda/2$	
$p_0 1, -1\rangle$	$\lambda'/2$	$\lambda/2$	0	
$p_- 1, -1\rangle$				$\lambda/2$

Tabelle 4.5: Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators für Ar*($3p^54s$) in der gekoppelten Basis $|L, M_L\rangle|S, M_S\rangle$ ($\lambda = -0.004283$ Hartree, $\lambda' = -0.004268$ Hartree). Einige Nebendiagonalblöcke mit sämtlich verschwindenden Matrixelementen wurden aus Platzgründen weggelassen. Leere Matrixelemente sind gleich Null.

zu $M_J = m_1 + m_2 + m_{s_1} + m_{s_2} = M_L + M_S$, weshalb in Tabelle 4.5 einige Nebendiagonalblöcke mit sämtlich verschwindenden Matrixelementen aus Platzgründen weggelassen wurden. Für die Spin-Bahn-Kopplung innerhalb der Triplett-Zustände und die Kopplung zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen mit gleichem J wurden zwei Parameter, λ und λ' , angesetzt (näheres siehe Anhang B). Allerdings sind die beiden resultierenden Parameter für Ar*($3p^54s$) sehr ähnlich ($\lambda = -0.004283$ Hartree, $\lambda' = -0.004268$ Hartree). Zur Abkürzung wird für die Basisfunktionen $|L, M_L\rangle = |l_1, m_1\rangle = |1, 1\rangle = p_+$, $|1, 0\rangle = p_0$ und $|1, -1\rangle = p_-$ geschrieben.

Unter der oben bereits erwähnten Annahme, dass die molekularen Spin-Bahn-Parameter für alle Kernabstände durch die atomaren Spin-Bahn-Parameter angenähert werden können, ist die molekulare Spin-Bahn-Matrix gleich der Spin-Bahn-Matrix in Tabelle 4.5 und unabhängig vom Kernabstand. Dabei sind die Basisfunktionen dann bezüglich des Gesamtbahndrehimpulses $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{L}}_{\text{Ar}} + \hat{\mathbf{L}}_{\text{Hg}}$ und des Gesamtspins $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_{\text{Ar}} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{Hg}}$ zu verstehen, welche aber wegen $L_{\text{Hg}} = 0$ und $S_{\text{Hg}} = 0$ gleich dem Bahndrehimpuls und Spin von Argon sind. Deshalb wird im Folgenden die für Ar* eingeführte Schreibweise der Basisfunktionen (siehe z.B. Tabelle 4.5) auch als Kurzschreibweise für Ar*Hg beibehalten.

Die elektronische Hamilton-Matrix des Ar*($3p^54s$)Hg Moleküls (ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung) ist in der gewählten Basis des Gesamtbahndrehimpulses ($L = 1$) und Gesamtspins ($S =$

$\Omega = 0$ -Zustände				
	$p_+ 1, -1\rangle$	$p_0 1, 0\rangle$	$p_0 0, 0\rangle$	$p_- 1, 1\rangle$
$p_+ 1, -1\rangle$	$V_{\Pi}^3(R) - \lambda/2$	$\lambda/2$	$\lambda'/2$	0
$p_0 1, 0\rangle$	$\lambda/2$	$V_{\Sigma}^3(R)$	0	$\lambda/2$
$p_0 0, 0\rangle$	$\lambda'/2$	0	$V_{\Sigma}^1(R)$	$-\lambda'/2$
$p_- 1, 1\rangle$	0	$\lambda/2$	$-\lambda'/2$	$V_{\Pi}^3(R) - \lambda/2$

$\Omega = 1$ -Zustände			$\Omega = 2$ -Zustände	
	$p_0 1, 1\rangle$	$p_+ 1, 0\rangle$	$p_+ 1, 1\rangle$	
$p_0 1, 1\rangle$	$V_{\Sigma}^3(R)$	$\lambda/2$	$-\lambda'/2$	$V_{\Pi}^3(R) + \lambda/2$
$p_+ 1, 0\rangle$	$\lambda/2$	$V_{\Pi}^3(R)$	$\lambda'/2$	
$p_+ 0, 0\rangle$	$-\lambda'/2$	$\lambda'/2$	$V_{\Pi}^1(R)$	

Tabelle 4.6: Matrizen zur Berechnung der Spin-Bahn-gekoppelten Potentialkurven aus den berechneten Potentialen $V_{\Lambda}^{2S+1}(R)$ für das System Ar*($3p^54s$)Hg.

0, 1) diagonal:

$$\langle L', M'_L | \langle S', M'_S | \hat{H}_{el} | L, M_L \rangle | S, M_S \rangle = V_{\Lambda=|M_L|}^{2S+1}(R) \delta_{L'L} \delta_{S'S} \delta_{M'_L M_L} \delta_{M'_S M_S} \quad (4.6)$$

Dabei sind $V_{\Sigma}^{2S+1}(R)$ ($\Lambda = 0$) und $V_{\Pi}^{2S+1}(R)$ ($\Lambda = 1$) die Wechselwirkungspotentiale in Σ - und Π -Symmetrie zu den Asymptoten Ar*(3P) + Hg ($S = 1$) und Ar*(1P) + Hg ($S = 0$). Für die Summe aus elektronischer Hamilton- und Spin-Bahn-Matrix ergeben sich die in Tabelle 4.6 angegebenen Matrizen. Da die Energieeigenwerte aus Symmetriegründen nur von $\Omega = |M_J|$ abhängen, kann man sich zur Bestimmung der unterschiedlichen Energieeigenwerte z.B. auf die Unterräume mit $M_J \geq 0$ beschränken. Durch Diagonalisierung der Matrizen aus Tabelle 4.6 (für jeden Kernabstand) werden aus den Potentialen $V_{\Lambda}^{2S+1}(R)$ die Spin-Bahn-gekoppelten Potentialkurven berechnet. Durch Einführung der symmetrisierten Basisfunktionen² [LBF86, PA87]

$$\begin{aligned} {}^3\Pi_{0+} &= 2^{-1/2} (p_+|1, -1\rangle - p_-|1, 1\rangle) & {}^3\Pi_{0-} &= 2^{-1/2} (p_+|1, -1\rangle + p_-|1, 1\rangle) \\ {}^1\Sigma_{0+} &= p_0|0, 0\rangle & {}^3\Sigma_{0-} &= p_0|1, 0\rangle \end{aligned}$$

zerfällt die Matrix für $\Omega = 0$ in zwei 2x2 Untermatrizen:

	${}^3\Pi_{0+}$	${}^1\Sigma_{0+}$	${}^3\Pi_{0-}$	${}^3\Sigma_{0-}$
${}^3\Pi_{0+}$	$V_{\Pi}^3(R) - \lambda/2$	$\lambda'/\sqrt{2}$	0	0
${}^1\Sigma_{0+}$	$\lambda'/\sqrt{2}$	$V_{\Sigma}^1(R)$	0	0
${}^3\Pi_{0-}$	0	0	$V_{\Pi}^3(R) - \lambda/2$	$\lambda/\sqrt{2}$
${}^3\Sigma_{0-}$	0	0	$\lambda/\sqrt{2}$	$V_{\Sigma}^3(R)$

²Auch für $\Omega = 2, 1$ lassen sich solche symmetrisierten Basisfunktionen durch $|L, \Lambda, S, \Sigma, \Omega\rangle = 2^{-1/2} (|L, \Lambda\rangle |S, \Sigma\rangle + \epsilon(-1)^S |L, -\Lambda\rangle |S, -\Sigma\rangle)$ ($\epsilon = \pm 1$) einführen. Man kann dann für Hund-Fall (a) gekoppelte Funktionen nach der Parität je sechs mit **e** ($S = 0, \epsilon = +1; S = 0, \Sigma = \Omega = 0, S = 1, \epsilon = -1$) bzw. mit **f** ($S = 0, \epsilon = -1; S = 1, \Sigma = \Omega = 0, S = 1, \epsilon = +1$) bezeichnete Zustände unterscheiden [LBF86, PA87].

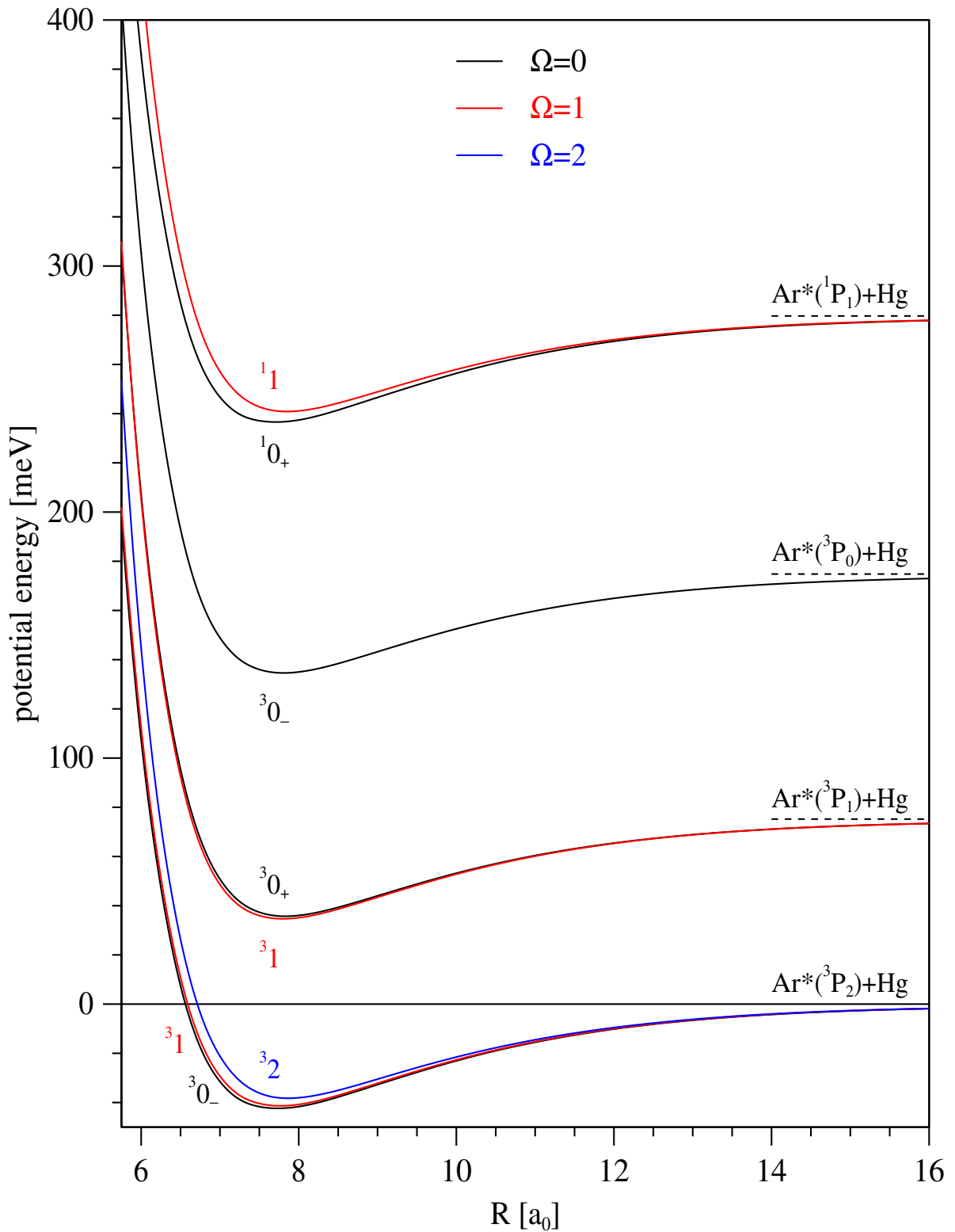


Abbildung 4.6: Unter Verwendung der $^3\Sigma$ - und $^3\Pi$ -Potentiale berechnete Spin-Bahn-gekoppelte Potentialkurven für das System $\text{Ar}^*(3p^5 4s)\text{Hg}$. Die Potentiale sind mit $^{2S+1}\Omega$ bezeichnet (siehe Text für Details).

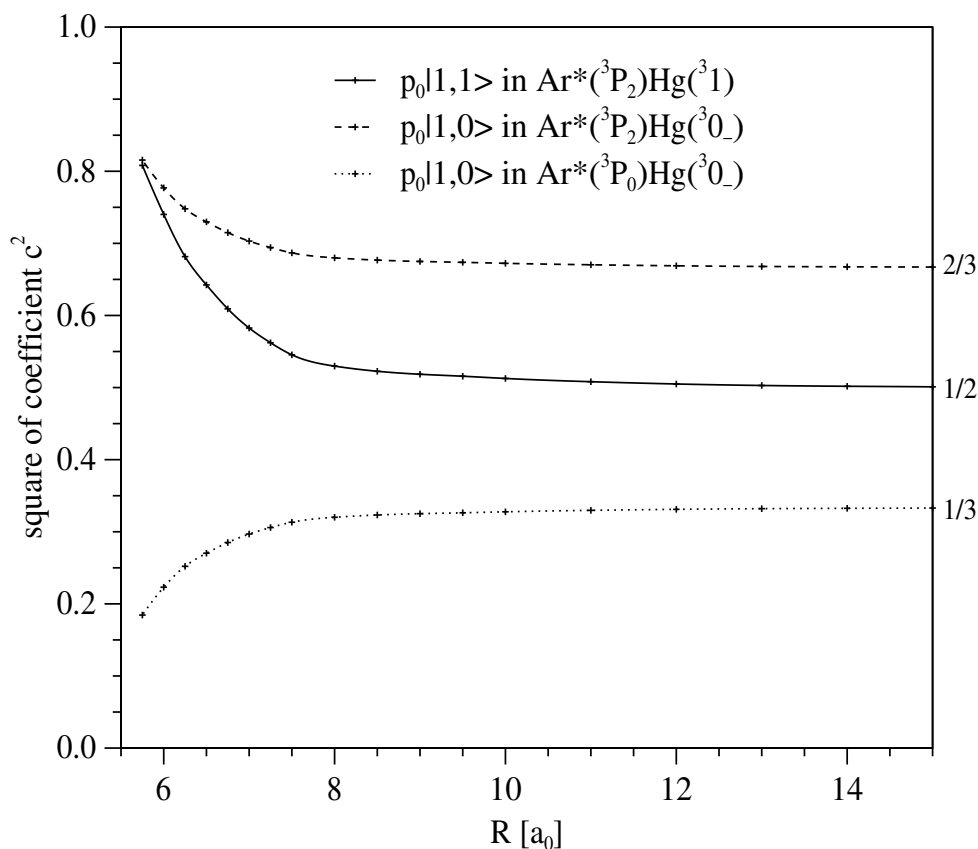


Abbildung 4.7: Quadrate der Koeffizienten der beiden autoionisierenden $^3\Sigma$ -Basisfunktionen $p_0|1,1\rangle$ und $p_0|1,0\rangle$ in den SO-Eigenfunktionen zu den Asymptoten $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ als Funktion des Kernabstands.

Daran sieht man, dass es für $\Omega = 0$ zwei nicht wechselwirkende Unterräume gibt. In dem einen liegen die Potentiale zu den beiden Asymptoten $\text{Ar}^*(^1,3P_1) + \text{Hg}$ ($\Omega = 0_+$) und in dem anderen die zu den Asymptoten $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ ($\Omega = 0_-$).

Neben den oben beschriebenen Rechnungen zu den Potentialkurven des $^3\Sigma$ - und $^3\Pi$ -Zustands wurden auch analoge Rechnungen für den $^1\Pi$ -Zustand durchgeführt, wobei sich das resultierende Potential wenig vom $^3\Pi$ -Potential unterscheidet (siehe Tabelle E.1 im Anhang). Für das Potential des $^1\Sigma$ -Zustands konnte kein zuverlässiges Ergebnis erhalten werden, da im Singulett-Fall die Resonanz-, die ionische und die $\text{ArHg}^*(6s6p)$ -Konfiguration energetisch dichter beieinander liegen. Vor dem Hintergrund der ähnlichen Ergebnisse für die $^1,3\Pi$ -Zustände darf man annehmen, dass das $^1\Sigma$ -Potential ähnlich wie das $^3\Sigma$ -Potential verläuft. Zur Berechnung der Spin-Bahngekoppelten Potentialkurven wurden deshalb für die Singulett-Zustände die Potentiale der entsprechenden Triplett-Zustände verwendet. Da im Rahmen der verwendeten Näherungen, wie eben diskutiert, das $^1\Sigma$ -Potential $V_\Sigma^1(R)$ nur in die zwei $\Omega = 0_+$ -Potentiale, welche zu den Asymptoten $\text{Ar}^*(^1,3P_1) + \text{Hg}$ gehören, eingeht, ist der genaue Verlauf des Potentials für die hier interessierenden Untersuchungen zum Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ nicht von Wichtigkeit. Dies wurde in Testrechnungen überprüft, und auch die Zusammensetzung der SO-Eigenzustände zu den Asymp-

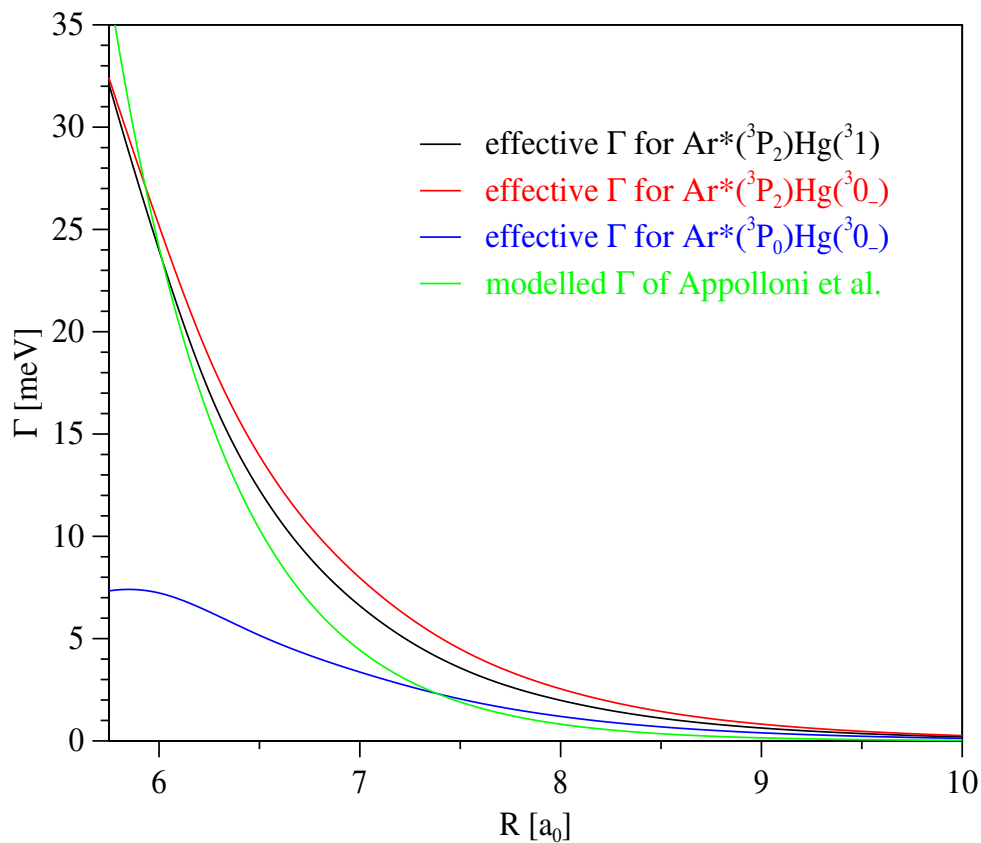


Abbildung 4.8: Effektive Autoionisationsbreiten für die SO-gekoppelten Resonanzpotentiale zu den Asymptoten $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ im Vergleich mit der Autoionisationsbreite von Appolloni *et al.* [ABH⁺87].

toten $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$, welche — wie gleich diskutiert werden wird — über die Koeffizienten in die effektive Autoionisationsbreite eingeht, waren in den Testrechnungen praktisch unabhängig vom verwendeten $^1\Sigma$ -Potential.

In Abbildung 4.6 sind die erhaltenen Spin-Bahn-gekoppelten Potentiale dargestellt und in Abbildung 4.7 sind für die Potentiale zu den Asymptoten $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ die Quadrate der Koeffizienten c^2 der autoionisierenden $^3\Sigma$ -Basisfunktionen in den SO-Eigenfunktionen als Funktion des Kernabstandes aufgetragen. Zur untersten Asymptote $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{Hg}$ gehören drei unterschiedliche Potentiale mit $\Omega = 0_-, 1, 2$, wobei die Potentiale mit $\Omega = 1, 2$ je zweifach entartet sind. Das Potential mit $^{2S+1}\Omega=^3_2$ hat ausschließlich Π -Charakter und trägt somit (im Rahmen der Näherung $\Delta J = 0$) nicht zur Autoionisation bei. Für die Potentiale 3_1 und $^3_0_-$ steigt der $^3\Sigma$ -Anteil vom asymptotischen Wert aus mit kleiner werdendem Kernabstand an. Zur Asymptote $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{Hg}$ gehört nur ein Potential $^3_0_-$. Für dieses fällt der $^3\Sigma$ -Anteil vom asymptotischen Wert aus mit kleiner werdendem Kernabstand ab, da die Summe der c^2 der beiden $^3_0_-$ -Potentiale eins sein muss.

Zur Bestimmung einer “effektiven” Autoionisationsbreite für die Spin-Bahn-gekoppelten Potentialkurven wurde für jedes der drei zur Autoionisation beitragenden Potentiale die durch Stielt-

jes imaging berechnete Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ mit dem Quadrat des Koeffizienten multipliziert, welches den Anteil der ${}^3\Sigma$ -Basisfunktion in der Spin-Bahn-gekoppelten Eigenfunktion zu dem entsprechenden Potential angibt. Die erhaltenen effektiven Autoionisationsbreiten sind in Abbildung 4.8 mit der Autoionisationsbreite von Appolloni *et al.* [ABH⁺87] verglichen. Für jedes der drei so erhaltenen komplexen Potentiale $V_k^*(R) - \frac{i}{2}\Gamma_k^{\text{eff}}(R) = V_k^*(R) - \frac{i}{2}c_{3\Sigma k}^2(R) \cdot \Gamma(R)$ wurden dann mit den in Abschnitt 2.3.3 angegebenen Formeln Ionisationsquerschnitte und Elektronenenergiespektren (in der Näherung $\Delta J = 0$) berechnet. Da für den Eingangskanal Ar*(3P_0) + Hg nur ein Potential vorhanden ist, ist das statistische Gewicht des Eingangskanals $g_i = 1$ und die berechneten Größen geben direkt die Ionisationsquerschnitte und Elektronenenergiespektren für diese metastabilen Komponente wieder. Zur Asymptote Ar*(3P_2) + Hg gehören fünf, teilweise entartete, Potentiale, so dass die berechneten Querschnitte für $\Omega = 0_-$ mit $g_i = 1/5$ und $\Omega = 1$ mit $g_i = 2/5$ gewichtet gemittelt werden müssen.

4.5 Diskussion und Vergleich mit experimentellen Daten

4.5.1 Ionisationsquerschnitte

Die mit Hilfe der SO-gekoppelten Potentiale berechneten Ionisationsquerschnitte als Funktion der Stoßenergie sind in Abbildung 4.9 getrennt nach den beiden metastabilen Komponenten Ar*(3P_2) + Hg bzw. Ar*(3P_0) + Hg aufgetragen. Es wurden Rechnungen bis zu Stoßenergien von ca. 200 meV durchgeführt, da der repulsive Teil der Potentiale nur bis zu dieser Energie zuverlässig bestimmt werden konnte. Für die Simulation der gemessenen Elektronenenergiespektren reicht der Stoßenergiebereich bis 200 meV völlig aus (siehe Abschnitt 4.5.2), Messungen zu den Ionisationsquerschnitten wurden teilweise bis 800 meV durchgeführt. Der totale Ionisationsquerschnitt ist mit TI bezeichnet, PI bzw. AI stehen für Penning- bzw. assoziative Ionisation. Mit QI ist der Ionisationsquerschnitt für die Entstehung von quasi- oder rotationsgebundenen Molekulationen ArHg⁺ bezeichnet, wobei hierzu Zustände mit Lebensdauern $\tau > 0.5$ ps (Größenordnung der Kernschwingungsdauer) zählen, Zustände mit kürzeren Lebensdauern werden zur Penning-Ionisation gezählt. Die Ionisationsquerschnitte für 3P_0 sind durchweg größer als die entsprechenden Querschnitte für 3P_2 , was darauf zurückzuführen ist, dass für 3P_2 nur drei von fünf Potentialkurven ($\Omega = 0_-$ und 1) zur Ionisation beitragen (innerhalb der hier gemachten Näherungen). Während der PI-Querschnitt kaum von der Stoßenergie abhängt, fällt der AI-Querschnitt mit steigender Stoßenergie ab. Für eine Stoßenergie von 83 meV, welche der mittleren Stoßenergie in den Messungen von F. Thiel entspricht, ergibt sich ein Verhältnis der totalen Ionisationsquerschnitte der beiden metastabilen Komponenten von $\sigma({}^3P_0)/\sigma({}^3P_2) = 1.35$. Dieser Wert vergleicht sich gut mit dem experimentellen Wert von F. Thiel von $\sigma({}^3P_0)/\sigma({}^3P_2) = 1.3(2)$ [Thi03], welcher aus den zustandsselektiert gemessenen Elektronenspektren gewonnen wurde. Unter der Annahme, dass jedes der autoionisierenden Potentiale gleich stark zum Ionisationsquerschnitt beiträgt, würde man ein Verhältnis von $\sigma({}^3P_0)/\sigma({}^3P_2) = 1/(3/5) = 1.67$ erwarten. Die Rechnungen ergeben, dass der Ionisationsquerschnitt pro autoionisierendem Potential für Ar*(3P_0) deutlich kleiner ist als für Ar*(3P_2), und

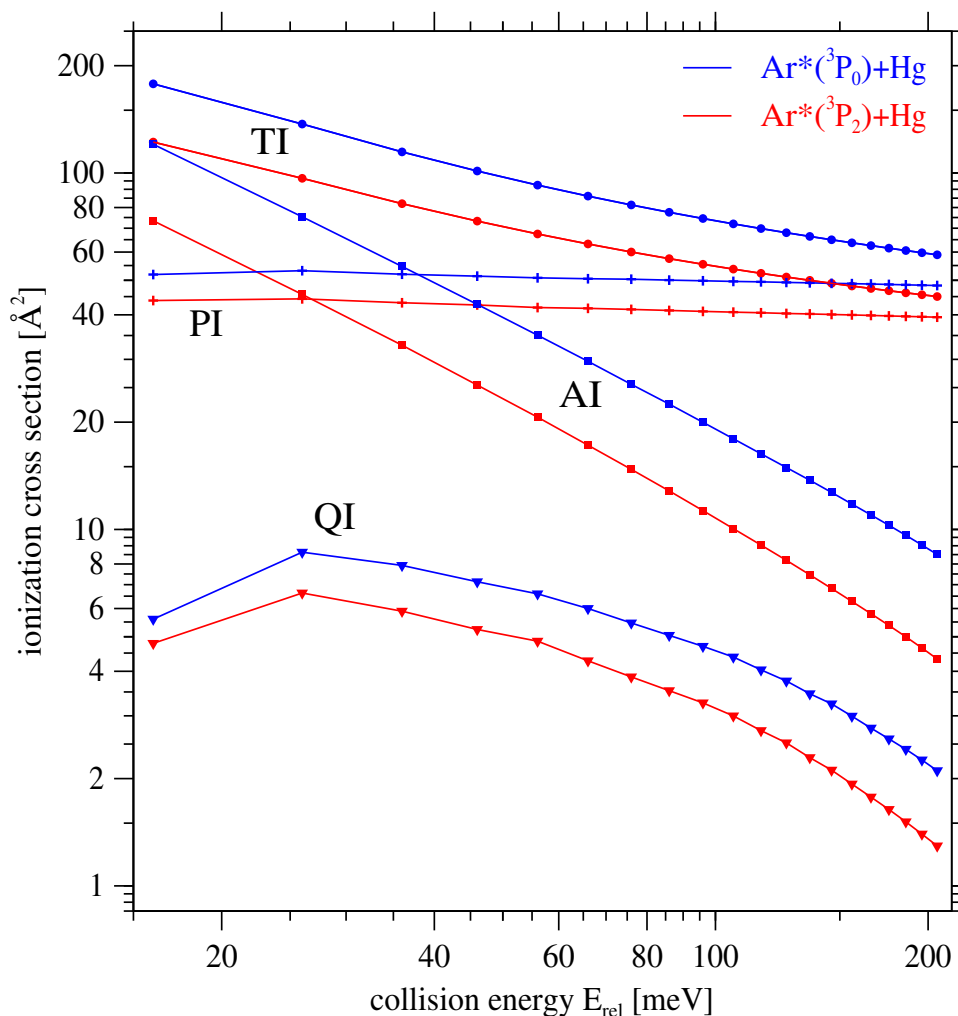


Abbildung 4.9: Berechnete Ionisationsquerschnitte als Funktion der Stoßenergie für die beiden metastabilen Komponenten des Stoßsystems $Ar^*(^3P_2, ^3P_0) + Hg$. TI steht für den totalen, PI für den Penning-, AI für den assoziativen und QI für den quasi-assoziativen Ionisationsquerschnitt.

damit wird das Verhältnis $\sigma(^3P_0)/\sigma(^3P_2)$ kleiner als 1.67.

Um dies zu verdeutlichen, ist in Abbildung 4.10 die Opazität $O(J; E_{rel})$, d.h. die Ionisationswahrscheinlichkeit für einen Stoß mit der Drehimpulsquantenzahl J bei der Stoßenergie E_{rel} , als Funktion von J für vier Stoßenergien aufgetragen. Betrachten wir zunächst die Ergebnisse für die SO-gekoppelten Potentiale (in rot, schwarz und blau in Abbildung 4.10). Die Opazität bei kleinen J -Werten beträgt für $Ar^*(^3P_2)$ etwa 0.99, während sie für $Ar^*(^3P_0)$ einen Wert von etwa 0.87 annimmt. Dieser Unterschied in den beiden Spin-Bahn-Komponenten ist auf die kleinere effektive Autoionisationsbreite für $Ar^*(^3P_0)$ zurückzuführen (siehe Abbildung 4.8), welche durch den kleineren Anteil der autoionisierenden $^3\Sigma$ -Basisfunktion in der entsprechenden SO-Eigenfunktion bedingt ist. Ansonsten zeigen die Opazitäten für $Ar^*(^3P_2)$ und $Ar^*(^3P_0)$ denselben prinzipiellen Verlauf. Bei kleinen Stoßenergien ($E_{rel} < D_e^*$) ist die Opazität für J kleiner als ein kritischer Wert

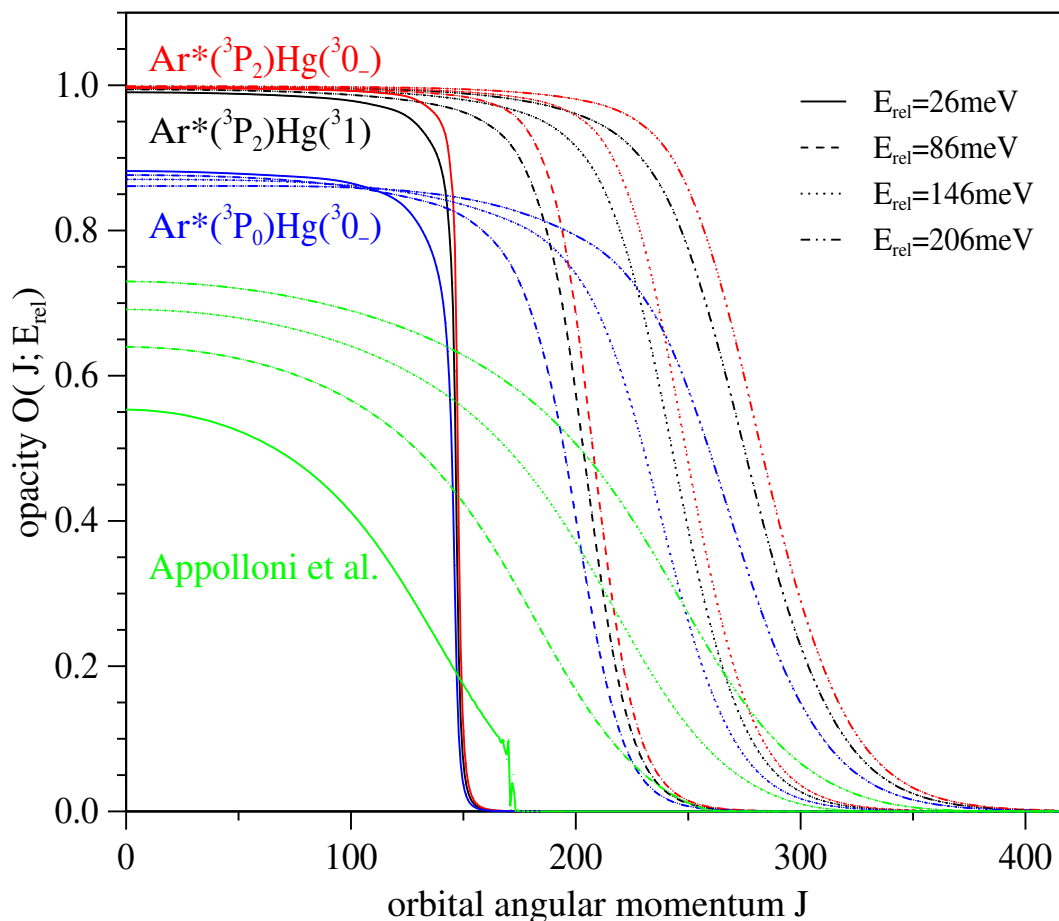


Abbildung 4.10: Opazität als Funktion der Drehimpulsquantenzahl für verschiedene Stoßenergien. Neben den Ergebnissen für die SO-gekoppelten Potentiale (rot, schwarz und blau) sind auch die Ergebnisse für das Modellpotential von Appolloni *et al.* [ABH⁺87] (grün) dargestellt.

J_c fast konstant und fällt dann steil ab. J_c trennt klassisch betrachtet Trajektorien, welche bis zu kleinen Kernabständen führen (“close collisions”, $J \leq J_c$), von Trajektorien, welche es nicht über die Zentrifugalbarriere schaffen, die sich bei großen Kernabständen befindet, bei denen die Autoionisationsbreite vernachlässigbar klein ist. Bei größeren Stoßenergien wird der scharfe Abfall der Opazität bei J_c immer mehr ausgewaschen, da das Zentrifugalpotential den inneren Umkehrpunkt bereits für $J < J_c$ zu immer größeren Kernabständen mit kleinerer Autoionisationsbreite schiebt. Man sieht, dass für die höchste betrachtete Stoßenergie (größte Stoßenergie in der später für die Elektronenspektren berücksichtigten Stoßenergieverteilung) Drehimpulse bis zu $J = 400$ relevant sind. Die Opazität für das komplexe Modellpotential von Appolloni *et al.* [ABH⁺87] (in grün in Abbildung 4.10) ist bei kleinen J -Werten deutlich kleiner als die Opazität für die SO-gekoppelten Potentiale, was auf die deutlich kleinere Autoionisationsbreite zurückzuführen ist. Für die SO-gekoppelten Potentiale liegt bei $E_{\text{rel}} = 86 \text{ meV}$ der innere Umkehrpunkt (für $J = 0$) bei etwa $6.1 a_0$ und dort beträgt die effektive Autoionisationsbreite ca. 22 meV für $\text{Ar}^*(^3P_2)$ und 7 meV für

$\text{Ar}^*(^3P_0)$. Für das Modellpotential liegt der innere Umkehrpunkt mit $6.9 a_0$ deutlich weiter außen. Die Autoionisationsbreite beträgt dort nur ca. 5 meV und fällt mit steigendem R schneller ab als die effektiven Breiten der SO-gekoppelten Potentiale. Die Opazität für das Modellpotential fällt für alle Stoßenergien mit steigendem J langsam ab. Ein steiler Abfall bei einem kritischen Wert J_c ist nur bei der kleinsten betrachteten Stoßenergie zu beobachten, wobei auch dort die Opazität bis J_c bereits auf 0.1 gefallen ist. Dieses Verhalten ist ebenfalls durch die kleine Autoionisationsbreite zu erklären. Bereits für kleine J wird der innere Umkehrpunkt durch das Zentrifugalpotential zu Kernabständen mit immer kleinerer Autoionisationsbreite verschoben. Bei $E_{\text{rel}} = 26$ meV ist für bestimmte Drehimpulse J nahe J_c ein Anstieg der Opazität bedingt durch Resonanzeffekte zu beobachten.

Zu den absoluten Werten der Ionisationsquerschnitte existieren keine genauen experimentellen Daten, meist wurden Quenchquerschnitte und keine Ionisationsquerschnitte gemessen. Phelps und Molnar [PM53] waren die ersten, die einen absoluten Wert für den mittleren Quenchquerschnitt der Wechselwirkung von $\text{Ar}^*(^3P_2)$ mit Hg von $\sigma_Q = 30 \text{ \AA}^2$ angaben. Wren und Setser [WS81] bestimmten die Ratenkoeffizienten k_Q für das Entvölkern der metastabilen Komponenten $\text{Ar}^*(^3P_2)$ und $\text{Ar}^*(^3P_0)$ mit Hg bei Raumtemperatur. Über die Beziehung $\sigma_Q = k_Q/\langle v \rangle$ mit $\langle v \rangle = (\frac{8kT}{\pi\mu})^{1/2} = 437$ m/s wurden diese in die entsprechenden thermisch gemittelten Quenchquerschnitte von $\sigma_Q(^3P_2) = 194 \pm 39 \text{ \AA}^2$ und $\sigma_Q(^3P_0) = 219 \pm 44 \text{ \AA}^2$ umgerechnet ($\sigma_Q(^3P_0)/\sigma_Q(^3P_2) = 1.13$). Karov *et al.* [KRB97] bestimmten die Ionisationsquerschnitte bei Raumtemperatur (eigentlich wurden Quenchquerschnitte gemessen, doch die Autoren argumentieren, dass bei den verwendeten Drücken Energietransferprozesse und andere Quenchprozesse keine Rolle spielen) für die beiden Metastabilen zu $\sigma_I(^3P_2) = 98 \pm 35 \text{ \AA}^2$ und $\sigma_I(^3P_0) = 192 \pm 67 \text{ \AA}^2$ ($\sigma_I(^3P_0)/\sigma_I(^3P_2) = 1.96$). Appolloni *et al.* [ABH⁺87] berechneten mit Hilfe ihrer Modellpotentiale einen Wert für den Ratenkoeffizienten für Ionisation bei Raumtemperatur, welcher einem thermisch gemittelten Ionisationsquerschnitt von $\sigma_I(^3P_{2,0}) = 50 \text{ \AA}^2$ entspricht. Dabei wurde kein Unterschied zwischen der $\text{Ar}^*(^3P_2)$ - und der $\text{Ar}^*(^3P_0)$ -Komponente gemacht. Das komplexe Modellpotential für den Eingangskanal entspricht also sozusagen einem effektiven $\text{Ar}^*(^3P)$ -Potential. Außerdem haben die Autoren eine 100%-ige Besetzung des komplexen Potentials angenommen, d.h. ein statistisches Gewicht von $g_i = 1$. In der Näherung $\Delta J = 0$ müsste man eigentlich $g_i = 1/3$ ansetzen, da das Verhältnis von autoionisierenden $^3\Sigma$ - zu nicht-autoionisierenden $^3\Pi$ -Potentialen 1 zu 2 ist. Bereits mit $g_i = 1$ ist der berechnete Ionisationsquerschnitt deutlich kleiner als die Experimente von Wren und Setser sowie Karov *et al.* vorschlagen. Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Ionisationsquerschnitte bei einer $\langle v \rangle = 437$ m/s entsprechenden Stoßenergie von $E_{\text{rel}} = 33$ meV betragen $\sigma_I(^3P_2) = 85 \text{ \AA}^2$ und $\sigma_I(^3P_0) = 120 \text{ \AA}^2$ ($\sigma_I(^3P_0)/\sigma_I(^3P_2) = 1.41$). Der Wert für $\text{Ar}^*(^3P_2)$ stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Wert von Karov *et al.* überein, welcher jedoch nur halb so groß wie der Quenchquerschnitt von Wren und Setser ist. Der berechnete Ionisationsquerschnitt für $\text{Ar}^*(^3P_0)$ ist allerdings kleiner als die experimentellen Querschnitte von Wren und Setser sowie von Karov *et al.* Wie bei der Diskussion der Elektronenspektren noch gezeigt werden wird, kann dies unter Umständen an einem weiteren Ionisationskanal für diese metastabile Komponente liegen, welcher in den Rechnungen nicht berücksichtigt wurde. Allerdings sind auch die experimentellen Daten fehlerbehaftet, wie die Streuung der Werte aus den verschiedenen Experimenten

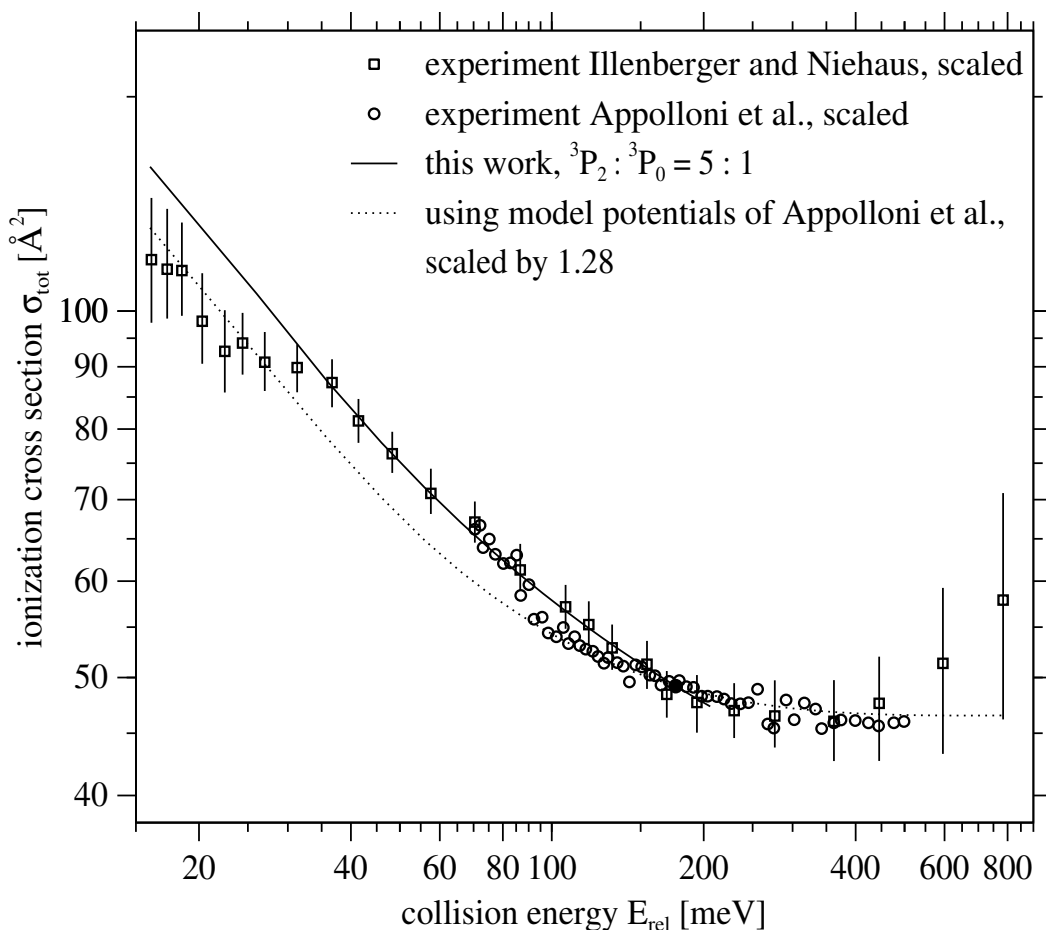


Abbildung 4.11: Vergleich von experimentellen (\square [IN75] und \circ [ABH⁺87]) und berechneten totalen Ionisationsquerschnitten als Funktion der Stoßenergie für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$. Als Referenz ist der mit Hilfe der SO-gekoppelten Potentialkurven berechnete absolute Ionisationsquerschnitt für $\text{Ar}^*(^3P_2):\text{Ar}^*(^3P_0)=5:1$ verwendet. Die nicht absolut gemessenen experimentellen Querschnitte sind auf den für $E_{\text{rel}} = 176 \text{ meV}$ berechneten Querschnitt normiert (mit \bullet gekennzeichnet), ebenso wie der mit den Modellpotentialen nach Appolloni *et al.* [ABH⁺87] berechnete Querschnitt (Skalierungsfaktor 1.28).

nahelegt. Das mit den SO-gekoppelten Potentialen berechnete Querschnittsverhältnis bei 83 meV $\sigma_I(^3P_0)/\sigma_I(^3P_2) = 1.35$ stimmt, wie oben bereits erwähnt, mit dem elektronenspektrometrisch gewonnenen Verhältnis [Thi03] überein.

Illenberger und Niehaus [IN75] haben für $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ totale Ionisationsquerschnitte im Stoßenergiebereich von 15–800 meV gemessen, wobei leider keine absoluten Querschnitte bestimmt werden konnten. Auch die Messungen von Appolloni *et al.* [ABH⁺87] im Stoßenergiebereich von 70–500 meV lieferten keine absoluten Querschnitte, allerdings geben die Autoren die Querschnitte für PI und AI getrennt an. In beiden Experimenten wurde keine Zustandsselektion der Me-

tastabilen durchgeführt. Appolloni *et al.* nehmen für ihren Atomstrahl ein Flussverhältnis von $\text{Ar}^*(^3P_2):\text{Ar}^*(^3P_0)=5:1$ an, welches dem Entartungsgrad der Ar-Zustände entspricht. Illenberger und Niehaus machen keine Angaben zum Flussverhältnis der metastabilen Ar-Atome. Die im Folgenden präsentierten, mit den SO-gekoppelten Potentialen berechneten Ionisationsquerschnitte entstanden durch Mittelung der beiden Komponenten im statistischen Verhältnis $^3P_2:^3P_0=5:1$.

Zum Vergleich der Rechnungen mit den experimentellen Daten ist in Abbildung 4.11 der totale Ionisationsquerschnitt für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ als Funktion der Stoßenergie aufgetragen. Als Referenz wurde der mit Hilfe der SO-gekoppelten Potentialkurven berechnete absolute Ionisationsquerschnitt verwendet. Die relative Skalierung der beiden experimentellen Datensätze von Illenberger und Niehaus [IN75] und Appolloni *et al.* [ABH⁺87] wurde aus Abb. 6 in [ABH⁺87] übernommen und die experimentellen Querschnitte wurden dann auf den für $E_{\text{rel}} = 176$ meV berechneten Ionisationsquerschnitt normiert. Die mit den Modellpotentialen nach Appolloni *et al.* berechneten totalen Ionisationsquerschnitte ($g_i = 1$) sind, wie eben bereits angesprochen, deutlich niedriger als die mit den SO-gekoppelten Potentialkurven berechneten. Um einen einfacheren Vergleich der Stoßenergieabhängigkeit zu ermöglichen, wurde auch der nach Appolloni *et al.* berechnete totale Ionisationsquerschnitt auf den Wert bei der Stoßenergie von 176 meV normiert (der Skalierungsfaktor beträgt 1.28). Es wurde dieser Normierungspunkt gewählt, da dann sowohl die mit den SO-gekoppelten Potentialkurven als auch die mit den Modellpotentialen berechneten totalen Ionisationsquerschnitte über einen großen (allerdings jeweils anderen) Stoßenergiebereich mit den Experimenten übereinstimmen. Die experimentellen Daten von Appolloni *et al.* liegen im Bereich $80 \lesssim E_{\text{rel}} \lesssim 150$ meV etwas unter denen von Illenberger und Niehaus und zeigen einen erst steileren, dann flacheren Verlauf. Der von Illenberger und Niehaus beobachtete Anstieg bei $E_{\text{rel}} \approx 400$ meV, dessen Messwerte jedoch mit großen Fehlern behaftet sind, wird von Appolloni *et al.* bis $E_{\text{rel}} \approx 500$ meV eigentlich nicht beobachtet. Die Rechnungen mit den SO-gekoppelten Potentialkurven beschreiben die experimentellen Daten von Illenberger und Niehaus im Bereich $35 \lesssim E_{\text{rel}} \lesssim 200$ meV sehr gut. Das Abflachen der Querschnitte bei $E_{\text{rel}} \lesssim 35$ meV kann durch die Rechnung nicht reproduziert werden. Die Rechnungen mit den Modellpotentialen geben für kleine Stoßenergien $E_{\text{rel}} \lesssim 30$ meV sowie für Stoßenergien $80 \lesssim E_{\text{rel}} \lesssim 400$ meV die experimentellen Daten richtig wieder. Für $30 \lesssim E_{\text{rel}} \lesssim 80$ meV weichen sie signifikant von den Experimenten ab. Da das Modellpotential des Eingangskanals (KHg von [LMP86]) im repulsiven Teil bis zu hohen Energien bekannt ist, können hierfür aus den Streuphasen des Eingangskanals totale Ionisationsquerschnitte (nach Gleichung (2.102)) bis $E_{\text{rel}} = 800$ meV berechnet werden. Der berechnete Querschnitt zeigt einen annähernd konstanten Verlauf von 400 bis 800 meV und keinen Anstieg bei $E_{\text{rel}} \gtrsim 400$ meV. Dabei sei angemerkt, dass die empirische Autoionisationsbreite von Appolloni *et al.* gerade derart angepasst wurde, die Querschnitte bestmöglich zu reproduzieren. Durch exponentielle Extrapolation der Potentiale zu kleinen Kernabständen kann man auch für die SO-gekoppelten Potentiale totale Ionisationsquerschnitte bei höheren Stoßenergien berechnen (in Abbildung 4.11 nicht dargestellt). Dieser “extrapolierte” Ionisationsquerschnitt zeigt nur eine leichte Abflachung mit steigender Stoßenergie und fällt auf $\sigma_{\text{tot}} = 36.4 \text{ \AA}^2$ bei $E_{\text{rel}} = 800$ meV. Illenberger und Niehaus begründen das Minimum im totalen Ionisationsquerschnitt bei $E_{\text{rel}} \approx 350$ meV damit, dass dies die Stoßenergie sei, welche in etwa gleich der Potentialtopftiefe des Resonanzpotentials

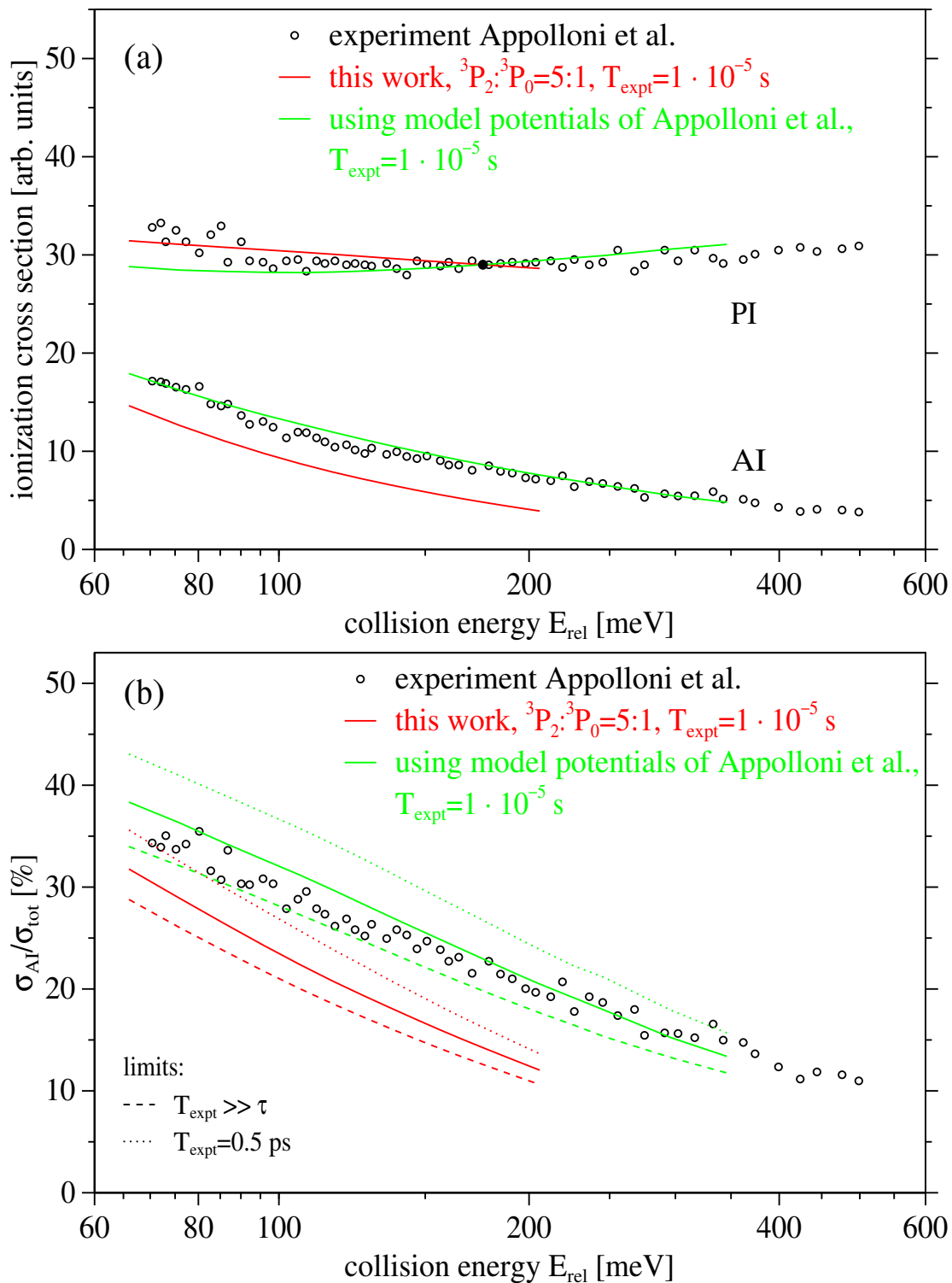


Abbildung 4.12: Vergleich von experimentellen (○ [ABH⁺87]) und berechneten relativen Querschnitten für Penning- und assoziative Ionisation als Funktion der Stoßenergie für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$. (a) Ionisationsquerschnitte für PI und AI, wobei die PI-Querschnitte auf gleichen Wert bei $E_{\text{rel}} = 176$ meV normiert wurden (mit • gekennzeichnet). (b) Verhältnis des AI-Querschnitts zum totalen Ionisationsquerschnitt (siehe Text für Details).

ist ($E_{\text{rel}} \approx D_e^*$), bei welcher die “close collisions” ($E_{\text{rel}} > D_e^*$) in “hard core collisions” ($E_{\text{rel}} < D_e^*$) übergehen. Die hier berechnete Potentialtopftiefe des Resonanzzustandes von $D_e^* \approx 40$ meV, welche durch die Energieposition der Niederenergie-Flanke in den Elektronenspektren bestätigt wird (bis auf ca. 10 meV), macht diese Interpretation sehr zweifelhaft. Es ist vielmehr wahrscheinlicher, dass der Anstieg im Ionisationsquerschnitt von der Öffnung eines weiteren autoionisierenden Kanals herrührt, an den der Resonanzzustand ankoppelt (Autoionisation via Energietransfer in $\text{Ar} + \text{Hg}^*$ -Zustände). Wie in Abschnitt 4.5.2 zu sehen sein wird, ist auch im Elektronenenergiespektrum für $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{Hg}$ eine Struktur zu erkennen, welche eine Kopplung an einen weiteren Kanal nahe legt.

In Abbildung 4.12(a) sind die von Appolloni *et al.* [ABH⁺87] gemessenen relativen Querschnitte für Penning- und assoziative Ionisation mit den Ergebnissen der Rechnungen mit den SO-gekoppelten Potentialen ($\text{Ar}^*(^3P_2):\text{Ar}^*(^3P_0)=5:1$) und den Modellpotentialen verglichen. Bei diesem Experiment war die Flugzeit der Ionen von der Entstehung bis zum Nachweis in der Größenordnung von 10^{-5} s [ABH⁺87], d.h. die durch quasi-assoziative Ionisation entstandenen rotationsgebundenen Molekülionen ArHg^+ mit Lebensdauern τ kleiner als die Flugzeit T_{expt} sind mit hoher Wahrscheinlichkeit bereits zu $\text{Ar} + \text{Hg}^+$ zerfallen sind, bevor sie detektiert werden (tragen also zum experimentellen Penning-Ionisationsquerschnitt bei), wohingegen die längerlebigen Molekülionen zum experimentellen assoziativen Ionisationsquerschnitt beitragen. Um dies zumindest näherungsweise zu berücksichtigen, wurde in den Rechnungen Ionisation in rotationsgebundene Molekülionen-Zustände mit $\tau \leq 1 \cdot 10^{-5}$ s zum PI-Querschnitt gezählt und Ionisation in Zustände mit $\tau > 1 \cdot 10^{-5}$ s zum AI-Querschnitt. Die Querschnitte sind in willkürlichen Einheiten dargestellt und die PI-Querschnitte wurden auf gleichen Wert bei $E_{\text{rel}} = 176$ meV normiert. In Abbildung 4.12(b) sind die Daten als Verhältnis von assoziativem zu totalem Ionisationsquerschnitt dargestellt (durchgezogene Linien). Die Stoßenergieabhängigkeit der Ionisationsquerschnitte für PI und AI wird von beiden Rechnungen in etwa richtig beschrieben, wenn auch der mit den Modellpotentialen berechnete PI-Querschnitt mit der Stoßenergie etwas zu stark ansteigt. Der AI-Querschnitt für die SO-gekoppelten Potentiale ist deutlich geringer als der für die Modellpotentiale. In Abbildung 4.12(b) sind ebenfalls die beiden Grenzfälle, welche bezüglich des Beitrags der rotationsgebundenen Molekülionen denkbar sind, dargestellt. Zählt man Ionisation in Molekülionen-Zustände mit Lebensdauern $\tau > 0.5$ ps zum AI-Querschnitt hinzu, so hat man den Grenzfall, dass die Ionen “direkt” nach der Ionisation nachgewiesen werden, und die rotationsgebundenen Molekülionen noch nicht zerfallen sind ($T_{\text{expt}} = 0.5$ ps, gepunktete Linien in Abbildung 4.12(b)). Dies entspricht einer oberen Abschätzung für $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{tot}}$. Zählt man hingegen Ionisation in rotationsgebundene Molekülionen-Zustände ungeachtet ihrer Lebensdauern zum PI-Querschnitt hinzu, so entspricht dies einer solch langen Flugzeit bis zum Ionennachweis, dass alle rotationsgebundenen Molekülionen zerfallen sind ($T_{\text{expt}} \gg \tau$, gestrichelte Linien in Abbildung 4.12(b)), und es ergibt sich eine untere Abschätzung für $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{tot}}$. Appolloni *et al.* gingen bei der Anpassung ihrer Autoionisationsbreite davon aus, dass die mittlere Lebensdauer der quasi-gebundenen Molekülionen kleiner als 10^{-8} s sei, so dass die rotationsgebundenen Molekülionen mit hoher Wahrscheinlichkeit bereits zu $\text{Ar} + \text{Hg}^+$ zerfallen seien, bevor sie detektiert werden (Grenzfall $T_{\text{expt}} \gg \tau$). Die Rechnungen mit den SO-gekoppelten Potentialen geben nur für den Grenzfall, dass sehr wenige

der rotationsgebundenen Molekülonen auf dem Weg zur Detektion zerfallen sind, für Stoßenergien $E_{\text{rel}} \lesssim 85$ meV das experimentelle Verhältnis $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{tot}}$ in etwa wieder. Jedoch fällt dann das berechnete Verhältnis mit der Stoßenergie schneller ab als im Experiment.

Aus den Elektronenenergiespektren von F. Thiel [Thi03] (mittlere Stoßenergie 83 meV) ergibt sich ein Verhältnis von assoziativem zu totalem Ionisationsquerschnitt von $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{tot}} = 23(2)\%$ für $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{Hg}$ und $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{tot}} = 28(3)\%$ für $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{Hg}$. Diese Werte ergeben sich durch eine Analyse der Flächen unter den entsprechenden Elektronenenergiespektren, wobei die Energieposition $E_0 + \langle E_{\text{rel}} \rangle$ zur Unterscheidung von AI und PI herangezogen wurde. Dieses energetische Kriterium entspricht dem Fall, dass Ionisation in rotationsgebundene Molekülonen-Zustände zum PI-Querschnitt beiträgt, weshalb diese Werte mit den Rechnungen im Grenzfall $T_{\text{expt}} \gg \tau$ zu vergleichen sind. Für diesen Fall ergeben die Rechnungen mit den SO-gekoppelten Potentialen $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{tot}} = 23\%$ für 3P_2 und $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{tot}} = 30\%$ für 3P_0 und bestätigen somit die elektronenspektrometrischen Ergebnisse und umgekehrt.

Um das von Appolloni *et al.* behauptete Verhältnis von $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{tot}} \approx 31.5\%$ bei $E_{\text{rel}} = 83$ meV mit $T_{\text{expt}} = 1 \cdot 10^{-5}$ s zu reproduzieren, muss — bei gleichbleibenden SO-gekoppelten Potentialen — eine Skalierung der *ab initio* Autoionisationsbreite um einen Faktor von 0.7 vorgenommen werden. Mit dieser skalierten Autoionisationsbreite werden dann aber die gemessenen Elektronenenergiespektren nicht richtig reproduziert (siehe Abschnitt 4.5.2 und speziell Abbildung 4.16). Die Abweichungen in den relativen AI- und PI-Querschnitten zwischen Theorie und massenspektrometrischem Experiment könnten von der (experimentell) nicht ganz eindeutigen Zuordnung der Ionisation in rotationsgebundene Molekülonen-Zustände zum AI- oder PI-Querschnitt herrühren, oder sie könnten vielleicht auch an einer ungenau bestimmten relativen Transmission des Massenfilters liegen.

4.5.2 Elektronenenergiespektren

Das erste hochaufgelöste Elektronenenergiespektrum für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ wurde von Čermák und Ozenne veröffentlicht [ČO71], wobei keine Zustandsselektion der beiden metastabilen Komponenten durchgeführt wurde. Seit dieser Zeit sind keine weiteren elektronenspektrometrischen Untersuchungen zu diesem System veröffentlicht worden, bis kürzlich von Thiel *et al.* [Thi03, TTY⁺03] erstmals zustandsselektiv die Energieverteilungen der emittierten Elektronen aufgenommen wurden. Im Folgenden sollen die mit Hilfe der komplexen, SO-gekoppelten Potentiale in der Näherung $\Delta J = 0$ berechneten Elektronenspektren mit diesen experimentellen Daten verglichen werden.

Zur Berechnung realistischer Elektronenenergiespektren müssen die experimentelle Stoßenergieverteilung sowie die Energieauflösung des Spektrometers berücksichtigt werden. Die entsprechenden Daten sind der Dissertation von F. Thiel entnommen [Thi03]. Die Geschwindigkeitsverteilung der metastabilen Argon-Atome kann durch

$$f(v) = K v^2 \exp \left[-\frac{m}{2kT} (v - u)^2 \right] \quad (4.7)$$

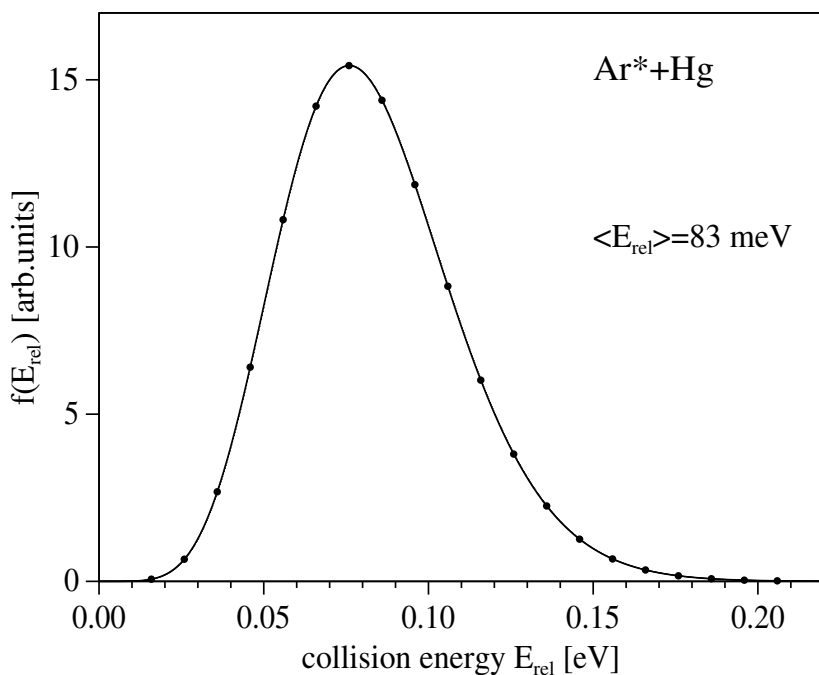


Abbildung 4.13: Experimentelle Stoßenergieverteilung (—) für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ [Thi03]. Die in den Rechnungen zu den Elektronenspektren berücksichtigten diskreten Stoßenergien sind mit • gekennzeichnet.

beschrieben werden (K ist die Normierungskonstante), mit einer (longitudinalen) Düsenstrahltemperatur von $T = 64 \text{ K}$ und einer Strahlgeschwindigkeit von $u = 607 \text{ m/s}$. Die effusive Geschwindigkeitsverteilung der Quecksilber-Atome ist ebenfalls durch Gleichung (4.7) gegeben, wobei $T = 380 \text{ K}$ und $u = 0 \text{ m/s}$ ist. Für sich senkrecht kreuzende Atomstrahlen und bei Berücksichtigung einer Divergenz des Hg-Strahls von $\pm 10^\circ$ ergibt sich die in Abbildung 4.13 dargestellte Stoßenergieverteilung mit einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{rel} \rangle = 83 \text{ meV}$ [Thi03]. Die diskreten Stoßenergien, welche zur Berechnung der Elektronenspektren verwendet wurden, sind mit Kreisen gekennzeichnet. Zur Berücksichtigung der Energieauflösung des Spektrometers wurden die Spektren mit einer Gaussfunktion der Breite $\Delta E_{\text{resol}} = 30 \text{ meV}$ (FWHM) gefaltet.

Die Energieverteilung der beim Prozess der Penning- bzw. assoziativen Ionisation emittierten Elektronen ergibt sich in lokaler Näherung aus dem Differenzpotential von Eingangskanal $V^*(R)$ und Ausgangskanal $V^+(R)$, $\varepsilon(R) = V^*(R) - V^+(R)$. Neben Rechnungen mit den im Rahmen dieser Arbeit berechneten Potentialen wurden auch Elektronenspektren bei Verwendung der von Appoloni *et al.* verwendeten Modellpotentiale durchgeführt. In Abbildung 4.14 sind zur Illustration der Unterschiede zum einen das Differenzpotential, welches sich für $\text{Ar}^*(^3P_2)\text{Hg}(^31)$ ergibt (die Differenzpotentiale für $\text{Ar}^*(^3P_2)\text{Hg}(^30_-)$ und $\text{Ar}^*(^3P_0)\text{Hg}(^30_-)$ sind nur leicht verschieden von dem dargestellten Differenzpotential), und zum anderen das Differenzpotential aus den Modellpotentialen dargestellt. Letzteres besitzt eine weitaus größere “Potentialtopftiefe”. Für eine feste Stoßenergie E_{rel} stammen Elektronen mit einer Energie kleiner als die Summe aus Sollenergie (asymptotische

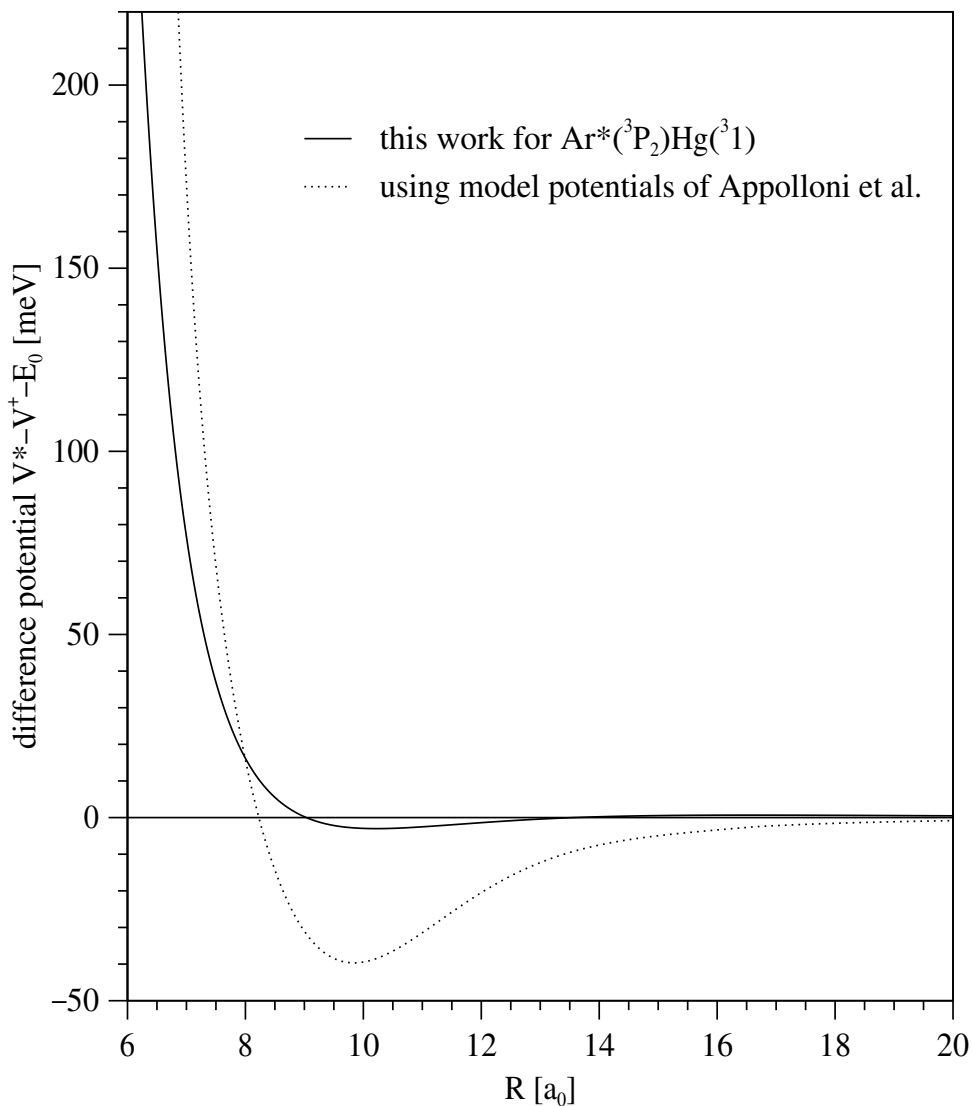


Abbildung 4.14: Vergleich der Differenzpotentiale (relativ zur Sollenergie $E_0 = E(\text{Ar}^*) - \text{IP}(\text{Hg})$) bei Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit berechneten Potentiale für $\text{Ar}^*(^3P_2)\text{Hg}(^3_1)$ und für die Modellpotentiale nach Appolloni *et al.* [ABH⁺87].

Energiedifferenz zwischen Eingangs- und Ausgangskanal: $E_0(^3P_J) = E(\text{Ar}^*(^3P_J)) - \text{IP}(\text{Hg})$ und Stoßenergie $\varepsilon < E_0 + E_{\text{rel}}$ aus einem Prozess der Penning-Ionisation, Elektronen mit einer Energie $\varepsilon \geq E_0 + E_{\text{rel}}$ aus einem Prozess der assoziativen Ionisation.

In Abbildung 4.15 sind die berechneten Elektronenenergiespektren mit den zustandsselektiert gemessenen Spektren von F. Thiel verglichen [Thi03]. Alle Spektren wurden auf gleiche Höhe im Maximum normiert. Die Sollenergie $E_0(^3P_J)$ ist jeweils eingezeichnet. Die Energieachse der experimentellen Spektren musste nur um +7 meV verschoben werden, um die energetische Lage der ansteigenden Flanke bei kleinen Elektronenenergien in Übereinstimmung mit den Rechnungen mit den SO-gekoppelten Potentiale zu bringen. Dieser Unterschied in der Energieachse kann

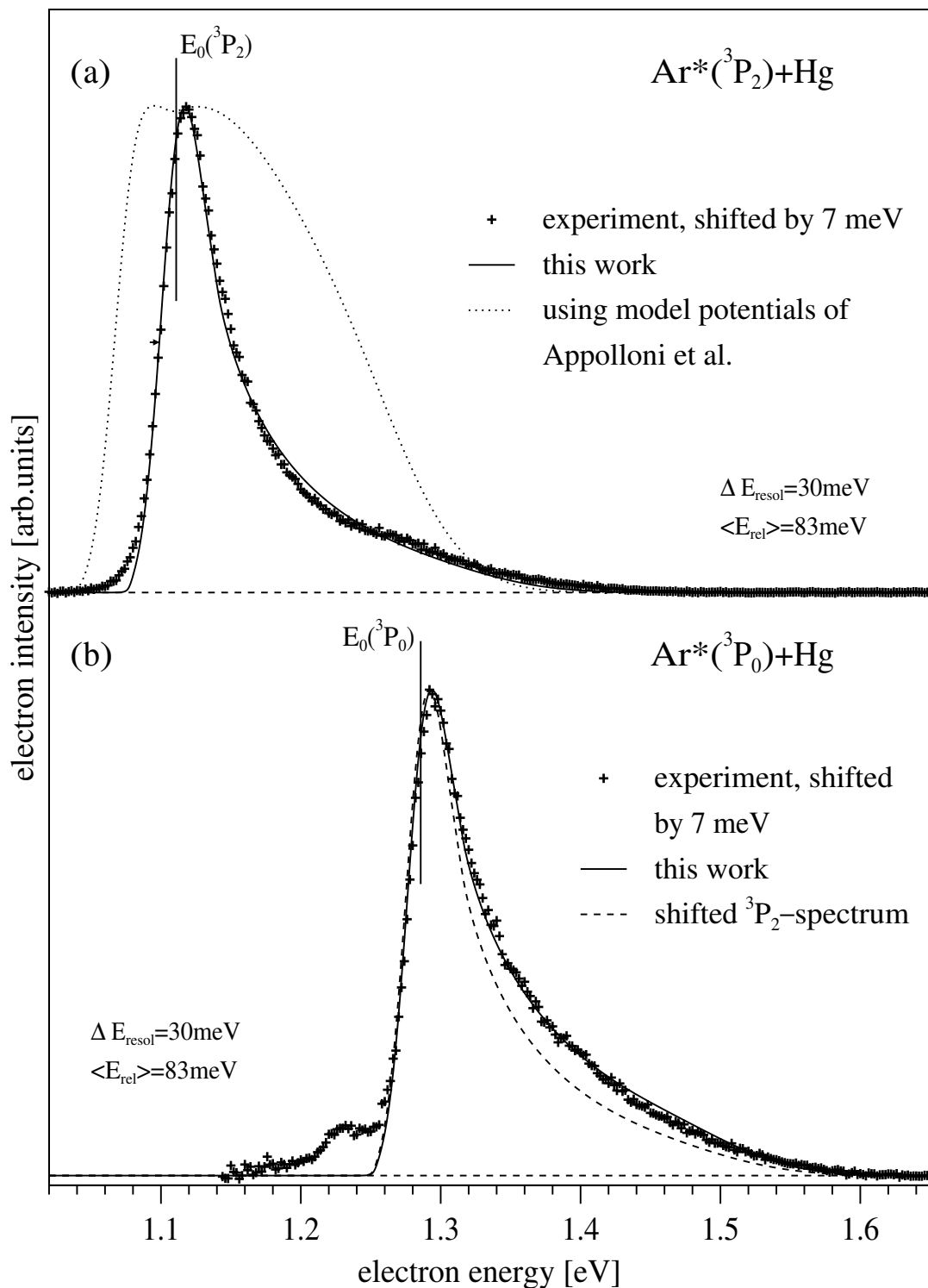


Abbildung 4.15: Vergleich experimenteller (+ [Thi03]) und berechneter Elektronenenergiespektren für die zustandsselektierten Stoßsysteme (a) $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{Hg}$ und (b) $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{Hg}$ (mittlere Stoßenergie $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 83 \text{ meV}$, Spektrometerraufösung $\Delta E_{\text{resol}} = 30 \text{ meV}$). Zum Vergleich der Form der beiden Spektren wurde in (b) das berechnete Spektrum für $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{Hg}$ gestrichelt eingezeichnet. Der kleine Pfeil in (a) gibt die Verschiebung der experimentellen Energieachse um +7 meV an.

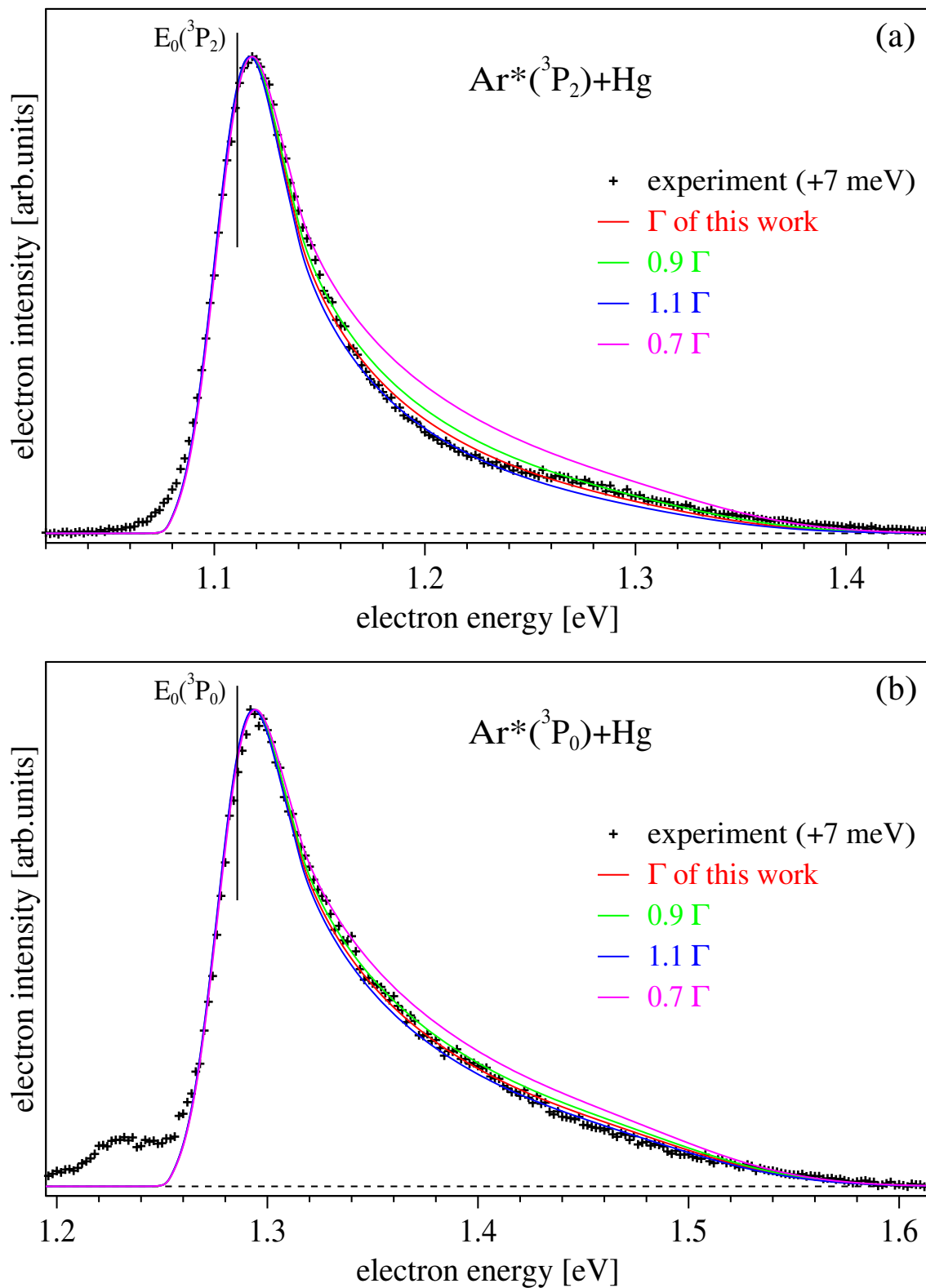


Abbildung 4.16: Berechnete Elektronenenergiespektren für die zustandsselektierten Stoßsysteme (a) $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{Hg}$ und (b) $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{Hg}$ bei Skalierung der Autoionisationsbreite im Vergleich mit experimentellen Elektronenenergiespektren (+ [Thi03]).

entweder an der experimentellen Energieeichung liegen (Fehler ± 10 meV [Thi03]) oder an einer zu geringen Topftiefe des Differenzpotentials, wofür die Ursache eher in einer zu geringen Attraktion im Resonanzpotential zu vermuten ist als in einem Fehler im ionischen Potential. Aufgrund der im Experiment vorliegenden Stoßenergieverteilung und Energieauflösung sind in den Spektren keine Rotations- oder Interferenz-Strukturen sichtbar. Die Rechnungen mit den SO-gekoppelten Potentialen liefern für beide metastabilen Komponenten eine gute Gesamtübereinstimmung mit den experimentellen Spektren. Es sei darauf hingewiesen, dass in den Rechnungen die Energieauflösung des Spektrometers nicht zur besseren Reproduktion der Experimente angepasst wurde, sondern dass die experimentell bestimmte Energieauflösung von $\Delta E_{\text{resol}} = 30$ meV [Thi03] verwendet wurde. Die etwas stärker ausgeprägte Flanke bei größeren Elektronenenergien für die $\text{Ar}^*(^3P_0)$ -Komponente wird richtig wiedergegeben, wie der gestrichelt gezeichnete direkte Vergleich mit der Form des Elektronenspektrums der $\text{Ar}^*(^3P_2)$ -Komponente zeigt. Die kleine Struktur bei 1.20–1.25 eV in der ansteigenden Flanke des PI-Teils des Elektronenspektrums für $\text{Ar}^*(^3P_0)$ kann im Rahmen der hier durchgeführten Rechnungen nicht reproduziert werden. Es wäre eine Kopplung des Resonanzzustandes an Zustände der Art $\text{Ar} + \text{Hg}^*(5d^9 6s^2 np)$ oder $\text{Ar} + \text{Hg}^*(5d^{10} 6p^2)$ denkbar (siehe Abbildung 4.1), welche dann — im Sinne eines Auger-Übergangs — in das Kontinuum autoionisieren könnten.

Das mit den Modellpotentialen nach Appolloni *et al.* berechnete Elektronenspektrum ist in Abbildung 4.15 mit dem experimentellen Spektrum für $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{Hg}$ verglichen. Es besitzt eine früher ansteigende Flanke bei kleinen Elektronenenergien als das mit den SO-gekoppelten Potentialen berechnete Spektrum, was natürlich auf die größere Topftiefe des Differenzpotentials zurückzuführen ist. Es ergibt sich ein viel breiterer Elektronenpeak mit einem größeren AI-Anteil, der weder die Form des experimentellen $\text{Ar}^*(^3P_2)$ -Spektrums noch die des $\text{Ar}^*(^3P_0)$ -Spektrums annähernd richtig beschreibt. Die Zwei-Peak-Struktur im Maximum rührt — wie in Testrechnungen festgestellt wurde — von der großen Topftiefe bei gleichzeitig großem “Gleichgewichtsabstand” (bei dem die Autoionisationsbreite klein ist) des Differenzpotentials her. Die mit den komplexen SO-Potentialen berechneten Elektronenspektren haben im Vergleich zu den Spektren nach Appolloni *et al.* einen deutlich schmalen Peak (mehr PI, weniger AI), da im für Penning-Ionisation relevanten Kernabstandsbereich, der aufgrund des flacheren Anstiegs des Differenzpotentials bei kleinen Kernabständen auch recht weit nach innen reicht (z.B. $R \gtrsim 7$ für $E_{\text{rel}} = 83$ meV), die Autoionisationsbreite deutlich größer ist.

Abbildung 4.16 zeigt die zustandsselektierten, experimentellen Elektronenspektren im Vergleich mit verschiedenen berechneten Spektren. In den Rechnungen wurden die Realteile der SO-Potentiale beibehalten und die *ab initio* Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ skaliert. Es sind die Ergebnisse für die Skalierungsfaktoren 0.9 und 1.1 sowie 0.7 dargestellt, letzterer ergibt sich durch Anpassung an das Verhältnis $\sigma_{\text{AI}}/\sigma_{\text{tot}} \approx 31.5\%$ bei $E_{\text{rel}} = 83$ meV von Appolloni *et al.* (siehe Abschnitt 4.5.1). Man kann sagen, dass die experimentellen Daten eine Variation der *ab initio* Autoionisationsbreite von $\pm 10\%$ zulassen.

In Abbildung 4.17 ist das nicht zustandsselektiert gemessene Elektronenspektrum von F. Thiel für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ mit einem berechneten Elektronenenergiespektrum unter Ver-

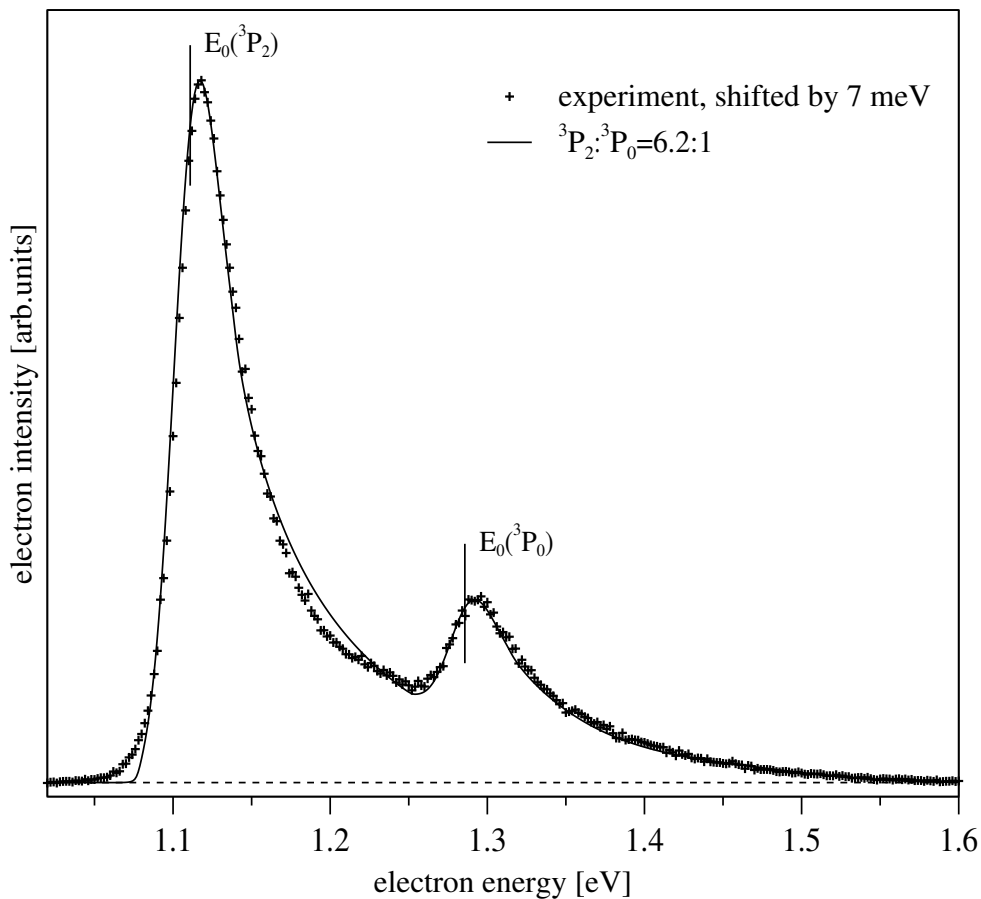


Abbildung 4.17: Vergleich eines experimentellen, nicht zustandsselektierten Elektronenenergiespektrums (+ [Thi03]) für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ mit einem unter Verwendung der SO-gekoppelten Potentiale berechneten Spektrum. Dabei wurde das in der Rechnung verwendete Flussverhältnis $\text{Ar}^*(^3P_2):\text{Ar}^*(^3P_0)=6.2:1$ angepasst, um die relativen experimentellen Peakhöhen richtig zu reproduzieren.

wendung der SO-gekoppelten Potentiale verglichen. Das in der Rechnung verwendete Flussverhältnis im Metastabilenstrahl von $\text{Ar}^*(^3P_2):\text{Ar}^*(^3P_0)=6.2:1$ wurde derart angepasst, dass die relativen Höhen der beiden experimentellen Elektronenpeaks richtig reproduziert werden. Dieses Flussverhältnis der Ar-Atome liegt zwar leicht unterhalb des in früheren Experimenten mit einer baugleichen Metastabilen-Quelle bestimmten Verhältnisses von $6.8(3):1$ [WHRH98], jedoch hängt die Strahlkomposition von den aktuellen Brenneigenschaften der Gasentladung zur Erzeugung der Metastabilen ab [HT03]. So haben Weissmann *et al.* [WGS⁺84] für eine ähnliche Quelle ein Verhältnis von $\text{Ar}^*(^3P_2):\text{Ar}^*(^3P_0)=6.3(2):1$ gemessen.

Um einen Einblick in die von experimentellen Gegebenheiten unbeeinflusste Struktur der Spektren zu erhalten, wurden für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{Hg}$ mit einer Spektrometerauflösung von $\Delta E_{\text{resol}} = 5 \text{ meV}$ Elektronenenergiespektren berechnet. Abbildung 4.18(a) zeigt berechnete Elektronenspektren für drei diskrete Stoßenergien $E_{\text{rel}} = 43, 83$ und 123 meV . Die Flächen

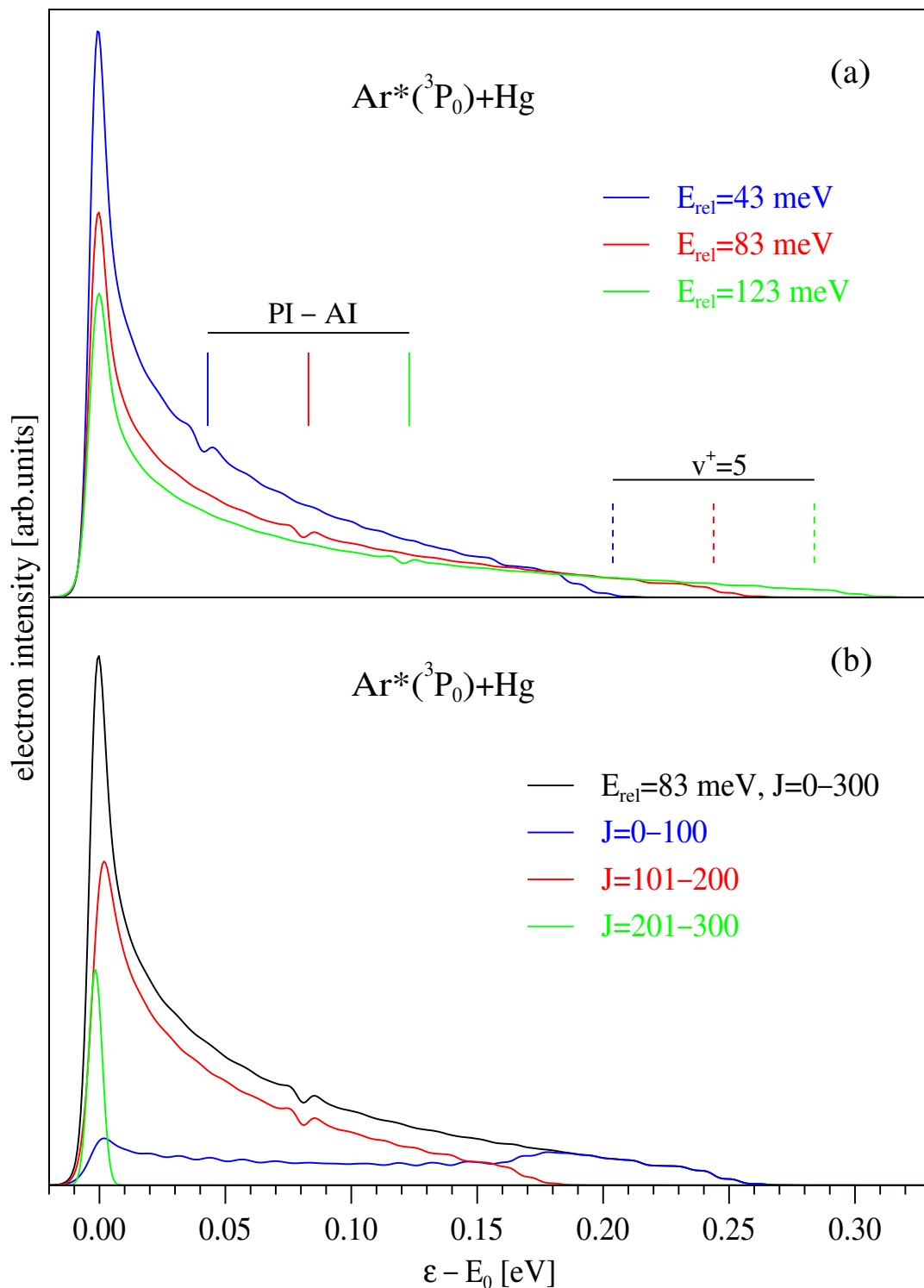


Abbildung 4.18: Berechnete Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{Hg}$ bei Verwendung einer Spektrometerrauflösung von $\Delta E_{\text{resol}} = 5 \text{ meV}$.

(a) Spektren für drei diskrete Stoßenergien. Die Energiepositionen des Übergangs von PI zu AI (vertikale durchgezogene Linien) und der Vibrationsstufe $v^+ = 5$ (vertikale gestrichelte Linien) sind eingezeichnet.

(b) Beiträge einzelner J -Bereiche zum Gesamtspektrum für $E_{\text{rel}} = 83 \text{ meV}$.

unter den Spektren spiegeln den totalen Ionisationsquerschnitt wieder, und man erkennt die Abnahme des Querschnitts mit der Stoßenergie. Das Maximum des Elektronenpeaks liegt für alle Stoßenergien bei der Sollenergie, $\varepsilon = E_0$, und der Peak ist sehr schmal (z.B. 15 meV FWHM bei $E_{\text{rel}} = 83$ meV). Dies bedeutet, dass die in den Experimenten beobachtete Form der Elektronenspektren in erster Linie durch die gegebene Spektrometerauflösung bestimmt ist. Beim Übergang von PI zu AI, $\varepsilon = E_0 + E_{\text{rel}}$ (in Abbildung 4.18(a) durch vertikale durchgezogene Linien gekennzeichnet), sind schwache Interferenzstrukturen in den Spektren zu beobachten. Die bei großen Elektronenenergien sichtbaren Stufen können dem Einsetzen von Rotationsmannigfaltigkeiten zu niedrigen Vibrationsniveaus v^+ zugeordnet werden. Ihre Energiepositionen ergeben sich aus $\varepsilon(v^+) = E_0 + E_B(v^+, J^+ = 0) + E_{\text{rel}}$, wobei E_B die Bindungsenergie des entsprechenden ionischen Endzustandes ($v^+, J^+ = 0$) ist. Diese dicht beieinander liegenden Stufen werden durch eine Stoßenergieverteilung schnell vollständig verwaschen. Exemplarisch sind in Abbildung 4.18(a) die Energiepositionen für $v^+ = 5$ durch vertikale gestrichelte Linien angegeben. Mit steigender Stoßenergie können sich die Stoßpartner immer näher kommen, und es können Übergänge in immer niedrigere ArHg^+ -Vibrationsniveaus stattfinden. Zusammenfassend kann man sagen, dass selbst bei einer Spektrometerauflösung von $\Delta E_{\text{resol}} \lesssim 5$ meV und einer sehr schmalen Stoßenergieverteilung in einem realistischen Experiment wahrscheinlich keine der eben beschriebenen Strukturen beobachtbar wäre, so dass eine Untersuchung unter verbesserten experimentellen Bedingungen nicht lohnenswert erscheint. In Abbildung 4.18(b) sind für die Stoßenergie $E_{\text{rel}} = 83$ meV die Beiträge der einzelnen Drehimpuls-Bereiche $J=0-100$, $J=101-200$ und $J=201-300$ zum Gesamtspektrum dargestellt. Während der Hauptpeak hauptsächlich aus Beiträgen von höheren Drehimpulsen aufgebaut ist, tragen zum AI-Teil bei größeren Elektronenenergien vor allem die kleinen Drehimpulse bei, bei denen sich die Teilchen näher kommen können, um dann in der Umgebung des klassischen Umkehrpunktes zu autoionisieren.

Kapitel 5

Das Stoßsystem $\text{Ar}^* + \text{H}$

5.1 Einleitung

Das System ArH ist ein typisches Beispiel für ein Rydberg-Molekül [Her87]. Das Grundzustandspotential ist repulsiv mit einem nur schwachen van der Waals-Minimum, aber es existieren viele gebundene angeregte Zustände. Diese besitzen Rydberg-Charakter mit einem schwach gebundenen äußersten Elektron, so dass ihre Potentialkurven im Bereich um den Gleichgewichtsabstand den Verlauf des Grundzustandspotentials des Ions ArH^+ widerspiegeln. Fast alle der bisher veröffentlichten quantenchemischen Rechnungen zu ArH -Potentialkurven wurden mit Blick auf eine Beschreibung des Rydberg-Spektrums durchgeführt [TFBP84, vHDP86, TPB90, PT92, TP94], weshalb die Rechnungen auf eine Beschreibung bei kleinen Kernabständen ($R \lesssim 5 a_0$) optimiert waren. Jungen *et al.* [JRA97] haben im Rahmen der R-Matrix-Theorie kombiniert mit der verallgemeinerten Quantendefekt-Theorie Rechnung zum elektronischen Spektrum von ArH vom Grundzustand bis zu hoch-angeregten Zuständen (effektive Hauptquantenzahlen $n_{\text{eff}} \approx 7$) durchgeführt, und sie konnten eine gute Übereinstimmung mit den verfügbaren experimentellen Daten erreichen.

In einer Reihe von Veröffentlichungen untersuchten Theodorakopoulos und Petsalakis die Rydberg-Spektren von ArH in MRD-CI-Rechnungen und bestimmten die Potentialkurven der untersten angeregten Zustände bis zur Asymptote $\text{Ar} + \text{H}^*(n = 4)$ sowie die Strahlungs-Lebensdauern der Rydberg-Zustände [TFBP84, TPB90, PT92, TP94, PT94]. Die Potentialkurven wurden dabei allerdings nur in zwei der Veröffentlichungen bis zu großen Kernabständen präsentiert [TPB90, PT94]. Asymptotisch liegen die Zustände $\text{Ar}^*(3p^5 4s) + \text{H}$ zwischen den Zuständen $\text{Ar} + \text{H}^*(n = 2)$ und $\text{Ar} + \text{H}^*(n = 3)$, und dies führt zu vermiedenen Kreuzungen der adiabatischen Zustände bei mittleren Kernabständen ($5 \lesssim R \lesssim 10 a_0$). Die Potentiale werden in Ref. [TPB90] und [PT94] nur graphisch angegeben, wobei nicht ersichtlich ist, bei welchen Kernabständen Rechnungen durchgeführt wurden und wo die Kurven interpoliert sind. Die Kurven zeigen bei mittleren Kernabständen “Stufen” und “Knicke”, von denen nicht klar ist, ob sie physikalischen Ursprungs oder nur ein Artefakt der Rechnung (Intruder-Problem, siehe Erklärung in Abschnitt 5.2.1) sind. Aus diesem Grund eignen sich diese Potentiale nicht als Grundlage für eine Berechnung der Kerndynamik. Ein Interesse an

der adäquaten Beschreibung der Zustände zu den Asymptoten $\text{Ar}^* + \text{H}$ hatten Vance und Gallup [VG80] sowie Chambaud *et al.* [CLP85] in ihren theoretischen Untersuchungen zum Energietransferprozess $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H} \rightarrow \text{Ar} + \text{H}^*(n = 2)$. Chambaud *et al.* führten ihre MRCI-Rechnungen allerdings nur in einem kleinen Kernabstandsbereich $5 \lesssim R \lesssim 8 a_0$ durch. Vance und Gallup berechneten in Multikonfigurations-Valenz-Bindungs-Rechnungen (MVB) die vollständigen Potentialkurven ($1.5 \lesssim R \lesssim 20 a_0$) zu den Asymptoten $\text{Ar} + \text{H}^*(n = 2)$ und $\text{Ar}^*(3p^54s) + \text{H}$, jedoch berücksichtigten diese Rechnungen nur wenig Elektronenkorrelation, wie der Vergleich mit den MRCI-Rechnungen von Petsalakis und Theodorakopoulos [PT94] zeigt.

Aus diesen Gründen wurden im Rahmen dieser Arbeit als ein erster Schritt zur Berechnung von diabatischen Potentialen, welche zur Berechnung der Kerndynamik des Stoßsystems $\text{Ar}^* + \text{H}$ geeignet sind, MCSCF-Rechnungen zu den untersten angeregten Potentialkurven zu den Asymptoten $\text{Ar} + \text{H}^*(n = 2)$ und $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$ durchgeführt. Ziel war es dabei, adiabatische Potentialkurven ohne Unstetigkeiten und eine überzeugende diabatische Darstellung der involvierten Zustände zu erreichen. Außerdem sollte die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Ar^+ -Rumpf, welche in keiner der bisher durchgeführten Rechnungen behandelt wurde und welche für die Ionisation im System $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$ relevant ist, berücksichtigt werden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abschnitt 5.2 dargelegt. Diese MCSCF-Rechnungen bilden eine geeignete Grundlage für eine weitere Behandlung auf MRCI-Niveau, welche aber aus zeitlichen Gründen nicht mehr im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden konnte, da die unvorhergesehene Bearbeitung der Alkali-Quecksilber-Systeme mit Blick auf das System $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ vorrangig zu behandeln war. Abschnitt 5.3 beschäftigt sich dann mit Rechnungen zum direkten Ionisationsmechanismus der assoziativen Ionisation. Hierfür wurde ein komplexes Resonanzpotential durch Feshbach-Projektion in MRCI-Rechnungen bestimmt und zur Berechnung von Elektronenenergiespektren verwendet.

5.2 Der Stoßkomplex $\text{Ar}^* + \text{H}$

5.2.1 Details der MCSCF-Rechnungen mit Spin-Bahn-Wechselwirkung

Für Argon und Wasserstoff wurden ähnliche Basissätze wie in der ArH^+ -Rechnung verwendet (siehe Abschnitt 5.3.1). In der in Tabelle C.5 angegebenen Ar-Basis wurden die je zwei diffusesten s- und p-Funktionen durch Funktionen mit den Exponenten 0.013 und 0.006 für s und 0.038, 0.016 und 0.008 für p ersetzt; die innerste f- sowie die beiden g-Funktionen wurden weggelassen, da sie in MCSCF-Rechnungen ohne Berücksichtigung der Korrelation mit dem Rumpf nicht erforderlich sind. Die d-Basis bestand aus den Exponenten 2.4, 0.85, 0.33, 0.13 und 0.055. Für Wasserstoff wurde die s- und d-Basis aus Tabelle C.6 benutzt. Zur Beschreibung der Rydberg-Zustände wurde die s-Basis um Funktionen mit den Exponenten 0.0075 und 0.0038 erweitert, die p-Basis bestand aus Funktionen mit den Exponenten 1.1, 0.3, 0.13, 0.05 und 0.022. Die Basis reicht zur Beschreibung von $\text{H}^*(3s)$ aus, $\text{H}^*(3p)$ und $\text{H}^*(3d)$ werden nicht mehr beschrieben.

Problematisch war bei den Rechnungen das in der Quantenchemie wohl bekannte Phänomen

des “Intruders”, d.h. das Eindringen eines Zustandes in den Unterraum der zu optimierenden Zustände in Verbindung mit dem Verdrängen eines anderen Zustandes (“Extruder”). Dies führt insbesondere dann zu Unstetigkeiten, wenn sich die elektronische Struktur des Intruders und des Extruders stark unterscheiden. Im Fall von ArH kreuzen bei Kernabständen $R \lesssim 6 a_0$ “von oben” Zustände mit Rydberg-Charakter Ar-H*($nl, n \geq 3$), unter den interessierenden Ar*-H-Zustand. Damit ändert sich das Verhältnis von Zuständen mit geschlossener und offener Ar($3p$)-Schale, welche in einer MCSCF-Rechnung gleichzeitig optimiert werden. Dies hat zur Folge, dass sich auch die Orbitale, welche ja in der MCSCF-Rechnung optimiert werden, ändern und eine Unstetigkeit aufweisen. Um dieses Problem zu mildern, wurden — wie im nächsten Absatz genauer erläutert werden wird — die Ar($3p$)-Orbitale erst in einer kleinen MCSCF-Rechnung ohne Rydberg-Konfigurationen festgelegt und dann wurde der Konfigurationsraum stückweise erweitert.

Die Rumpforbitale Ar($1s$), Ar($2s$) und Ar($2p$) werden in einer SCF-Rechnung für den ArH-Grundzustand festgelegt und bleiben in den folgenden MCSCF-Rechnungen eingefroren (frozen core approximation). In einer MCSCF-Rechnung mit den 8 folgenden $^2\Sigma$ -Konfigurationen¹

$3s^2 3p_\pi^4 3p_\sigma^2 6\sigma$	entspricht asymptotisch:	Ar + H
$3s^2 3p_\pi^4 3p_\sigma^2 7\sigma$		Ar + H ⁺
$3s^2 3p_\pi^4 2(3p_\sigma 8\sigma) 6\sigma$		Ar*($3p^5 4s(^3P)$) + H
$3s^2 3p_\pi^4 2(1(3p_\sigma 8\sigma) 6\sigma)$		Ar*($3p^5 4s(^1P)$) + H
$3s^2 3p_\pi^4 3p_\sigma 6\sigma^2$		Ar ⁺ ($3p^5$) + H ⁻ ($1s^2$)
$3s^2 3p_\pi^4 3p_\sigma 8\sigma^2$		Ar ⁻ ($3p^5 4s^2$) + H ⁺
$3s^2 3p_\pi^4 3p_\sigma 3\pi_x^2$	zur Korrelation	
$3s^2 3p_\pi^4 3p_\sigma 3\pi_y^2$	zur Korrelation	

werden die Ar($3s$)- und Ar($3p$)-Orbitale definiert. Sie bleiben in den dann folgenden MCSCF-Rechnungen eingefroren. Der Grundzustand von ArH⁺ kann dadurch berücksichtigt werden, dass durch einen räumlich begrenzten Potentialtopf an einem weit entfernten Ghost-Atom (Kern ohne Kernladung, mit Basis) ein Elektron “eingefangen” wird (Orbital 7σ). Die energetische Lage des Zustandes kann über die Potentialtopftiefe am Ghost-Atom eingestellt werden, er wurde zwischen den neutralen Grundzustand und den ersten angeregten Zustand Ar + H*($n = 2$) gelegt. Im MCSCF werden die untersten drei Zustände, welche zu Ar + H, Ar + H⁺ und Ar*(3P) + H korrespondieren, optimiert. Dabei werden die Zustände im Verhältnis 2.28 : 2.28 : 1 gewichtet, um die experimentelle Anregungsenergie von Ar*(3P) richtig zu reproduzieren. Die Valenzorbitale 6σ – 11σ und $3\pi_{x,y}$ – $4\pi_{x,y}$ werden in einer MCSCF-Rechnung bestimmt, in welcher die neun tiefsten Zustände (bei gleicher Gewichtung) optimiert werden. Der Referenzraum enthält neben der ArH⁺-Konfiguration $3p_\sigma^2 7\sigma$ alle Σ -Determinanten mit $M_S = 1/2$, die sich bei Verteilung von drei Elektronen in den Orbitalen $3p_\sigma$, 6σ , 8σ – 11σ , 3π – 4π unter der Nebenbedingung, dass $3p_\sigma$ mindestens einfach besetzt ist, ergeben. Für das endgültige MCSCF wird der aktive Raum nochmal um die drei Orbitale 12σ und $5\pi_{x,y}$ erweitert. Der Referenzraum ergibt sich analog wie eben beschrieben,

¹Die inneren Molekülorbitale 1σ – 5σ und 1π – 2π werden im Folgenden mit den ihnen asymptotisch entsprechenden atomaren Bezeichnungen Ar($1s$)–Ar($3p$) (oder kurz $1s$ – $3p$) benannt, wobei die Rumpforbital der besseren Übersicht halber weggelassen werden. Für die Valenzorbitale werden die Molekülorbital-Bezeichnungen verwendet. Die Kopplung der Spins wird durch die Schreibweise mit Klammern und hochgestellter Multiplizität angegeben.

$M_J=1/2$	$\Sigma, M_S=1/2$			$\Pi, M_S=-1/2$			$\Pi, M_S=3/2$
	$p_0\alpha\alpha\beta$	$p_0\alpha\beta\alpha$	$p_0\beta\alpha\alpha$	$p_+\beta\alpha\beta$	$p_+\beta\beta\alpha$	$p_+\alpha\beta\beta$	$p_-\alpha\alpha\alpha$
$p_0\alpha\alpha\beta$	0			$\frac{\lambda}{\sqrt{2}}$			
$p_0\alpha\beta\alpha$		0			$\frac{\lambda}{\sqrt{2}}$		
$p_0\beta\alpha\alpha$			0			0	$\frac{\lambda}{\sqrt{2}}$
$p_+\beta\alpha\beta$	$\frac{\lambda}{\sqrt{2}}$			$-\frac{\lambda}{2}$			
$p_+\beta\beta\alpha$		$\frac{\lambda}{\sqrt{2}}$			$-\frac{\lambda}{2}$		
$p_+\alpha\beta\beta$			0			$\frac{\lambda}{2}$	
$p_-\alpha\alpha\alpha$			$\frac{\lambda}{\sqrt{2}}$				$-\frac{\lambda}{2}$

Tabelle 5.1: Elemente der Spin-Bahn-Matrix für Ar*(3p⁵4s)H in der ungekoppelten Basis $|l_1, m_1\rangle|s_1, m_{s_1}\rangle|s_2, m_{s_2}\rangle|s_3, m_{s_3}\rangle$. Leere Matricelemente sind gleich Null.

nur die Rydberg-Konfiguration $3p_\sigma^2 12\sigma$ musste aufgrund des Intruder-Problems herausgenommen werden. Damit handelt es sich um 81 Determinanten mit Σ -Symmetrie und $M_S = 1/2$. Nun müssen alle weiteren Determinanten, die für die Berücksichtigung der SO-Kopplung später benötigt werden, noch hinzugefügt werden. Dazu werden in zwei analog aufgebauten MCSCF-Rechnungen die entsprechenden Zustände in Π -Symmetrie zuerst für $M_S = -1/2$ und dann für $M_S = 3/2$ berechnet, wobei alle Orbitale eingefroren bleiben. Der Referenzraum für $M_S = -1/2$ enthält dieselben Determinanten mit einfach-besetztem $3p$ -Orbital wie in Σ -Symmetrie, wobei $3p_\sigma$ durch $3p_{\pi_x}$ zu ersetzen ist, sowie die Konfiguration $3p_{\pi_x}^2 3\pi_x$ (entspricht ArH*(2p_x)). Es werden vier Zustände in einem Referenzraum mit 76 Determinanten berechnet. Der Referenzraum für $M_S = 3/2$ besteht aus den 21 möglichen Determinanten mit einfach-besetztem $3p_{\pi_x}$ -Orbital, und es wird ein Zustand berechnet. Die 14 so erhaltenen adiabatischen Potentialkurven bilden die Grundlage für die anschließende Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung und die Diabatisierung. Der BSSE lag beim Kernabstand $R = 2.5 a_0$ maximal in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-5}$ Hartree und ist somit in Anbetracht der hier relevanten Wechselwirkungsenergien vernachlässigbar. Die Potentiale sind in Abbildung 5.1 dargestellt (die Daten sind im Anhang in den Tabellen F.2 und F.3 aufgelistet).

Die Spin-Bahn-Kopplung im Ar⁺-Rumpf wird wieder in der Näherung berücksichtigt, dass der molekulare Spin-Bahn-Parameter durch den atomaren Spin-Bahn-Parameter angenähert und als unabhängig vom Kernabstand angenommen wird. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Spin-Bahn-Matrix ist prinzipiell analog zu der in Abschnitt 4.4.3 und in Anhang B beschriebenen Vorgehensweise, nur dass jetzt drei Valenzelektronen berücksichtigt werden müssen. Als Basis wurde — wie oben bei der Beschreibung der MCSCF-Rechnungen bereits erwähnt — die ungekoppelte Basis $|l_1, m_1\rangle|s_1, m_{s_1}\rangle|s_2, m_{s_2}\rangle|s_3, m_{s_3}\rangle$ verwendet. Hierbei steht der Index 1 für das Ar(3p)-Loch, die Indizes 2 und 3 stehen für ein Elektron in einem der anderen in der MCSCF-Rechnungen berücksichtigten Molekülorbitale, wobei hier nur der Spin dieser Elektronen relevant ist. Mit Hilfe der Formeln (4.3)–(4.5) lässt sich die Spin-Bahn-Matrix in der ungekoppelten Basis berechnen. Mit der abgekürzten Schreibweise $|l_1, m_1\rangle = |1, 1\rangle = p_+$, $|1, 0\rangle = p_0$ und $|1, -1\rangle = p_-$ sowie

$|s, m_s\rangle = |1/2, 1/2\rangle = \alpha$ und $|1/2, -1/2\rangle = \beta$ ergibt sich (für eine feste Konfiguration) die in Tabelle 5.1 angegebene SO-Matrix für den Unterraum $M_J = 1/2$.

Aus den drei MCSCF-Rechnungen wird die elektronische Hamilton-Matrix des Gesamttraums (in der ungekoppelten Basis) aufgebaut, und die SO-Matrixelemente werden für jede Konfiguration mit $\text{Ar}(3p)$ -Loch an den entsprechenden Stellen hinzu addiert. Durch Diagonalisierung erhält man die adiabatischen SO-gekoppelten Zustände, welche in Abbildung 5.2 dargestellt sind. Eine Diabatisierung der Zustände wird basierend auf Orbital-Besetzungen durchgeführt: Der Konfigurationsraum wird in zwei Unterräume aufgeteilt, zum einen mit geschlossenen $\text{Ar}(3p^6)$ -Konfigurationen und zum anderen mit $\text{Ar}^+(3p^5)$ -Konfigurationen, und die Hamilton-Matrix (inklusive SO-Matrix) wird nur in den beiden Unterräumen diagonalisiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.3 zu sehen.

5.2.2 Diskussion

In Abbildung 5.1 sind die 14 berechneten adiabatischen Potentiale dargestellt: neun Zustände in Σ -Symmetrie mit $M_S = 1/2$ (acht ArH und ein ArH^+ Zustand), vier Zustände in Π -Symmetrie mit $M_S = -1/2$ und ein Zustand in Π -Symmetrie mit $M_S = 3/2$. Der dritte Π -Zustand mit $M_S = -1/2$ ist entartet mit dem betrachteten $M_S = 3/2$ -Zustand [$\text{Ar}^*(^3P)\text{H}(^4\Pi)$]. Unter diesen Π -Zuständen findet sich nur ein Π -Zustand mit Rydberg-Charakter, da in dieser Symmetrie nur eine Rydberg-artige Konfiguration im Referenzraum enthalten ist. Eigentlich liegt in der Nähe des dritten und vierten Σ -Rydberg-Potentials ein weiterer Π -Zustand. Ebenfalls nicht in den Rechnungen berücksichtigt ist ein Δ -Zustand, welcher ebenfalls in diesem energetischen Bereich liegt. Der oberste Zustand in Σ -Symmetrie ist aufgrund der beschränkten H-Basis asymptotisch vom Typ Ar^+H^- . Er musste mitberücksichtigt werden, um glatte Kurven zu erhalten (Intruder-Problem). In Tabelle 5.2 sind die Energien der niedrigsten ArH -Zustände in der Nähe des Minimums relativ zum ersten angeregten Zustand $\text{A } ^2\Sigma$ aus Experiment und verschiedenen Rechnungen miteinander verglichen. Die MCSCF-Rechnungen, welche für eine Beschreibung des Resonanzzustandes $\text{Ar}^*(^3P)\text{H}$ optimiert wurden und in welchen die Rydberg-Zustände nur durch je eine Determinante beschrieben werden, liefern natürlich etwas schlechtere Ergebnisse als die neuesten, zur Beschreibung der Rydberg-Zustände optimierten MRD-CI-Rechnungen von Petsalakis und Theodorakopoulos [PT94]. Weder die Rechnungen von Petsalakis und Theodorakopoulos noch die R-Matrix-Rechnung von Jungen *et al.* [JRA97] können die neuesten experimentellen Daten von Dabrowski *et al.* [DTW98, DTLW98] ganz reproduzieren. Zum Vergleich wurden im Rahmen dieser Arbeit bei $R = 2.5 a_0$ CCSD(T)-Rechnungen zu den vier Zuständen X $^2\Sigma$, A $^2\Sigma$, B $^2\Pi$ und C $^2\Sigma$ durchgeführt, wobei für die angeregten $^2\Sigma$ -Zustände die neue, in Abschnitt 3.3.1 bereits beschriebene CCSD(T)-Methode [SM03] verwendet wurde. In den Rechnungen wurden die äußeren 9 Elektronen außerhalb des Ar-Rumpfes $1s^2 2s^2 2p^6$ korreliert. Für Argon wurde, da in den CCSD(T)-Rechnungen die Korrelation mit der $n = 3$ -Schale berücksichtigt wird, die größere Basis aus der ArH^+ -Rechnung verwendet (siehe Abschnitt 5.3.1), für Wasserstoff wurde dieselbe Basis wie in den MCSCF-Rechnungen benutzt. Man sieht, dass die CCSD(T)-Rechnungen die beiden experimentellen Energiedifferenzen deutlich besser wiedergeben (relative Abweichungen

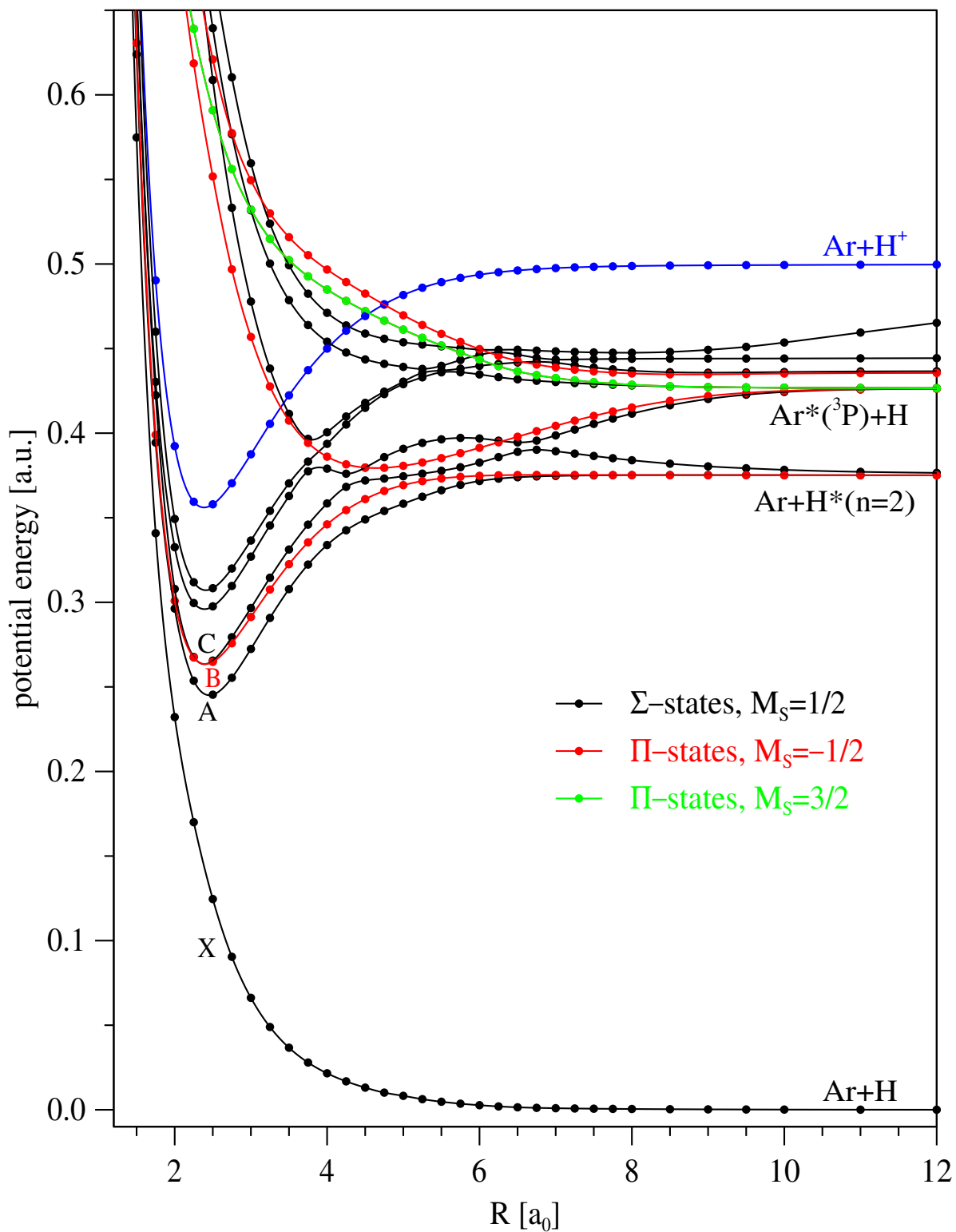


Abbildung 5.1: Adiabatische Potentiale für die untersten Zustände von ArH und den Grundzustand von ArH^+ aus MCSCF-Rechnungen (siehe Text für Details).

	$X \ ^2\Sigma$	$A \ ^2\Sigma$	$B \ ^2\Pi$	$C \ ^2\Sigma$
Experiment (Emissionsspektroskopie), Dabrowski <i>et al.</i> [DTLW98]		0.000	0.759	0.759
Multikonfigurations-Valenz-Bindungs-Rechnung ^a , Vance und Gallup [VG80]	-3.77	0.00	0.49	1.00
MRD-CI-Rechnung ^a , van Hemert <i>et al.</i> [vHDP86]	-3.41	0.00	0.62	0.63
MRD-CI-Rechnung ^a , Petsalakis und Theodorakopoulos [PT94]	-3.33	0.00	0.60	0.66
R-Matrix-Rechnung mit Quantendefekt-Theorie ^b , Jungen <i>et al.</i> [JRA97]	-2.970 ^a	0.046	0.773	0.576
MCSCF-Rechnung ^a , diese Arbeit	-3.29	0.00	0.53	0.55
CCSD(T)-Rechnung ^a , diese Arbeit	-3.378	0.000	0.762	0.773

^a beim Kernabstand $R = 2.5 a_0$

^b beim Kernabstand $R = 2.43 a_0$

Tabelle 5.2: Energien der niedrigsten ArH -Zustände (in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes des Ions ArH^+) relativ zum ersten angeregten $^2\Sigma$ -Zustand. Die theoretischen Energien von Jungen *et al.* [JRA97] ergeben sich aus den berechneten effektiven Hauptquantenzahlen mittels des experimentellen Ionisationspotentials des ersten angeregten Zustandes $A \ ^2\Sigma$. Alle Größen sind in eV angegeben.

kleiner als 2%) als die bisherigen Rechnungen. Eine Berechnung der angeregten Zustände mit der Coupled-Cluster-Methode ist allerdings nur für den Kernabstandsbereich sinnvoll, in dem die Wellenfunktion in guter Näherung durch die Referenzwellenfunktion aus einem ionischen Rumpf mit einem einzelnen angeregten Valenzelektron beschrieben wird.

Die adiabatischen Potentialkurven nach Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Ar^+ -Rumpf sind in Abbildung 5.2 dargestellt und in Abbildung 5.3 sind die Potentiale nach Diabatisierung zu sehen. In beiden Abbildungen sind die Potentiale zu den Asymptoten $\text{Ar} + \text{H}^*$ in schwarz und die Potentiale zu den Asymptoten $\text{Ar}^* + \text{H}$ in rot oder grün dargestellt. Das Potential des asymptotisch obersten Zustandes, welches zur Stabilisierung der Rechnung mitberücksichtigt werden musste, ist in beiden Abbildungen gestrichelt eingezeichnet, da es aufgrund der Beschränktheit der Basis asymptotisch keinem echten Zustand entspricht. In Abbildung 5.2 ist das ionische Potential der MCSCF-Rechnung zu sehen (wie in Abbildung 5.1), wohingegen in Abbildung 5.3 für ArH^+ das Ergebnis einer CCSD(T)-Rechnung, welche in Abschnitt 5.3.1 noch näher erläutert werden wird, dargestellt ist.

In Abbildung 5.2 ist in grün die Asymptote zur metastabilen Komponente $\text{Ar}^*(^3P_0)$ sowie das einzige zugehörige (adiabatische) Potential hervorgehoben. In cyan ist die metastabile Komponente $\text{Ar}^*(^3P_2)$ gekennzeichnet. Die gestrichelte grüne Linie deutet die Stoßenergie $E_{\text{rel}} = 40 \text{ meV}$ im Eingangskanal $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ an. Bei dieser Stoßenergie, welche der mittleren Stoßenergie in den elektronenspektrometrischen Untersuchungen von F. Thiel entspricht [Thi03], kann der Stoß-

komplex $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ entlang des einen repulsiven Potentials nicht zu genügend kleinen Kernabständen gelangen, um ins Kontinuum $\text{ArH}^+ + e^-$ zu autoionisieren. Man würde also für diese metastabile Komponente keine Autoionisation erwarten, jedoch zeigen verschiedene Experimente [Rot98, Thi03], dass sowohl für $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$ als auch für $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ assoziative Ionisation auftritt. Roth bestimmte den totalen Ionisationsquerschnitt für die beiden metastabilen Komponenten zu $\sigma_I(^3P_2) = 0.4 \text{ \AA}^2$ und $\sigma_I(^3P_0) = 0.5 \text{ \AA}^2$ [Rot98]. Es muss also Kopplungen im asymptotischen Bereich zwischen den Spin-Bahn-Komponenten geben, welche für $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ zu einer Propagation des Systems entlang einer der bindenden Potentialkurven führen. Auf diesen Aspekt wird gleich noch einmal eingegangen werden.

In Abbildung 5.3 sind neben den untersten fünf berechneten Zuständen der Art $\text{Ar}(3p^6)\text{H}^*(nl)$ auch einige Potentiale V^{**} höherer Rydberg-Zustände schematisch durch gepunktete Linien angedeutet. Zu den Asymptoten von $\text{Ar}^* + \text{H}$ gehören zwei bindende Potentialkurven, die übrigen sind repulsiv. Bei thermischen Stoßenergien kann es — wie eben bereits diskutiert — nur bei Propagation entlang dieser bindenden Potentialkurven zu Autoionisation kommen, weshalb im folgenden nur diese Potentiale V^* betrachtet werden. Betrachten wir die niedrigste metastabile Komponente $\text{Ar}^*(^3P_2)$ und das zugehörige bindende Potential, welches in Abbildung 5.3 in grün hervorgehoben ist, so sind zwei unterschiedliche Mechanismen denkbar, welche zur Ionisation führen. Beim direkten Ionisationsmechanismus propagiert das Stoßsystem entlang der (diabatischen) Eingangspotentialkurve $V^*(R)$ zu kleinen Kernabständen und taucht, sofern die Kopplung von V^* an die Potentialkurven zur Asymptote $\text{Ar} + \text{H}^*(n = 2)$ sowie an die weiteren Rydberg-Zustände V^{**} keinen Wechsel auf eine andere Potentialkurve bewirkt, ins Kontinuum der Endzustände $\text{ArH}^+ + e^-$ ein, in die es durch elektronische Kopplung zerfallen kann. Eine Beschreibung des Elektronenenergiespektrums im Rahmen der in Abschnitt 2.3 vorgestellten Theorie der Penning-Systeme (bei welchen PI und AI auftritt) sollte dann — vorausgesetzt die lokale Näherung gilt — für nicht zu kleine Elektronenenergien zufriedenstellende Ergebnisse liefern. Die Energie eines beim Kernabstand R emittierten Elektrons ist dann durch das Differenzpotential $V^*(R) - V^+(R)$ gegeben. Besteht hingegen ein nennenswerter Transfer aus der Kurve V^* in Rydberg-Zustände (1. Schritt), so propagiert das System entlang einer der Potentialkurven V^{**} . Ein Zerfall in das Kontinuum ist dann in einem 2. Schritt durch dynamische (rovibronische) Kopplung möglich. Man bezeichnet diesen Mechanismus als indirekten oder zweistufigen Ionisationsmechanismus. Elektronen, welche aus dem Stoßkomplex mittels dieses Mechanismus emittiert werden, müssen ihre kinetische Energie aus der Schwerteilchenbewegung beziehen. Da diese ihren momentanen Zustand beibehalten will, sind bei thermischen Stoßenergien für das entsprechende Elektronenspektrum lediglich Intensitätsbeiträge nahe Null eV zu erwarten. Solch niederenergetische Elektronen sind experimentell sehr schwer zuverlässig nachzuweisen, was eine experimentelle Überprüfung der Frage, ob bzw. inwieweit der Transfer in Rydberg-Zustände mit nachfolgender Autoionisation durch dynamische Kopplung zur assoziativen Ionisation beiträgt, sehr schwierig macht.

Neben der Autoionisation kann es im Stoßkomplex $\text{Ar}^* + \text{H}$ auch zu einem Energietransferprozess $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H} \rightarrow \text{Ar} + \text{H}^*(n = 2)$ kommen. Dieser Prozess kann über Kurvenkreuzungen von V^* direkt in die Potentialkurven zur $\text{H}^*(n = 2)$ -Asymptote oder durch mehrere Kreuzungen über die Rydberg-Zustände in das Dissoziationskontinuum $\text{Ar} + \text{H}^*(n = 2)$ ablaufen. Von Cly-

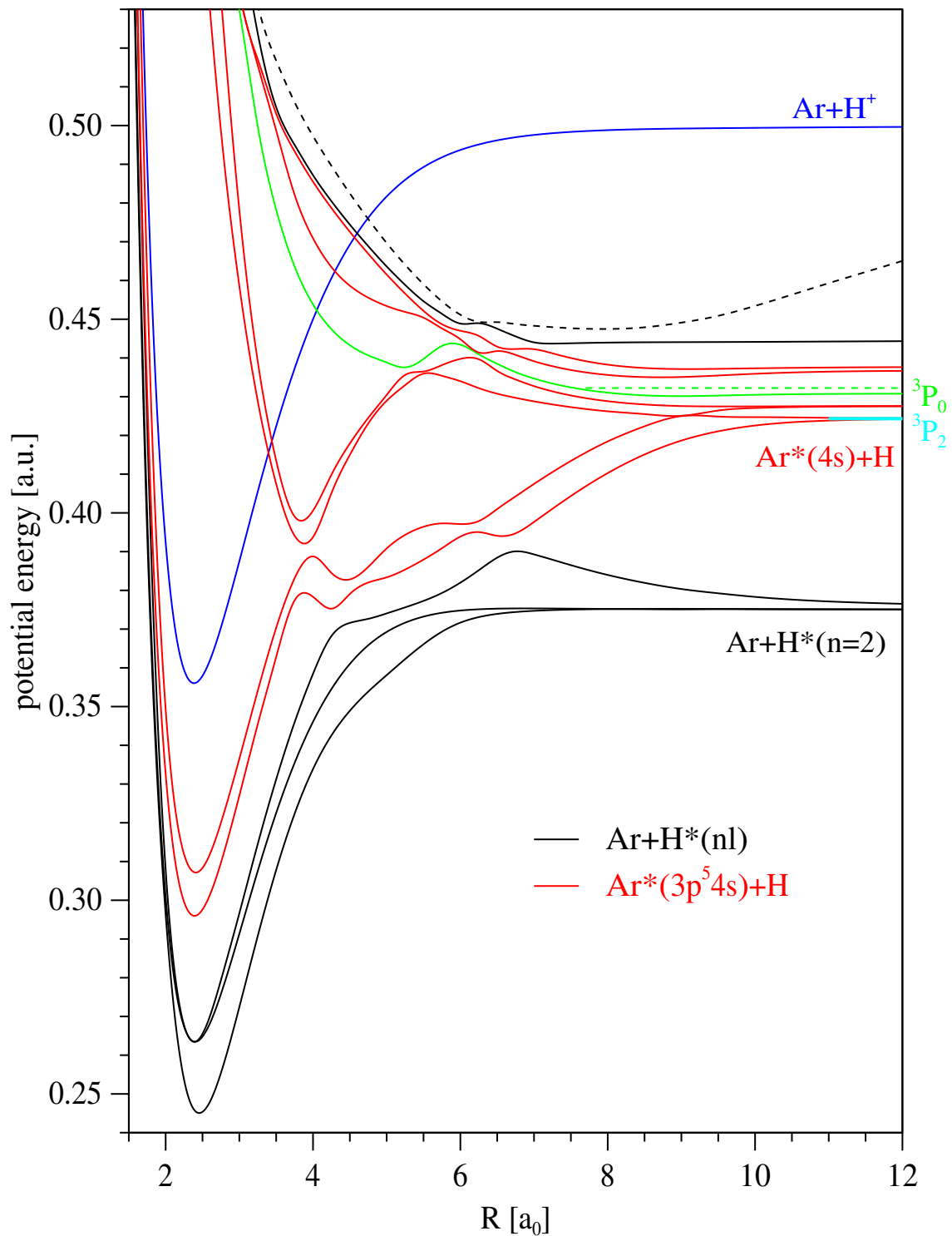


Abbildung 5.2: Adiabatische Potentiale aus Abbildung 5.1 für die untersten angeregten ArH -Zustände nach Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Ar^+ -Rumpf. In schwarz sind Potentiale zu den Asymptoten $\text{Ar} + \text{H}^*$ und in rot oder grün Potentiale zu $\text{Ar}^* + \text{H}$ dargestellt. Das Potential zur Asymptote $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ ist in grün hervorgehoben und die gestrichelte horizontale grüne Linie deutet die Stoßenergie $E_{\text{rel}} = 40 \text{ meV}$ an (siehe Text für Details).

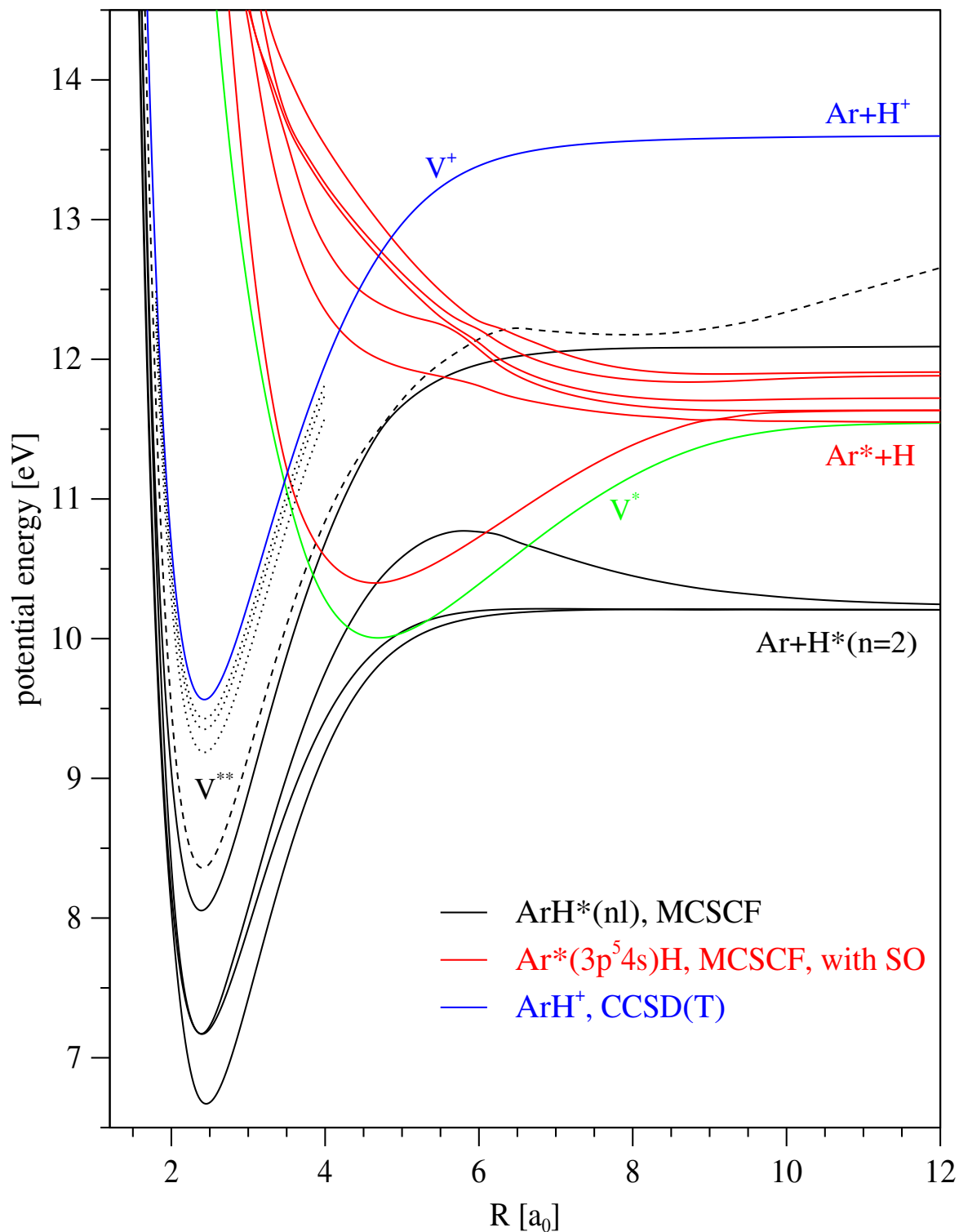


Abbildung 5.3: Diabatische Potentiale für die untersten angeregten ArH -Zustände bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Ar^+ -Rumpf. Potentiale mit Rydberg-Charakter ArH^* sind in schwarz, Potentiale zu den Asymptoten $\text{Ar}^*(4s) + \text{H}$ sind in rot oder grün dargestellt. Höhere Rydberg-Zustände sind schematisch mit \dots angedeutet (siehe Text für Details).

ne *et al.* wurde der Querschnitt für den Energietransferprozess zu $10 \pm 5 \text{ \AA}^2$ bestimmt, wobei keine Zustandsselektion der metastabilen Argonatome vorgenommen wurde (Flussverhältnis im Strahl: $\text{Ar}^*(^3P_2):\text{Ar}^*(^3P_0)=8:1$) [CMS78]. Der Prozess wurde später von Sadeghi und Setser zustandsselektiert untersucht und es wurde ein Querschnittsverhältnis von $\sigma_T(^3P_0)/\sigma_T(^3P_2) = 0.09 \pm 0.025$ bestimmt [SS85]. Aus diesen beiden Ergebnissen lassen sich somit die folgenden absoluten Querschnitte für den Energietransferprozess berechnen: $\sigma_T(^3P_2) = 11.1 \pm 5.6 \text{ \AA}^2$ und $\sigma_T(^3P_0) = 1.0 \pm 0.8 \text{ \AA}^2$ (zum Vergleich: die totalen Ionisationsquerschnitte $\sigma_I(^3P_2) = 0.4 \text{ \AA}^2$ und $\sigma_I(^3P_0) = 0.5 \text{ \AA}^2$ [Rot98]). Sowohl Sadeghi und Setser [SS85] als auch Chambaud *et al.* [CLP85] begründeten diesen Unterschied in den Querschnitten für den Energietransferprozess damit, dass nur eine repulsive Potentialkurve zur Asymptote $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ korrespondiert, so dass der Energietransferprozess für diese Komponente nicht so effektiv ablaufen kann wie entlang der bindenden Potentialkurve zur Asymptote $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$. Dass der Energietransferprozess für $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ dennoch auftritt, begründen Sadeghi und Setser damit, dass bei großen Kernabständen Hund-Fall (c) Kopplung vorliegt und damit eine Wechselwirkung der attraktiven $\Omega=1/2$ Komponente von Ar^+H^- mit dem repulsiven $\text{Ar}^*(^3P_0)\text{H}(^4\Pi)$ -Potential möglich wäre, so dass ein Transfer in die bindenden $\text{Ar}^*(^3P_2)\text{H}(^2\Sigma, ^2\Pi)$ -Potentiale stattfinden könnte. Diese Kopplung könnte dann ebenso die Ionisation für $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ erklären. Wie in Abschnitt 5.3.2 noch etwas genauer erläutert werden wird, ist es in der Tat denkbar, dass es — durch eine Änderung des Mischungsverhältnisses der Basisfunktionen in den Eigenfunktionen — bei endlichen Kernabständen zu Übergängen von der repulsiven Kurve zu $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ in die obere bindende Potentialkurve (rotes bindendes Potential in Abbildung 5.3) kommen kann. Unter der Annahme, dass diese obere bindende Kurve schwächer als die untere bindende Kurve an die Potentiale zu $\text{Ar} + \text{H}^*(n = 2)$ ankoppelt (da sie energetisch weiter von diesen entfernt liegt), könnte schon ein geringer Anteil von $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$, welcher entlang des oberen bindenden Potentials propagiert, die beobachteten kleinen Querschnitte für den Ionisations- und den Energietransferprozess für $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ erklären. Das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$ hingegen wird zu einem großen Teil entlang der unteren bindenden Potentialkurve (grünes bindendes Potential in Abbildung 5.3) propagieren. Dieses Potential koppelt stark an die Potentiale zu $\text{Ar} + \text{H}^*(n = 2)$ an, und so ließe sich der relativ große Querschnitt für den Energietransferprozess für $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$ erklären. Nur ein kleiner Teil der Besetzung könnte dann den Ionisationsbereich bei kleinen R überhaupt erreichen, und so ließe sich der ebenfalls geringe Ionisationsquerschnitt für $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$ erklären.

Aufgrund des komplexen Musters der involvierten elektronischen Zustände ist es sehr schwierig, eine vollständige theoretische Beschreibung des Stoßsystems $\text{Ar}^* + \text{H}$ zu finden, und die bisherigen Rechnungen haben sich deshalb nur auf Teilaspekte beziehen können. So wurden Rechnungen zum indirekten Ionisationsmechanismus im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. In Abschnitt 5.3 werden die Ergebnisse zu Rechnungen zum direkten Ionisationsmechanismus, basierend auf einem lokalen komplexen Resonanzpotential, gezeigt. Dabei erfolgt die Beschreibung der assoziativen Ionisation auf Basis der in Abschnitt 2.3 vorgestellten Theorie in völlig analoger Vorgehensweise wie bei den Penning-Systemen. Inwieweit die lokale Näherung für ein rein assoziativ ionisierendes Stoßsystem, bei dem der AI-Prozess über eine Kurvenkreuzung abläuft und bei dem die energetisch erreichbaren Kernwellenfunktionen im Ausgangskanal keinen vollständi-

gen Satz bilden, adäquat ist, ist bisher nicht endgültig geklärt [LG84, Mor90, WMG90]. In diesem Sinne und in Anbetracht der im Folgenden noch diskutierten Näherungen, sind die im Rahmen dieser Arbeit zu den Elektronenspektren für $\text{Ar}^* + \text{H}$ durchgeführten Rechnungen als Modell-Rechnungen zu verstehen. Da die Kopplung an die Potentiale zur Asymptote $\text{Ar} + \text{H}^*(n = 2)$ in den durchgeführten Rechnungen nicht berücksichtigt wird, ist keine Berechnung von absoluten Ionisationsquerschnitten möglich. Zur Stoßenergieabhängigkeit der AI-Querschnitte gibt es nach meinem Wissen keine experimentellen Untersuchungen, so dass eine Überprüfung der theoretischen Ergebnisse nur anhand der Form der gemessenen Elektronenenergiespektren geschehen kann.

5.3 Rechnungen zur assoziativen Ionisation

5.3.1 Der ionische Ausgangskanal ArH^+

Der Grundzustand von ArH^+ wurde bereits 1979 von Rosmus in CEPA-Rechnungen (Coupled Electron Pair Approximation [Mey73]) untersucht [Ros79]. Es wurde das Wechselwirkungspotential im Kernabstandsbereich $1.9 a_0 \leq R \leq 3.3 a_0$ um das Minimum berechnet und daraus der Gleichgewichtsabstand, die Potentialtopftiefe und einige Molekülkonstanten bestimmt. Ein Vergleich mit spektroskopischen Daten wurde erst später möglich. Brault und Davis beobachteten als erste ein rovibronisches Spektrum von ArH^+ [BD82], Johns erweiterte die Daten und bestimmte durch Fitten aller bis dahin vorhandenen Daten verbesserte Molekülkonstanten für den Grundzustand von $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ [Joh84], welche sich in guter Übereinstimmung mit den CEPA-Voraussagen von Rosmus befinden. Ein Wechselwirkungspotential über den ganzen Kernabstandsbereich wurde von Hirst *et al.* berechnet [HGR92]. Sie verwendeten verschiedene Methoden [MRCI, MP2 (Møller-Plesset Störungstheorie zweiter Ordnung), CCSD und CCSD(T)] und Basissätze, wobei die MP2- und CCSD(T)-Rechnungen bei Verwendung des größten Basissatzes und bei Berücksichtigung der BSSE-Korrektur eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten lieferten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch für den Grundzustand von ArH^+ CCSD(T)-Rechnungen durchgeführt. Im Vergleich zu den Rechnungen von Hirst *et al.* wurde die Wechselwirkungsenergie im Bereich $R > 3.5 a_0$ für mehr Kernabstände berechnet, um einen genaueren Verlauf des Potentials in diesem Bereich zu erhalten. Die verwendete Basis für Argon und Wasserstoff basiert auf der von Rosmus verwendeten Basis [Ros79]: Für Ar wurden der kontrahierten s- und p-Basis von Rosmus zwei diffuse s- und drei diffuse p-Funktionen hinzugefügt. Die d- und f-Basis von Rosmus wurde, zur Berücksichtigung von Zwischenschalenkorrelation, durch Funktionen mit großem Exponenten ergänzt und außerdem durch diffuse Funktionen erweitert. Zwei g-Funktionen kamen neu hinzu. Für Wasserstoff wurde die Basis von Rosmus um zwei diffuse s- und drei diffuse p-Funktionen erweitert. Die vollständigen Basissätze (mit Kontraktionskoeffizienten) sind im Anhang in den Tabellen C.5 und C.6 zusammengefasst. Diese Basis ist in etwa äquivalent zu der größten von Hirst *et al.* verwendeten Basis (Basis III in Ref. [HGR92]). In der molekularen CCSD(T)-Rechnung wurden die äußeren 8 Elektronen (außerhalb des Ar-Rumpfes $1s^2 2s^2 2p^6$)

Rechnungen	D_e	R_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e
	[eV]	[a_0]	[cm^{-1}]			
CEPA, Rosmus [Ros79]	4.057(50)	2.430	2723	56	10.36	0.364
MP2, Hirst <i>et al.</i> [HGR92]	3.986	2.428	2695.864	57.418	10.3679	0.3606
CCSD(T), Hirst <i>et al.</i> [HGR92]	4.045	2.430	2686.806	55.765	10.3054	0.3393
CCSD(T), diese Arbeit	4.042	2.430	2701.5	61.14	10.378	0.373

Experiment	D_e	R_0	Y_{10}	$-Y_{20}$	Y_{01}	$-Y_{11}$
	[eV]	[a_0]	[cm^{-1}]			
Spektroskopie, Johns [Joh84]		2.442	2710.9199	61.6377	10.461269	0.378774
Elektronenspektrometrie, Hotop <i>et al.</i> [HRRY98]	4.025(30)					
Streuexperimente, Gianturco <i>et al.</i> [GNN ⁺ 87]	4.147					

^a Dunham-Koeffizienten: $E(v, J) = \sum_{kl} Y_{kl} (v + 1/2)^k [J(J + 1)]^l$

Tabelle 5.3: Potentialtopftiefe, Gleichgewichtsabstand und einige Molekülkonstanten des Grundzustands von ArH^+ .

v	Experiment		Rechnung	
	Brault und Davis		CCSD(T)	
	[BD82]	Lorenzen <i>et al.</i>	diese Arbeit	
	$\Delta G(v)$	B_v	$\Delta G(v)$	B_v
0		10.272630		10.1920
1	2589.2803	9.899904	2565(200)	2580.7 9.8242
2	2470.4824	9.533200	2395(200)	2462.5 9.4620
3	2354.5593	9.172368	2371(200)	2347.0 9.1054
4	2241.3801	8.817151	2274(200)	2234.2 8.7541
5	2130.7724	8.467160	2121(200)	2123.9 8.4076

Tabelle 5.4: Vibrations-Energiedifferenzen $\Delta G(v) = G(v) - G(v - 1)$ und Rotationskonstanten B_v für den Grundzustand von ArH^+ . Alle Größen sind in cm^{-1} angegeben.

korreliert. Die counterpoise korrigierten Wechselwirkungsenergien sind in Anhang F in Tabelle F.1 angegeben und in Abbildung 5.4 graphisch dargestellt. Die berechneten Potentiale von Rosmus und von Hirst *et al.* sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht in Abbildung 5.4 eingezeichnet. Sie unterscheiden sich bei der gewählten Darstellung kaum von unserem CCSD(T)-Potential. Die durchgezogenen horizontalen Linien in Abbildung 5.4 symbolisieren die berechneten Vibrationsniveaus $v=0-7$.

In Tabelle 5.3 sind die gewonnenen Molekülkonstanten des CCSD(T)-Potentials mit den experimentellen Ergebnissen und den berechneten Ergebnissen von Rosmus und Hirst *et al.* verglichen.

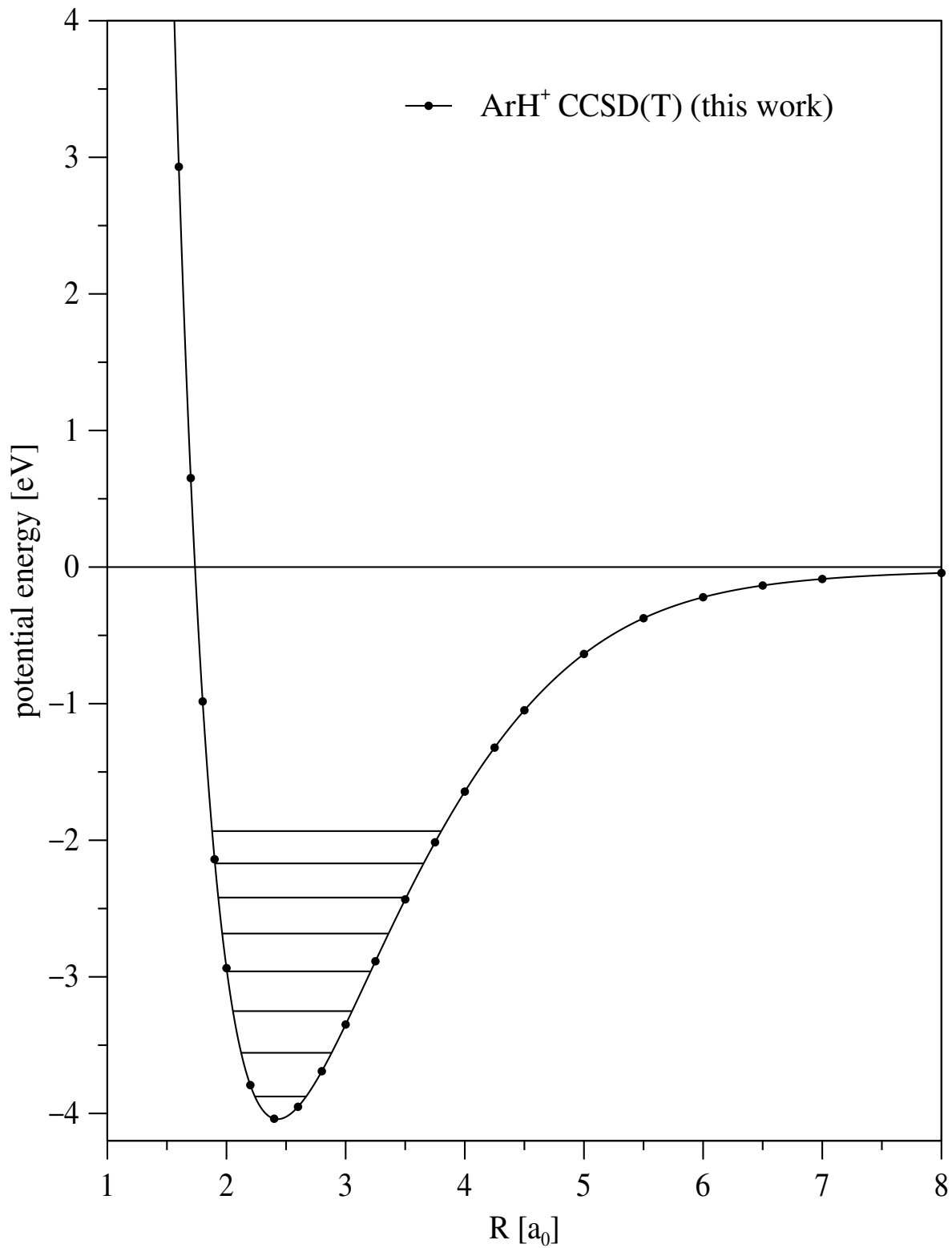


Abbildung 5.4: ArH^+ Grundzustandspotential aus CCSD(T)-Rechnungen. Die untersten berechneten Vibrationsniveaus $v=0-7$ sind eingezeichnet.

Tabelle 5.4 gibt einen Vergleich zwischen experimentellen und mittels des CCSD(T)-Potentials berechneten Vibrations-Energiedifferenzen $\Delta G(v) = G(v) - G(v - 1)$ und Rotationskonstanten B_v . Die Werte für $\Delta G(v)$ von Lorenzen *et al.* stammen aus einem gemessenen Elektronenenergiespektrum des AI-Prozesses $\text{Ar}^* + \text{H} \rightarrow \text{ArH}^+ + e^-$ [LHRM80]. Sie werden mit einem Fehler von $\pm 200 \text{ cm}^{-1}$ angegeben, stimmen aber sehr gut mit den spektroskopischen Werten von Brault und Davis [BD82] überein. Die experimentellen Daten werden durch das im Rahmen dieser Arbeit bestimmte CCSD(T)-Potential gut reproduziert: Für alle Vibrationsniveaus ist die Energiedifferenz $\Delta G(v)$ nur 8 cm^{-1} kleiner als der gemessene Wert.

5.3.2 Der Eingangskanal Ar^*H

Zur Berechnung eines komplexen Resonanzpotentials wurden MRCI-Rechnungen mit Feshbach-Projektion durchgeführt. Dabei wurde analog zu den Ar^*Hg -Rechnungen vorgegangen, d.h. die Zwischenschalenkorrelation zwischen der $3p$ - und $4s$ -Schale im Argon wurde explizit berücksichtigt. Für Argon wurde dieselbe Basis wie in den Rechnungen zum Realteil des Resonanzpotentials von Ar^*Hg verwendet (siehe 4.4.1), und für Wasserstoff wurde dieselbe Basis wie in den ArH^+ -Rechnungen (siehe Tabelle C.6) benutzt.

Der Ausgangskanal $\text{Ar}(^1S) + \text{H}^+$ ist ein $^1\Sigma$ -Zustand. In der auch hier verwendeten s -Wellen-Näherung für das Kontinuumselektron ($l = 0$) kann aufgrund der Spin-Erhaltung nur ein $^2\Sigma$ -Zustand zur Autoionisation beitragen. Zur Diskussion einiger Komplikationen, die bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung hinzukommen, wurden aber MRCI-Rechnungen in $^2\Sigma$ -, $^2\Pi$ -, $^4\Sigma$ - und $^4\Pi$ -Symmetrie durchgeführt, und für das Potential $\text{Ar}^*(^3P)\text{H}(^2\Sigma)$ wurde außerdem der Imaginärteil des Resonanzpotentials aus einer separaten MRCI-Rechnung gewonnen. Die molekularen Rechnungen zu den Realteilen der Potentiale starten mit den SCF-Orbitalen des neutralen Moleküls ArH . Bei eingefrorenen Rumpf-Orbitalen $\text{Ar}(1s, 2s, 2p, 3s)$ werden die Valenzorbitale $\text{Ar}(3p, 4s)$ und $\text{H}(1s)$ in einer MCSCF-Rechnung mit den $^2\Sigma$ -Konfigurationen $3p_\pi^4 3p_\sigma^2 6\sigma$ ($\text{Ar} + \text{H}$) und $3p_\pi^4 2(3p_\sigma 7\sigma) 6\sigma$ ($\text{Ar}^*(3p^5 4s(^3P)) + \text{H}$) optimiert, wobei Grund- und Resonanzzustand im Verhältnis 0.01 : 1.0 gewichtet wurden (leichte Beimischung des Grundzustandes, um Orbitalmischung der drei äquivalenten Valenzorbitale zu verhindern). Der Referenzraum für die CI-Rechnung umfasst dann neben diesen beiden Konfigurationen noch die 3 Konfigurationen $3p_\pi^4 2(1(3p_\sigma 7\sigma) 6\sigma)$ ($\text{Ar}^*(3p^5 4s(^1P)) + \text{H}$), $3p_\pi^4 3p_\sigma 6\sigma^2$ ($\text{Ar}^+(3p^5) + \text{H}^-(1s^2)$) und $3p_\pi^4 3p_\sigma 7\sigma^2$ ($\text{Ar}^-(3p^5 4s^2) + \text{H}^+$). Im MRCI wird die Korrelation zwischen den Valenzorbitalen 6σ und 7σ sowie zwischen den $3p$ - und den Valenzorbitalen berücksichtigt und die $(N - 1)$ -Elektronen-Determinante $3p^6$ sowie die $(N - 0)$ -Elektronen-Determinante $3p^6 7\sigma$ werden aus dem Q -Raum herausprojiziert. Es werden die zwei Zustände $\text{Ar}^*(^3P)\text{H}(^2\Sigma)$ und $\text{Ar}^*(^1P)\text{H}(^2\Sigma)$ optimiert, der Grundzustand wird nicht korreliert. Die Rechnungen in $^2\Pi$ -Symmetrie wurden völlig analog durchgeführt, nur dass eben die Orbitale $3p_\sigma$ und z.B. $3p_{\pi_x}$ ihre Rollen tauschen. Zur Definition der Valenzorbitale kann die $^2\Sigma$ -Grundzustands-Konfiguration in der MCSCF-Rechnung verbleiben, für die MRCI-Rechnung muss sie aus dem Referenzraum entfernt werden. In $^2\Pi$ -Symmetrie gibt es dann auch eine analoge $(N - 0)$ -Elektronen-Determinante nicht. Für die Rechnungen in $^4\Sigma$ - und $^4\Pi$ -

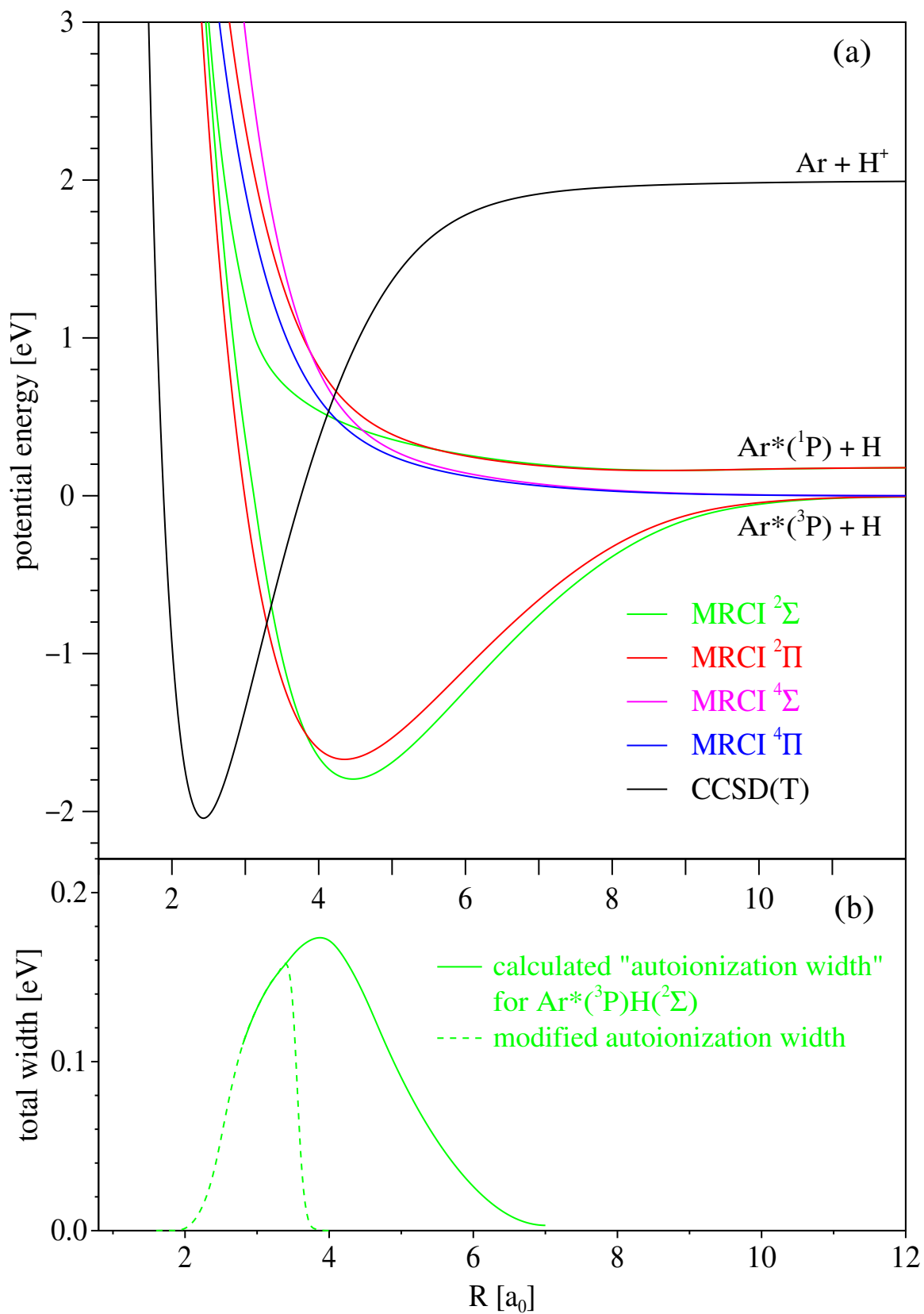


Abbildung 5.5: (a) Potentiale für $\text{Ar}^*(4s)\text{H}$ aus MRCI-Rechnungen mit Feshbach-Projektion. (b) Autoionisationsbreite $\Gamma(R)$ für $\text{Ar}^*(^3\text{P})\text{H}(^2\Sigma)$ (siehe Text für Details).

Symmetrie werden die Orbitale aus den entsprechenden Dublett-Rechnungen benutzt und der Referenzraum der CI-Rechnung besteht nur aus der Resonanzkonfiguration, z.B. $3p_{\pi}^4 4(3p_{\sigma}7\sigma)6\sigma$. Für diese High-Spin-Zustände ist keine Feshbach-Projektion nötig. Die erhaltenen Potentiale sind in Abbildung 5.5(a) dargestellt und im Anhang in Tabelle F.4 dokumentiert. Konvergente MRCI-Rechnungen waren in ${}^2\Sigma$ -Symmetrie nur für $R \geq 3.0 a_0$ möglich, für kleinere Kernabstände wurden die Potentiale in Anlehnung an den Verlauf der entsprechenden ${}^2\Pi$ -Kurven ergänzt. Auf die Berechnung von Elektronenenergiespektren hat diese Ergänzung keinen Einfluss, da sich das Potential bei $R = 3.0 a_0$ energetisch bereits oberhalb der größten relevanten Stoßenergie von 150 meV befindet (siehe Abschnitt 5.3.3).

Die bindenden $\text{Ar}^*({}^3P)\text{H}({}^2\Sigma)$ - und $\text{Ar}^*({}^3P)\text{H}({}^2\Pi)$ -Potentiale erhalten ihre recht großen Topftiefen durch die Beimischung der ionischen $\text{Ar}^+(3p^5)\text{H}^{-}(1s^2)$ -Konfiguration. Ab $R \approx 10 a_0$ beginnt eine signifikante Beimischung der ionischen zur Resonanz-Konfiguration, im Minimum bei $R \approx 4.5 a_0$ wird der Resonanzzustand durch die ionische Konfiguration dominiert (Koeffizient ca. 0.80), und für kleiner werdende Kernabstände nimmt der ionische Anteil wieder etwas ab. Aus den MRCI-Rechnungen ergeben sich für das $\text{Ar}^*({}^3P)\text{H}({}^2\Sigma)$ -Potential eine Topftiefe von $D_e = 1.795 \text{ eV}$ und ein Gleichgewichtsabstand von $R_e = 4.48 a_0$, die Werte für das $\text{Ar}^*({}^3P)\text{H}({}^2\Pi)$ -Potential betragen $D_e = 1.670 \text{ eV}$ und $R_e = 4.35 a_0$. Diese Werte für die Topftiefen sind etwa 20% größer als die Werte aus den MCSCF-Rechnungen, was natürlich eine Folge der verbesserten Berücksichtigung der Korrelation ist. Das ${}^2\Sigma$ -Potential ist — ähnlich wie für Ar^*Hg — für größere Kernabstände attraktiver als das ${}^2\Pi$ -Potential, was auf die Ausrichtung des $3p$ -Loches entlang der Kernverbindungsachse zurückzuführen ist. Bei kleinen Kernabständen ist das ${}^2\Sigma$ -Potential etwas repulsiver. Die einzigen mir bekannten Vergleichswerte stammen aus den Multikonfigurations-Valenz-Bindungs-Rechnung von Vance und Gallup [VG80]. Sie erhielten für das $\text{Ar}^*({}^3P)\text{H}({}^2\Pi)$ -Potential $D_e \approx 1.14 \text{ eV}$ und $R_e \approx 4.5 a_0$, was in etwa den Ergebnissen unserer MCSCF-Rechnungen entspricht. Für ihr adiabatisches $\text{Ar}^*({}^3P)\text{H}({}^2\Sigma)$ -Potential ist ein Vergleich aufgrund der vermiedenen Kreuzungen mit den Potentialen zu den Asymptoten $\text{Ar} + \text{H}^*(n = 2)$ nicht sinnvoll.

Zur Bestimmung der Kopplungsmatrixelemente und damit der Autoionisationsbreite für das $\text{Ar}^*({}^3P)\text{H}({}^2\Sigma)$ -Potential wurde die Target-Prozedur verwendet. Zur besseren Beschreibung des Kontinuums wurde je der diffusesten Exponent der s- und p-Basis am Wasserstoff aus Tabelle C.6 durch die Exponenten 0.0175, 0.0088, 0.0044, 0.0022 und 0.0011 für s und 0.0375, 0.0188, 0.0094, 0.0047, 0.0024 und 0.0012 für p ersetzt. Die Ar-Orbitale $1s$ – $3p$ stammen einer SCF-Rechnung für das Kation ArH^+ und bleiben in den folgenden MCSCF-Rechnungen eingefroren. Dann folgen die gleichen beiden MCSCF-Rechnungen wie in der oben beschriebenen ${}^2\Sigma$ -Rechnung zum Realteil des Resonanzpotentials. Im MRCI wird die Korrelation zwischen den Orbitalen $3p_{\sigma}$, 6σ ($\text{H}(1s)$) und 7σ ($\text{Ar}(4s)$) berücksichtigt. Es werden die selben beiden $(N - 1)$ - und $(N - 0)$ -Elektronen-Determinanten wie in den obigen Rechnungen herausprojiziert und der interessierende $\text{Ar}^*({}^3P)\text{H}({}^2\Sigma)$ -Zustand wird optimiert. Die Autoionisationsbreite wurde durch Stieltjes imaging gewonnen (siehe Abschnitt 2.4.2 und 4.4.2). Auch hier wurde für jeden Kernabstand die kumulierte Stufenfunktion der Kopplung in einem Bereich um die Resonanzenergie $\varepsilon_v(R) = V_{2\Sigma}^*(R) - V^+(R)$ durch eine Gerade gefittet, dabei wurde der Verlauf der Stufenfunktion für Elektronenenergien zwischen -0.2 und 0.3 Hartree berücksichtigt, d.h. die Autoionisationsbreite enthält auch den

Transfer in Rydberg-Zustände und ist auch für negative Elektronenenergien verschieden von Null. $\Gamma(R)$ wurde auf dem Intervall $2.8 \leq R \leq 7.0 a_0$ bestimmt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.5(b) (durchgezogene Linie) dargestellt. In den gemessenen Elektronenenergiespektren für $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$ treten Elektronenenergien von 0 bis 1.8 eV auf. Gemäß dem Differenzpotential $V_{2\Sigma}^*(R) - V^+(R)$ entsprechen diesen Energien Kernabstände von $3.35 a_0$ (Schnittpunkt der beiden Potentiale, Elektronenenergie $\varepsilon = 0$) bis $3.0 a_0$, d.h. für die Autoionisation ist nur ein sehr kleiner Kernabstandsbereich relevant. Zur Berechnung von Elektronenspektren wurde $\Gamma(R)$ für $R < 2.8 a_0$ fortgesetzt und es wurde, da aus energetischen Gründen für $R > 3.35 a_0$ keine Autoionisation möglich ist, der berechnete Verlauf von $\Gamma(R)$ in diesem Bereich abgeschnitten (gestrichelte Linie in Abbildung 5.5(b)). Eine andere Wahl von $\Gamma(R)$ in diesen Bereichen hatte keinen Einfluss auf die Form der Elektronenspektren bei Elektronenenergien $\varepsilon \gtrsim 0.2$ eV und nur einen sehr schwachen Einfluss bei kleinen Elektronenenergien $\varepsilon \lesssim 0.2$ eV. Da die Transmission eines Elektronenspektrometers bei kleinen Energien sehr schwer zuverlässig zu bestimmen ist, ist eine Überprüfung der Rechnungen mittels der experimentellen Daten in diesem Energiebereich nicht möglich. Testrechnungen mit einer um einen Faktor 2 und 0.5 skalierten Autoionisationsbreite bzw. mit einer bei kleinen Kernabständen weiter ansteigenden Autoionisationsbreite ergaben ebenfalls so gut wie dieselbe Form des berechneten Elektronenspektrums. In die Form der Elektronenspektren geht also in erster Linie das Ausgangspotential ArH^+ sowie der Realteil des Eingangspotentials Ar^*H ein, der Verlauf und die Größe der Autoionisationsbreite spielen kaum eine Rolle und können somit anhand der Form der Spektren alleine keiner detaillierten Überprüfung unterzogen werden.

Eine Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Ar^+ -Rumpf ist nun in Analogie zu der für Ar^*Hg durchgeführten Behandlung möglich (siehe Abschnitt 4.4.3). Durch Kopplung der Drehimpulse² gemäß $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{I}}_1 + \hat{\mathbf{I}}_2 + \hat{\mathbf{I}}_3 = \hat{\mathbf{L}}_{\text{Ar}} + \hat{\mathbf{L}}_{\text{H}}$ (wegen $l_2 = l_3 = 0$ ist $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{I}}_1 = \hat{\mathbf{L}}_{\text{Ar}} = 1$) und $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2 + \hat{\mathbf{s}}_3 = \hat{\mathbf{S}}_{\text{Ar}} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{H}}$ (mit $s_1 = s_2 = 1/2$, $s_3 = S_{\text{H}} = 1/2$) und Transformation (analog zu Anhang B) von der ungekoppelten Basis (wie in Abschnitt 5.2.1 verwendet) in die gekoppelte Basis³ ergeben sich die in Tabelle 5.5 angegebenen Matrixelemente des elektronischen Hamilton-Operators inklusive Spin-Bahn-Wechselwirkung für $\Omega = M_J = M_L + M_S = 1/2$. Dabei wurden zur Verkürzung der Schreibweise die Basisfunktionen nur mit den nicht redundanten Quantenzahlen $|M_L\rangle$ für den Bahndrehimpuls und $|S_{\text{Ar}} S M_S\rangle$ für den Spin bezeichnet. Die Potentiale sind durch die Quantenzahlen $\Lambda = |M_L|$, S_{Ar} und S eindeutig bezeichnet, so stellt z.B. $V_{\Lambda}^{2S_{\text{Ar}}+1, 2S+1}(R) = V_{\Sigma}^{3,2}(R)$ das bindende Potential $\text{Ar}^*(^3P)\text{H}(^2\Sigma)$ dar.

Durch Diagonalisierung der Matrix aus Tabelle 5.5 ergeben sich die in Abbildung 5.6 dargestellten SO-gekoppelten Potentiale. Für einige Kurven sind für einzelne Kernabstandsbereiche die jeweils dominanten Basisfunktionen angegeben. Betrachten wir zuerst große Kernabstände $R \geq 10 a_0$, so gehören zu den Asymptoten $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$ und $\text{Ar}^*(^3P_1) + \text{H}$ jeweils zwei Potentiale, je eine attraktive und eine repulsive Kurve. Die anziehenden Potentiale werden von den Basisfunktionen $|0\rangle|1, 1/2, 1/2\rangle$ (3P_2 , Koeffizient ca. 0.8) und $|1\rangle|1, 1/2, -1/2\rangle$ (3P_1 , Koeffizient ca. 0.7)) dominiert, die abstoßenden Potentiale durch die Quartett-Funktionen $|0\rangle|1, 3/2, 1/2\rangle$ (3P_2 , Koeffi-

²Siehe auch Abschnitt 5.2.1, Index 1 steht für das $\text{Ar}(3p)$ -Loch, Index 2 für das $\text{Ar}(4s)$ -Elektron und Index 3 für das $\text{H}(1s)$ -Elektron.

³Spineigenfunktionen für drei Elektronen siehe z.B. [LBF86]

	$\Omega = 1/2$ -Zustände						
	A	B	C	D	E	F	G
A= $ 0\rangle 1, 1/2, 1/2\rangle$	$V_{\Sigma}^{3,2}(R)$	0	0	$\frac{\sqrt{2}}{3}\lambda$	$\frac{\lambda}{6}$	$-\frac{\lambda'}{\sqrt{6}}$	$-\frac{\lambda}{2\sqrt{3}}$
B= $ 0\rangle 1, 3/2, 1/2\rangle$	0	$V_{\Sigma}^{3,4}(R)$	0	$-\frac{\lambda}{6}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}\lambda$	$-\frac{\lambda'}{2\sqrt{3}}$	$\frac{\lambda}{\sqrt{6}}$
C= $ 0\rangle 0, 1/2, 1/2\rangle$	0	0	$V_{\Sigma}^{1,2}(R)$	$-\frac{\lambda'}{\sqrt{6}}$	$\frac{\lambda'}{2\sqrt{3}}$	0	$-\frac{\lambda'}{2}$
D= $ 1\rangle 1, 1/2, -1/2\rangle$	$\frac{\sqrt{2}}{3}\lambda$	$-\frac{\lambda}{6}$	$-\frac{\lambda'}{\sqrt{6}}$	$V_{\Pi}^{3,2}(R) - \frac{\lambda}{3}$	$\frac{\lambda}{3\sqrt{2}}$	$\frac{\lambda'}{2\sqrt{3}}$	0
E= $ 1\rangle 1, 3/2, -1/2\rangle$	$\frac{\lambda}{6}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}\lambda$	$\frac{\lambda'}{2\sqrt{3}}$	$\frac{\lambda}{3\sqrt{2}}$	$V_{\Pi}^{3,4}(R) - \frac{\lambda}{6}$	$\frac{\lambda'}{\sqrt{6}}$	0
F= $ 1\rangle 0, 1/2, -1/2\rangle$	$-\frac{\lambda'}{\sqrt{6}}$	$-\frac{\lambda'}{2\sqrt{3}}$	0	$\frac{\lambda'}{2\sqrt{3}}$	$\frac{\lambda'}{\sqrt{6}}$	$V_{\Pi}^{1,2}(R)$	0
G= $ -1\rangle 1, 3/2, 3/2\rangle$	$-\frac{\lambda}{2\sqrt{3}}$	$\frac{\lambda}{\sqrt{6}}$	$-\frac{\lambda'}{2}$	0	0	0	$V_{\Pi}^{3,4}(R) - \frac{\lambda}{2}$

Tabelle 5.5: Matrizen zur Berechnung der Spin-Bahn-gekoppelten Potentialkurven aus den berechneten Potentialen $V_{\Lambda}^{2S_{Ar}+1, 2S+1}(R)$ für das System $Ar^*(3p^5 4s)H$. Die Basisfunktionen sind mit $|M_L\rangle|S_{Ar} S M_S\rangle$ bezeichnet.

zient ca. 0.8) sowie $|1\rangle|1, 3/2, -1/2\rangle$ und $|-1\rangle|1, 3/2, 3/2\rangle$ (3P_1 , Koeffizienten ca. 0.6 und 0.55). Bei $R \approx 9.5 a_0$ gibt es eine vermiedene Kreuzung zwischen der repulsiven Kurve zu $Ar^*({}^3P_2) + H$ und der attraktiven Kurve zu $Ar^*({}^3P_1) + H$, so dass erstere ihren Charakter von $|0\rangle|1, 3/2, 1/2\rangle$ zu $|1\rangle|1, 1/2, -1/2\rangle$ ändert und in ein bindendes Potential übergeht. Die für das Elektronenspektrum relevanten Stoßenergien reichen zu einem großen Teil über die entstehende Barriere (Barrierrhöhe 5 meV) der oberen Kurve zu $Ar^*({}^3P_2) + H$. Bei $R \approx 3.7 a_0$ gibt es eine vermiedene Kreuzung zwischen den beiden bindenden Kurven. Hier ändert sich der $|0\rangle|1, 1/2, 1/2\rangle$ -Charakter des tiefsten adiabatischen Potentials in $|1\rangle|1, 1/2, -1/2\rangle$ und umgekehrt der $|1\rangle|1, 1/2, -1/2\rangle$ -Charakter des zweiten adiabatischen Potentials in $|0\rangle|1, 1/2, 1/2\rangle$. Im für die Autoionisation relevanten Bereich $R \lesssim 3.4 a_0$ bestehen die beiden bindenden Kurven mit einem Koeffizient ≥ 0.95 je aus der Basisfunktion $|1\rangle|1, 1/2, -1/2\rangle$ (1. Zustand) und $|0\rangle|1, 1/2, 1/2\rangle$ (2. Zustand). Für eine vollständige Beschreibung der Autoionisation im Stoßkomplex $Ar^*({}^3P_2) + H$ müsste die Flussumverteilung bei den vermiedenen Kreuzungen zum einen im Bereich $R \approx 9.5 a_0$ als auch bei kleinen Kernabständen $R \approx 3.7 a_0$ berücksichtigt werden. Da im Bereich $R \lesssim 3.4 a_0$, in dem die Autoionisation stattfindet, die obere bindende Potentialkurve fast ausschließlich durch die autoionisierende Komponente $|0\rangle|1, 1/2, 1/2\rangle$ ($Ar^*({}^3P)H(2\Sigma)$) gegeben ist, kann man vereinfachend annehmen, dass die Form des Elektronenenergiespektrums allein durch die Verwendung des komplexen $Ar^*({}^3P)H(2\Sigma)$ -Potentials (ohne SO-Kopplung) richtig beschrieben werden sollte. Deshalb wurden die Rechnungen zum Elektronenenergiespektrum für $Ar^*({}^3P_2) + H$ in dieser Weise durchgeführt.

Für $Ar^*({}^3P_0) + H$ ergibt sich nur ein Potential (magenta in Abbildung 5.6), welches von Quartett-Funktionen bestimmt wird und deshalb repulsiv ist. Im Folgenden werden nur Kernabstände $R > 6 a_0$ betrachtet, da für eine Stoßenergie von 40 meV das System $Ar^*({}^3P_0) + H$ entlang dieser repulsiven Kurve nur bis $R \approx 6.5 a_0$ zu kleinen Kernabständen propagieren kann. Der zum Potential gehörige Eigenvektor wird nicht von einer einzigen Basisfunktion dominiert, sondern besteht aus einer Mischung von mehreren Funktionen, und auch Doublett-Funktionen

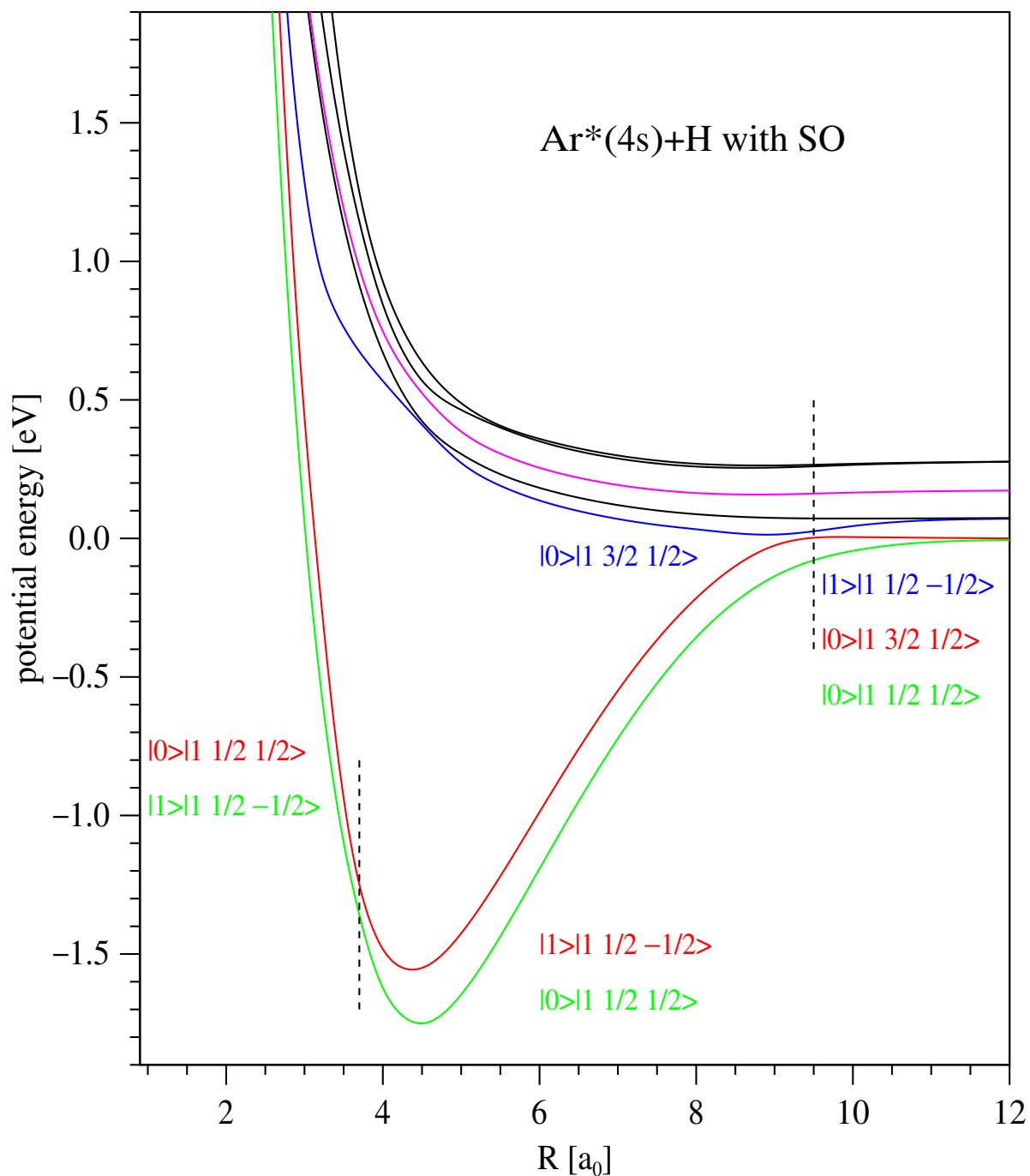


Abbildung 5.6: Unter Verwendung der MRCI-Potentiale berechnete Spin-Bahn-gekoppelte Potentialkurven mit $\Omega = 1/2$ für das System $\text{Ar}^*(3p^54s)\text{H}$. Für die unteren drei Kurven sind für einzelne Kernabstandsbereiche (mit vertikalen, gestrichelten Linien getrennt) die jeweils dominanten Basisfunktionen $|M_L\rangle|S_{\text{Ar}} S M_S\rangle$ angegeben (siehe Text für Details).

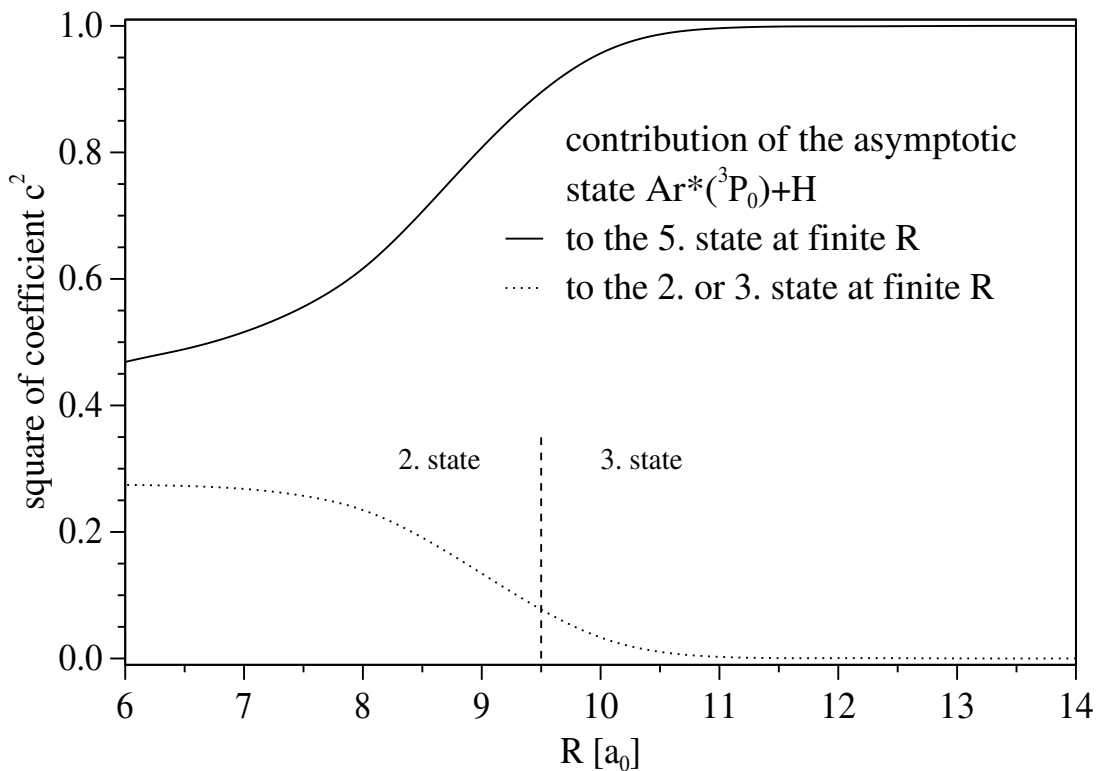


Abbildung 5.7: Quadrate der Koeffizienten des asymptotischen Zustandes $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ in den Eigenfunktionen des 5. Zustandes (repulsives Potential zur Asymptote $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$) sowie des 3. bzw. 2. Zustandes (diabatisches attraktives Potential zur Asymptote $\text{Ar}^*(^3P_1) + \text{H}$) als Funktion des Kernabstands (siehe Text für Details).

tragen signifikant bei. In dem betrachteten Kernabstandsbereich sind die beiden Basisfunktionen $| - 1 \rangle | 1, 3/2, 3/2 \rangle$ und $| 0 \rangle | 1, 3/2, 1/2 \rangle$ mit Koeffizienten von ca. 0.6 und 0.5 am stärksten vertreten, die übrigen beitragenden Basisfunktionen ändern sich mit dem Kernabstand. Betrachtet man die zu den Potentialen gehörenden Eigenfunktionen (bei einem endlichen Kernabstand) in der Basis der asymptotischen Eigenfunktionen, so kann man sehen, wie sich für kleiner werdende Kernabstände die asymptotischen Eigenfunktionen mischen. Dies kann zu nicht-adiabatischen Übergängen von einer Potentialkurve zu einer anderen Potentialkurve führen (sog. Demkov-Kopplung, siehe z.B. [Chi82]). In Abbildung 5.7 sind die Quadrate der Koeffizienten des asymptotischen Zustandes $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ in den Eigenfunktionen des 5. Zustandes sowie des 3. bzw. 2. Zustandes als Funktion des Kernabstands dargestellt. Der 5. Zustand entspricht gerade dem repulsiven Potential zur Asymptote $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$, deshalb ist das Quadrat des Koeffizienten für große Kernabstände eins. Mit kleiner werdenden Kernabständen nimmt der Beitrag des asymptotischen Zustandes $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ in diesem Zustand dann ab. Der asymptotische Zustand mischt dann hauptsächlich, im diabatischen Bild betrachtet, in den attraktiven Zustand zur Asymptote $\text{Ar}^*(^3P_1) + \text{H}$, welcher im adiabatischen Bild für $R \gtrsim 9.5 a_0$ dem 3. Zustand und für $R \lesssim 9.5 a_0$ dem 2. Zustand entspricht. Das unterste bindende Potential (1. Zustand) erhält praktisch keinen Beitrag des asymptotischen Zustandes $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ ($c^2(R = 6 a_0) \approx 0.03$); der 6. Zustand enthält im wesentlichen den verblei-

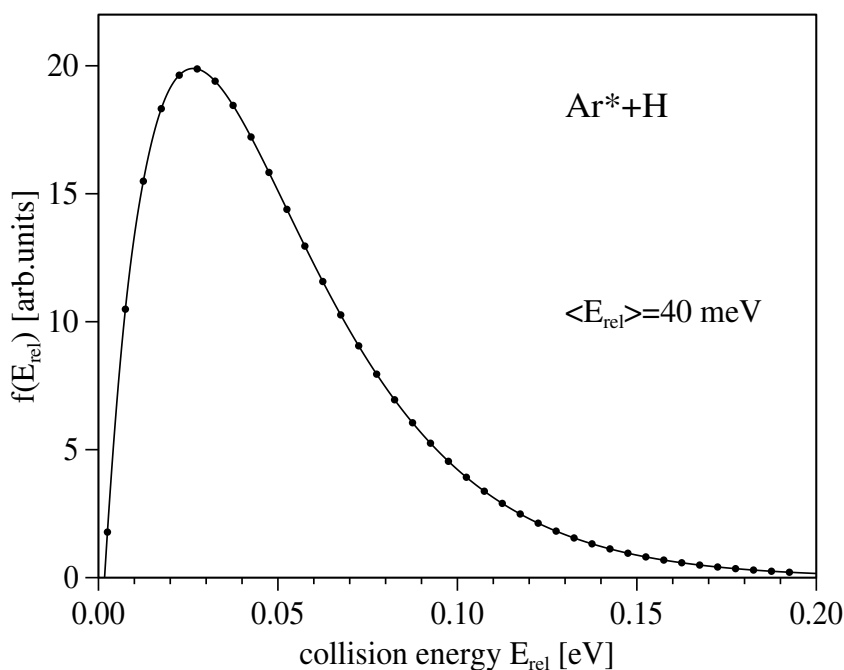


Abbildung 5.8: Experimentelle Stoßenergieverteilung (—) für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$ [Thi03]. Die in den Rechnungen zu den Elektronenspektren berücksichtigten diskreten Stoßenergien sind mit • gekennzeichnet.

benden Anteil. Durch diese Änderung der Mischungsverhältnisse mit R können bei großen Kernabständen Übergänge vom repulsiven $\text{Ar}^*(^3P_0)\text{H}$ -Potential in das obere bindende Ar^*H -Potential hervorgerufen werden.

5.3.3 Elektronenenergiespektren

Das erste Elektronenenergiespektrum für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$ wurde von Lorenzen *et al.* veröffentlicht [LHRM80] (Energieauflösung $\Delta E_{\text{resol}} \approx 20 \text{ meV}$). Die ersten zustandsselektierten Messungen wurden von Roth durchgeführt [Rot98], wobei die Elektronenspektren wie in der vorangegangenen Arbeit senkrecht zur Stoßebene aufgenommen wurden (90° off-plane). Roth gibt eine Energieauflösung von $\Delta E_{\text{resol}} \approx 35 \text{ meV}$ an, ein Vergleich mit dem früheren Spektrum legt allerdings eine schlechtere Auflösung oder eine Drift der Elektronenenergieachse nahe. F. Thiel führte dann die ersten elektronenspektrometrischen Messungen für verschiedene Emissionswinkel (in der Streuebene, in-plane) durch [Thi03]. Der Elektronenemissionswinkel θ bezieht sich dabei auf die asymptotisch definierte Relativgeschwindigkeitsachse der beiden Atomstrahlen. Vorwärtsrichtung $\theta = 0^\circ$ bedeutet die Richtung des Geschwindigkeitsvektors der metastabilen Argon-Atome im Schwerpunktsystem. Es wurden für die drei Winkel $\theta = 20^\circ$ (Vorwärtsrichtung), $\theta = 110^\circ$ (“senkrechte” Richtung) und $\theta = 180^\circ$ (Rückwärtsrichtung) Messungen ohne Zustandsselektion durchgeführt und für den Winkel $\theta = 180^\circ$ ebenfalls Messungen mit Zustandsselektion. Diese

Spektren wurden mit einer Energieauflösung von $\Delta E_{\text{resol}} \approx 25$ meV gemessen [Thi03]. Die experimentelle Stoßenergieverteilung mit einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 40$ meV ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Sie ergibt sich aus der Geschwindigkeitsverteilung (4.7) der metastabilen Argon-Atome mit $T = 64$ K und $u = 607$ m/s und der effusiven Geschwindigkeitsverteilung der Wasserstoff-Atome mit $T = 300$ K und $u = 0$ m/s für sich senkrecht kreuzende Atomstrahlen und bei Berücksichtigung einer Divergenz des H-Strahls von $\pm 10^\circ$ [Thi03]. Da die Stoßenergieverteilungen bei den früheren Experimenten nicht genau bekannt sind, wird die in Abbildung 5.8 gezeigte Verteilung auch für die Rechnungen zu den früheren Spektren verwendet. Zur Berücksichtigung der Energieauflösung des Spektrometers werden die Spektren mit einer Gaussfunktion der entsprechenden Breite ΔE_{resol} (FWHM) gefaltet.

5.3.3.1 Rechnungen zum Elektronenenergiespektrum senkrecht zur Stoßebene

In Abbildung 5.9(a) ist das mit Hilfe des komplexen $\text{Ar}^*(^3P)\text{H}(^2\Sigma)$ -Potentials in der Näherung $\Delta J = J - J^+ = 0$ berechnete Elektronenenergiespektrum zu sehen (schwarzes Spektrum), wobei die oben beschriebene Stoßenergieverteilung sowie eine Auflösung von $\Delta E_{\text{resol}} = 20$ meV berücksichtigt wurden. Die Elektronenintensität nimmt zu großen Energien hin ab, wobei deutliche stufenförmige Strukturen in regelmäßigen Abständen erkennbar sind. Die energetische Lage dieser Stufen entspricht den Energiepositionen für das Erreichen der niedrigsten $\text{ArH}^+(v^+, J^+ = 0)$ -Vibrationsniveaus im Ausgangskanal der Reaktion, und die Stufen können somit dem Einsetzen der Rotationsmannigfaltigkeiten zu den Vibrationsniveaus v^+ zugeordnet werden. Ihre Energiepositionen ergeben sich, wie bereits in Abschnitt 4.5.2 angesprochen, aus

$$\varepsilon(v^+) = E_0 + E_B(v^+, J^+ = 0) + E_{\text{rel}} \quad (5.1)$$

wobei E_B die Bindungsenergie des entsprechenden ionischen Endzustandes ($v^+, J^+ = 0$) und $E_0 = E(\text{Ar}^*) - \text{IP}(\text{H})$ die Sollenergie (hier für $\text{Ar}^*(^3P_2)$) ist. In Abbildung 5.9(a) sind die sich unter Berücksichtigung der mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 40$ meV ergebenden Energiepositionen der Stufeneinsätze eingezeichnet. Außerdem sind die Beiträge der einzelnen Vibrationsniveaus v^+ (für alle J^+) dargestellt, um die Stufen zu verdeutlichen. In Abbildung 5.9(b) sind die Beiträge einzelner Bereiche von Rotationsquantenzahlen J^+ sowie die Beiträge von zwei diskreten Rotationsquantenzahlen $J^+ = 11$ und $J^+ = 19$ (für alle v^+) aufgetragen. Für eine diskrete Rotationsquantenzahl ergibt sich für jedes v^+ aufgrund der Stoßenergieverteilung und Energieauflösung ein Elektronenpeak. Diese Peaks liegen bei kleinen Rotationsquantenzahlen (siehe Abbildung 5.9(b) $J^+ = 0-10$) so dicht beieinander, dass keine Rotationsstruktur sichtbar ist. Für größere Rotationsquantenzahlen liegen die Peaks (da die Rotationsenergie in erster Näherung durch $F(J^+) = B_v J^+(J^+ + 1)$ gegeben ist) weiter auseinander, und so können Rotationsstrukturen aufgelöst werden. Außerdem "schieben" sich Peaks aus höheren Rotationsquantenzahlen in den Energiebereich der nächsthöheren Vibrationsquantenzahl. So liegen z.B. Peaks aus ($v^+, J^+ = 19$) energetisch in etwa bei Peaks aus ($v^+ + 1, J^+ = 11$) (siehe Abbildung 5.9(b)). Die im Gesamtspektrum sichtbaren Oszillationen entstehen also aus der Überlagerung von vielen Rotationsstrukturen. Den Einfluss des Überlapps der radialen Kernwellenfunktionen im Eingangskanal u_{J^+} und Ausgangskanal u_{v^+, J^+}^+ ($J = J^+$ in

s-Wellen-Näherung) kann man z.B. an dem berechneten Spektrum für $J^+ = 0-10$ sehen. Da die Intensität im Elektronenspektrum nach Gleichung (2.104) durch das Betragsquadrat des Integrals $\langle u_{v^+, J^+}^+ | \Gamma^{\frac{1}{2}} | u_{J^+} \rangle$ bestimmt wird und da $\Gamma(R)$ im für die Autoionisation relevanten Kernabstandsbe-
reich annähernd konstant ist, spiegelt die Intensität der Peaks bei den einzelnen v^+ den Franck-
Condon-Faktor wieder, welcher hier bei $v^+ = 5$ ein Minimum hat.

Zum Vergleich mit dem nicht zustandsselektiert gemessenen Spektrum von Lorenzen *et al.* [LHRM80] sollte der Beitrag der metastabilen Komponente $\text{Ar}^*(^3P_0)$ berücksichtigt werden. Hier-
zu wird angenommen, dass dieser Beitrag klein ist (das geschätzte Flussverhältnis im Metastabilen-
Strahl beträgt $^3P_2: ^3P_0 = 6:1$ [LHRM80, Hot00]) und dass die Form des Elektronenspektrums für
 $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ bis auf eine Verschiebung in der Energieachse aufgrund der verschiedenen Anre-
gungsenergie $E(\text{Ar}^*(^3P_J))$ nicht wesentlich von der des Spektrums für $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$ abweicht. Bis
auf einen etwas flacheren Verlauf der Vibrationsstufen bei kleinen Elektronenenergien im $\text{Ar}^*(^3P_0)$
 $+ \text{H}$ -Elektronenspektrum wird dies Annahme durch die zustandsselektierten Messungen von Roth
[Rot98] und F. Thiel [Thi03] bestätigt. Um ein nicht zustandsselektiertes Spektrum zu simulieren,
wurde das $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ -Spektrum durch Verschieben des berechneten $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$ -Spektrums
um $E(\text{Ar}^*(^3P_0)) - E(\text{Ar}^*(^3P_2)) = 175 \text{ meV}$ zu höheren Elektronenenergien hin gewonnen und die
beiden Spektren im Verhältnis $^3P_2: ^3P_0 = 6:1$ aufaddiert. In Abbildung 5.10 ist das so berechnete
Spektrum für $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$ im Vergleich mit dem Experiment von Lorenzen *et al.* dargestellt.
Von den in Abb. 2 in Ref. [LHRM80] dargestellten experimentellen Daten wurde ein exponen-
tieller Untergrund (gestrichelte Linie in Abbildung 5.10) abgezogen, welcher sich durch Fitten
der Differenz zwischen experimentellem und berechnetem Spektrum ergab. Das berechnete Spek-
trum allein für $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$ ist zur Verdeutlichung des Beitrags der metastabilen Komponente
 $\text{Ar}^*(^3P_0)$ ebenfalls eingezeichnet. Die Spektren wurden auf gleiche Intensität bei $\varepsilon = 0.9 \text{ eV}$ nor-
miert (in Abbildung 5.10 mit einem Pfeil markiert). Das experimentelle Spektrum wird durch die
Rechnungen gut reproduziert. Die Rotationsstrukturen, welche durch das Potential des Ausgangs-
kanals ArH^+ festgelegt sind, werden sehr gut wiedergegeben, was die Genauigkeit des ionischen
Potentials bestätigt. Auch die relativen Stufenhöhen der Vibrationsstufen werden zufriedenstel-
lend reproduziert, wenn auch die Stufenhöhen bei $v^+ = 1$ und 2 — hier und im Folgenden be-
ziehen sich die Vibrationsstufen-Angaben, wenn nicht anders angegeben, immer auf die stärker
vertretene $\text{Ar}^*(^3P_2)$ -Komponente — etwas zu niedrig ausfallen. Die Stufenhöhen werden haupt-
sächlich durch den Verlauf des Realteils des Resonanzpotentials V^* im Bereich des Schnitts mit
der ionischen Kurve V^+ beeinflusst (Kernabstand des Schnittpunkts und Steigung) und sind hierauf
sehr empfindlich (siehe auch Ref. [Thi03] für erste — im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte —
MRCI- und Modell-Rechnungen). Schiebt man z.B. den Realteil $V^*(R)$ um $0.03 a_0$ zu kleineren
Kernabständen (der repulsive Teil des Potentials liegt dann in etwa zwischen den bindenden $^2\Sigma$ -
und $^2\Pi$ -Potentialen aus Abbildung 5.5), so werden die Stufenhöhen bei $v^+ = 1-4$ wie im Experi-
ment wiedergegeben (die Intensitäten im Bereich $v^+ \geq 5$ werden allerdings etwas zu niedrig). Die
etwas zu niedrig berechneten Stufenhöhen bei $v^+ = 1$ und 2 könnten also entweder an einem bei
kleinen Kernabständen etwas zu repulsiven $\text{Ar}^*(^3P)\text{H}(^2\Sigma)$ -Potential oder an der Vernachlässigung
der Spin-Bahn-Wechselwirkung liegen.

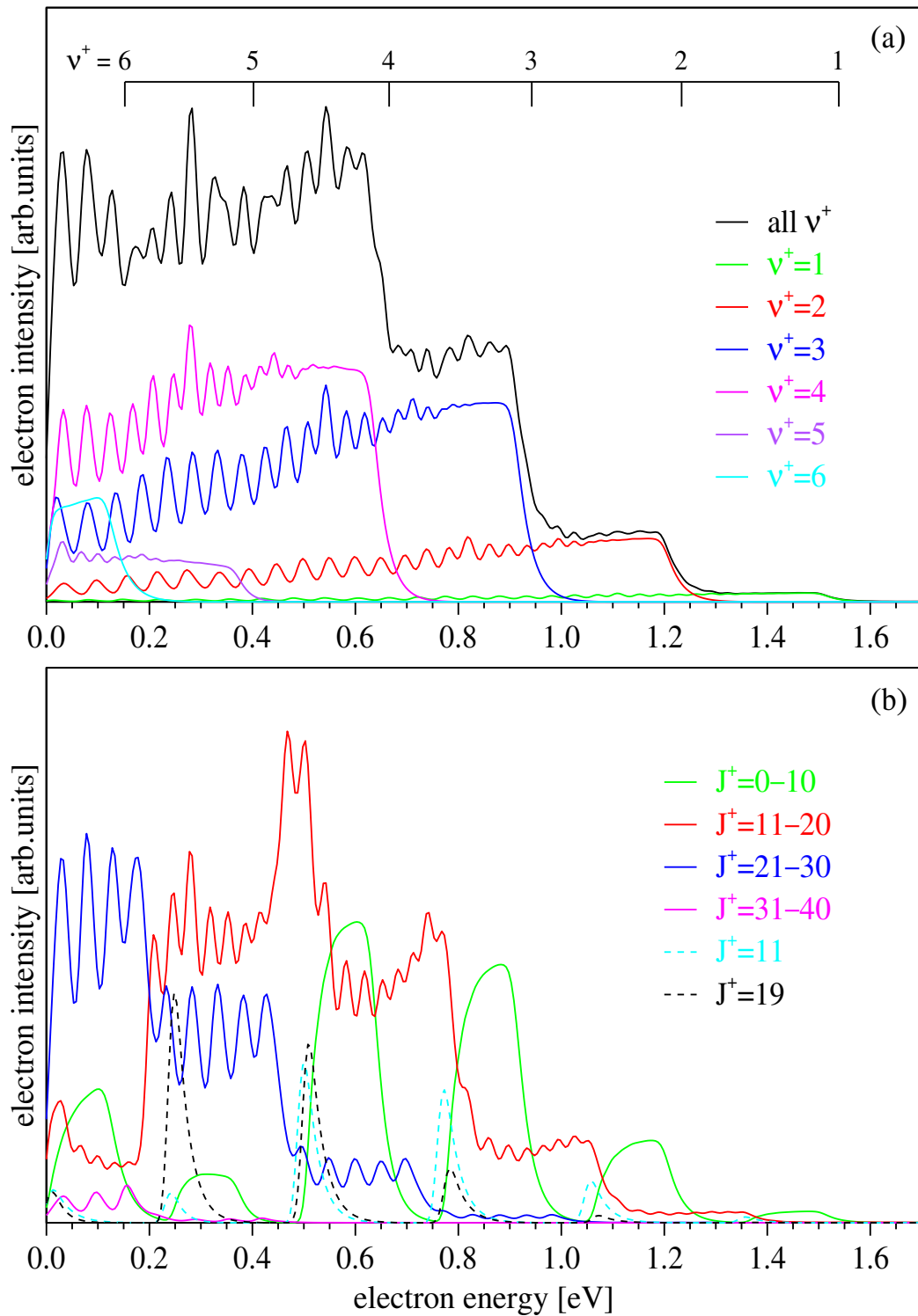


Abbildung 5.9: Berechnete Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$ bei Verwendung der experimentellen Stoßenergieverteilung ($\langle E_{\text{rel}} \rangle = 40 \text{ meV}$) und einer Spektrometerraufösung von $\Delta E_{\text{resol}} = 20 \text{ meV}$.

- (a) Gesamtspektrum (schwarz) und Beiträge einzelner Vibrationsendzustände v^+ (für alle J^+). Die Energiepositionen nach Gleichung (5.1) sind eingezeichnet.
 (b) Beiträge einzelner Bereiche von Rotationsquantenzahlen J^+ (für alle v^+).

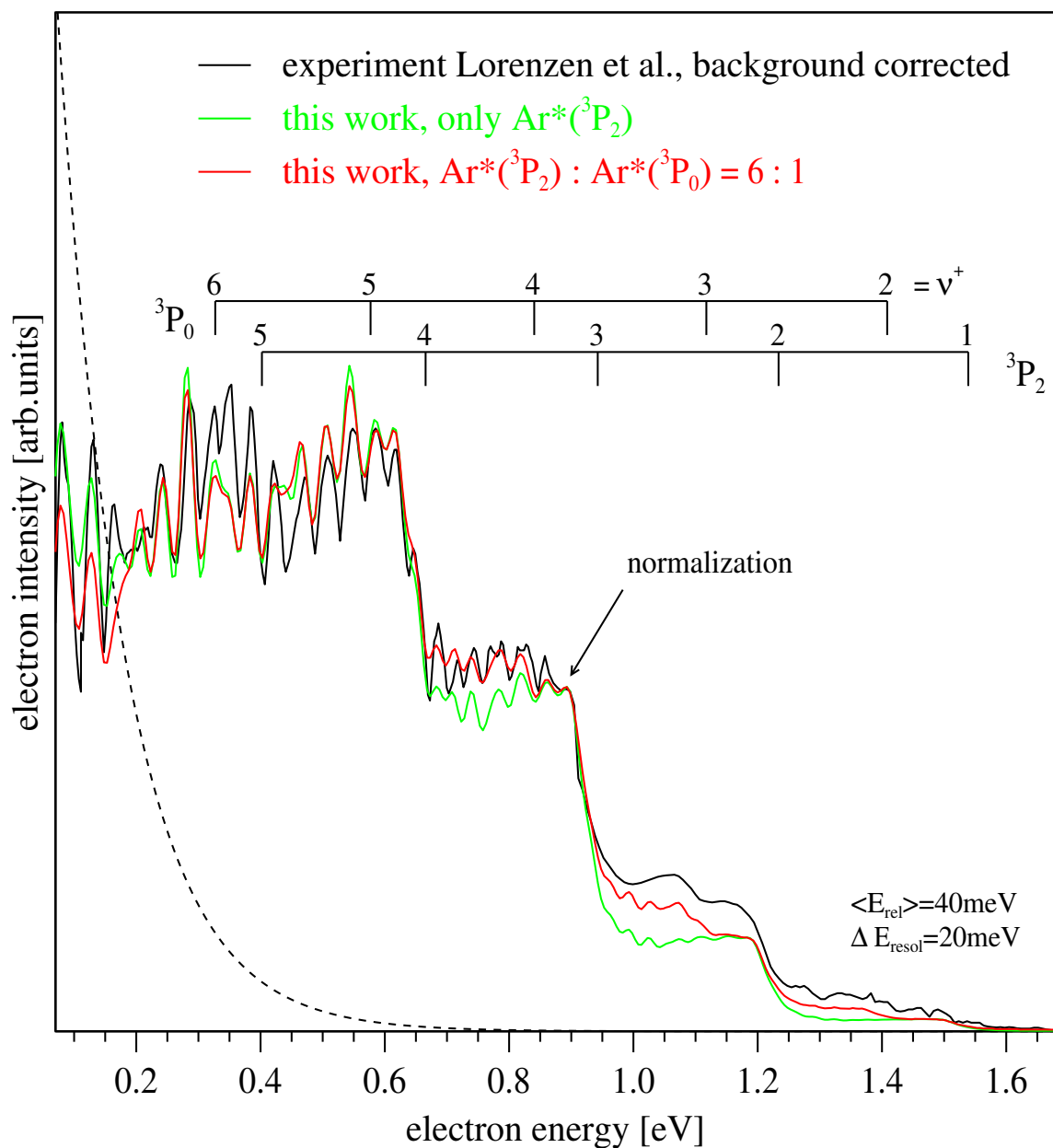


Abbildung 5.10: Vergleich des experimentellen, nicht zustandsselektierten Elektronenenergiespektrums von Lorenzen *et al.* [LHRM80] für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$ mit dem unter Annahme eines Flussverhältnisses von $\text{Ar}^*(^3P_2) : \text{Ar}^*(^3P_0) = 6 : 1$ berechneten Spektrum (siehe Text für Details). Die gestrichelte Linie stellt den von den experimentellen Daten subtrahierten Untergrund dar. Zur Verdeutlichung des Beitrags von $\text{Ar}^*(^3P_0)$ ist das berechnete Spektrum für $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$ ebenfalls eingezeichnet. Alle drei Spektren wurden auf gleiche Intensität bei $\varepsilon = 0.9 \text{ eV}$ normiert.

5.3.3.2 Modellierung der Winkelabhängigkeit der Elektronenenergiespektren

In den von F. Thiel durchgeführten winkelabhängigen Untersuchungen zu den Elektronenenergiespektren des Stoßsystems $\text{Ar}^* + \text{H}$ sind Änderungen der Spektren mit dem Nachweiswinkel zu beobachten. Um diese in Rechnungen reproduzieren zu können, muss die Näherung $\Delta J = 0$ aufgegeben und ein Drehimpulstransfer auf das emittierte Elektron berücksichtigt werden. Entsprechende, auf *ab initio* Methoden beruhende Rechnungen zu den l -abhängigen Kopplungsmatrixelementen sind meines Wissens für dieses System bisher noch nicht durchgeführt worden und wurden auch im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgenommen. Um die gemessenen Winkeleffekte interpretieren zu können, wurde in Zusammenarbeit mit F. Thiel ein einfaches Modell entwickelt, welches es ermöglichen sollte, die wesentlichen Aspekte der beobachteten Winkeleffekte zu reproduzieren. Die Beschreibung folgt dem von Ebding und Niehaus verwendeten Modell [EN74], welches sie zur Beschreibung der Winkelverteilung der (energieintegrierten) Penning-Elektronen aus Stößen von $\text{He}^*(^3S, ^1S)$ -Atomen mit Ar, Kr, Xe, Hg, CO und N_2 benutzten. In diesem Modell wurden nur die zwei Elektronendrehimpulse $l = 0$ und 1 berücksichtigt, und die relative Phase sowie die relative Amplitude der beiden Kopplungsmatrixelemente wurden variiert. Für das System $\text{He}^*(^3S) + \text{H}$ zeigten Movre und Meyer [MM97], dass Elektronendrehimpulse $l = 0 - 4$ für eine sehr gute Beschreibung der winkeldifferentiellen Elektronenenergiespektren relevant sind. Ziel der Modellrechnungen war es deshalb, einen ersten Eindruck zu erlangen, ob allein die Beimischung einer p-Welle für das Kontinuumslektron die im Experiment beobachteten Winkeleffekte erklären kann. Es wurden deshalb folgende Annahmen gemacht:

- Die Berechnung der winkelabhängigen Elektronenenergiespektren basiert auf dem mit *ab initio* Methoden berechneten komplexen $\text{Ar}^*(^3P)\text{H}(^2\Sigma)$ -Resonanzpotential $V^*(R) - \frac{i}{2}\Gamma(R)$.
- Das Elektron verlässt den Stoßkomplex als s- oder p-Welle. Höhere Elektronendrehimpulse ($l \geq 2$) werden vernachlässigt.
- Die komplexen Kopplungsmatrixelemente $V_l(R) = |V_l(R)| \cdot e^{i\varphi_l}$ werden unter Verwendung der Beziehung $\Gamma(R) = 2\pi(|V_0(R)|^2 + |V_1(R)|^2)$ (siehe Gleichung (2.94)) modelliert.
- Dabei ist $\varphi_0(R) \equiv 0$, und die relative Phase $\Delta\varphi(R) = \varphi_1(R) - \varphi_0(R) = \varphi_1(R)$ sowie der relative p-Wellenanteil $P_{1/0}(R) = |V_1(R)|/|V_0(R)|$ werden als R -abhängige Größen modelliert.

Da die winkelabhängigen Spektren nicht zustandsselektiert gemessen wurden, wurde der Beitrag der $\text{Ar}^*(^3P_0)$ -Komponente, wie in Abschnitt 5.3.3.1 für den Vergleich mit dem Spektrum von Lorenzen *et al.* beschrieben, berücksichtigt. Das Flussverhältnis der $\text{Ar}^*(^3P_{2,0})$ -Atome von $^3P_2: ^3P_0=6.2:1$ wurde aus den Ergebnissen zum Stoßkomplex $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ (siehe Abschnitt 4.5.2) übernommen, da es sich in beiden Experimenten um die gleiche Metastabilen-Quelle handelte. Jedoch liefert ein etwas anderes Verhältnis von z.B. $^3P_2: ^3P_0=6.8:1$ fast identische berechnete Spektren. Außerdem wurde die experimentelle Stoßenergieverteilung sowie eine Spektrometerauflösung von $\Delta E_{\text{resol}} = 25 \text{ meV}$ [Thi03] berücksichtigt. Eine Winkelmittelung aufgrund der Variation der Relativgeschwindigkeitsrichtung wurde nicht durchgeführt.

Das Hauptaugenmerk war bei der Modellierung der Parameter $\Delta\varphi(R)$ und $P_{1/0}(R)$ darauf gerichtet, die im Experiment beobachtete Änderung in der Winkelabhängigkeit der Vibrationsstufen

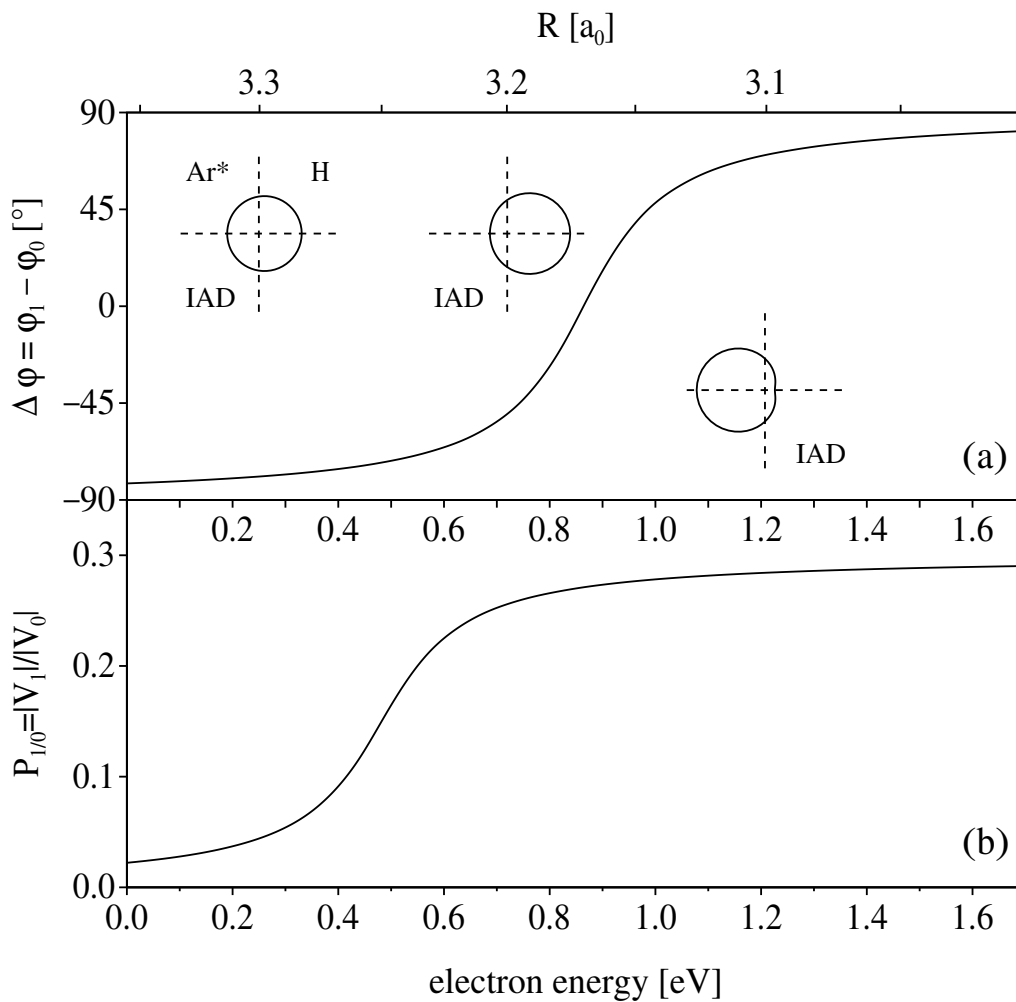


Abbildung 5.11: In den Modellrechnungen zur Winkelabhängigkeit der Elektronenenergiespektren des Stoßkomplexes $\text{Ar}^* + \text{H} \rightarrow \text{ArH}^+ + e^-$ berücksichtigte Energieabhängigkeit bzw. Kernabstandsabhängigkeit (a) der relativen Phase $\Delta\varphi$ und (b) des relativen p-Wellenanteils $P_{1/0}$. In (a) sind außerdem die internen Winkelverteilungen der bei den Kernabständen $R = 3.3, 3.2$ und $3.1 a_0$ emittierten Elektronen (IAD, nach Gleichung (2.95)) abgebildet.

zwischen $v^+ = 1, 2, 3$ einerseits und $v^+ = 4, 5$ andererseits zu reproduzieren. Eine gute quantitative Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment für die gesamten bei drei Winkeln gemessenen Elektronenenergiespektren kann im Rahmen des hier verwendeten, einfachen Modells nicht erwartet werden. Es hat sich bei den Rechnungen herausgestellt, dass sich die relative Phase in dem Kernabstandsbereich, welcher zu Elektronenenergien gehört, die zu $v^+ = 3$ und 4 korrespondieren, rasch ändern muss, um die in den Experimenten beobachteten Winkelleffekte modellieren zu können. Ebenso muss der p-Wellenanteil für kleine Elektronenenergien geringer werden, um eine bessere Übereinstimmung bei $v^+ = 4$ und 5 zu erhalten. Es wurden einfache Funktionen für $\Delta\varphi(R)$ und $P_{1/0}(R)$ angesetzt, und durch “trial and error” wurden deren Parameter optimiert. In

Abbildung 5.11 sind die letztendlich verwendeten Abhängigkeiten dargestellt. Zur Erinnerung sei erwähnt, dass in der lokalen Näherung die Energie eines Elektrons über das Differenzpotential $\varepsilon = V^*(R) - V^+(R)$ fest mit dem Kernabstand, bei dem die Autoionisation stattfindet, verbunden ist. Wie bereits erwähnt wurde, ist das relevante Elektronenenergieintervall von etwa 0.2 – 1.9 eV (bei kleineren Energien ist die relative Transmission des Spektrometers nicht zuverlässig bekannt) einem sehr schmalen Kernabstandsintervall von ca. 3.0 – 3.3 a_0 zuzuordnen. Die in Abbildung 5.11 dargestellte Variation von $\Delta\varphi$ und $P_{1/0}$ geschieht also in einem Kernabstandsintervall von nur $\Delta R \approx 0.3 a_0$, wobei die relative Variation der Elektronenenergie allerdings recht groß ist und eine solche Variation der Parameter rechtfertigt. In Abbildung 5.11(a) sind außerdem die nach Gleichung (2.95) für die Kernabstände $R = 3.3, 3.2$ und $3.1 a_0$ berechneten internen Winkelverteilungen der emittierten Elektronen (IAD) abgebildet (Polar-Darstellung). Auf diese wird bei der Diskussion der Elektronenspektren noch eingegangen werden.

Die mittels der eben beschriebenen Annahmen und Parameter berechneten Elektronenenergiespektren für die Winkel $\theta = 20^\circ, 110^\circ$ und 180° sind in Abbildung 5.12 im Vergleich mit den experimentellen Spektren [Thi03] dargestellt. Man beobachtet im Experiment, dass die Stufen bei $v^+ = 1, 2$ und 3 im 20° -Spektrum recht stark ausgewaschen sind und dass diese Stufeneinsätze mit steigendem Winkel immer stärker heraus treten (in Abbildung 5.12(a) mit \uparrow angedeutet). Die Stufen bei $v^+ = 4$ und 5 verhalten sich gerade andersherum. Der im 20° -Spektrum stark strukturierte Bereich von 0.3 – 0.65 eV mit der “dreiecksförmigen” Stufe bei $v^+ = 4$ wird mit größeren Beobachtungswinkeln immer “waagerechter” (in Abbildung 5.12(a) mit \downarrow angedeutet). Diese unterschiedlichen Winkelleffekte für $v^+ = 1, 2, 3$ und $v^+ = 4, 5$ werden durch die Rechnungen, welche in Abbildung 5.12(b) dargestellt sind, tendenziell richtig wiedergegeben. Für die Stufen bei $v^+ = 1, 2$ und 3 steigt der Beitrag der kleinen J^+ mit zunehmendem Beobachtungswinkel, so dass die Stufeneinsätze immer ausgeprägter erscheinen. Während der Stufenrücken bei $v^+ = 3$ im 20° -Spektrum mit kleineren Elektronenenergien weiter ansteigt, verläuft derselbe Stufenrücken im 180° -Spektrum fast waagrecht (im Experiment fällt er sogar etwas). Ein Zusammenhang zwischen der internen Winkelverteilung des emittierten Elektrons (Abbildung 5.11(a)) und der beobachteten Winkelabhängigkeit lässt sich folgendermaßen herstellen: Für kleine Rotationsquantenzahlen $J \approx 0-5$ steht die Kernverbindungsachse im Moment der Autoionization in etwa parallel zum Relativgeschwindigkeitsvektor und folglich sind der Elektronenemissionswinkel im molekülfesten Koordinatensystem (IAD) und der in den Experimenten verwendete Elektronenemissionswinkel (Nachweiswinkel des Elektronenspektrums) eng miteinander verknüpft. Diese kleinen J sind in den Elektronenspektren bei den Einsätzen der Vibrationsstufen zu sehen. Der ausgeprägte Vibrationsstufeneinsatz bei $v^+ = 2$ im 180° -Spektrum im Gegensatz zur ausgewascheneren Stufe im 20° -Spektrum hängt also damit zusammen, dass die interne Winkelverteilung bei $R = 3.1 a_0$ ($v^+ = 2$ entspricht $\varepsilon \approx 1.2$ eV entspricht $R \approx 3.1 a_0$) ein Maximum in Rückwärtsrichtung und ein Minimum in Vorwärtsrichtung besitzt. Die berechneten Stufenhöhen bei $v^+ = 1$ und 2 sind — wie bereits beim Vergleich mit dem 90° off-plane Elektronenenergiespektrum von Lorenzen *et al.* diskutiert — bei allen Winkeln zu niedrig. Für die Stufe bei $v^+ = 4$ fallen die den kleinen Drehimpulsen zuzuordnenden Intensitäten mit steigendem Winkel, so dass der Stufenanstieg von kleinen zu großen Winkeln geringer wird. Entsprechend besitzt die interne Winkelverteilung bei

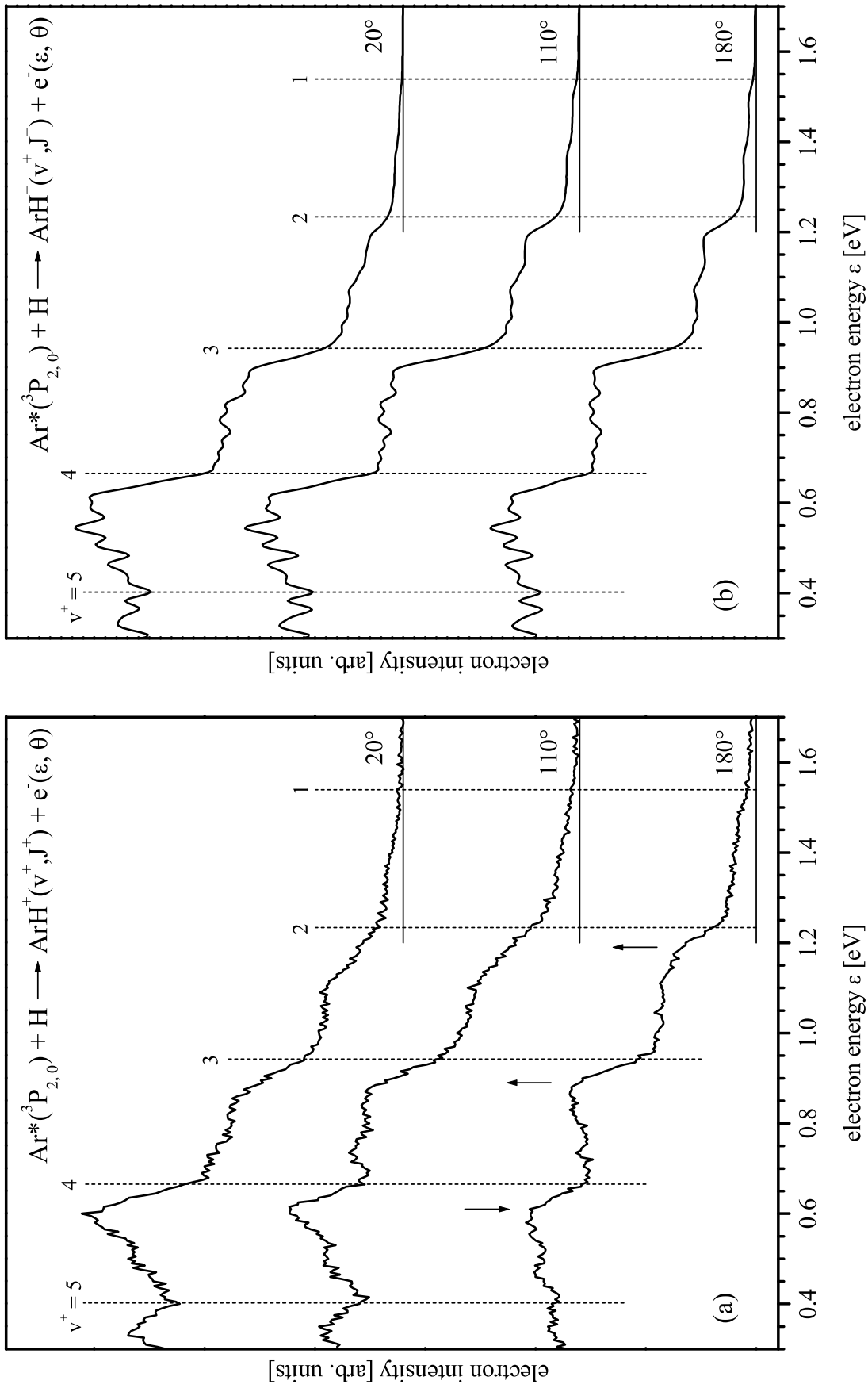


Abbildung 5.12: Vergleich der (a) experimentellen [Thi03] und (b) berechneten winkeldifferentiellen Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$. Die den Rechnungen zugrunde liegenden Modell-Annahmen werden im Text erläutert.

$R = 3.2 a_0$ ($v^+ = 4$ entspricht $\varepsilon \approx 0.65$ eV entspricht $R \approx 3.21 a_0$) ein Maximum in Vorwärtsrichtung und ein Minimum in Rückwärtsrichtung. Während der Stufenrücken im 20° -Spektrum mit kleiner werdenden Elektronenenergien deutlich abfällt (“dreiecksförmige” Stufe), verläuft der Rücken im 180° -Spektrum fast waagrecht. Abschließend kann man sicherlich sagen, dass die im Experiment beobachtete Änderung der Winkeffekte zwischen $v^+ = 1, 2, 3$ und $v^+ = 4, 5$ durch die durchgeführten einfachen Modellrechnungen qualitativ reproduziert werden kann.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Berechnung von zuverlässigen Wechselwirkungspotentialen zur Beschreibung verschiedener diatomarer Stoßsysteme und die Überprüfung dieser Potentiale durch Berechnung der Kerndynamik und Vergleich mit experimentellen Größen. Zum einen wurden die van der Waals-Grundzustandspotentiale der Alkali-Quecksilber-Systeme LiHg, NaHg und KHg bestimmt, und zum anderen wurden die beiden autoionisierenden Stoßkomplexe $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ und $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$ untersucht, wobei der Autoionisationsprozess auf der Basis lokaler komplexer Potentiale behandelt wurde.

Die bisher veröffentlichten Potentiale der A-Hg-Systeme ($A = \text{Li}, \text{Na}$ und K) unterscheiden sich stark in Gleichgewichtsabstand R_e , Potentialtopftiefe D_e und in ihrer Form, je nachdem aus welcher Art von Experiment oder nach welchem theoretischen Ansatz sie bestimmt wurden. Zur Bestimmung zuverlässiger Potentiale für diese Systeme wurde deshalb folgendermaßen vorgegangen: Da sich die für LiHg verfügbaren experimentellen Daten aus Streu- und spektroskopischen Messungen als ausreichend herausstellten, um ein Wechselwirkungspotential eindeutig festzulegen, wurde zuerst durch einen gewichteten Multiproperty-Fit ein LiHg Grundzustandspotential gewonnen. Dieses Fit-Potential reproduziert in quantenmechanischen Rechnungen der Kerndynamik alle verfügbaren experimentellen Ergebnisse im Rahmen ihrer jeweiligen Unsicherheiten sehr gut. Zur quantenchemischen Beschreibung des Quecksilber-Atoms wurde dann ein neues Pseudopotential (PP2) optimiert, welches auf Coupled-Cluster-Niveau die empirischen Anregungs- und Ionisierungsenergien von Hg und Hg^+ reproduziert. Dieses Pseudopotential PP2 wurde in CCSD(T)-Rechnungen zum LiHg-Grundzustand getestet. Es ergab sich ein Wechselwirkungspotential, welches ebenfalls eine gute Gesamtbeschreibung aller experimentellen Daten liefert und damit den gewählten quantenchemischen Ansatz rechtfertigt (Abweichungen zum Multiproperty-Fit-Potential: $\Delta R_e = 0.09 a_0$, $\Delta D_e = 1 \text{ meV}$). Für NaHg und KHg wurden dann analoge CCSD(T)-PP2-Rechnungen durchgeführt. Die erhaltenen Potentiale stimmen tendenziell mit den Ergebnissen früherer Pseudopotential-Rechnungen von Czuchaj *et al.* [CRSP91, CRSP92] überein. Sie unterscheiden sich aber — vor allem im Gleichgewichtsabstand — stark von den empirischen Potentialen, welche von Buck *et al.* durch Inversion von Streudaten bestimmt wurden [BP71, BKP72]. In dieser Inversionsprozedur wird der Gleichgewichtsabstand in erster Linie aus den schnellen

Oszillationen im differentiellen Streuquerschnitt gewonnen. Es ist schwierig, diese schwachen Oszillationen mit hoher Genauigkeit zu messen, und bereits leichtes Rauschen kann zu einer unzuverlässigen Bestimmung des Gleichgewichtsabstands führen. Deshalb wurden für NaHg und KHg Multiproperty-Fits durchgeführt, in welche neben den verfügbaren experimentellen Daten auch theoretische Größen eingingen. Dadurch konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die Streuexperimente mit einem Potential zu reproduzieren, welches einen Gleichgewichtsabstand entsprechend den theoretischen Vorhersagen besitzt. Die verfügbaren experimentellen Daten für NaHg und vor allem für KHg sind für sich allein nicht hinreichend zuverlässig, um ein Grundzustandspotential eindeutig festzulegen. Insbesondere zur Überprüfung des Gleichgewichtsabstandes und der repulsiven Flanke der Potentiale wären weitere experimentelle Untersuchungen notwendig.

Auf der Basis der so gewonnenen quantenchemischen Beschreibung des Quecksilber-Atoms wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig *ab initio* Rechnungen zum Autoionisationsprozess im angeregten van der Waals-Stoßkomplex $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ durchgeführt. Bei diesem Stoßsystem liegt der Eingangskanal $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ für alle Kernabstände energetisch oberhalb des Ausgangskanals $\text{Ar} + \text{Hg}^+$, und bei thermischen Stoßenergien können Penning-Ionisation (PI) $\text{Ar}^* + \text{Hg} \rightarrow \text{Ar} + \text{Hg}^+ + e^-$ und assoziative Ionisation (AI) $\text{Ar}^* + \text{Hg} \rightarrow \text{ArHg}^+ + e^-$ auftreten. Unter Verwendung des in den Alkali-Quecksilber-Rechnungen überprüften Hg-Pseudopotentials PP2 wurden CCSD(T)-Rechnungen zum Potential des Ausgangskanals sowie MRCI-Rechnungen zum komplexen Wechselwirkungspotential des Eingangskanals durchgeführt. Der Resonanzzustand $\text{Ar}^* + \text{Hg}$ wurde dabei durch eine auf Orbitalbesetzungen basierende Feshbach-Projektion definiert. Zur Reproduktion der in den Experimenten beobachteten Abhängigkeit vom Feinstrukturzustand des metastabilen Argon-Atoms im Eingangskanal wurde die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Ar^+ -Rumpf berücksichtigt. Mit den erhaltenen Spin-Bahn-gekoppelten Potentialen und den zugehörigen effektiven Autoionisationsbreiten wurden Rechnungen zu den Ionisationsquerschnitten und den Elektronenenergiespektren (in der Näherung $\Delta J = 0$) durchgeführt. Die für die beiden metastabilen Komponenten $\text{Ar}^*(^3P_2)$ und $\text{Ar}^*(^3P_0)$ berechneten absoluten totalen Ionisationsquerschnitte sind mit den veröffentlichten experimentellen Daten vereinbar. Auch die experimentell beobachtete Stoßenergieabhängigkeit der relativen totalen Ionisationsquerschnitte wird im Stoßenergiebereich von 35–200 meV durch die Rechnungen gut reproduziert. Das von Illenberger und Niehaus [IN75] beobachtete Abflachen der totalen Ionisationsquerschnitte bei Stoßenergien kleiner 35 meV sowie der starke Anstieg bei Stoßenergien größer 400 meV, welche allerdings mit einer großen experimentellen Unsicherheit behaftet sind, konnten in den Rechnungen aber nicht reproduziert werden. Die von Appolloni *et al.* [ABH⁺87] in massenspektrometrischen Messungen bestimmten Stoßenergieabhängigkeiten der relativen Querschnitte für Penning- und assoziative Ionisation werden durch die Rechnungen richtig wiedergeben (Stoßenergiebereich 70–200 meV), jedoch ist das Verhältnis von berechnetem AI- zu PI-Querschnitt für alle Stoßenergien deutlich geringer als das von Appolloni *et al.* gemessene Verhältnis. Diese Abweichung könnte von der experimentell nicht ganz eindeutigen Zuordnung der Ionisation in rotationsgebundene Molekülionen-Zustände zum AI- oder PI-Querschnitt herrühren, sie könnte aber auch an einer ungenau bestimmten relativen Transmission des Massenfilters liegen. Die theoretischen Ergebnisse für das Verhältnis von Penning- zu assoziativer Ionisation werden allerdings (bei einer mittleren Stoßenergie von 83 meV) von den elek-

tronenspektrometrischen Messungen von Thiel *et al.* [TTY⁺03, Thi03] bestätigt. Die berechneten Elektronenenergiespektren für $\text{Ar}^*(^3P_2, ^3P_0) + \text{Hg}$ geben sowohl die energetische Lage als auch die Form der experimentellen Elektronenspektren sehr gut wieder, vor allem der Unterschied in der Form der beiden zustandsselektierten Spektren wird richtig reproduziert. Die im experimentellen Spektrum für $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{Hg}$ am Fuß der Niederenergieflanke des Hauptpeaks sichtbare schwache Zusatzstruktur konnte im Rahmen der hier durchgeführten Rechnungen nicht beobachtet werden. Es ist zu vermuten, dass diese Struktur im Elektronenspektrum sowie der Anstieg im totalen Ionisationsquerschnitt bei großen Stoßenergien von der Kopplung des Resonanzzustands an (mindestens) einen — im Rahmen der Rechnungen nicht berücksichtigten — Zustand der Art $\text{Ar} + \text{Hg}^*$ herrührt, welcher dann zur Autoionisation beiträgt. Zur Berücksichtigung solcher Zustände wären umfangreiche Rechnungen (u.U. unter Berücksichtigung von offenschaligen- $5d$ -Konfigurationen im Referenzraum) nötig, in welchen auch die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Hg-Atom berücksichtigt werden müsste.

Für den Stoßkomplex $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$ ist es charakteristisch, dass die Asymptote des Eingangskanals energetisch unterhalb der Asymptote des Ausgangskanals liegt. Ionisation ist bei thermischen Stoßenergien somit nur aufgrund der hohen Protonenaffinität von Argon und nur unter Bildung eines Molekülions $\text{ArH}^+(v^+, J^+)$ möglich. Dieser rein assoziativ ionisierende Stoßkomplex kann den ionischen Ausgangskanal nur über eine Vielzahl von Kurvenkreuzungen mit Rydberg-Zuständen erreichen. Als ein erster Schritt zur Berechnung von diabatischen Potentialen, welche zur Behandlung der Kerndynamik des Stoßsystems geeignet sind, wurden MCSCF-Rechnungen zum Resonanzzustand und den unteren Rydberg-Zuständen durchgeführt, wobei die Spin-Bahn-Wechselwirkung im Ar^+ -Rumpf berücksichtigt wurde. Es ist in diesen Rechnungen erstmals gelungen, zuverlässige adiabatische Potentiale zu erhalten und eine überzeugende diabatische Darstellung zu erreichen, und diese Rechnungen können somit als Grundlage für eine zukünftige MRCI-Rechnung dienen. Außerdem wurden MRCI-Rechnungen mit Feshbach-Projektion zur Bestimmung eines lokalen komplexen Resonanzpotentials durchgeführt. Die mit diesem Potential durchgeführten Rechnungen zum direkten Ionisationsmechanismus liefern für Elektronenenergien größer als 0.2 eV Elektronenenergiespektren in guter Übereinstimmung mit den Experimenten. So sind die für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$ in der Näherung $\Delta J = 0$, d.h. in s-Wellen-Näherung für das Kontinuumselektron, berechneten Spektren in der Lage, die Vibrationsstufen sowie die Rotationsstrukturen in dem von Lorenzen *et al.* [LHRM80] senkrecht zur Streuebene hochaufgelöst gemessenen Elektronenenergiespektrum gut zu beschreiben. Die in den Experimenten von F. Thiel [Thi03] beobachteten Änderungen der Elektronenenergiespektren mit dem Nachweiswinkel und speziell die unterschiedlichen Winkelabhängigkeiten bei den Vibrationsstufen zu kleinen und zu großen Vibrationsquantenzahlen v^+ konnten mit Hilfe eines einfachen Modells qualitativ richtig reproduziert werden. In diesem Modell wurde angenommen, dass neben dem dominanten Beitrag der s-Welle auch eine elektronenenergieabhängige Amplitude für p-Wellen-Emission existiert.

Die Frage, durch welche Kopplungen die Autoionisation im Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ möglich ist, konnte im Rahmen dieser Rechnungen nicht abschließend geklärt werden. Es bleibt Aufgabe der Theorie, eine umfassende Beschreibung des Stoßkomplexes $\text{Ar}^* + \text{H}$ zu finden, in welcher der direkte und der indirekte Ionisationsmechanismus, der Energietransferprozess $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H} \rightarrow$

Ar + H*($n = 2$) sowie die Kopplung an die Rydberg-Mannigfaltigkeit Ar + H*($n \geq 3$) gleichzeitig berücksichtigt werden. Für die Überprüfung solcher Rechnungen wären allerdings weitere experimentelle Daten wünschenswert, z.B. zur Stoßenergieabhängigkeit des Ionisationsquerschnitts bei thermischen Stoßenergien.

Weitere nützliche Daten zur Überprüfung der ArH-Potentialkurven stellen auch die gemessenen totalen Querschnitte von Grosser *et al.* sowie Brehm und Wilhelms dar. So bestimmten Grosser *et al.* [GKSV90] für Stoßenergien von der Schwelle bis 1.5 keV die inelastischen Querschnitte für die Produktion von H*($2s$), H*($2p$), H*($3s$), H*($3p$) und H*($3d$) in Stößen von Argon-Atomen im Grundzustand mit Wasserstoff-Atomen im Grundzustand, Ar + H. Brehm und Wilhelms [BW02] untersuchten für Stoßenergien von 10 bis 30 eV im gleichen Stoßsystem den Prozess der assoziativen Ionisation Ar + H \rightarrow ArH⁺ + e⁻. Durch Anpassung an frühere experimentelle Daten konnten sowohl Grosser *et al.* als auch Brehm und Wilhelms die Querschnitte in absoluten Einheiten angeben. Brehm und Wilhelms beobachteten den Prozess der assoziativen Ionisation nur in dem schmalen Stoßenergieintervall zwischen 11.2 und 13.2 eV, wobei der Ionisationsquerschnitt bei ca. 11.9 eV ein ausgeprägtes Maximum mit einer Größe von etwa $3.5 \cdot 10^{-3} \text{Å}^2$ besitzt. Dieser Ionisationsquerschnitt ist damit etwa zwei Größenordnungen kleiner als der Querschnitt für Stoßanregung Ar + H \rightarrow Ar + H*($n = 2$) bei der gleichen Stoßenergie [GKSV90]. Der Prozess der assoziativen Ionisation läuft wahrscheinlich über eine Vielzahl von involvierten Zuständen und Kopplungen vom Grundzustandspotential in das elektronische Kontinuum ab (siehe [BW02] für qualitative Überlegungen), und so stellt das Stoßsystem Ar + H eine weitere Herausforderung an die Theorie dar.

Neben dem Stoßsystem Ar*($4s \ ^3P_{2,0}$) + H wurden auch die anderen schweren Edelgas-Wasserstoff-Stoßkomplexe Kr*($5s \ ^3P_{2,0}$) + H und Xe*($6s \ ^3P_{2,0}$) + H, welche ebenfalls rein assoziativ ionisieren, bisher von theoretischer Seite wenig untersucht. Von Interesse wäre dabei z.B. die Untersuchung der Änderung der Ionisationsquerschnitte für die beiden metastabilen Komponenten $\sigma_I(^3P_2)$ und $\sigma_I(^3P_0)$ in Abhängigkeit vom verwendeten Edelgas. Roth zeigte in massenspektrometrischen Untersuchungen, dass der absolute Querschnitt $\sigma_I(^3P_0)$ für assoziative Ionisation in Rg*(3P_0) + H Stößen von Ar* 0.50Å^2 über Kr* 1.8Å^2 nach Xe* 8.0Å^2 zunimmt und dass das Querschnittsverhältnis $\sigma_I(^3P_2)/\sigma_I(^3P_0)$ von Ar* 0.80 über Kr* 0.075 nach Xe* $< 1.7 \cdot 10^{-5}$ stark abnimmt [Rot98]. Für das System Xe*(3P_0) + H wurden von Roth Modell-Rechnungen zum Elektronenenergiespektrum auf Basis lokaler komplexer Potentiale durchgeführt, es existieren aber bisher keine *ab initio* Rechnungen zum Autoionisationsprozess für Kr*($^3P_{2,0}$) + H und Xe*($^3P_{2,0}$) + H.

Anhang A

Lösung der radialen Kern-Schrödinger-Gleichung

A.1 Der Numerov-Algorithmus

Zur iterativen Lösung der Differentialgleichung 2. Ordnung

$$u^{(2)}(R) - g(R)u(R) = i(R) \quad (\text{A.1})$$

wird oftmals der Numerov-Cooley-Algorithmus (siehe [Bla67] und [Joh77]) benutzt. Um die 2. Ableitung an der Stelle R_0 zu nähern, werden die Funktionswerte an den Stellen $R_- = R_0 - h$ und $R_+ = R_0 + h$ benötigt. Entwickelt man die Funktionswerte $u_- = u(R_-)$ und $u_+ = u(R_+)$ in eine Taylorreihe

$$\begin{aligned} u_+ &= u_0 + hu_0^{(1)} + \frac{h^2}{2}u_0^{(2)} + \frac{h^3}{3!}u_0^{(3)} + \frac{h^4}{4!}u_0^{(4)} + \frac{h^5}{5!}u_0^{(5)} + \mathcal{O}(h^6) \\ u_- &= u_0 - hu_0^{(1)} + \frac{h^2}{2}u_0^{(2)} - \frac{h^3}{3!}u_0^{(3)} + \frac{h^4}{4!}u_0^{(4)} - \frac{h^5}{5!}u_0^{(5)} + \mathcal{O}(h^6), \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

wobei $u_0^{(n)} = u^{(n)}(R_0)$, gelangt man durch Addition der beiden Entwicklungen zur Formel

$$u_- - 2u_0 + u_+ = h^2u_0^{(2)} + \frac{h^4}{12}u_0^{(4)} + \mathcal{O}(h^6). \quad (\text{A.3})$$

Differenziert man diesen Ausdruck zweimal, ergibt sich für die 4. Ableitung

$$u_-^{(2)} - 2u_0^{(2)} + u_+^{(2)} = h^2u_0^{(4)} + \frac{h^4}{12}u_0^{(6)} + \mathcal{O}(h^6) \quad (\text{A.4})$$

Multipliziert man nun Gleichung (A.4) mit $\frac{h^2}{12}$ und subtrahiert sie von Gleichung (A.3), so fällt der Term mit der 4. Ableitung weg. Ersetzt man dann alle vorkommenden 2. Ableitungen mit Hilfe von

Gleichung (A.1), so erhält man bei Vernachlässigung aller Terme, deren Ordnung größer gleich h^6 ist, die Gleichung

$$u(R_0 + h) \left[1 - \frac{h^2}{12} g(R_0 + h) \right] + u(R_0 - h) \left[1 - \frac{h^2}{12} g(R_0 - h) \right] = \\ u(R_0) \left[2 + \frac{5h^2}{6} g(R_0) \right] + \frac{h^2}{12} [i(R_0 + h) + 10 i(R_0) + i(R_0 - h)]. \quad (\text{A.5})$$

Dies ist die Rekursionsformel des Numerov-Verfahrens. Hat man zwei Werte $u(R_0 - h)$ und $u(R_0)$, so kann man die Wellenfunktion an einem 3. Punkt $u(R_0 + h)$ berechnen.

Die u.a. zur Berechnung der Energieverschiebung bei den gebundenen Wellenfunktionen benötigte 1. Ableitung der Wellenfunktion an einem Punkt R_0 , $u_0^{(1)} = u^{(1)}(R_0)$, lässt sich durch Differenzbildung der Entwicklungen (A.2) schreiben als

$$u_0^{(1)} = \frac{u_+ - u_-}{2h} - \frac{h^2}{6} u_0^{(3)} + \mathcal{O}(h^4). \quad (\text{A.6})$$

Durch zweimaliges Differenzieren dieses Ausdrucks erhält man einen Ausdruck für die 3. Ableitung, in dem dann wieder die 2. Ableitungen mit Hilfe von Gleichung (A.1) ersetzt werden können. So lässt sich, bei Vernachlässigung aller Terme der Ordnungen größer gleich h^4 , letztendlich die 1. Ableitung nach

$$hu^{(1)}(R_0) = u(R_0 + h) \left[\frac{1}{2} - \frac{h^2}{12} g(R_0 + h) \right] - u(R_0 - h) \left[\frac{1}{2} - \frac{h^2}{12} g(R_0 - h) \right] \\ - \frac{h^2}{12} [i(R_0 + h) - i(R_0 - h)] \quad (\text{A.7})$$

berechnen.

A.2 Berechnung der Streuphasen

Zur Berechnung der Streuphasen muss die mit Hilfe des Numerov-Verfahrens iterativ bestimmte Wellenfunktion analytisch durch die asymptotische Streuwellenfunktion fortgesetzt werden. Der Verknüpfungspunkt R_0 ist so weit vom Streuzentrum entfernt, dass nur noch das Zentrifugalpotential wirksam ist und andere Potentialbeiträge vernachlässigt werden können.

Für ein konstantes reelles Potential $V(R) = V_0$, wie es bei genügend großem Abstand R_0 vom Streuzentrum näherungsweise der Fall ist, ist die allgemeine Lösung der Radialgleichung (2.46) bekannt. Nimmt man an, dass die kinetische Energie des einlaufenden Teilchens $E > V_0$ ist, und setzt $k = \sqrt{2\mu(E - V_0)}$ sowie $\rho = kR$, so erhält Gleichung (2.46) die Form

$$\left[\frac{d}{d\rho^2} - \frac{J(J+1)}{\rho^2} + 1 \right] u_J(\rho) = 0. \quad (\text{A.8})$$

Entsprechend ist die Radialfunktion $y_J(\rho) = u_J(\rho)/\rho$ Lösung der Besselschen Differentialgleichung:

$$\left[\frac{d}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{J(J+1)}{\rho^2} + 1 \right] y_J(\rho) = 0. \quad (\text{A.9})$$

Die allgemeine Lösung von Gleichung (A.9) ist eine Linearkombination von zwei partikulären Lösungen. Zwei Paare von linear unabhängigen Partikulärlösungen sind die im Ursprung regulären sphärischen Bessel-Funktionen $j_J(\rho)$ ($j_J(\rho \rightarrow 0) \sim \rho^J$) und die nicht regulären sphärischen Neumann-Funktionen $n_J(\rho)$ ($n_J(\rho \rightarrow 0) \sim \rho^{-J-1}$) sowie die sphärischen Hankel-Funktionen $h_J^{(1)}(\rho) = j_J + in_J$ und $h_J^{(2)}(\rho) = j_J - in_J$ [AS72]. $j_J(\rho)$ und $n_J(\rho)$ sind reelle Funktionen und verhalten sich im Unendlichen wie stehende Wellen

$$j_J(\rho) \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} \frac{\sin(\rho - J\pi/2)}{\rho}, \quad n_J(\rho) \underset{\rho \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{\cos(\rho - J\pi/2)}{\rho}. \quad (\text{A.10})$$

Die bei Berücksichtigung eines Streupotentials berechnete Wellenfunktion am Verknüpfungspunkt $u_J(\rho_0 = kR_0)$ (asymptotisch) muss sich also als eine Linearkombination aus diesen beiden Funktionen schreiben lassen, wobei die Entwicklungskoeffizienten a und b die Phasenverschiebung aufgrund des nicht konstanten Potentials enthalten. Sie können durch den Funktionswert und die 1. Ableitung an der Stelle ρ_0 eindeutig bestimmt werden (Vorzeichenwahl wie im Numerov-Programm):

$$u_J(\rho_0) = [a j_J(\rho_0) - b n_J(\rho_0)] \rho_0 \quad (\text{A.11})$$

$$u_J^{(1)}(\rho_0) = [a j_J^{(1)}(\rho_0) - b n_J^{(1)}(\rho_0)] \rho_0 \quad (\text{A.12})$$

Mit Hilfe der Wronski-Determinante $[j_J n_J^{(1)} - n_J j_J^{(1)}] = \rho^{-2}$ erhält man für die beiden Koeffizienten a und b :

$$a = \rho_0 [u_J(\rho_0) n_J^{(1)}(\rho_0) - u_J^{(1)}(\rho_0) n_J(\rho_0)] \quad (\text{A.13})$$

$$b = \rho_0 [u_J(\rho_0) j_J^{(1)}(\rho_0) - u_J^{(1)}(\rho_0) j_J(\rho_0)] \quad (\text{A.14})$$

Zerlegung von Gleichung (A.11) in ein- und auslaufende Kugelwellen mit Hilfe von (A.10) ergibt

$$u_J(\rho_0) = e^{i\rho_0 - iJ\pi/2} \left[\frac{a + ib}{2i} \right] - e^{-i\rho_0 + iJ\pi/2} \left[\frac{a - ib}{2i} \right]. \quad (\text{A.15})$$

Andererseits kann die asymptotische Lösung mit Hilfe der Streuphase als

$$u_J(\rho_0) = \frac{1}{2i} \left[e^{i\rho_0 - iJ\pi/2} e^{i\delta_J} - e^{-i\rho_0 + iJ\pi/2} e^{-i\delta_J} \right]. \quad (\text{A.16})$$

geschrieben werden. Vergleicht man (A.15) und (A.16) ergibt sich der gesuchte Zusammenhang zwischen a , b und der Streuphase δ_J :

$$\begin{aligned} e^{i\delta_J} &= a + ib & \text{und} & & e^{-i\delta_J} &= a - ib \\ \Rightarrow e^{2i\delta_J} &= \frac{a + ib}{a - ib} \\ \Rightarrow \delta_J &= \frac{1}{2i} \ln \left(\frac{a + ib}{a - ib} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Anhang B

Atomare Energieniveaus ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung

B.1 Theoretische Grundlagen

Der Spin-Bahn-Hamilton-Operator eines Mehr-Elektronen-Atoms kann als

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \sum_i \lambda_i(r_i) \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i = \sum_i \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r_i} \frac{\partial V^i(r_i)}{\partial r_i} \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \quad (\text{B.1})$$

geschrieben werden [Cow81], wobei α die Feinstrukturkonstante und $V^i(r_i)$ ein geeignet gewähltes (mittleres) Potential für ein Elektron im Orbital i ist. Das radiale Integral von $\lambda_i(r_i)$ über die radiale Orbital-Wellenfunktion $\int \lambda_i(r_i) |u_{n_i l_i}(r_i)|^2 dr_i$, welches in den Matrixelementen von \hat{H}_{SO} auftritt, bezeichnet man als Spin-Bahn-Parameter λ_i .

Bei den hier interessierenden Zuständen Hg(6s6p), Hg(6s7p) und Hg(6s6d) sowie Ar(3p⁵4s) resultiert die Spin-Bahn-Wechselwirkung, da jeweils ein s -Elektron beteiligt ist, allein aus dem p - oder d -Elektron (oder -Loch). Bezeichnet man dieses p - oder d -Elektron mit dem Index 1 und das s -Elektron mit dem Index 2, so kann der Spin-Bahn-Operator (die radiale Integration ist bereits ausgeführt) durch

$$\hat{H}_{\text{SO}} = \lambda \hat{\mathbf{l}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_1 \quad (\text{B.2})$$

ausgedrückt werden, wobei λ der Spin-Bahn-Parameter und $\hat{\mathbf{l}}_1$ bzw. $\hat{\mathbf{s}}_1$ der Bahndrehimpuls- bzw. Spin-Operator des p - oder d -Elektrons ist. Mit Hilfe der Beziehung $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \hat{l}_z \hat{s}_z + \frac{1}{2}(\hat{l}_+ \hat{s}_- + \hat{l}_- \hat{s}_+)$ und den Leiteroperatoren¹ $\hat{l}_{\pm} |l, m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle$ (analog für \hat{s}_{\pm}), lässt sich die Matrix des Spin-Bahn-Operators in der ungekoppelten Basis $|l_1, m_1\rangle |s_1, m_{s_1}\rangle |s_2, m_{s_2}\rangle$ berechnen ($|l_2, m_2\rangle = |0, 0\rangle$ wird der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen). Es reicht zur Bestimmung der Energien aus, sich auf den größten Unterraum $M_J = m_1 + m_2 + m_{s_1} + m_{s_2} = 0$ zu

¹ $\hat{l}_{\pm} = \hat{l}_x \pm i \hat{l}_y$

beschränken. Es ergibt sich folgende Matrix für $l_1 = 1$:

$$\underline{H}_{\text{SO}} = \begin{pmatrix} -\frac{\lambda}{2} & 0 & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} \\ \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\lambda}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{\lambda}{2} \end{pmatrix} \begin{matrix} p_- \alpha \alpha \\ p_0 \alpha \beta \\ p_0 \beta \alpha \\ p_+ \beta \beta \end{matrix} \quad (\text{B.3})$$

Die der Matrix zugrundeliegenden Basisfunktionen $|l_1, m_1\rangle |s_1, m_{s_1}\rangle |s_2, m_{s_2}\rangle$ sind rechts neben der Matrix angegeben, zur Abkürzung wurde für $|l_1, m_1\rangle = |1, 1\rangle = p_+$, $|1, 0\rangle = p_0$ und $|1, -1\rangle = p_-$ sowie für $|s, m_s\rangle = |1/2, 1/2\rangle = \alpha$ und $|1/2, -1/2\rangle = \beta$ geschrieben. In analoger Weise ergibt sich für $l_1 = 2$

$$\underline{H}_{\text{SO}} = \begin{pmatrix} -\frac{\lambda}{2} & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}}\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}}\lambda \\ \sqrt{\frac{3}{2}}\lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{3}{2}}\lambda & 0 & -\frac{\lambda}{2} \end{pmatrix} \begin{matrix} d_- \alpha \alpha \\ d_0 \alpha \beta \\ d_0 \beta \alpha \\ d_+ \beta \beta \end{matrix}, \quad (\text{B.4})$$

mit der Abkürzung $|l_1, m_1\rangle = |2, 1\rangle = d_+$, $|2, 0\rangle = d_0$ und $|2, -1\rangle = d_-$.

Nun werden die Drehimpulse gemäß $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{I}}_1 + \hat{\mathbf{I}}_2$ und $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2$ gekoppelt. Wegen $l_2 = 0$ ist der Gesamtbahndrehimpuls durch den Bahndrehimpuls $\hat{\mathbf{I}}_1$ gegeben. Die Eigenfunktionen $|S, M_S\rangle$ des Gesamtspin sind $|1, 1\rangle = \alpha\alpha$, $|1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$, $|1, -1\rangle = \beta\beta$ und $|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$. Somit ergibt sich folgende Transformationsmatrix \underline{U} für den Übergang von der ungekoppelten in die gekoppelte Basis:

$$\underline{U} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

Die transformierte Spin-Bahn-Matrix lässt sich gemäß $\underline{U}^{-1} \underline{H}_{\text{SO}} \underline{U}$ berechnen.

So ergibt sich für $l_1 = 1$:

$$\underline{H}_{\text{SO}} = \begin{pmatrix} -\frac{\lambda}{2} & \frac{\lambda}{2} & -\frac{\lambda}{2} & 0 \\ \frac{\lambda}{2} & 0 & 0 & \frac{\lambda}{2} \\ -\frac{\lambda}{2} & 0 & 0 & \frac{\lambda}{2} \\ 0 & \frac{\lambda}{2} & \frac{\lambda}{2} & -\frac{\lambda}{2} \end{pmatrix} \begin{matrix} p_- |1, 1\rangle \\ p_0 |1, 0\rangle \\ p_0 |0, 0\rangle \\ p_+ |1, -1\rangle \end{matrix} \quad (\text{B.6})$$

und für $l_1 = 2$:

$$\underline{H}_{\text{SO}} = \begin{pmatrix} -\frac{\lambda}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda & -\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda & \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda & -\frac{\lambda}{2} \end{pmatrix} \begin{matrix} d_- |1, 1\rangle \\ d_0 |1, 0\rangle \\ d_0 |0, 0\rangle \\ d_+ |1, -1\rangle \end{matrix} \quad (\text{B.7})$$

Ist $E^o(^3L)$ die Anregungsenergie der Triplet-Zustände $|1, M_S\rangle$ und $E^o(^1L)$ die Anregungsenergie des Singulett-Zustandes $|0, 0\rangle$, wenn die Spin-Bahn-Wechselwirkung nicht berücksichtigt wird, so ergeben sich die Energien mit Spin-Bahn-Wechselwirkung aus folgender Hamilton-Matrix:

für $L = l_1 = 1$

$$\underline{H} = \begin{pmatrix} E^o(^3P) - \frac{\lambda}{2} & \frac{\lambda}{2} & -\frac{\lambda'}{2} & 0 \\ \frac{\lambda}{2} & E^o(^3P) & 0 & \frac{\lambda}{2} \\ -\frac{\lambda'}{2} & 0 & E^o(^1P) & \frac{\lambda'}{2} \\ 0 & \frac{\lambda}{2} & \frac{\lambda'}{2} & E^o(^3P) - \frac{\lambda}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

für $L = l_1 = 2$

$$\underline{H} = \begin{pmatrix} E^o(^3D) - \frac{\lambda}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda & -\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda' & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda & E^o(^3D) & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}\lambda' & 0 & E^o(^1D) & \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda' \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda & \frac{\sqrt{3}}{2}\lambda' & E^o(^3D) - \frac{\lambda}{2} \end{pmatrix} \quad (\text{B.9})$$

Die in (B.8) und (B.9) eingeführte Unterscheidung von λ und λ' rührt daher, dass das np - oder nd -Orbital eines Triplet-Zustandes unter Umständen eine etwas andere radiale Form als das des Singulett-Zustandes hat, und somit können sich die beiden Spin-Bahn-Parameter unterscheiden. Oftmals ist das Orbital im Singulett-Zustand etwas diffuser als im entsprechenden Triplet-Zustand, so dass man für λ' einen etwas kleineren Wert als für λ erwartet [HDR76]. λ beschreibt somit die Spin-Bahn-Kopplung innerhalb der Triplet-Zustände und λ' beschreibt die Kopplung zwischen Singulett- und Triplet-Zuständen mit selbem J .

Durch Diagonalisierung der Matrizen (B.8) bzw. (B.9) ergeben sich folgende Formeln zur Berechnung der Energieniveaus inklusive Spin-Bahn-Wechselwirkung aus den Spin-Bahn-freien Energien und den Spin-Bahn-Parametern:

für $L = l_1 = 1$

$$E_1 = E^o(^3P) - \lambda \quad (\text{B.10})$$

$$E_2 = E^o(^3P) + \frac{1}{2}\lambda \quad (\text{B.11})$$

$$E_{3,4} = \frac{1}{2}[E^o(^3P) + E^o(^1P)] - \frac{\lambda}{4} \pm \sqrt{[\lambda - 2(E^o(^3P) + E^o(^1P))]^2 - 8[2E^o(^3P)E^o(^1P) - \lambda'^2 - \lambda E^o(^1P)]} \quad (\text{B.12})$$

für $L = l_1 = 2$

$$E_1 = E^o(^3P) - \frac{3}{2}\lambda \quad (\text{B.13})$$

$$E_2 = E^o(^3P) + \lambda \quad (\text{B.14})$$

$$E_{3,4} = \frac{1}{2}[E^o(^3P) + E^o(^1P)] - \frac{\lambda}{4} \pm \sqrt{[\lambda - 2(E^o(^3P) + E^o(^1P))]^2 - 8[2E^o(^3P)E^o(^1P) - 3\lambda'^2 - \lambda E^o(^1P)]} \quad (\text{B.15})$$

	3P_0	3P_1	3P_2	1P_1
$6s6p$	0.1715236	0.1795757	0.2006746	0.2463555
$6s7p$	0.3167412	0.3174029	0.3244453	0.3248446
	1D_2	3D_1	3D_2	3D_3
$6s6d$	0.3250179	0.3250315	0.3253051	0.3254650

Tabelle B.1: Experimentelle Quecksilber-Anregungsenergien der Konfigurationen $6snp$ ($n = 6, 7$) und $6s6d$ (in Hartree) relativ zum Grundzustand [Moo71].

Andererseits können mit Hilfe der Formeln aus den experimentell bekannten Energieniveaus inklusive Spin-Bahn-Wechselwirkung die Spin-Bahn-freien Energien sowie die Spin-Bahn-Parametern berechnet werden.

B.2 Quecksilber

Die in Abschnitt 3.3.1 für die Anpassung des Hg-Pseudopotentials benötigten Energieniveaus des Hg-Atoms ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung wurden für die Konfigurationen $6s6p$, $6s7p$ und $6s6d$ mit Hilfe der oben beschriebenen Matrizen berechnet. In Tabelle B.1 sind die experimentellen Anregungsenergien der betreffenden Konfigurationen nach Ref. [Moo71] zusammengefasst. Diese lagen der Berechnung der Spin-Bahn-freien Energien E^o sowie der Spin-Bahn-Parameter λ und λ' zugrunde. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle B.2 aufgelistet. Zum Vergleich sind ebenfalls die Spin-Bahn-gemittelten Anregungsenergien, welche man durch Mittelung der Energien aller J -Zustände eines ^{2S+1}L -Terms mit einer Gewichtung von $2J + 1$ erhält, in der Tabelle gegeben. Die Werte für die Spin-Bahn-freien Energien und Spin-Bahn-Parameter der Konfiguration $6s6p$ stimmen mit den von Hay *et al.* angegebenen Werten überein [HDR76].

Tabelle B.3 fasst die als Referenz verwendeten Anregungs- und Ionisierungsenergien ohne Spin-Bahn-Kopplung relativ zum Grundzustand des neutralen Atoms sowie relativ zum Grundzustand des zweifach ionisierten Atoms zusammen. Es wurden das erste Ionisierungspotential aus Ref. [Bai83] und das zweite Ionisierungspotential sowie die Anregungsenergien des neutralen und des einfach ionisierten Quecksilber-Atoms aus Ref. [Moo71] benutzt. Für die anderen betrachteten Konfigurationen außer $6snp$ und $6s6d$ sind die Spin-Bahn-gemittelten Energien identisch mit den Energien ohne Spin-Bahn-Kopplung (siehe Abschnitt 3.3.1).

B.3 Argon

In Tabelle B.4 sind die experimentellen Anregungsenergien der Zustände $\text{Ar}^*(3p^54s)$ [Min73] sowie die daraus berechneten Spin-Bahn-freien Energien und Spin-Bahn-Parameter zusammengefasst. Die Spin-Bahn-Parameter sind negativ, da es sich um $3p$ -Loch-Zustände handelt.

	$E^o(^3P)$	$E^o(^1P)$	λ	λ'	$\bar{E}(^3P)$	$\bar{E}(^1P)$
$6s6p$	0.1909578	0.2446906	0.0194340	0.0147250	0.1904026	0.2463555
$6s7p$	0.3218773	0.3229383	0.0051361	0.0045939	0.3212418	0.3248446
	$E^o(^1D)$	$E^o(^3D)$	λ	λ'	$\bar{E}(^1D)$	$\bar{E}(^3D)$
$6s6d$	0.3251181	0.3252916	0.0001734	0.0001118	0.3250179	0.3253250

Tabelle B.2: Quecksilber-Anregungsenergien der Konfigurationen $6snp$ ($n = 6, 7$) und $6s6d$ ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung E^o im Vergleich zu den Spin-Bahn-gemittelten Energien \bar{E} . Die Spin-Bahn-Parameter sind ebenfalls angegeben (alle Größen in Hartree).

Zustand	Energie [Hartree] relativ zu Hg	Energie [Hartree] relativ zu Hg^{2+}
Hg $6s^2\ ^1S$	0.000000	-1.072658
Hg* $6s6p\ ^3P$	0.190958	-0.881700
Hg* $6s6p\ ^1P$	0.244691	-0.827967
Hg* $6s7s\ ^3S$	0.284090	-0.788568
Hg* $6s7s\ ^1S$	0.291279	-0.781379
Hg* $6s7p\ ^3P$	0.321877	-0.750781
Hg* $6s7p\ ^1P$	0.322938	-0.749720
Hg* $6s6d\ ^1D$	0.325118	-0.747540
Hg* $6s6d\ ^3D$	0.325292	-0.747366
Hg ⁺ $6s\ ^2S$	0.383571	-0.689087
Hg ⁺ $6p\ ^2P$	0.645866	-0.426792
Hg ⁺ $7s\ ^2S$	0.819676	-0.252982
Hg ⁺ $6d\ ^2D$	0.863440	-0.209218
Hg ⁺ $7p\ ^2P$	0.888167	-0.184491
Hg ²⁺ 1S	1.072658	0.000000

Tabelle B.3: Zusammenfassung der zur Anpassung des Hg-Pseudopotentials verwendeten Referenzenergien von Quecksilber (ohne Spin-Bahn-Kopplung).

$E(^3P_2)$	$E(^3P_1)$	$E(^3P_0)$	$E(^1P_1)$	$E^o(^3P)$	$E^o(^1P)$	λ	λ'
0.424396	0.427159	0.430820	0.434675	0.426537	0.433156	-0.004283	-0.004268

Tabelle B.4: Experimentelle Argon-Anregungsenergien der Konfiguration $3p^54s$ [Min73] und zugehörige Spin-Bahn-freie Energien und Spin-Bahn-Parameter (alle Größen in Hartree).

Anhang C

GTO-Basissätze

Typ	Exponenten					
s	[6601.0	989.7	225.7	64.29	21.18	7.724
	(0.000117)	(0.000911)	(0.004728)	(0.019197)	(0.063047)	(0.163208)
	(-0.000018)	(-0.000142)	(-0.000741)	(-0.003020)	(-0.010123)	(-0.027094)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)
	3.003	1.212	0.493	0.09515	0.04791	0.0222]
	(0.314827)	(0.393936)	(0.196918)	(0.009997)	(-0.005402)	(0.001704)
	(-0.057359)	(-0.093895)	(-0.121091)	(0.276608)	(0.549548)	(0.277385)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(1.0)	(0.0)	(0.0)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(1.0)	(0.0)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(1.0)
	0.011					
	p	[6.25	1.37	0.3672	0.1192	0.04474
(0.003388)		(0.019316)	(0.079104)	(0.274095)	(0.519488)	(0.284423)
(0.0)		(0.0)	(0.0)	(1.0)	(0.0)	(0.0)
(0.0)		(0.0)	(0.0)	(0.0)	(1.0)	(0.0)
(0.0)		(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(1.0)
0.009						
d	0.344	0.153	0.068	0.027		
f	0.246	0.1292	0.0517	0.0207		
g	0.238	0.079	0.032			

Tabelle C.1: Exponenten der Li-Basis; Kontraktionen sind durch [] gekennzeichnet, Kontraktionskoeffizienten sind in () angegeben. cc-pVQZ-Basis aus Ref. [ABB⁺] mit Erweiterungen.

Typ	Exponenten						
s	[1224000.0	183200.0	41700.0	11810.0	3853.0	1391.	542.5
	(0.000005)	(0.000037)	(0.000196)	(0.000827)	(0.003003)	(0.009703)	(0.028234)
	(-0.000001)	(-0.000009)	(-0.000048)	(-0.000202)	(-0.000736)	(-0.002387)	(-0.007050)
	(0.0)	(0.000001)	(0.000007)	(0.000030)	(0.000111)	(0.000359)	(0.001060)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)
	224.9	97.93	44.31	20.65	9.729	4.228	1.969
	(0.073206)	(0.162897)	(0.288708)	(0.346829)	(0.206865)	(0.032801)	(-0.000648)
	(-0.018786)	(-0.044615)	(-0.089774)	(-0.142940)	(-0.124315)	(0.099965)	(0.417080)
	(0.002827)	(0.006767)	(0.013648)	(0.022281)	(0.019601)	(-0.016771)	(-0.077373)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)
	0.889	0.3964	0.06993	0.03289	0.01612]		
	(0.001459)	(-0.000178)	(0.000091)	(-0.000083)	(0.000029)		
	(0.475123)	(0.163268)	(0.003095)	(-0.001553)	(0.000558)		
	(-0.113501)	(-0.139130)	(0.440083)	(0.538952)	(0.133889)		
	(0.0)	(0.0)	(1.0)	(0.0)	(0.0)		
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(1.0)	(0.0)		
(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(1.0)			
[2.4	0.8]	0.008					
(1.0)	(-1.0)						
p	[413.4	97.98	31.37	11.62	4.671	1.918	0.7775
	(0.000908)	(0.007418)	(0.035746)	(0.118520)	(0.261403)	(0.378395)	(0.334632)
	(-0.000090)	(-0.000739)	(-0.003573)	(-0.012014)	(-0.026718)	(-0.039275)	(-0.037608)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)
	0.3013	0.2275	0.07527	0.03126	0.01342]		
	(0.126844)	(-0.014712)	(0.005686)	(-0.001710)	(0.000547)		
	(-0.043323)	(0.051800)	(0.260194)	(0.549681)	(0.281872)		
	(0.0)	(0.0)	(1.0)	(0.0)	(0.0)		
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(1.0)	(0.0)		
	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(1.0)		
	[3.3	1.1]	0.007				
(1.0)	(-1.0)						
d	2.7	0.9	0.1538	0.0865	0.0487	0.019	
f	0.1912	0.1036					
g	0.1722						

Tabelle C.2: Exponenten der Na-Basis; Kontraktionen sind durch [] gekennzeichnet, Kontraktionskoeffizienten sind in () angegeben. cc-pVQZ-Basis aus Ref. [ABB⁺] mit Erweiterungen.

Typ	Exponenten					
s	[182594.273 (-0.000228) [82.617830 (-0.405147) 0.036404	27369.005 (-0.001766) 33.233185] (-0.292532) 0.017646	6229.1738 (-0.009195) 8.10649	1764.58235 (-0.037455) 3.334026	577.05121 (-0.122045) 0.845544	210.249334] (-0.298990) 0.328216
p	[891.05447 (0.002184) 1.602947 0.005	211.015820 (0.017589) 0.614613	67.671412] (0.081777) 0.221993	[25.271488 (0.245656) 0.075	10.138959 (0.433984) 0.031	4.201863] (0.362377) 0.013
d	2.85 0.0033	0.95	0.31	0.10	0.03	0.01
f	0.9	0.3	0.1			
g	0.2					

Tabelle C.3: Exponenten der K-Basis; Kontraktionen sind durch [] gekennzeichnet, Kontraktionskoeffizienten sind in () angegeben. VTZ-Basis aus Ref. [SHA92] mit Erweiterungen.

Typ	Exponenten					
s	26.842049 0.059066	10.320909 0.028	6.344923 0.014	1.450305 0.007	0.708215 0.0035	0.167606
p	9.772990 0.040	7.169095 0.011	1.868009 0.0045	0.973301 0.0020	0.421997 0.0010	0.125213
d	4.911447 0.023	3.049550 0.0075	1.345501	0.576618	0.210245	0.07
f	1.95	0.65	0.24	0.09		
g	2.56	0.96	0.38			
s	[26.842049 (-0.01617) 0.059066 0.00163	10.320909 (0.48111) 0.0325 0.00090	6.344923] (-1.02500) 0.0179 0.00050	1.450305 0.0098 0.00027	0.708215 0.0054 0.00015	0.167606 0.0030
p	[9.772990 (0.20162)	7.169095] (-0.43437)	1.868009	0.973301	0.421997	0.125213
	0.050 0.00138	0.0275 0.00076	0.0151 0.00042	0.0083 0.00023	0.0046 0.00013	0.0025

Tabelle C.4: Exponenten der Hg-Basis. Basis aus Ref. [HDS⁺93] mit Modifikationen und Erweiterungen. Die unter dem Strich angegebene s- und p-Basis wurde nur für die Rechnungen zur Autoionisationsbreite im Stoßkomplex Ar*Hg benutzt. Kontraktionen sind durch [] gekennzeichnet, Kontraktionskoeffizienten sind in () angegeben.

Typ	Exponenten					
s	[118022.4 (0.00308)	17683.54 (0.02388)	4027.766 (0.12329)	1145.398 (0.49049)	377.1638] (1.50959)	138.1597
	54.98912	23.17067	7.37786	2.92369	1.163	0.463
	0.185	0.074	0.03	0.012	0.005	
p	[663.062 (0.03003)	157.0928] (0.2356)	50.2311	18.63535	7.44654	3.0957
	1.29	0.537	0.224	0.093	0.031	0.0103
d	10.0	3.0	1.87	0.76	0.31	0.12
	0.04	0.013				
f	6.0	1.325	0.543	0.294		
g	1.007	0.459				

Tabelle C.5: Exponenten der Ar-Basis; Kontraktionen sind durch [] gekennzeichnet, Kontraktionskoeffizienten sind in () angegeben. Basis aus Ref. [Ros79] mit Modifikationen und Erweiterungen.

Typ	Exponenten					
s	[68.16 (0.02549)	10.2465 (0.19374)	2.34648] (0.92833)	0.67332	0.22466	0.08222
	0.035	0.015				
p	1.1	0.30	0.15	0.075	0.03	
d	0.70					

Tabelle C.6: Exponenten der H-Basis; Kontraktionen sind durch [] gekennzeichnet, Kontraktionskoeffizienten sind in () angegeben. Basis aus Ref. [Ros79] mit Modifikationen und Erweiterungen.

Anhang D

Die Alkali-Quecksilber-Potentiale

$R [a_0]$	LiHg E [Hartree]	NaHg E [Hartree]
4.00	0.02538818	
4.25	0.01368636	
4.50	0.00633811	
4.75	0.00186787	
5.00	-0.00072820	0.00869793
5.25	-0.00213092	
5.50	-0.00279702	0.00150410
5.75	-0.00302588	-0.00015606
6.00	-0.00300810	-0.00111351
6.50	-0.00265476	-0.00186814
7.00	-0.00220420	-0.00191561
7.50	-0.00179594	-0.00172344
8.00	-0.00145555	-0.00147239
8.50	-0.00117568	
9.00	-0.00094497	-0.00100450
9.50	-0.00075501	
10.00	-0.00059967	-0.00065314
11.00	-0.00037301	
12.00	-0.00022999	-0.00025711
15.00	-0.00005750	-0.00006468
20.00	-0.00000894	-0.00001007
25.00	-0.00000213	
30.00	-0.00000064	
45.00	0.00000000	0.00000000
	(-160.75519167)	(-315.35256238)

Tabelle D.1: CCSD(T)-PP1-Potentiale für LiHg und NaHg.

$R [a_0]$	LiHg	NaHg	KHg
	E [Hartree]	E [Hartree]	E [Hartree]
4.00	0.02269715		
4.25	0.01107260		
4.50	0.00391946	0.02455788	
4.75	-0.00028919	0.01378476	
5.00	-0.00259835	0.00695070	0.02822027
5.25	-0.00371731	0.00270636	
5.50	-0.00411992	0.00015591	0.01012797
5.75	-0.00411429	-0.00130366	
6.00	-0.00389402	-0.00207585	0.00216005
6.25	-0.00357602	-0.00242532	0.00018317
6.50	-0.00322772	-0.00252215	-0.00101297
6.75	-0.00288503	-0.00247340	-0.00169272
7.00	-0.00256600	-0.00234561	-0.00203807
7.25		-0.00217951	-0.00217106
7.50	-0.00202038	-0.00199953	-0.00217428
7.75		-0.00181941	-0.00210066
8.00	-0.00159280	-0.00164651	-0.00198493
8.50	-0.00125858	-0.00133429	-0.00170434
9.00	-0.00099434	-0.00107103	-0.00142305
9.50	-0.00078390	-0.00085393	-0.00117120
10.00	-0.00061632	-0.00067721	-0.00095515
11.00	-0.00037806	-0.00042093	-0.00062295
12.00	-0.00023124	-0.00025962	
13.00		-0.00016068	-0.00025434
15.00	-0.00005733	-0.00006458	-0.00010513
20.00	-0.00000890	-0.00001000	-0.00001596
25.00	-0.00000214	-0.00000241	-0.00000381
30.00	-0.00000066	-0.00000072	-0.00000116
45.00	0.00000000	0.00000000	0.00000000
	(-161.65450744)	(-316.25192225)	(-753.60765501)

Tabelle D.2: CCSD(T)-PP2-Potentiale für LiHg, NaHg und KHg.

Anhang E

Die Argon-Quecksilber-Potentiale

$R [a_0]$	Ar*Hg $^3\Sigma$	Ar*Hg $^3\Pi$	Ar*Hg $^1\Pi$	$\Gamma(\text{Ar}^*\text{Hg } ^3\Sigma)$
	E [Hartree]	E [Hartree]	E [Hartree]	[Hartree]
5.75	0.00651750	0.00930393	0.00898219	0.146090D-02
6.00	0.00342994	0.00531745	0.00504626	0.119109D-02
6.25	0.00136181	0.00267899	0.00245026	
6.50	-0.00002624	0.00096627	0.00076930	0.702025D-03
6.75	-0.00087335	-0.00013168	-0.00027581	
7.00	-0.00133041	-0.00077854	-0.00088875	0.416585D-03
7.25	-0.00155597	-0.00114478	-0.00122073	
7.50	-0.00162751	-0.00132938	-0.00140733	0.240393D-03
8.00	-0.00159380	-0.00139942	-0.00148504	0.137493D-03
8.50	-0.00143547	-0.00128816	-0.00136487	0.781577D-04
9.00	-0.00124185	-0.00112168	-0.00119030	0.446886D-04
9.50	-0.00105177	-0.00094943	-0.00101183	0.255665D-04
10.00	-0.00087378	-0.00079165	-0.00084758	0.141732D-04
11.00	-0.00058675	-0.00053398	-0.00057936	0.402398D-05
12.00	-0.00038413	-0.00035194	-0.00038585	0.105097D-05
13.00	-0.00024738	-0.00022863	-0.00025275	0.251441D-06
14.00	-0.00015952	-0.00014791	-0.00016445	0.601177D-07
15.00	-0.00010386	-0.00009736	-0.00010828	0.141716D-07
17.00	-0.00004628	-0.00004643		0.306938D-08
20.00	-0.00001813	-0.00001769	-0.00001705	
45.00	0.00000000	0.00000000	0.00000000	
	(-679.99034083)	(-679.99033938)	(-679.98498934)	

Tabelle E.1: MRCI-Potentiale für $\text{Ar}^*(3p^54s)\text{Hg}$. Die Autoionisationsbreite $\Gamma(\text{Ar}^*\text{Hg } ^3\Sigma)$ wurde durch Stieltjes imaging gewonnen.

$R [a_0]$	ArHg ⁺ E [Hartree]	ArHg E [Hartree]
4.00	0.04282556	
4.25	0.01821254	
4.50	0.00442715	
4.75	-0.00294833	
5.00	-0.00654121	
5.25	-0.00794526	
5.50	-0.00813025	0.00893885
5.75	-0.00768115	0.00538606
6.00	-0.00694319	0.00305787
6.25	-0.00611393	0.00156073
6.50	-0.00529990	0.00062196
6.75		0.00005372
7.00	-0.00389416	-0.00027242
7.25		-0.00044321
7.50	-0.00284319	-0.00051674
8.00	-0.00209417	-0.00051188
8.50	-0.00156623	-0.00042865
9.00	-0.00119153	-0.00033458
9.50	-0.00092195	-0.00025282
10.00	-0.00072486	-0.00018860
11.00	-0.00046790	-0.00010498
12.00	-0.00031705	-0.00006029
13.00	-0.00022318	-0.00003611
14.00	-0.00016194	-0.00002253
15.00	-0.00012044	-0.00001455
17.00	-0.00007068	
20.00	-0.00003537	-0.00000241
25.00	-0.00001337	
30.00	-0.00000566	
45.00	0.00000000	0.00000000
	(-680.89060108)	(-681.27477732)

Tabelle E.2: CCSD(T)-PP2-Potentiale für ArHg⁺ und ArHg.

Anhang F

Die Argon-Wasserstoff-Potentiale

ArH ⁺			
<i>R</i> [<i>a</i> ₀]	<i>E</i> [Hartree]	<i>R</i> [<i>a</i> ₀]	<i>E</i> [Hartree]
1.00	1.84694460	4.00	-0.06040961
1.20	0.89363394	4.25	-0.04857369
1.40	0.38168096	4.50	-0.03852758
1.60	0.10769947	5.00	-0.02338228
1.70	0.02395021	5.50	-0.01376036
1.80	-0.03615191	6.00	-0.00811250
1.90	-0.07861668	6.50	-0.00495916
2.00	-0.10790070	7.00	-0.00320835
2.20	-0.13937814	8.00	-0.00159170
2.40	-0.14841927	9.00	-0.00092587
2.60	-0.14521248	10.00	-0.00058888
2.80	-0.13563333	12.00	-0.00027633
3.00	-0.12307333	15.00	-0.00011069
3.25	-0.10605932	20.00	-0.00003374
3.50	-0.08940528	30.00	-0.00000553
3.75	-0.07405827	45.00	0.00000000
			(-527.07023403)

Tabelle F.1: CCSD(T)-Potential für ArH⁺.

$R [a_0]$	E [Hartree]							
	ArH $X^2\Sigma$	ArH*(2s) $A^2\Sigma$	ArH*(2p) $C^2\Sigma$	Ar*(3P)H $^2\Sigma$	Ar*(3P)H $^4\Sigma$	Ar*(1P)H $^2\Sigma$	ArH*(3s) $^2\Sigma$	$^2\Sigma$
1.00	2.204794	2.250976	2.293365	2.299447	2.351637	2.942652	2.944702	2.994931
1.25	1.086762	1.135075	1.174442	1.180189	1.229901	1.823637	1.827324	1.876938
1.50	0.574804	0.623933	0.661566	0.664569	0.708841	1.285979	1.296491	1.340108
1.75	0.340846	0.394406	0.422446	0.430341	0.459970	1.006725	1.014174	1.055510
2.00	0.232151	0.296294	0.307887	0.332585	0.349283	0.835397	0.839082	0.879718
2.25	0.169989	0.253649	0.267707	0.299570	0.311865	0.706816	0.724184	0.760749
2.50	0.124585	0.245380	0.265529	0.297612	0.308349	0.608764	0.639416	0.675705
2.75	0.090439	0.255389	0.279354	0.309667	0.319981	0.533236	0.576664	0.610372
3.00	0.066192	0.272432	0.296621	0.327006	0.336511	0.477800	0.531753	0.559570
3.25	0.048943	0.290774	0.314529	0.345435	0.354073	0.438196	0.500286	0.523899
3.50	0.036693	0.307806	0.331208	0.362813	0.370333	0.411430	0.478614	0.499252
3.75	0.027934	0.322320	0.345932	0.377437	0.383222	0.396666	0.463890	0.482426
4.00	0.021566	0.333882	0.358460	0.379009	0.393682	0.400511	0.454084	0.471127
4.25	0.016797	0.342580	0.368241	0.376022	0.405093	0.409839	0.447684	0.463683
4.50	0.013091	0.348984	0.372027	0.379634	0.414976	0.417909	0.443579	0.458874
4.75	0.010136	0.353993	0.373156	0.385837	0.423095	0.424538	0.440965	0.455810
5.00	0.008235	0.358281	0.374522	0.390732	0.428954	0.430459	0.439187	0.453732
5.25	0.006272	0.362422	0.376066	0.394243	0.432985	0.435617	0.437985	0.452373
5.50	0.004752	0.366247	0.377759	0.396352	0.435953	0.436999	0.439779	0.451318
5.75	0.003595	0.369444	0.379859	0.397185	0.435994	0.438145	0.443235	0.450356
6.00	0.002703	0.371714	0.382604	0.396857	0.434724	0.439755	0.446298	0.449387
6.25	0.001978	0.373118	0.385832	0.395556	0.433093	0.440935	0.447734	0.449281
6.50	0.001466	0.373934	0.388954	0.394536	0.431839	0.441763	0.446440	0.449315
6.75	0.001145	0.374418	0.390195	0.395578	0.430966	0.442209	0.444565	0.448802
7.00	0.000925	0.374718	0.389299	0.398667	0.430246	0.441626	0.443542	0.448358
7.25	0.000763	0.374909	0.387917	0.402116	0.429622	0.440142	0.443591	0.448002
7.50	0.000639	0.375035	0.386509	0.405475	0.429076	0.438802	0.443746	0.447737
7.75	0.000541	0.375120	0.385187	0.408628	0.428604	0.437741	0.443868	0.447582
8.00	0.000460	0.375175	0.383981	0.411530	0.428199	0.436944	0.443952	0.447562
8.50	0.000335	0.375228	0.381939	0.416480	0.427582	0.436017	0.444042	0.448019
9.00	0.000241	0.375234	0.380348	0.420212	0.427189	0.435762	0.444081	0.449253
9.50	0.000172	0.375221	0.379245	0.422737	0.426998	0.435903	0.444108	0.451026
10.00	0.000118	0.375196	0.378317	0.424351	0.426860	0.436142	0.444144	0.453591
11.00	0.000053	0.375143	0.377139	0.425832	0.426708	0.436471	0.444239	0.459475
12.00	0.000019	0.375087	0.376526	0.426335	0.426647	0.436605	0.444332	0.465223
15.00	0.000003	0.374940	0.375501	0.426466	0.426482	0.436370	0.444695	0.482599
20.00	0.000000	0.374956	0.375026	0.426472	0.426472	0.436353	0.444823	0.496565

(-527.307116)

Tabelle F.2: MCSCF-Potentiale für die untersten ArH-Zustände in Σ -Symmetrie mit $M_S = 1/2$.

$R [a_0]$	$E [\text{Hartree}]$					
	$M_S = -1/2$				$M_S = 3/2$	
	ArH*(2p) B $^2\Pi$	Ar*(3P)H $^2\Pi$	Ar*(3P)H $^4\Pi$	Ar*(1P)H $^2\Pi$	Ar*(3P)H $^4\Pi$	ArH ⁺ X $^1\Sigma$
1.00	2.261127	2.735599	2.748368	2.794249	2.748368	2.353475
1.25	1.143036	1.620321	1.622718	1.675986	1.622718	1.234926
1.50	0.630640	1.098636	1.108238	1.160660	1.098636	0.722158
1.75	0.399011	0.845262	0.852601	0.899472	0.845262	0.490320
2.00	0.300834	0.708800	0.713950	0.759309	0.713950	0.392341
2.25	0.267385	0.618584	0.639093	0.681001	0.639093	0.359442
2.50	0.264790	0.551751	0.590852	0.620951	0.590852	0.357930
2.75	0.275772	0.496853	0.556097	0.577373	0.556097	0.370394
3.00	0.291328	0.456895	0.532205	0.549538	0.532205	0.387506
3.25	0.307560	0.427620	0.514892	0.529929	0.514892	0.405490
3.50	0.322527	0.407421	0.502268	0.515843	0.502268	0.422341
3.75	0.335437	0.394237	0.492685	0.505258	0.492685	0.437250
4.00	0.346073	0.386093	0.484894	0.496713	0.484894	0.449985
4.25	0.354519	0.381570	0.478174	0.489310	0.478174	0.460588
4.50	0.361008	0.379626	0.472116	0.482478	0.472116	0.469244
4.75	0.365835	0.379499	0.466514	0.475951	0.466514	0.476191
5.00	0.369270	0.380691	0.461211	0.469689	0.461211	0.481685
5.25	0.371647	0.382673	0.456331	0.463935	0.456331	0.485970
5.50	0.373220	0.385244	0.451806	0.458700	0.451806	0.489272
5.75	0.374210	0.388188	0.447593	0.453980	0.447593	0.491788
6.00	0.374796	0.391338	0.443549	0.449677	0.443549	0.493689
6.25	0.375117	0.394581	0.439598	0.445769	0.439598	0.495115
6.50	0.375274	0.397890	0.436527	0.442772	0.436527	0.496181
6.75	0.375334	0.401171	0.434297	0.440551	0.434297	0.496977
7.00	0.375338	0.404347	0.432573	0.438842	0.432573	0.497572
7.25	0.375315	0.407369	0.431215	0.437529	0.431215	0.498020
7.50	0.375279	0.410199	0.430141	0.436534	0.430141	0.498357
7.75	0.375240	0.412806	0.429296	0.435802	0.429296	0.498612
8.00	0.375202	0.415169	0.428634	0.435289	0.428634	0.498807
8.50	0.375138	0.419103	0.427734	0.434782	0.427734	0.499067
9.00	0.375093	0.421958	0.427239	0.434764	0.427239	0.499220
9.50	0.375143	0.423829	0.427019	0.434995	0.427019	0.499319
10.00	0.375116	0.424975	0.426861	0.435232	0.426861	0.499400
11.00	0.375085	0.425980	0.426652	0.435493	0.426652	0.499540
12.00	0.375068	0.426299	0.426544	0.435582	0.426544	0.499645
15.00	0.374562	0.426523	0.426538	0.435324	0.426538	0.499834
20.00	0.374548	0.426477	0.426477	0.435282	0.426477	0.500000

Tabelle F.3: MCSCF-Potentiale für die untersten ArH-Zustände in Π -Symmetrie mit $M_S = -1/2$ und $M_S = 3/2$ und den $^1\Sigma$ -Grundzustand von ArH⁺. Die Energien sind relativ zur Asymptote des ArH-Grundzustands angegeben (siehe Tabelle F.2).

$R [a_0]$	E [Hartree]					
	$\text{Ar}^*(^3P)\text{H}$	$\text{Ar}^*(^1P)\text{H}$	$\text{Ar}^*(^3P)\text{H}$	$\text{Ar}^*(^1P)\text{H}$	$\text{Ar}^*(^3P)\text{H}$	$\text{Ar}^*(^3P)\text{H}$
	$^2\Sigma$	$^2\Sigma$	$^2\Pi$	$^2\Pi$	$^4\Sigma$	$^4\Pi$
2.00	0.2690000	0.2754984	0.2546268	0.3021828	0.3757434	0.2639625
2.25	0.1710000	0.1784984	0.1564930	0.2134445	0.2832674	0.1850296
2.50	0.1010000	0.1104984	0.0862741	0.1549687	0.2106876	0.1327225
2.75	0.0500000	0.0694984	0.0353239	0.1146988	0.1511114	0.0966561
3.00	0.0135008	0.0455980	-0.0011066	0.0859544	0.1076354	0.0710672
3.10	0.0019637	0.0384555	-0.0123803	0.0767791	0.0939376	0.0629744
3.20	-0.0095977	0.0339198	-0.0220486	0.0686707	0.0820070	0.0558674
3.30	-0.0202113	0.0307342	-0.0302775	0.0614987	0.0716362	0.0496215
3.40	-0.0295426	0.0282992	-0.0372199	0.0551546	0.0626371	0.0441309
3.50	-0.0375469	0.0263273	-0.0430177	0.0495461	0.0548401	0.0393036
3.60	-0.0442879	0.0246676	-0.0477973	0.0445933	0.0480933	0.0350614
3.70	-0.0498737	0.0232315	-0.0516775	0.0402239	0.0422608	0.0313334
3.80	-0.0544213	0.0219656	-0.0547640	0.0363744	0.0372232	0.0280587
3.90	-0.0580456	0.0208341	-0.0571508	0.0329869	0.0328749	0.0251834
4.00	-0.0608601	0.0198119	-0.0589280	0.0300085	0.0291227	0.0226576
4.50	-0.0659458	0.0158464	-0.0610427	0.0197408	0.0167785	0.0139352
5.00	-0.0620800	0.0131052	-0.0563832	0.0142956	0.0106848	0.0092240
5.50	-0.0543392	0.0110801	-0.0488000	0.0112151	0.0073794	0.0064502
6.00	-0.0453094	0.0095089	-0.0403077	0.0092833	0.0053102	0.0046230
6.50	-0.0362744	0.0082658	-0.0319397	0.0079598	0.0038453	0.0033117
7.00	-0.0278691	0.0073031	-0.0242294	0.0070250	0.0027463	0.0023368
7.50	-0.0204325	0.0066022	-0.0174829	0.0063915	0.0019168	0.0016124
8.00	-0.0141793	0.0061512	-0.0119067	0.0060195	0.0013024	0.0010841
9.00	-0.0057088	0.0059079	-0.0046448	0.0059092	0.0005500	0.0004482
10.00	-0.0019874	0.0061577	-0.0016190	0.0061933	0.0002010	0.0001587
12.00	-0.0002690	0.0065153	-0.0002273	0.0065240	0.0000049	-0.0000003
14.00	-0.0000491	0.0065907	-0.0000430	0.0065924	-0.0000123	-0.0000122
16.00	-0.0000128	0.0066085	-0.0000116	0.0066089	-0.0000079	-0.0000075
18.00	-0.0000047	0.0066143	-0.0000044	0.0066145	-0.0000041	-0.0000039
20.00	-0.0000022	0.0066167	-0.0000021	0.0066167	-0.0000021	-0.0000021
25.00	-0.0000005	0.0066184	-0.0000005	0.0066185	-0.0000005	-0.0000005
30.00	-0.0000002	0.0066188	-0.0000001	0.0066188	-0.0000002	-0.0000002
35.00	0.0000000	0.0066190	0.0000000	0.0066190	0.0000000	-0.0000001
40.00	0.0000000	0.0066190	0.0000000	0.0066190	0.0000000	0.0000000

(-526.92032707)

Tabelle F.4: MRCI-Potentiale für die $\text{Ar}^*(4s)\text{H}$ -Zustände. Die Energien sind relativ zur Asymptote $\text{Ar}^*(4s^3P)\text{H}$ angegeben.

Anhang G

Autoionisation im Stoßsystem $\text{He}^* + \text{Li}$

In einer durchgängigen *ab initio* Behandlung wird der Autoionisationsprozess im Stoßsystem $\text{He}^*(2^3S) + \text{Li}$ untersucht. Durch Feshbach-Projektion, basierend auf Orbitalbesetzung, wird der Resonanzzustand in MRCI-Rechnungen definiert und so die Potentialkurve zur Beschreibung des Eingangskanals gewonnen. Die für die Kopplung an das elektronische Kontinuum relevanten Eigenschaften des Resonanzzustandes werden in der MRCI-Rechnung ohne Verlust an Phaseninformation in Form eines kompakten “Penning”-MO erhalten. Daraus werden durch Projektion auf Kontinuumszustände in static-exchange Näherung die Elektronendrehimpuls-abhängigen komplexen Kopplungsmatrixelemente in lokaler Näherung gewonnen. Die mit diesen Größen berechneten Ionisationsquerschnitte und insbesondere die winkeldifferentiellen Elektronenenergiespektren stimmen sehr gut mit den verfügbaren experimentellen Daten überein.

Der quantenchemische Teil der Berechnungen (Potentialkurven und Kopplungsmatrixelemente) wurde von Prof. Dr. W. Meyer und Dr. M. Movre durchgeführt. Mein Beitrag zu diesem Projekt beschränkte sich auf die Berechnung von Elektronenenergiespektren sowie auf die Mitarbeit bei der Erstellung des Manuskripts.

Theoretical investigation of the autoionization process in molecular collision complexes: $\text{He}^*(2^3S) + \text{Li}(2^2S) \rightarrow \text{He} + \text{Li}^+ + e^-$

M. Movre,^{a)} L. Thiel,^{b)} and W. Meyer^{c)}

Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern, D-67663 Kaiserslautern, Federal Republic of Germany

(Received 28 March 2000; accepted 27 April 2000)

A complete *ab initio* treatment is applied to the autoionization process in the $\text{He}^*(2s^3S) + \text{Li}(2s^2S)$ collisional complex. Feshbach projection based on orbital occupancy, implemented in a multireference configuration interaction (MRCI) code, defines the resonance state and provides the entrance channel potential curve as well as all pertinent information on the resonance–continuum coupling. The *l*-dependent coupling elements in local approximation are obtained by projecting a compact one-electron function, named Penning molecular orbital (PMO), onto the wave function of the ejected electron with proper energy. The continuum wave function is obtained by coupled channel calculations in the static-exchange approximation. A converged set of seven complex coupling matrix elements, used in the nuclear dynamics calculation based on a complex Numerov algorithm, fully describes the electron angular momentum transfer. The calculated angle-dependent spectra, as well as the total, angle-, and energy-integrated ionization cross sections agree well with available experimental data. © 2000 American Institute of Physics. [S0021-9606(00)30828-5]

I. INTRODUCTION

The first complete *ab initio* treatment of Penning (PI) and associative (AI) ionization processes in the $\text{He}^*(2s^3S) + H(1s)$ collisional complex¹ clearly demonstrated not only the adequacy of the local complex potential approach for this benchmark system, but in particular the importance of electron angular momentum transfer so far neglected in theoretical treatments. We have also argued that the procedures presented provide an adequate treatment for a large class of autoionizing molecular collisional complexes, characterized by core-excited (Feshbach) resonance states as they, e.g., evolve from metastable states of excited rare gas atoms.

The validity range of the local approximation for the treatment of the Penning process (as developed and presented by Nakamura,² Miller,³ and Bieniek⁴) has been discussed by Lam and George⁵ and Morgner.⁶ The metastable states of rare gas atoms have large excitation energies, which exceed the ionization energy of most atoms (and molecules). During collision, ionization can occur with high probability and electrons are ejected at relatively large energies. This property allows the application of the Born–Oppenheimer approximation for thermal collision energies. Furthermore, because the electronic continuum is unstructured (weak dependence of the coupling on electron energy) and the allowed exit channel nuclear states are complete with respect to the entrance channel wave functions, the ionization can be viewed as a vertical (Franck–Condon) transition. Thus, the entrance channel nuclear motion is governed by a local complex potential. However, even in the local approximation, only few quantitative applications have so far appeared in the

literature, all of them being restricted to some of the aspects of the complete theory. (For a comprehensive review of experimental and theoretical research in the field of Penning and associative ionization, see the article by Siska.⁷) The main reason was usually the lack of information on electronic coupling matrix elements between the resonance state and specific final states corresponding to outgoing electrons with angular momentum quantum numbers *l* and *m*. The consequences of the common approximate treatment, which is restricted to *l*=0 and assumes a real coupling matrix element proportional to the square root of the ionization width, have been discussed in Ref. 1.

In Ref. 1 we also gave a detailed description of the *ab initio* computational procedures applied: implementation of Feshbach projection in a multireference configuration interaction (MRCI) code, which defines the resonance state and provides the entrance channel potential curve as well as all pertinent information on the resonance–continuum coupling. This is first compressed into a compact one-electron function, which we named the Penning molecular orbital (PMO) and which represents the source of continuum electrons. This PMO is then expressed in form of a numerical partial wave expansion and is projected onto the wave function of the ejected electron with proper energy, as obtained by coupled-channel calculations in the static-exchange approximation.

We have thoroughly discussed the inherent flexibility in the definition of the Feshbach projection, and subsequently we have proposed two definitions of complementary projection operators *P* and *Q*, both of them in terms of electron configurations. The one named “resonance procedure” is based on orbitals optimized for core-excited structures and is most convenient for accurate resonance potentials, and the other, named “target procedure,” is based on optimal target orbitals (we use “target” in the sense of electron scattering in the exit channel system, here HeLi^+) and is adapted to the

^{a)}Permanent address: Institute of Physics, University of Zagreb, HR-10000 Zagreb, Croatia.

^{b)}Permanent address: FB Physik, Universität Kaiserslautern, Germany.

^{c)}Electronic mail: meyer@chemie.uni-kl.de

simplest possible description of the exit channel electronic states. This difference is not a trivial one, due to significant relaxation effects in the noble gas cores which accompany the creation of a hole. For example, the $1s$ orbital of He contracts upon excitation according to the change of the orbital exponent from 1.7 to 2.0, yielding a relaxation energy of about 1 eV. Consequently, the resulting PMOs are not necessarily the same in the two procedures. However, after being projected onto the energy shell both of them yield basically the same coupling matrix elements. [We have shown that for atomic ($1s2s^2$) 2S resonances of Li and He $^-$, both procedures lead to equivalent results—for further details see Ref. 1.] In the He*(3S) + H case, we have also analyzed the dependence of the width function on the electron energy for several fixed internuclear separations. It turned out that the shape of the width function does depend on the definition of the P and Q operators but the value of the width function for electron energies close to the resonance energy stays rather stable.

With the derivation of complex l -dependent coupling matrix elements we have the complete electronic structure input for the subsequent treatment of nuclear motion and the calculation of angle-dependent electron energy distributions. These coupling matrix elements are directly linked to the internal angular distribution of the electrons, and the interplay of their phases with those acquired in the heavy particle motion determines the dependence of the electron spectra on the detection angle.

In this article we present the results of theoretical investigations of the attractive Penning system He*($2s\ ^3S$) + Li, one of the few simple systems for which well-resolved electron energy spectra have been measured, also including information on their angular dependence.^{8,9} Our previous efforts^{9,10} for a theoretical analysis and a reliable calculation of autoionization electron spectra for this system were directed towards an accurate adiabatic potential of the resonance state. The total width function was obtained by Stieltjes imaging^{11,12} with an estimated accuracy of 10%. These data were used for the calculation of the nuclear dynamics in the commonly used approximation (see Ref. 1 for discussion) which neglects angular momentum transfer and provides electron energy spectra in best agreement with measurements based on electron detection perpendicular to the collision plane. In order to illustrate the anticipated effects of angular momentum transfer, we also calculated approximate spectra simply assuming pure $\Delta J = \pm 4$ transitions. We are not aware of any other previous calculations for the He* + Li system.

II. BASICS OF THEORY

Two complementary projection operators P and $Q = 1 - P$ partition the electronic Hilbert space into two subspaces, one containing the relevant “background” continuum states and the other containing the “bound,” resonance, or autoionizing state(s). The continuum states describe asymptotically the ground state of the ionized molecular complex and a free electron ejected with energy ε in the space-fixed direction $\hat{\omega}r$ ($\vec{\varepsilon} = \varepsilon\hat{\omega}$). The corresponding electronic wave function behaves asymptotically as the product of the ground

state wave function of the ionized complex and a free electron wave function, $\phi_{\varepsilon} \rightarrow \Phi_+ \varphi_{\varepsilon}$, while the resonance state is described by an electronic function ϕ_* . The entrance channel (resonance) potential $V_*(R)$, the exit channel potential $V_+(R)$, and the PMO φ_P are defined as $V_* = \langle \phi_* | H_{\text{el}} | \phi_* \rangle$, $V_+ = \langle \Phi_+ | H_{\text{el}} | \Phi_+ \rangle$, and $\varphi_P = \langle \Phi_+ | H_{\text{el}} | \phi_* \rangle$, respectively, where H_{el} is the electronic Hamiltonian. The continuum electronic wave function is further assumed in the form

$$\phi_{\varepsilon} = \hat{A} \Phi_+ \varphi_{\varepsilon} = \hat{A} \Phi_+ \sum_{lm} i^l Y_{lm}^*(\hat{\omega}_R) \varphi_{\varepsilon lm}(\vec{r}_R), \quad (1)$$

where \hat{A} antisymmetrizes the product of Φ_+ with the continuum electron wave function. Note that the partial waves refer to the molecule-fixed coordinate system, as indicated by the subscript \hat{R} on $\hat{\omega}$ and \vec{r} , in which $m=0$ is a good quantum number in our case.

The continuum electron moves in an anisotropic potential and its wave function should further be expanded as

$$\varphi_{\varepsilon lm}(\vec{r}_R) = \sum_{l'} Y_{l'm}(\hat{r}_R) f_{\varepsilon ll'}(r) r^{-1}, \quad (2)$$

where asymptotically $f_{\varepsilon ll'} \rightarrow 0$ for $l \neq l'$. Note that in Bieniek's⁴ and previous treatments the right-hand side of Eq. (2) was reduced to a single term $l' = l$, supposing a pure Coulomb wave. The phase shift pertinent to the radial function $f_{\varepsilon ll}$ comprises not only the Coulomb phase shift in a field of unit positive charge at Li $^+$ but also a contribution due to the atomic potentials of He and Li $^+$.

The basic quantities required for the calculation of various cross sections are complex partial wave components $V_{\varepsilon l}$ related to the space-fixed coupling matrix elements $V_{\varepsilon}(\vec{R})$ by

$$V_{\varepsilon}(\vec{R}) = \langle \phi_{\varepsilon} | H_{\text{el}} | \phi_* \rangle = \sum_l i^{-l} Y_{lm}(\hat{\omega}_R) V_{\varepsilon l}(R). \quad (3)$$

Within our approach they reduce to simple overlap integrals $V_{\varepsilon l} = \langle \varphi_{\varepsilon l} | \varphi_P \rangle$.

The total (electronic and nuclear) wave function is of the form $\psi_E = P\psi_E + Q\psi_E$, and can be obtained as the solution of a pair of coupled equations for the two components (for more details, see Ref. 1). The Q -space part (entrance channel) of the scattering solution with proper outgoing boundary conditions is, in the case of an isolated resonance, a single (Born–Oppenheimer) product of the electronic wave function and a nuclear wave function, $Q|\psi_E^{\text{out}}\rangle = |\phi_*\rangle |\chi_*^{\text{out}}\rangle$. Similarly, the solution of the corresponding homogeneous equation in the exit channel is $P|\psi_E^0\rangle = |\phi_{\varepsilon}^0\rangle |\chi_{\varepsilon}^0\rangle$, where $E_+ + \varepsilon = E$, and $\vec{E}_+ = E_+ \Omega_+$ denotes the energy and asymptotic direction of the motion of the ionized complex (He + Li $^+$ for PI, and HeLi $^+$ for AI). The scattering nuclear wave functions are usually expanded into partial waves composed of the products of angular and radial wave function. The radial wave function of the exit channel F_J^+ obeys the radial Schrödinger equation for the potential V_+ , while the entrance-channel radial wave function F_J obeys the radial

Schrödinger equation for the complex potential $V_* + \Delta - (i/2)\Gamma$, where the local width $\Gamma(R)$ and the local shift $\Delta(R)$ are finally given as

$$\Gamma(R) = 2\pi \int d\hat{\omega} |V_{\varepsilon'}(\vec{R})|^2 |_{\varepsilon=\varepsilon_v(R)}, \quad (4)$$

$$\Delta(R) = \mathcal{P} \int d\varepsilon' \frac{|V_{\varepsilon'}(\vec{R})|^2}{\varepsilon_v(R) - \varepsilon'}, \quad (5)$$

where $\varepsilon_v = \varepsilon(R_v) = V_*(R_v) - V_+(R_v)$ (vertical Franck-Condon transition).

The double differential cross section which describes the energy and angle distribution of the ejected electron is given by

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon d\hat{\omega}} = g_* \frac{4\pi^3}{k_i^2} \sum_{J'M} \left| \sum_{Jl} \begin{pmatrix} J' & l & J \\ -M & M & 0 \end{pmatrix} \times Y_{lM}(\hat{\omega}) C_{J'lJ} \langle F_{J'}^+ | V_l | F_J \rangle \right|^2, \quad (6)$$

where

$$C_{J'lJ} = i^{J-J'-l} (2J'+1)^{1/2} (2J+1) \begin{pmatrix} J' & l & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

III. DETAILS OF CALCULATIONS

The exit channel electronic state of HeLi⁺ is a singlet state, so that only doublet $^2\Sigma^+$ states of He*Li are autoionizing. The core electrons of Li can be treated as essentially unaffected in the course of the PI process since core excitations are not accessible energetically. (The same is true for Na, while in the case of K and Rb core excitation energies are comparable to the excitation energy for He*, so that complications arise from core-excited alkali states.¹³) Treating Li⁺ as a polarizable core, we have performed all-electron self-consistent field (SCF)/valence configuration interaction (CI) calculations, using the technique of multireference self-consistent electron pairs (MRSCEP)^{14,15} and we included core polarization effects by an effective local potential.¹⁶

The electronic structure of the resonance state correlated to the He*(2s³S)+Li(2s²S) asymptote undergoes significant changes as the interatomic distance varies. At short distances it is well-described by the single configuration (core)1σ(2σ)². The orbital 2σ is dominantly a covalent combination of the He 2s and the Li 2s atomic orbitals. (In the case of He*H, it represents a dominantly H⁻ 1s atomic orbital, see Ref. 1.) At intermediate distances, the configurations 1σ(3σ)² and 1σ(2σ3σ) with an antibonding delocalized 3σ orbital gain significant weight. The asymptotic state is described by these three configurations with relative weights 3:3:2, respectively. Due to the large polarizability of He* at intermediate ranges there are also significant admixtures by the He 2p_σ orbital, in particular for the state correlating to He*(2s¹S)+Li(2²S). Therefore, we started our calculations by using multiconfiguration SCF (MCSCF) wave functions optimized in the space of the 14²Σ⁺ configurations which are possible from the six "active" orbitals 1σ-4σ, 1π_x, 1π_y under the condition that 1σ is at least

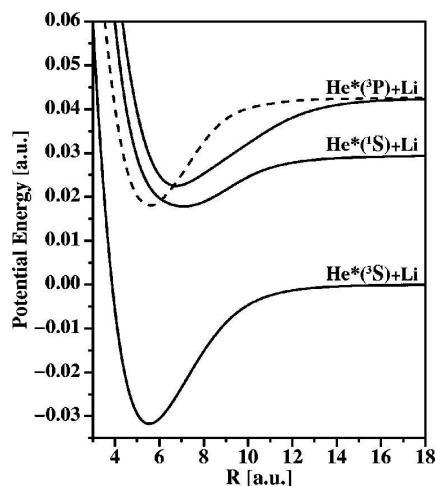


FIG. 1. Calculated potential energy curves of three lower $^2\Sigma^+$ states (solid lines) and one $^2\Pi$ state (dashed line) corresponding to the asymptotic states He*(³S, ¹S, ³P)+Li.

singly-occupied. The 1σ orbital has been taken from a preceding SCF calculation for the cation LiHe⁺ and kept frozen (target procedure). This ansatz provides an adequate description of the four asymptotes correlating to He* ^{1,3}S and ^{1,3}P, respectively.

The partitioning of the electronic Hilbert space into two complementary subspaces was achieved by defining projection operators Q and $P=1-Q$ in the following manner (for further details, see Ref. 1): The Q space for the final CI was generated by all single and double substitutions from the 14 reference configurations, excluding the configurations of the type (core)(1σ)²nσ with $n>4$. For $n\leq 4$, the latter configurations correlate to the few lowest excited (Rydberg) states He+Li* and do not belong to the exit channel. As in the He*+H case,¹ they do not contribute much to the resonance states either.

The Gaussian basis set used in our calculation is composed as follows. For He we used the 10s set of Ref. 17 augmented with 3s (exponents 0.04, 0.016, 0.0064), a 5p set (3.0, 0.9, 0.3, 0.08, 0.025), and 1d set (0.08). For Li we used the 9s set of Ref. 18 with the two most diffuse functions replaced by 3s (0.13, 0.055, 0.022), 6p (2.0, 0.63, 0.24, 0.1, 0.04, 0.016), and 1d (0.12). The steepest functions—5s for He and 4s for Li—have been contracted according to their coefficients in an uncontracted calculation. In order to get a faster convergence for the correlation in the valence shell, which shows a rather strong electron accumulation around the bond center, we have included some additional functions at the bond center (for further details, see Refs. 19 and 20).

IV. RESULTS

A. Potential curves

The four calculated potentials (three $^2\Sigma^+$ and one $^2\Pi$) are shown in Fig. 1 (numerical data are available upon request). The accuracy of our calculations may be judged from

previous Li₂ calculations^{19,20} by the same method and a similar basis set, in which case the experimental well depth of $D_e = 1.056$ eV has been reproduced to within 6 meV. Thus, we roughly estimate that our calculated values are correct to within 10 meV. For the ${}^2\Sigma^+ \text{He}^*(2s\ 3S) + \text{Li}$ potential, we have calculated a well depth of $D_e = 867$ meV and an equilibrium distance of $R_e = 5.54 a_0$. This may be compared with the empirical values of $D_e = 868(20)$ meV and $R_e = 5.4(3) a_0$, respectively, extracted from observed electron energy spectra.⁸ For the ${}^2\Sigma^+ \text{He}^*(2s\ 1S) + \text{Li}$ potential the calculated values are $D_e = 315$ meV and $R_e = 7.06 a_0$ while the corresponding empirical values are $D_e = 330(17)$ meV and $R_e = 6.9(8) a_0$, respectively.⁸ Thus, our calculated values match the experimental ones within their quoted errors. We note that in a second experimental study of He* and Li collisions using the merged-beams technique a well depth of 730(70) meV has been derived from analysis of the kinetic energy distribution of the product ion.²¹ The difference can probably be traced to the fact that in this case the two entrance channels from asymptotic He*($2s\ 3S$) and He*($2s\ 1S$) atoms could not be distinguished.

It has often been noted that in many respects metastable noble gas atoms behave like alkali atoms, in particular He*($2s\ 3S$) has been called lithiumlike.⁸ Actually, comparing some atomic properties of Li, Na, K, and He*($3S$), for example ionization energies, first resonance transition energies, or atomic polarizabilities, as well as well depths and equilibrium distances for the corresponding diatomic pairs, one can conclude that in almost all respects He*($3S$) comes closer to Na. Of course, an obvious difference between He*($2s\ 3S$) and the alkalis is the presence of the open-shell core, and the exchange interaction with the $2s$ electron is in the same order-of-magnitude as the chemical interaction in the valence shell. Thus it is only accidental that the He*($3S$)Li potential is virtually identical to the NaLi ground state potential.¹⁹

B. Coupling elements

For systems such as He*+Li, Na, electrons of energies around 13 eV (that is, with de Broglie wavelengths of about $6 a_0$) are ejected mainly from a region close to the He $1s$ core and then move in a Coulomb field that is centered $4-10 a_0$ away, thus requiring the coupling of many electron angular momenta in the expansion of the wave functions $\varphi_{\varepsilon l}$ of the ejected electron, Eq. (2). They are derived in numerical form in the static-exchange approximation with $\varphi_{\varepsilon l}$ chosen orthogonal to all orbitals occupied in the ground state wave function of the ionized complex (for more details, see Ref. 1). With He as the expansion center, on average 16 coupled angular momenta l' [see Eq. (2)] were required to obtain well-converged results for the complex coupling matrix elements $V_{\varepsilon l} = \langle \varphi_{\varepsilon l} | \varphi_P \rangle$. The final l -dependent coupling matrix elements, referring to the center of mass as origin, are shown in Fig. 2 for $l=0-5$ and a set of internuclear separations starting at $R = 3.5 a_0$. Note that the most efficient region for ionization in thermal collisions involves the points 2-6 corresponding to internuclear distances R from 4 to $6 a_0$. Except for a peculiar behavior of the $l=0$ curve for

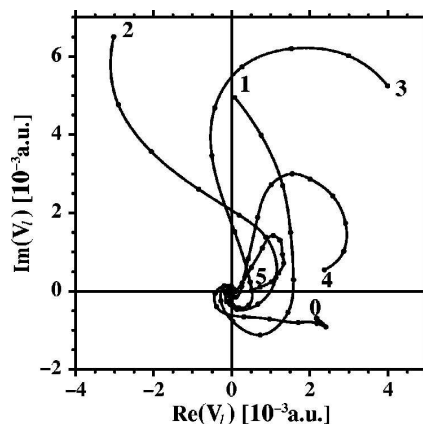


FIG. 2. Complex coupling elements $V_l(R)$ (in a.u.). The internuclear distances are indicated by dots, starting with $R = 3.5 a_0$ at the point labeled by l , and continuing in steps of $0.5 a_0$ ($3.5 a_0-6.0 a_0$) and $1 a_0$ ($6 a_0-12 a_0$). The most efficient region for ionization in thermal collisions involves the points 2-6.

very small R , the main pattern of characteristic spiral curves are similar to the ones obtained for the He*($3S$) + H case. The strong decrease of the norms with increasing internuclear distances is basically exponential and is the expected consequence of the exchange mechanism for ionization. The corresponding phase changes are partly due to the changes of the electron resonance energy with R . The total width Γ , together with the partial widths $\Gamma_l = 2\pi|V_l|^2$ ($l=0-5$), is shown in Fig. 3. At shorter distances up to about $3.8 a_0$ the $l=2$ component is the dominant one with significant contributions from the $l=1$ and 3 components. The latter takes over for intermediate distances while the $l=4$ component becomes dominant for $R > 6 a_0$.

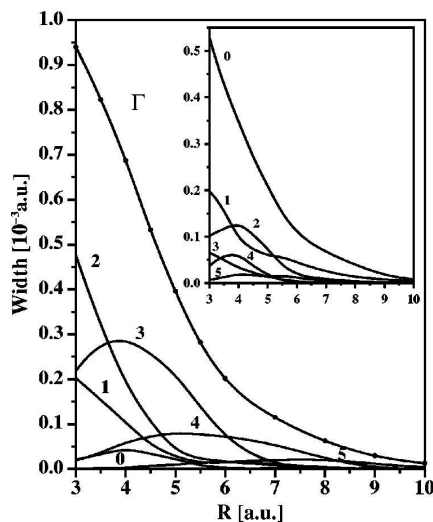


FIG. 3. Partial width functions $\Gamma_l = 2\pi|V_l(R)|^2$ for $l=0-5$, referring to the center-of-mass as origin, and the total width function $\Gamma = \sum_l \Gamma_l$. Inset: partial width functions Γ_l referring to He as the expansion center.

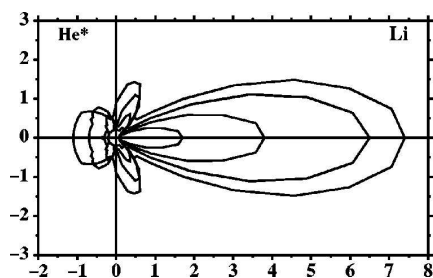


FIG. 4. Internal angular distribution $P_{\text{int}}(\theta, R)$ of the electrons ejected from the collision complex $\text{He}^*(2^3S) + \text{Li}$. The parameter R is varied from $R = 3 a_0$ (outer curve) to $R = 6 a_0$ (inner curve) in steps of $\Delta R = 1 a_0$. The intensity scale of the polar plot is proportional to the autoionization width $\Gamma(R)/2\pi$ (a.u.).

The l -distribution of the coupling matrix elements suggests a significant angular momentum exchange, dominated by $|\Delta J| = 3$ and 4 for distances $4 a_0 < R < 6 a_0$. Due to the fact that the entrance channel turning point is rather large ($\sim 4 a_0$) and the center-of-mass is close to Li^+ , a simple classical estimate based on recoil arguments led Merz *et al.*⁹ to the conclusion that $|\Delta J|$ values up to $l_{\text{max}} = 4$ are possible.

C. Internal angular distribution

The classical description of the angular distribution of ejected electrons is often based on the analysis in terms of the intrinsically unmeasurable internal angular distribution.⁷ For a specific internuclear separation R , it is given by

$$P_{\text{int}}(\theta, R) = |V_{\vec{e}_v}(\vec{R})|^2 = \left| \sum_l i^{-l} V_l(R) Y_{lm}(\theta, 0) \right|^2, \quad (8)$$

where θ represents the body-fixed electron scattering angle. Figure 4 shows the *ab initio* internal angular distribution for several internuclear separations R . The general pattern of anisotropy and asymmetry remains the same for all R . Even though the overall internal angular distribution requires integration over R , collision energies E_{rel} , and impact parameters b , it should not be significantly different from the shapes given in Fig. 4. There is a pronounced asymmetry in forward-backward direction and a small but sharp maximum near the perpendicular direction.

By expanding the absolute square one can transform Eq. (8) into a form that is more convenient for the analysis of angular dependence:

$$P_{\text{int}}(\theta, R) = \sum_{Ll'l'} a_L(l, l') P_L(\cos \theta) \begin{pmatrix} l' & l & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (9)$$

The parity of the Legendre polynomials is $(-1)^L$ and it is clear that only odd L terms contribute to the forward-backward asymmetry. The 3- j symbol is unequal to zero only if $l + l' + L = \text{even}$, and it follows that for L to be odd, there must be both even and odd l terms in expansion (3). Although the l -expansion of the coupling matrix element in the center-of-mass frame is quite different from the corresponding expansion centered at the He atom (see Fig. 3), the resulting internal angular distribution remains unchanged. For example, a single-term $l = 0$ expansion in the latter case

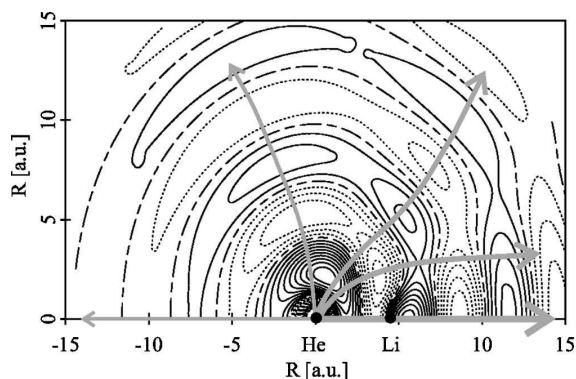


FIG. 5. Wave function of the ejected electron for $R = 4.5 a_0$. The gray arrows indicate the electron flux.

would produce an isotropic internal angular distribution as would the expansion with respect to a shifted center; even so, the latter one produces all possible l . The observed asymmetry is a consequence of the intrinsic underlying asymmetry in the electronic structure of the wave function describing the ejected electron. To illustrate this point further we show in Fig. 5 the wave function of the ejected electron for $R = 4.5 a_0$. With a bit of imagination, using the contour lines and gradients (orthogonal to the contour lines) as a guide, one can judge how the (asymptotic) internal angular distribution evolves. One can identify forward-backward asymmetry, as well as lateral maxima, and even visualize the focusing effect of the Coulomb center at Li for the electrons which are ejected mainly from the vicinity of the He $1s$ hole. To this end we have added a few (gray) arrows which indicate the main electron flux.

D. The energy dependence of the electron spectra

The general structure of the electron spectra is easily related to the characteristic properties of the attractive Penning system, and the gross structure of the Penning part can be well explained by a semiclassical treatment.^{3,4,22} The spectrum stretches over more than 1 eV and comprises contributions from nuclear angular momenta J ranging up to about 80 for a typical thermal collision energy of 100 meV. The variation of the spectral shape with collision energy E_{rel} is mainly due to the change of the range of contributing angular momenta J . Once the sum over J is made, the interference patterns pronounced in individual J contributions to the spectrum are progressively washed out with increasing collision energy E_{rel} . The PI part of the spectrum ($\varepsilon < \varepsilon_0$, where the ‘nominal’ energy ε_0 is the energy at which an electron would be emitted in the separated atom limit) exhibits the familiar Airy pattern with a supernumerary rainbow structure connected with the minimum in the difference potential $V_* - V_+$. The main Airy peak is built up mainly from high- J contributions. The weak AI part of the spectrum ($\varepsilon \geq \varepsilon_0$) is mainly linked to low- J values and the turning point region of the entrance potential. The shape of the AI spectrum is rather insensitive to the shape of the width function.

We have calculated the energy-dependent total ionization as well as the associative ionization cross section, and the cross section for long-lived resonance states. For $E_{\text{rel}} < 300$ meV the energy dependence of the calculated total ionization cross section is well-described by $\sigma(E) = CE^{-0.325}$, where $C = 16.04$ if cross sections are in \AA^2 and energies in eV. This is in agreement with the expectation that for attractive systems the total cross section should be proportional to the orbiting, or close-collision cross section, which for the van der Waals long-range potential follows a $E^{-1/3}$ dependence. Wang *et al.*²¹ reported a $E^{-0.34}$ dependence. Within the stated uncertainty of $\pm 30\%$, their absolute cross sections are also compatible with our calculations. The calculated AI cross sections are less than 1.5% of the corresponding total cross sections and the contribution of the long-lived resonances to the total cross section is negligible, again in accordance to findings of Wang *et al.*²¹

E. The angle dependence of the electron spectra

For use in the dynamics calculations [Eq. (6)], the *ab initio* calculated coupling matrix elements need to refer to a partial-wave expansion with respect to the center-of-mass as origin. In connection with the emission of nonspherical partial electronic waves, $l > 0$, all transitions of the molecular rotation with $|\Delta J| \leq l$ are possible. For the most efficient internuclear distances around $4.5 a_0$ the leading partial width contribution is $l=3$, followed by significant contributions from $l=2,4$, and small terms from $l=0,1$ (see Fig. 3). As stated, there is a sizable angular momentum transfer to the emitted electron with $|\Delta J|$ up to 4.

Spectral features that are specifically related to the electron emission angle are best demonstrated on the basis of spectra for single collision energies. Theoretical angle-dependent electron spectra for a single collision energy of $E_{\text{rel}} = 100$ meV are shown in Fig. 6. The spectra are shown with an electron energy resolution of 10 meV. At that level, the rotational structure is smeared out, but there is a lot of interference structure left. There is a significant difference in the structure and modulation in the Penning part as well as in the associative part of the spectrum. The modulation is more pronounced in forward and backward direction than at 90° . The main Airy peak is shifted towards lower energies when going from 0° (forward) to 180° (backward) direction. Changes in the modulation of the main peak, as well as shifts of the secondary Airy peaks, are also clearly visible. So far, the description of the angular dependence of the electron spectra parallels the one for the He*H case.¹ But there is also a difference in the two cases caused by the different composition of the partial width expansion. This difference is more clearly visible in the internal angular distribution. While in the He*H case, the internal angular distribution exhibits similar maxima in the backward and forward direction, this is not the case for the He*Li collisional system. This difference, as stressed by the fact that $l=2$ dominates the partial-wave expansion for He*H, while $l=3$ is the leading term in the case of He*Li, could be traced back to the difference in the electronic structure of the resonance states, respectively. [At the most relevant interatomic distances, the lowest resonance state for both systems is well-described by the single

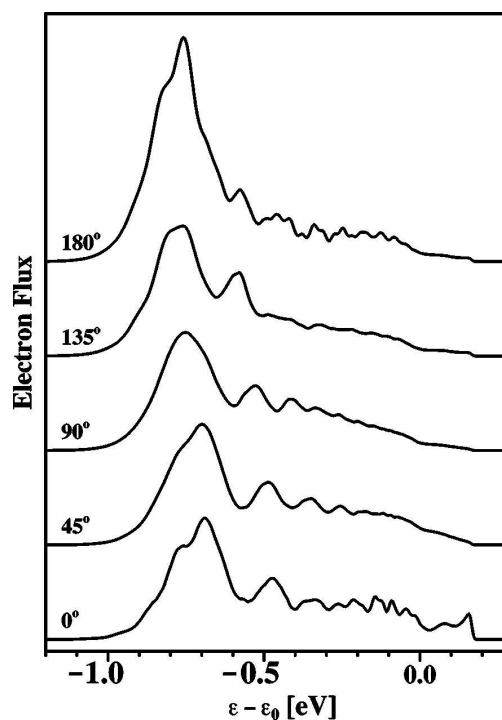


FIG. 6. Calculated electron energy spectra at different detection angles θ for a single collision energy $E_{\text{rel}} = 100$ meV and an electron energy resolution of 10 meV. The electron energy is defined relative to the "nominal" energy ϵ_0 at which an electron would be emitted in the separated atom limit. One can see substantial angular dependence of the electron spectra for He*(3S) + Li.

configuration $1\sigma(2\sigma)^2$, but the orbital 2σ is dominated by the H $1s$ component in the case of He*H, while in the case of He*Li it is dominantly a covalent combination of the He $2s$ and the Li $2s$ atomic orbitals.]

A substantial angular dependence of the electron energy spectra for He*Li was reported by Merz *et al.*^{9,10} Although the observed spectra were heavily averaged over the range of angles (up to $\pm 25^\circ$ for $\theta = 90^\circ$), the following changes in the electron spectra were reported: (i) energy shifts of the Airy interference structure to higher electron energy with decreasing emission angle θ , (ii) difference in the clarity, with which the structure is observed, for varying θ , (iii) a relative increase in the intensity of the plateau, observed towards higher energies, with decreasing angle θ .

We did not try to reproduce the experimental results of Merz *et al.*^{9,10} by a direct simulation of the experimental conditions because of lack of precise knowledge of the velocity distributions of the two atomic beams. It should be noted that these experiments were the first to establish an angular dependence in the electron spectra for an attractive Penning system for which usually isotropy has been assumed. Prior to the development of a new apparatus, as used in the later He*H experiments,²³ the apparatus had to be opened between measurements at different detection angles and uncontrollable changes in the experimental conditions cannot be excluded.²⁴ Instead, we show in Fig. 7 the simu-

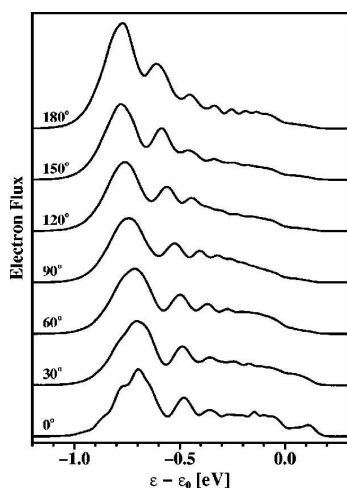


FIG. 7. Calculated electron spectra for an in-plane variation of the detection angle θ . The spectra correspond to a quasithermal collision energy with a mean value of 100 meV (see text for details) and a resolution of 25 meV.

lation of electron spectra for a model experimental setup with an in-plane variation of θ , corresponding to the following typical beam parameters: well collimated metastable $\text{He}^*(^3S)$ beam with a central velocity of $u = 1650$ m/s and an effective temperature of $T = 26$ K, and an effusive source of Li atoms with a Maxwellian velocity distribution corresponding to a temperature of $T = 1100$ K. These spectra, corresponding to a mean relative collision energy of 100 meV and an electron energy resolution of 25 meV, indeed reproduce all features observed in the experiments. In particular, the shifts of the main Airy peak and the first supernumerary peak agree even quantitatively: between the spectra for 45° and 135° , respectively, the former is shifted by about 60 meV in both cases while the latter is shifted by 90 meV in the calculated spectrum and 110 meV in the experiment.

The measurements of Ruf *et al.*⁸ were performed at 90° perpendicular to the plane of the atomic beams with beam conditions close to those given above. As discussed in Ref. 1, the 90° perpendicular spectrum is not influenced by forward-backward asymmetry and most closely resembles a spectrum calculated by the approximate treatment generally used in previous work⁷ and also in our previous treatments of He^*Li .^{9,10} While good overall agreement between the ‘‘approximate’’ and the experimental spectrum was achieved, the low energy tail of the main Airy peak was not reproduced quite well. In Fig. 8 we compare the experimental spectrum obtained by Ruf *et al.*⁸ with our angle-dependent spectrum as calculated for 90° perpendicular to the collision plane and an electron energy resolution of 35 meV. The resolution chosen corresponds to the quoted nominal resolution of the experiment and not to the estimated one of 60 meV.⁸ The calculated spectrum with a 60 meV resolution (not shown in the figure) is clearly too broad and we consider the 60 meV estimate as a very conservative one. The agreement in the region of the main Airy peak is now much better. There is still some discrepancy left for energies just below the nominal energy. This is probably due to the high sensitivity of this

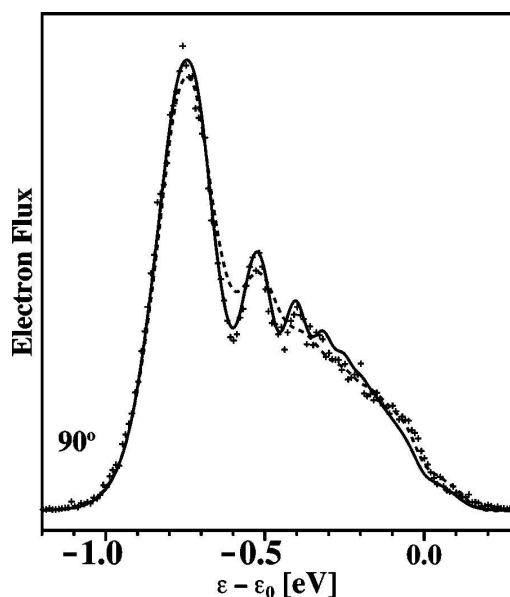


FIG. 8. Measured (+) (Ref. 8) and calculated (solid line) electron spectrum for detection at 90° perpendicular to the plane of the atomic beams, as compared to the calculated angle-integrated spectrum (dashed line). The calculation assumes an electron energy resolution of 35 meV. The spectra are normalized to the same integral value.

part of the spectrum to details of the tails of the interaction potential as well as the width function. Figure 8 also gives the angle-integrated spectrum which is significantly less modulated due to the average over angle-dependent peak positions.

V. CONCLUSIONS

We have presented new theoretical results for the autoionizing molecular collision complex $\text{He}^*(2s^3S) + \text{Li}(2s^2S)$. The Feshbach projection method is used to define the core-excited resonance state and to obtain the corresponding entrance channel potential energy curve as well as all the information needed for the resonance-continuum coupling via the Penning MO. The PMO is then expanded in terms of the solutions of the electron scattering problem in the exit channel, which were obtained by coupled-channel calculations in the static-exchange approximation. Considering the autoionization process as a vertical transition leads to a local complex potential for the resonance state dynamics and local complex coupling elements to continuum states, which correlate asymptotically to electrons of particular angular momentum. Our calculations for the system $\text{He}^* + \text{Li}$ demonstrate a significant angular momentum transfer to the emitted electron, which is dominated by $|\Delta J| = 3$ and 4 for distances belonging to the most efficient region for ionization in thermal collisions. The coupling matrix elements are directly linked to the internal angular distribution of the electrons, and the interplay of their phases with those acquired in the heavy particle motion determines the dependence of electron spectra on the detection angle. We have calculated angle-dependent electron spectra as well as collision-energy-

J. Chem. Phys., Vol. 113, No. 4, 22 July 2000

Autoionization of He* + Li 1491

dependent total ionization cross sections and compared them with available experimental results. We found good agreement between theory and experiment within the experimental uncertainties. The comparison has shown that a purely *ab initio* treatment is capable of calculating reliable electron spectra.

ACKNOWLEDGMENT

This work has been supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Forschergruppe Niederenergetische Elektronenstreuprozesse).

¹M. Movre and W. Meyer, J. Chem. Phys. **106**, 7139 (1997).

²H. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **26**, 1473 (1969).

³W. H. Miller, J. Chem. Phys. **52**, 3563 (1970).

⁴R. J. Bieniek, Phys. Rev. A **18**, 392 (1978).

⁵K.-S. Lam and T. F. George, Phys. Rev. A **29**, 492 (1984).

⁶H. Morgner, Chem. Phys. **145**, 239 (1990).

⁷P. E. Siska, Rev. Mod. Phys. **65**, 337 (1993).

⁸M.-W. Ruf, A. J. Yench, and H. Hotop, Z. Phys. D: At., Mol. Clusters **5**, 9 (1987).

⁹A. Merz, M. W. Müller, M.-W. Ruf, H. Hotop, W. Meyer, and M. Movre, Chem. Phys. Lett. **160**, 377 (1989).

¹⁰A. Merz, M. W. Müller, M.-W. Ruf, H. Hotop, W. Meyer, and M. Movre, Chem. Phys. **145**, 219 (1990).

¹¹P. W. Langhoff, Int. J. Quantum Chem., Symp. **8**, 347 (1974).

¹²A. U. Hazi, J. Phys. B **11**, L259 (1978).

¹³C. E. Johnson, C. A. Tipton, and H. G. Robinson, J. Phys. B **11**, 927 (1978).

¹⁴W. Meyer, J. Chem. Phys. **64**, 2901 (1976).

¹⁵H.-J. Werner and E.-A. Reinsch, J. Chem. Phys. **76**, 3144 (1982).

¹⁶W. Müller, J. Flesh, and W. Meyer, J. Chem. Phys. **80**, 3297 (1984).

¹⁷S. Huzinaga, J. Chem. Phys. **42**, 1293 (1965).

¹⁸S. Huzinaga, technical report: *Approximate Atomic Functions I and II*, Division of Theoretical Chemistry, University of Alberta, 1971 (unpublished).

¹⁹I. Schmidt-Mink, W. Müller, and W. Meyer, Chem. Phys. Lett. **112**, 120 (1984).

²⁰I. Schmidt-Mink, W. Müller, and W. Meyer, Chem. Phys. **92**, 263 (1985).

²¹D. P. Wang, S. Y. Tang, and R. H. Neynaber, J. Phys. B **20**, 1527 (1987).

²²R. J. Bieniek, M. W. Müller, and M. Movre, J. Phys. B **23**, 4521 (1990).

²³A. Merz, M.-W. Ruf, and H. Hotop, Phys. Rev. Lett. **69**, 3467 (1992).

²⁴A. Merz, M. W. Müller, M.-W. Ruf, and H. Hotop (private communication).

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematisches Potentialkurvenmodell zur Beschreibung der Penning- und assoziativen Ionisation	20
1.2	Mögliche relative Lagen der Potentialkurven des Eingangs- und Ausgangskanals für rein assoziativ ionisierende Stoßsysteme	22
3.1	Schematische Darstellung zweier typischer Trajektorien für ein zwischenatomares Wechselwirkungspotential mit Potentialtopf	53
3.2	Schematische Darstellung der Streuphase und der Ablenkfunktion als Funktion des Stoßparameters für ein typisches anziehendes Wechselwirkungspotential	54
3.3	Veranschaulichung einiger Merkmale von differentiellen und totalen Streuquerschnitten für elastische Streuung	57
3.4	Vergleich der bisher veröffentlichten LiHg Grundzustandspotentiale mit den Ergebnissen der CCSD(T)-Rechnungen	70
3.5	Vergleich des Fit-Potentials mit ausgewählten experimentellen und berechneten LiHg Grundzustandspotentialen	74
3.6	Gemessene differentielle Streuquerschnitte für Li + Hg bei einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 11.216$ mHartree im Vergleich mit berechneten Streuquerschnitten	76
3.7	Berechnete totale Streuquerschnitte für ${}^6\text{Li} + \text{Hg}$	77
3.8	Abweichungen experimenteller und berechneter Vibrationsenergien $G(v) - G(v=0)$ für LiHg von den Vibrationsenergien des Fit-Potentials	79
3.9	Vergleich der bisher veröffentlichten NaHg Grundzustandspotentiale mit den Ergebnissen der CCSD(T)-Rechnungen	82
3.10	Vergleich der beiden Fit-Potentiale mit dem CCSD(T)-PP2-Potential für den NaHg Grundzustand	87

3.11	Gemessene differentielle Streuquerschnitte für Na + Hg bei einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 7.913$ mHartree im Vergleich mit berechneten Streuquerschnitten für das Inversions- und das CCSD(T)-PP2-Potential sowie die Potentiale von Gruber <i>et al.</i> und Czuchaj <i>et al.</i>	88
3.12	Gemessene differentielle Streuquerschnitte für Na + Hg bei einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 7.913$ mHartree im Vergleich mit berechneten Streuquerschnitten für das Inversions-, das CCSD(T)-PP2-, das Fit1- und das Fit2-Potential	89
3.13	Gemessene differentielle Streuquerschnitte für Na + Hg bei vier weiteren Stoßenergien im Vergleich mit berechneten Streuquerschnitten für das Inversions-, das CCSD(T)-PP2- und das Fit1-Potential	90
3.14	Berechnete totale Streuquerschnitte für Na + Hg	92
3.15	Vergleich der bisher veröffentlichten KHg Grundzustandspotentiale mit dem Ergebnis der CCSD(T)-PP2-Rechnung und dem Fit-Potential	94
3.16	Gemessene differentielle Streuquerschnitte für K + Hg bei einer mittleren Stoßenergie von $\langle E_{\text{rel}} \rangle = 6.010$ mHartree im Vergleich mit berechneten Streuquerschnitten	99
3.17	Gemessene differentielle Streuquerschnitte für K + Hg bei vier Stoßenergien im Vergleich mit berechneten Streuquerschnitten für das Inversions- und das Fit-Potential	100
3.18	Berechnete totale Streuquerschnitte für K + Hg	101
3.19	Vergleich der reduzierten Potentiale von LiHg, NaHg und KHg aus Inversion von Streudaten und aus den CCSD(T)-PP2-Rechnungen	102
4.1	Übersicht einiger ausgewählter Energieniveaus von Argon und Quecksilber	106
4.2	ArHg ⁺ Grundzustandspotential aus CCSD(T)-Rechnungen	108
4.3	Potentiale zur Beschreibung des Eingangskanals Ar*(3p ⁵ 4s ³ P) + Hg	115
4.4	Kumulierte Stufenfunktion und Fit-Gerade zur Bestimmung der Autoionisationsbreite für vier verschiedene Kernabstände	117
4.5	Autoionisationsbreite des Stoßsystems Ar*(³ P) + Hg	118
4.6	Unter Verwendung der ³ Σ- und ³ Π-Potentiale berechnete Spin-Bahn-gekoppelte Potentialkurven für das System Ar*(3p ⁵ 4s)Hg	123
4.7	Quadrate der Koeffizienten der autoionisierenden ³ Σ-Basisfunktionen in den SO-Eigenfunktionen zu den Asymptoten Ar*(³ P _{2,0}) + Hg als Funktion des Kernabstands	124

4.8	Effektive Autoionisationsbreiten für die SO-gekoppelten Resonanzpotentiale zu den Asymptoten $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$	125
4.9	Berechnete Ionisationsquerschnitte als Funktion der Stoßenergie für die beiden metastabilen Komponenten des Stoßsystems $\text{Ar}^*(^3P_2, ^3P_0) + \text{Hg}$	127
4.10	Opazität als Funktion der Drehimpulsquantenzahl für verschiedene Stoßenergien .	128
4.11	Vergleich von experimentellen und berechneten totalen Ionisationsquerschnitten als Funktion der Stoßenergie für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$	130
4.12	Vergleich von experimentellen und berechneten relativen Querschnitten für Penning- und assoziative Ionisation als Funktion der Stoßenergie für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$	132
4.13	Stoßenergieverteilung für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$	135
4.14	Vergleich von Differenzpotentialen für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{Hg}$	136
4.15	Vergleich experimenteller und berechneter Elektronenenergiespektren für die zustandsselektierten Stoßsysteme $\text{Ar}^*(^3P_2, ^3P_0) + \text{Hg}$	137
4.16	Berechnete Elektronenenergiespektren für die zustandsselektierten Stoßsysteme $\text{Ar}^*(^3P_2, ^3P_0) + \text{Hg}$ bei Skalierung der Autoionisationsbreite	138
4.17	Vergleich eines experimentellen, nicht zustandsselektierten Elektronenenergiespektrums für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{Hg}$ mit einem unter Verwendung der SO-gekoppelten Potentiale berechneten Spektrum	140
4.18	Einfluss der Stoßenergie und Beiträge einzelner J -Bereiche zum mit $\Delta E_{\text{resol}}=5$ meV berechneten Elektronenenergiespektrum für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{Hg}$	141
5.1	Adiabatische Potentiale für die untersten Zustände von ArH und den Grundzustand von ArH^+ aus MCSCF-Rechnungen.	148
5.2	Adiabatische Potentiale für die untersten angeregten ArH-Zustände nach Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Ar^+ -Rumpf.	151
5.3	Diabatische Potentiale für die untersten angeregten ArH-Zustände bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung im Ar^+ -Rumpf.	152
5.4	ArH^+ Grundzustandspotential aus CCSD(T)-Rechnungen	156
5.5	Potentiale und Autoionisationsbreite für $\text{Ar}^*(4s)\text{H}$ aus MRCI-Rechnungen mit Feshbach-Projektion	158
5.6	Unter Verwendung der MRCI-Potentiale berechnete Spin-Bahn-gekoppelte Potentialkurven für das System $\text{Ar}^*(3p^54s)\text{H}$	162

5.7	Quadrate der Koeffizienten des asymptotischen Zustandes $\text{Ar}^*(^3P_0) + \text{H}$ in den Eigenfunktionen des 5. sowie des 3. bzw. 2. Zustandes als Funktion des Kernabstands	163
5.8	Stoßenergieverteilung für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$	164
5.9	Beiträge einzelner Vibrationsendzustände v^+ und einzelner J^+ -Bereiche zum berechneten Elektronenenergiespektrum für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_2) + \text{H}$	167
5.10	Vergleich eines experimentellen, nicht zustandsselektierten Elektronenenergiespektrums für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$ mit dem berechneten Spektrum	168
5.11	In den Modellrechnungen zur Winkelabhängigkeit berücksichtigte Energieabhängigkeiten der relativen Phase $\Delta\varphi$ und des p-Wellenanteils $P_{1/0}$	170
5.12	Vergleich der experimentellen und berechneten winkeldifferentiellen Elektronenenergiespektren für das Stoßsystem $\text{Ar}^*(^3P_{2,0}) + \text{H}$	172

Tabellenverzeichnis

3.1	Vergleich der Parameter verschiedener Pseudopotentiale für Quecksilber	61
3.2	Vergleich experimenteller und berechneter Anregungs- und Ionisierungsenergien des Quecksilber-Atoms	63
3.3	Vergleich experimenteller und berechneter Anregungs- und Ionisierungsenergien der Alkali-Atome	65
3.4	Vergleich experimenteller und berechneter Dipolpolarisierbarkeiten der Alkali-Atome und des Quecksilber-Atoms	65
3.5	C_6 -Koeffizient des LiHg Grundzustandspotentials	71
3.6	Daten für den Multiproperty-Fit des LiHg Grundzustandspotentials	73
3.7	Parameter des Fit-Potentials für LiHg	73
3.8	Gleichgewichtsabstand und Potentialtopftiefe des LiHg Grundzustandspotentials .	75
3.9	Vibrationsenergien des LiHg Grundzustands	78
3.10	C_6 -Koeffizient des NaHg Grundzustandspotentials	83
3.11	Daten für die Multiproperty-Fits des NaHg Grundzustandspotentials	85
3.12	Parameter der Fit-Potentiale für NaHg	86
3.13	Gleichgewichtsabstand und Potentialtopftiefe des NaHg Grundzustandspotentials .	86
3.14	C_6 -Koeffizient des KHg Grundzustandspotentials	96
3.15	Daten für den Multiproperty-Fit des KHg Grundzustandspotentials	97
3.16	Parameter des Fit-Potentials für KHg	97
3.17	Gleichgewichtsabstand und Potentialtopftiefe des KHg Grundzustandspotentials . .	98
4.1	Potentialtopftiefe, Gleichgewichtsabstand und einige Molekülkonstanten des ArHg^+ Grundzustandspotentials	109

4.2	Vibrationsenergien des ArHg^+ Grundzustands	110
4.3	Potentialtopftiefe, Gleichgewichtsabstand und einige Molekülkonstanten des ArHg Grundzustands	111
4.4	Vergleich experimenteller und berechneter Bindungsenergien von Quecksilber und Argon und berechnete $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ -Erwartungswerte	113
4.5	Matrixelemente des Spin-Bahn-Operators für $\text{Ar}^*(3p^54s)$	121
4.6	Matrizen zur Berechnung der Spin-Bahn-gekoppelten Potentialkurven für das System $\text{Ar}^*(3p^54s)\text{Hg}$	122
5.1	Spin-Bahn-Matrix für $\text{Ar}^*(3p^54s)\text{H}$	146
5.2	Energien der niedrigsten ArH -Zustände	149
5.3	Potentialtopftiefe, Gleichgewichtsabstand und einige Molekülkonstanten des Grundzustands von ArH^+	155
5.4	Vibrations-Energiedifferenzen und Rotationskonstanten für den Grundzustand von ArH^+	155
5.5	Matrizen zur Berechnung der Spin-Bahn-gekoppelten Potentialkurven für das System $\text{Ar}^*(3p^54s)\text{H}$	161
B.1	Quecksilber-Anregungsenergien für $6s6p$, $6s7p$ und $6s6d$	186
B.2	Quecksilber-Anregungsenergien ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung im Vergleich zu den Spin-Bahn-gemittelten Energien	187
B.3	Verwendete Referenzenergien von Quecksilber	187
B.4	Experimentelle und Spin-Bahn-freie Argon-Anregungsenergien der Konfiguration $3p^54s$	187
C.1	Li-Basis	189
C.2	Na-Basis	190
C.3	K-Basis	191
C.4	Hg-Basis	191
C.5	Ar-Basis	192
C.6	H-Basis	192
D.1	CCSD(T)-PP1-Potentiale für LiHg und NaHg	193

D.2	CCSD(T)-PP2-Potentiale für LiHg, NaHg und KHg	194
E.1	MRCI-Potentiale für $\text{Ar}^*(3p^54s)\text{Hg}$	195
E.2	CCSD(T)-PP2-Potentiale für ArHg^+ und ArHg	196
F.1	CCSD(T)-Potential für ArH^+	197
F.2	MCSCF-Potentiale für die untersten ArH -Zustände in Σ -Symmetrie mit $M_S=1/2$.	198
F.3	MCSCF-Potentiale für die untersten ArH -Zustände in Π -Symmetrie mit $M_S=-1/2$ und $M_S=3/2$	199
F.4	MRCI-Potentiale für die $\text{Ar}^*(4s)\text{H}$ -Zustände	200

Literaturverzeichnis

- [ABB⁺] R. D. AMOS, A. BERNHARDSSON, A. BERNING, P. CELANI, D. L. COOPER, M. J. O. DEEGAN, A. J. DOBBYN, F. ECKERT, C. HAMPEL, G. HETZER, P. J. KNOWLES, T. KORONA, R. LINDH, A. W. LLOYD, S. J. MCNICHOLAS, F. R. MANBY, W. MEYER, M. E. MURA, A. NICKLASS, P. PALMIERI, R. PITZER, G. RAUHUT, M. SCHÜTZ, U. SCHUMANN, H. STOLL, A. J. STONE, R. TARRONI, T. THORSTEINSSON, H.-J. WERNER. *MOLPRO, a package of ab initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles.*
- [ABH⁺87] L. APPOLLONI, B. BRUNETTI, J. HERMANUSSEN, F. VECCHIOCATTIVI, G. G. VOLPI. *Penning and associative ionization of mercury by collision with metastable rare gas atoms.* J. Chem. Phys. **87** (1987) 3804.
- [AHD⁺90] D. ANDRAE, U. HÄUSSERMANN, M. DOLG, H. STOLL, H. PREUSS. *Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements.* Theor. Chim. Acta **77** (1990) 123.
- [All70] A. C. ALLISON. *The numerical solution of coupled differential equations arising from the Schrödinger equation.* J. Comp. Phys. **6** (1970) 378.
- [All72] A. C. ALLISON. *The calculation of absorption and elastic cross sections using the optical potential.* Comput. Phys. Communications **3** (1972) 173.
- [AS72] M. ABRAMOWITZ, I. A. STEGUN, (Herausgeber) *Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables* (Applied Mathematics Series, National Bureau of Standards (U.S.), 1972).
- [Bai83] M. A. BAIG. *High Rydberg transitions in the principal and intercombination series of mercury.* J. Phys. B **16** (1983) 1511.
- [Bar74] J. N. BARDSLEY. *Pseudopotentials in atomic and molecular physics.* Case Stud. At. Phys. **4** (1974) 299.
- [Bar89] R. J. BARTLETT. *Coupled-Cluster Approach to Molecular Structure and Spectra: A Step toward Predictive Quantum Chemistry.* J. Phys. Chem. **93** (1989) 1697.
- [BB70] S. F. BOYS, F. BERNARDI. *The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors.* Mol. Phys. **19** (1970) 553.

- [BD82] J. W. BRAULT, S. P. DAVIS. *Fundamental Vibration-Rotation Bands and Molecular Constants for the ArH⁺ Ground State (¹Σ⁺)*. Phys. Scrip. **25** (1982) 268.
- [BHHP74] U. BUCK, H. O. HOPPE, F. HUISKEN, H. PAULY. *Intermolecular potentials by the inversion of molecular beam scattering data. IV. Differential cross sections and potential for LiHg*. J. Chem. Phys. **60** (1974) 4925.
- [Bie78] R. J. BIENIEK. *Complex potential and electron spectrum in atomic collisions involving fast electronic transitions: Penning and associative ionization*. Phys. Rev. A **18** (1978) 392.
- [BKP71] U. BUCK, K. A. KÖHLER, H. PAULY. *Messung der Glorienstreuung des totalen Streuquerschnitts von Na-Hg*. Z. Phys. **244** (1971) 180.
- [BKP72] U. BUCK, M. KICK, H. PAULY. *Determination of intermolecular potentials by the inversion of molecular beam scattering data. III. High resolution measurements and potentials for K-Hg and Cs-Hg*. J. Chem. Phys. **56** (1972) 3391.
- [BL66] D. BECK, H. J. LOESCH. *Atom-Atom-Streuexperimente: Geschwindigkeitsabhängigkeit einiger totaler Streuquerschnitte*. Z. Phys. **195** (1966) 444.
- [Bla67] J. M. BLATT. *Practical points concerning the solution of the Schrödinger equation*. J. Comp. Phys. **1** (1967) 382.
- [BO27] M. BORN, J. R. OPPENHEIMER. *Zur Quantentheorie der Moleküle*. Ann. Phys. (Leipzig) **84** (1927) 457.
- [BO67] R. B. BERNSTEIN, T. J. P. O'BRIEN. *Potential-Well Characteristics from the Energy Dependence of the Glory Extrema in Total Elastic Scattering Cross Sections*. J. Chem. Phys. **64** (1967) 1208.
- [BP68] U. BUCK, H. PAULY. *Interferenzen bei atomaren Stoßprozessen und ihre Interpretation durch ein modifiziertes Lennard-Jones-Potential*. Z. Phys. **208** (1968) 390.
- [BP71] U. BUCK, H. PAULY. *Determination of intermolecular potentials by the inversion of molecular beam scattering data. II. High resolution measurements of differential scattering cross sections and the inversion of data for Na-Hg*. J. Chem. Phys. **54** (1971) 1929.
- [Bri72] N. J. BRIDGE. *Rotational Analysis of the Ultraviolet Emission Spectrum of HgAr⁺*. J. Mol. Spectrosc. **42** (1972) 370.
- [Buc71] U. BUCK. *Determination of intermolecular potentials by the inversion of molecular beam scattering data. I. The inversion procedure*. J. Chem. Phys. **54** (1971) 1923.
- [Buc74] U. BUCK. *Inversion of molecular scattering data*. Rev. Mod. Phys. **46** (1974) 369.

- [Buc75] U. BUCK. *Elastic scattering*. Adv. Chem. Phys. **30** (1975) 313.
- [Buc02] U. BUCK. *Private Mitteilung* (2002).
- [BW02] B. BREHM, P. WILHELMS. *Associative ionization in hydrogen-rare gas collisions between 10 and 100 eV*. J. Phys. B **35** (2002) 691.
- [ČHD98] M. ČÍŽEK, J. HORÁČEK, W. DOMCKE. *Nuclear dynamics of the H_2^- collision complex beyond the local approximation: Associative detachment and dissociative attachment to rotationally and vibrationally excited molecules*. J. Phys. B **31** (1998) 2571.
- [Chi82] M. S. CHILD. *Low energy atom-atom collisions*. In F. A. Gianturco, (Herausgeber) *Atomic and molecular collision theory* (Plenum Press, New York, 1982), S. 281–296.
- [ČHTH01] M. ČÍŽEK, J. HORÁČEK, F. A. U. THIEL, H. HOTOP. *Associative detachment in low-energy collisions between hydrogen atoms and atomic halogen anions*. J. Phys. B **34** (2001) 983.
- [CKS01] E. CZUCHAJ, M. KROŚNICKI, H. STOLL. *Quasirelativistic valence ab initio calculations of the potential energy curves for the Hg-rare gas atom complexes*. Chem. Phys. **263** (2001) 7.
- [CLL02] J. J. CURRY, G. G. LISTER, J. E. LAWLER. *Experimental and numerical study of a low-pressure Hg-Ar discharge at high current densities*. J. Phys. D **35** (2002) 2945.
- [CLP85] G. CHAMBAUD, B. LÉVY, P. PERNOT. *Transfer of electronic excitation: The ArH system*. Chem. Phys. **95** (1985) 299.
- [CMS78] M. A. A. CLYNE, P. B. MONKHOUSE, D. W. SETSER. *Energy transfer in collisions of $Ar(^3P_{0,2})$ metastable atoms with $H(^2S)$ atoms. I. Total rate constant and mechanism*. Chem. Phys. **28** (1978) 447.
- [ČO71] V. ČERMÁK, J. B. OZENNE. *Penning ionization electron spectroscopy. Ionization of noble gases, Hg, NO, C_2H_4 , C_3H_6 and C_6H_6* . Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **7** (1971) 399.
- [Cow81] R. D. COWAN. *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley, 1981).
- [CR65] H. D. COHEN, C. C. Roothaan. *Electric dipole polarizability of atoms by the Hartree-Fock method. I. Theory for closed-shell systems*. J. Chem. Phys. **43** (1965) S34.
- [CRSP91] E. CZUCHAJ, F. REBENTROST, H. STOLL, H. PREUSS. *Pseudopotential calculations for the potential energy curves and transition dipole moments of the NaHg system*. Chem. Phys. Lett. **178** (1991) 246.
- [CRSP92] E. CZUCHAJ, F. REBENTROST, H. STOLL, H. PREUSS. *Calculation of the potential energies and transition dipole moments of the KHg pair*. Chem. Phys. Lett. **199** (1992) 47.

- [DF96] M. DOLG, H.-J. FLAD. *Ground state properties of Hg₂. I. A pseudopotential configuration interaction study.* J. Phys. Chem. **100** (1996) 6147.
- [DK94] M. J. O. DEEGAN, P. J. KNOWLES. *Perturbative corrections to account for triple excitations in closed and open shell coupled cluster theories.* Chem. Phys. Lett. **227** (1994) 321.
- [DKS⁺91] M. DOLG, W. KÜCHLE, H. STOLL, H. PREUSS, P. SCHWERDTFEGER. *Ab initio pseudopotentials for Hg through Rn. II. Molecular calculations on the hydrides of Hg to At and the fluorides of Rn.* Mol. Phys. **74** (1991) 1265.
- [Dom91] W. DOMCKE. *Theory of resonance and threshold effects in electron-molecule collisions: The Projection-operator approach.* Phys. Rep. **208** (1991) 97.
- [DTLW98] I. DABROWSKI, D. W. TOKARYK, R. H. LIPSON, J. K. G. WATSON. *New Rydberg-Rydberg transitions of the ArH and ArD molecules. III. Emission from the 4f complexes.* J. Mol. Spectrosc. **189** (1998) 110.
- [DTW98] I. DABROWSKI, D. W. TOKARYK, J. K. G. WATSON. *New Rydberg-Rydberg transitions of the ArH and ArD molecules. II. Emission from nd and ns states to the 4p state.* J. Mol. Spectrosc. **189** (1998) 95.
- [EN74] T. EBDING, A. NIEHAUS. *Angular Distribution of Penning Electrons.* Z. Phys. **270** (1974) 43.
- [ESC⁺95] C. R. EKSTROM, J. SCHMIEDMAYER, M. C. CHAPMAN, T. D. HAMMOND, D. E. PITCHARD. *Measurements of the electric polarizability of sodium with an atom interferometer.* Phys. Rev. A **51** (1995) 3883.
- [FB60] J. M. FOSTER, S. F. BOYS. *Canonical configuration interaction procedure.* Rev. Mod. Phys. **32** (1960) 300.
- [Fes58] H. FESHBACH. *Unified Theory of Nuclear Reactions.* Ann. Phys. (N.Y.) **5** (1958) 357.
- [Fes62] H. FESHBACH. *A Unified Theory of Nuclear Reactions. II.* Ann. Phys. (N.Y.) **19** (1962) 287.
- [FW59a] K. W. FORD, J. A. WHEELER. *Application of semiclassical scattering analysis.* Ann. Phys. (N.Y.) **7** (1959) 287.
- [FW59b] K. W. FORD, J. A. WHEELER. *Semiclassical description of scattering.* Ann. Phys. (N.Y.) **7** (1959) 259.
- [GB65] P. J. GROBLICKI, R. B. BERNSTEIN. *Atomic-beam scattering studies on the Li-Hg system: Quantum effects and velocity dependence of the cross sections.* J. Chem. Phys. **42** (1965) 2295.

- [GDL⁺95] D. GRUBER, U. DOMIATY, X. LI, L. WINDHOLZ, M. GLEICHMANN, B. A. HESS. *The NaHg red bands revisited*. J. Chem. Phys. **102** (1995) 5174.
- [GH94] M. M. GLEICHMANN, B. A. HESS. *Relativistic all-electron ab initio calculations of ground and excited states of LiHg including spin-orbit effects*. J. Chem. Phys. **101** (1994) 9691.
- [Giu80] A. GIUSTI. *A multichannel quantum defect approach to dissociative recombination*. J. Phys. B **13** (1980) 3867.
- [GKSV90] J. GROSSER, W. KRÜGER, W. STEEN, H. VOIGT. *A detailed analysis of H(n = 2, 3) excitation in low-energy H + Ar and H + Xe collisions*. J. Phys. B **23** (1990) 959.
- [GL95] D. GRUBER, X. LI. *Vibrational constants and long-range potentials of the LiHg($X_{1/2}$) ground state*. Chem. Phys. Lett. **240** (1995) 42.
- [GLW⁺96] D. GRUBER, X. LI, L. WINDHOLZ, M. M. GLEICHMANN, B. A. HESS, I. VEZMAR, G. PICHLER. *The LiHg($2^2\Pi_{3/2}-X^2\Sigma_{1/2}^+$) system*. J. Phys. Chem. **100** (1996) 10062.
- [GMW⁺94] D. GRUBER, M. MUSSO, L. WINDHOLZ, M. GLEICHMANN, B. A. HESS, F. FUSO, M. ALLEGRI. *Study of the LiHg excimer: Blue-green bands*. J. Chem. Phys. **101** (1994) 929.
- [GNN⁺87] F. A. GIANTURCO, G. NIEDNER, M. NOLL, E. SEMPRINI, F. STEFANI, J. P. TOENNIES. *Potential energy curves for (ArH)⁺ and (NeH)⁺ systems from the interplay of theory and experiments*. Z. Phys. D **7** (1987) 281.
- [Gra89] G. GRAWERT. *Quantenmechanik* (AULA-Verlag, Wiesbaden, 1989), fünfte Auflage.
- [Haz78] A. U. HAZI. *A purely L^2 method for calculating resonance widths*. J. Phys. B **11** (1978) L259.
- [Haz79] A. U. HAZI. *Stieltjes-Moment-Theory Technique for Calculating Resonance Widths*. In T. Rescigno, V. McKoy, B. Schneider, (Herausgeber) *Electron-Molecule and Photon-Molecule Collisions* (Plenum, New York, 1979), S. 281–296.
- [HDR76] P. J. HAY, T. H. DUNNING, R. C. RAFFENETTI. *Electronic states of Zn₂. Ab initio calculations of a prototype for Hg₂*. J. Chem. Phys. **65** (1976) 2679.
- [HDS⁺93] U. HÄUSSERMANN, M. DOLG, H. STOLL, H. PREUSS, P. SCHWERDTFEGER, R. M. PITZER. *Accuracy of energy-adjusted quasirelativistic ab initio pseudopotentials. All-electron and pseudopotential benchmark calculations for Hg, HgH and their cations*. Mol. Phys. **78** (1993) 1211.
- [Her86] D. R. HERSCHBACH. *Molecular Dynamics Of Elementary Chemical Reactions*. Nobel Lecture (1986).

- [Her87] G. HERZBERG. *Rydberg Molecules*. Annu. Rev. Phys. Chem. **38** (1987) 27.
- [HGR92] D. M. HIRST, M. F. GUEST, A. P. RENDELL. *Ab initio potential-energy curves for the molecular ions NeH^+ and ArH^+* . Mol. Phys. **77** (1992) 279.
- [HIM77] A. P. HICKMAN, A. D. ISAACSON, W. H. MILLER. *Feshbach projection operator calculation of the potential energy surfaces and autoionization lifetimes for $He(2^3S)-H$ and $He(2^3S)-H_2$* . J. Chem. Phys. **66** (1977) 1483.
- [HIMN71] H. HOTOP, E. ILLENBERGER, H. MORGNER, A. NIEHAUS. *Penning electron spectra from ionization of hydrogen atoms by $He(2^1S)$ and $He(2^3S)$ metastables*. Chem. Phys. Lett. **10** (1971) 493.
- [HLZ81] H. HOTOP, J. LORENZEN, A. ZASTROW. *Penning ionization electron spectrometry with state-selected, thermal energy neon metastable atoms: $Ne^*(^3P_2)$, $Ne^*(^3P_0) + Ar$, Kr , Xe , Hg* . J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **23** (1981) 347.
- [HM79] V. HOFFMANN, H. MORGNER. *Interpretation of the angular distribution of electrons emitted in Penning ionisation of argon by metastable helium*. J. Phys. B **12** (1979) 2857.
- [HN69] H. HOTOP, A. NIEHAUS. *Reactions of Excited Atoms and Molecules with Atoms And Molecules II. Energy Analysis of Penning Electrons*. Z. Phys. **228** (1969) 68.
- [HNGB01] S. HIRATA, M. NOOIJEN, I. GRABOWSKI, R. J. BARTLETT. *Perturbative corrections to coupled-cluster and equation-of-motion coupled-cluster energies: A determinantal analysis*. J. Chem. Phys. **114** (2001) 3919.
- [Hot00] H. HOTOP. *Private Mitteilung* (2000).
- [HP65] E. HUNDHAUSEN, H. PAULY. *Der Regenbogeneffekt und Interferenzerscheinungen bei molekularen Stößen*. Z. Phys. **187** (1965) 305.
- [HPW92] C. HAMPPEL, K. A. PETERSON, H.-J. WERNER. *A comparison of the efficiency and accuracy of the quadratic configuration interaction (QCISD), coupled cluster (CCSD), and Brueckner coupled cluster (BCCD) methods*. Chem. Phys. Lett. **190** (1992) 1.
- [HRRY98] H. HOTOP, T. E. ROTH, M.-W. RUF, A. J. YENCHA. *Diatomic potential well depths from analyses of high resolution electron energy spectra for autoionizing collision complexes*. Theor. Chem. Acc. **100** (1998) 36.
- [HT03] H. HOTOP, F. A. U. THIEL. *Private Mitteilung* (2003).
- [IN75] E. ILLENBERGER, A. NIEHAUS. *Velocity Dependence of Total Penning Ionization Cross Sections*. Z. Phys. B **20** (1975) 33.
- [Joh77] B. R. JOHNSON. *New numerical methods applied to solving the one-dimensional eigenvalue problem*. J. Chem. Phys. **67** (1977) 4086.

- [Joh84] J. W. C. JOHNS. *Spectra of the Protonated Rare Gases*. J. Mol. Spectrosc. **106** (1984) 124.
- [JRA97] C. JUNGEN, A. L. ROCHE, M. ARIF. *The Rydberg spectrum of ArH and KrH: calculation by R-matrix and generalized quantum defect theory*. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **355** (1997) 1481.
- [KAK94] J. KOPERSKI, J. B. ATKINSON, L. KRAUSE. *Spectroscopy of the A0⁺ and B1 states in HgAr and HgNe*. Chem. Phys. **186** (1994) 401.
- [KDSP91] W. KÜCHLE, M. DOLG, H. STOLL, H. PREUSS. *Ab initio pseudopotentials for Hg through Rn. I. Parameter sets and atomic calculations*. Mol. Phys. **74** (1991) 1245.
- [KHW93] P. J. KNOWLES, C. HAMPEL, H.-J. WERNER. *Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions*. J. Chem. Phys. **99** (1993) 5219.
- [KHW00] P. J. KNOWLES, C. HAMPEL, H.-J. WERNER. *Erratum: Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions*. J. Chem. Phys. **112** (2000) 3106.
- [KN72] F. KOIKE, H. NAKAMURA. *Associative Ionization in Slow Collisions between Atoms. II*. J. Phys. Soc. Jpn. **33** (1972) 1426.
- [KRB97] M. KAROV, I. RUSINOV, A. BLAGOEV. *Chemi-ionization of ground-state Hg atoms by excited Ar atoms*. J. Phys. B **30** (1997) 1361.
- [Kut78] W. KUTZELNIGG. *Einführung in die Theoretische Chemie*, Band I und II (Verlag Chemie, Weinheim, 1978).
- [LBF86] H. LEFEBVRE-BRION, R. W. FIELD. *Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules* (Academic Press, Orlando, 1986).
- [LBJB99] A. W. K. LEUNG, D. BELLERT, R. R. JULIAN, W. H. BRECKENRIDGE. *Resonant two-color photoionization threshold measurements of the Zn⁺(4s) · Ar bond strength: Model-potential analysis of M⁺(ns) · Ar interactions*. J. Chem. Phys. **110** (1999) 6298.
- [LG84] K.-S. LAM, T. F. GEORGE. *Nonlocal potentials in Penning and associative ionization*. Phys. Rev. A **29** (1984) 492.
- [LHRM80] J. LORENZEN, H. HOTOP, M.-W. RUF, H. MORGNER. *Rovibronic Structure in the Electron Energy Spectrum for Associative Ionization: Ne(³P₂), Ar(³P₂) + H*. Z. Phys. A **297** (1980) 19.
- [Lid95] D. R. LIDE, (Herausgeber) *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th edition* (CRC Press, New York, 1995).
- [LJTN85] S. H. LINN, J. M. BROM, JR., W.-B. TZENG, C. Y. NG. *Photoionization study of HgAr*. J. Chem. Phys. **82** (1985) 648.

- [LMP86] U. LACKSCHEWITZ, J. MAIER, H. PAULY. *Investigation of the $K(^2S, ^2P)$ -Hg interaction at collision energies between 0.5 and 6 eV.* J. Chem. Phys. **84** (1986) 181.
- [LPGW96] X. LI, P. PIRCHER, D. GRUBER, L. WINDHOLZ. *The LiHg $X\ ^2\Sigma^+ \rightarrow 2\ ^2\Pi_{3/2}$ transition: excitation spectrum and rotational analysis of the $v'' = 0 - v' = 1$ band.* Chem. Phys. Lett. **263** (1996) 463.
- [LVW99] X. LI, C. R. VIDAL, L. WINDHOLZ. *Rotational analysis of the LiHg $2\ ^2\Pi_{3/2} - X\ ^2\Sigma_{1/2}^+$ ($v' = 0 \leftarrow v'' = 0, 1, 2$) vibronic bands.* J. Mol. Spectrosc. **198** (1999) 94.
- [MB89] J. N. MURRELL, S. D. BOSANAC. *Introduction to the Theory of Atomic and Molecular Collisions* (Wiley, Chichester, 1989).
- [Mer89] A. MERZ. *Theoretische und experimentelle Untersuchung der Ionisationsprozesse in thermischen Stößen metastabiler $He(2\ ^3S, 2\ ^1S)$ -Atome mit H, Li, Na.* Diplomarbeit, Universität Kaiserslautern (1989).
- [Mer93] A. MERZ. *Autoionisationsdynamik angeregter Stoßkomplexe: Energie- und Winkelverteilungen der Produkt-Elektronen und -Ionen für die Systeme $He(2\ ^3S, 2\ ^1S) + H, D$.* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1993).
- [Mes90] A. MESSIAH. *Quantenmechanik, Band 2* (Walter de Gruyter, Berlin, 1990), dritte Auflage.
- [Mes91] A. MESSIAH. *Quantenmechanik, Band 1* (Walter de Gruyter, Berlin, 1991), zweite Auflage.
- [Mey73] W. MEYER. *PNO-CI studies of electron correlation effects. I. Configuration expansion by means of nonorthogonal orbitals, and application to the ground state and ionized states of methane.* J. Chem. Phys. **58** (1973) 1017.
- [Mey76] W. MEYER. *Theory of self-consistent electron pairs. An iterative method for correlated many-electron wavefunctions.* J. Chem. Phys. **64** (1976) 2901.
- [Mey02] W. MEYER. *Private Mitteilung* (2002).
- [MFM84] W. MÜLLER, J. FLESCHE, W. MEYER. *Treatment of intershell correlation effects in ab initio calculations by use of core polarisation potentials. Method and application to alkali and alkaline earth atoms.* J. Chem. Phys. **80** (1984) 3297.
- [Mil70a] W. H. MILLER. *Computation of autoionization lifetimes via a "golden rule"-like formula.* Chem. Phys. Lett. **4** (1970) 627.
- [Mil70b] W. H. MILLER. *Theory of Penning Ionization. I. Atoms.* J. Chem. Phys. **52** (1970) 3563.
- [Min73] L. MINNHAGEN. *Spectrum and the energy levels of neutral argon, Ar I.* J. Opt. Soc. Am. **63** (1973) 1185.

- [MJJ01] L. J. MUNRO, J. K. JOHNSON, K. D. JORDAN. *An interaction potential for mercury dimer*. J. Chem. Phys. **114** (2001) 5545.
- [MM65] N. F. MOTT, H. S. W. MASSEY. *The Theory of Atomic Collisions* (Clarendon Press, Oxford, 1965), dritte Auflage.
- [MM97] M. MOVRE, W. MEYER. *Theoretical investigation of the autoionization process in molecular collision complexes: Computational methods and applications to $He^*(2^3S) + H(1^2S)$* . J. Chem. Phys. **106** (1997) 7139.
- [MMM⁺94] M. MOVRE, W. MEYER, A. MERZ, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Angle-differential electron energy spectra for the autoionization systems $He^*(2^1S) + H/D(1^2S)$. Comparison between ab initio theory and experiment*. Chem. Phys. Lett. **230** (1994) 276.
- [MMR⁺90] A. MERZ, M. MÜLLER, M.-W. RUF, H. HOTOP, W. MEYER, M. MOVRE. *Experimental and theoretical studies of simple attractive Penning ionization systems*. Chem. Phys. **145** (1990) 219.
- [MMRH89] A. MERZ, M. MÜLLER, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Substantial angular dependence of the electron energy spectra for attractive penning ionization systems: $He^*(2^3S, 2^1S) + Li(2^2S)$* . Chem. Phys. Lett. **160** (1989) 377.
- [MN79] H. MORGNER, A. NIEHAUS. *Experimental and theoretical study of the Penning ionisation of H atoms by He metastables*. J. Phys. B **12** (1979) 1805.
- [Moo71] C. E. MOORE. *Atomic Energy Levels* (Nat. Stand. Ref. Data Ser., National Bureau of Standards (U.S.), 1971).
- [Mor90] H. MORGNER. *The validity of the local approximation in Penning ionization as studied by model calculations*. Chem. Phys. **145** (1990) 239.
- [MRH⁺94] A. MERZ, M.-W. RUF, H. HOTOP, M. MOVRE, W. MEYER. *Ionization of hydrogen and deuterium atoms in thermal energy collisions with metastable $He^*(2^3S)$ atoms*. J. Phys. B **27** (1994) 4973.
- [MSS72] W. H. MILLER, C. A. SLOCOMB, H. F. SCHAEFER III. *Molecular Autoionization Lifetimes and Cross Sections for Penning Ionization: Numerical Results for $He^*(1s2s^3S) + H(1s^2S)$* . J. Chem. Phys. **56** (1972) 1347.
- [MTM00] M. MOVRE, L. THIEL, W. MEYER. *Theoretical investigation of the autoionization process in molecular collision complexes: $He^*(2^3S) + Li(2^2S)$* . J. Chem. Phys. **113** (2000) 1484.
- [Nak69] H. NAKAMURA. *Theoretical Considerations on Penning Ionization Processes*. J. Phys. Soc. Jpn. **26** (1969) 1473.

- [Nak71] H. NAKAMURA. *Associative Ionization in Slow Collisions between Atoms. I.* J. Phys. Soc. Jpn. **31** (1971) 574.
- [NDSP95] A. NICKLASS, M. DOLG, H. STOLL, H. PREUSS. *Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for the noble gases Ne through Xe: Calculation of atomic dipole and quadrupole polarizabilities.* J. Chem. Phys. **102** (1995) 8942.
- [Ols68] R. E. OLSON. *Determination of the Li-Hg intermolecular potential from molecular-beam scattering measurements.* J. Chem. Phys. **49** (1968) 4499.
- [O'M66] T. F. O'MALLEY. *Theory of Dissociative Attachment.* Phys. Rev. **150** (1966) 14.
- [O'M67] T. F. O'MALLEY. *Erratum: Theory of Dissociative Attachment.* Phys. Rev. **156** (1967) 230.
- [PA87] B. POUILLY, M. H. ALEXANDER. *Theoretical study of $\text{Ca}(4s5p^1P) \rightarrow \text{Ca}(4s5p^3P)$ transitions in collisions with He: Integral cross sections and alignment effects.* J. Chem. Phys. **86** (1987) 4790.
- [Pau79] H. PAULY. *Elastic scattering cross sections I: Spherical potentials.* In R. B. Bernstein, (Herausgeber) *Atom-Molecule Collision Theory: A guide for the experimentalist* (Plenum Press, New York, 1979), S. 111–199.
- [Pen27] F. M. PENNING. *Electrical discharges in gases.* Naturwissenschaften **15** (1927) 818.
- [PM53] A. V. PHELPS, J. P. MOLNAR. *Lifetimes of Metastable States of Noble Gases.* Phys. Rev. **89** (1953) 1202.
- [PT92] I. D. PETSALAKIS, G. THEODORAKOPOULOS. *Theoretical lifetimes of Rydberg states of ArH and ArD.* J. Phys. B **25** (1992) 5353.
- [PT94] I. D. PETSALAKIS, G. THEODORAKOPOULOS. *Ion-pair and Rydberg states of ArH.* J. Phys. B **27** (1994) 4483.
- [Ros79] P. ROSMUS. *Molecular Constants for the $^1\Sigma^+$ Ground State of the ArH^+ Ion.* Theor. Chim. Acta **51** (1979) 359.
- [Rot98] T. ROTH. *Assoziative Ionisation in Stößen zustandsselektierter metastabiler Argon-, Krypton- und Xenon-Atome mit Wasserstoff- und Deuteriumatomen.* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1998).
- [RTC81] W. G. RICHARDS, H. P. TRIVEDI, D. L. COOPER. *Spin-orbit coupling in molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1981).
- [RTPHG89] K. RAGHAVACHARI, G. W. TRUCKS, J. A. POPLE, M. HEAD-GORDON. *A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories.* Chem. Phys. Lett. **157** (1989) 479.

- [RV67] E. W. ROTHE, L. H. VENEKLASEN. *Glory extrema in total cross sections: Li-Hg*. J. Chem. Phys. **46** (1967) 1209.
- [RYH⁺96] M.-W. RUF, A. J. YENCHA, H. HOTOP, M. MOVRE, C. KERNER, S. ZILLIG, W. MEYER. *The interaction of metastable helium atoms with alkaline earth atoms: He*(2³S, 2¹S) + Mg, Ca, Sr, and Ba*. Z. Phys. D **37** (1996) 219.
- [SB93] J. F. STANTON, R. J. BARTLETT. *The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties*. J. Chem. Phys. **98** (1993) 7029.
- [SFD⁺83] H. STOLL, P. FUENTEALBA, M. DOLG, J. FLAD, L. V. SZENTPALY, H. PREUSS. *Cu and Ag as one-valence-electron atoms: Pseudopotential results for Cu₂, Ag₂, CuH, AgH, and the corresponding cations*. J. Chem. Phys. **79** (1983) 5532.
- [SFS⁺84] H. STOLL, P. FUENTEALBA, P. SCHWERDTFEGER, J. FLAD, L. V. SZENTPALY, H. PREUSS. *Cu and Ag as one-valence-electron atoms: CI results and quadrupole corrections for Cu₂, Ag₂, CuH, and AgH*. J. Chem. Phys. **81** (1984) 2732.
- [SHA92] A. SCHÄFER, H. HORN, R. AHLRICHS. *Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr*. J. Chem. Phys. **97** (1992) 2571.
- [Sis93] P. E. SISKA. *Molecular-beam studies of Penning ionization*. Rev. Mod. Phys. **65** (1993) 337.
- [SK68] W. C. STWALLEY, H. L. KRAMER. *Long-range interactions of mercury atoms*. J. Chem. Phys. **49** (1968) 5555.
- [SLM93] D. SPELSBERG, T. LORENZ, W. MEYER. *Dynamic multipole polarizabilities and long range interaction coefficients for the systems H, Li, Na, K, He, H⁻, H₂, Li₂, Na₂, and K₂*. J. Chem. Phys. **99** (1993) 7845.
- [SM03] D. SPELSBERG, W. MEYER. *unpublished* (2003).
- [SO96] A. SZABO, N. S. OSTLUND. *Modern Quantum Chemistry* (Dover Publications, Inc., New York, 1996).
- [Spi91] M. R. SPIEGEL. *Komplexe Variablen, Theorie und Anwendung* (McGraw-Hill Inc., London, 1991).
- [SS85] N. SADEGHI, D. W. SETSER. *Symmetry constraints in energy transfer between state-selected Ar*(³P₂, ³P₀) metastable atoms and ground state H atoms*. Chem. Phys. **95** (1985) 305.
- [Tay72] J. R. TAYLOR. *Scattering Theory* (Wiley, New York, 1972).

- [TFBP84] G. THEODORAKOPOULOS, S. C. FARANTOS, R. J. BUENKER, S. D. PEYERIMHOFF. *MRD-CI calculations on the potential energy curves of the ground and excited electronic states of the noble-gas hydrides, HeH, NeH and ArH*. J. Phys. B **17** (1984) 1453.
- [Thi03] F. A. U. THIEL. *Elektronenemission aus angeregten und anionischen Stoßkomplexen*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (2003).
- [TL37] J. B. TAYLOR, I. LANGMUIR. *Vapor Pressure of Caesium by the Positive Ion Method*. Phys. Rev. **51** (1937) 753.
- [TP94] G. THEODORAKOPOULOS, I. D. PETSALAKIS. *Rydberg spectra of ArH. Bound-bound interactions, predissociation, and radiative lifetimes of the Rydberg states*. J. Chem. Phys. **101** (1994) 194.
- [TPB90] G. THEODORAKOPOULOS, I. D. PETSALAKIS, R. J. BUENKER. *Theoretical calculations of the Rydberg spectra of ArH*. Mol. Phys. **71** (1990) 1055.
- [TSM⁺01] L. THIEL, D. SPELSBERG, W. MEYER, F. A. U. THIEL, A. J. YENCHA, H. HOTOP. *Penning and associative ionization in collisions of state-selected metastable Ar* atoms with mercury atoms*. In H. Rottke, U. Eichmann, W. Sandner, (Herausgeber) *7th European Conference on Atomic and Molecular Physics (ECAMP VII), Abstracts of contributed papers* (2001).
- [TT84] K. T. TANG, J. P. TOENNIES. *An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients*. J. Chem. Phys. **80** (1984) 3726.
- [TTY⁺03] F. A. U. THIEL, L. THIEL, A. J. YENCHA, M.-W. RUF, W. MEYER, H. HOTOP. *Electron energy spectra due to ionizing collisions of metastable Ar*(³P₂), Ar*(³P₀), and Kr*(³P₀) atoms with mercury atoms* (in Vorbereitung, 2003).
- [VG80] R. L. VANCE, G. A. GALLUP. *Theoretical potential curves for excited states of ArH and the rate of collisional quenching of metastable Ar by H*. J. Chem. Phys. **73** (1980) 894.
- [vHDP86] M. C. VAN HEMERT, H. DOHMANN, S. D. PEYERIMHOFF. *Theoretical study of radiative and predissociative processes in ArH and ArD*. Chem. Phys. **110** (1986) 55.
- [Wai86] H. WAIBEL. *Assoziative Ionisation in Stößen metastabiler He(2³S₁)-Atome mit Wasserstoffatomen bei thermischen Energien*. Dissertation, Universität Kaiserslautern (1986).
- [WGS⁺84] G. WEISSMANN, J. GANZ, A. SIEGEL, H. WAIBEL, H. HOTOP. *A cw laser for intracavity state selection of atomic and molecular gases*. Opt. Commun. **49** (1984) 335.
- [WHR69] J. D. WEEKS, A. HAZI, S. A. RICE. *On the use of pseudopotentials in the quantum theory of atoms and molecules*. Adv. Chem. Phys. **16** (1969) 283.

- [WHRH98] J. M. WEBER, K. HANSEN, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Penning ionization of C_{60} and C_{70}* . Chem. Phys. **239** (1998) 271.
- [WM80] H.-J. WERNER, W. MEYER. *A quadratically convergent multiconfiguration-self-consistent field method with simultaneous optimization of orbitals and CI coefficients*. J. Chem. Phys. **73** (1980) 2342.
- [WM81] H.-J. WERNER, W. MEYER. *A quadratically convergent MCSCF method for the simultaneous optimization of several states*. J. Chem. Phys. **74** (1981) 5794.
- [WMG90] J. WEINER, F. MASNOU-SEEUWS, A. GIUSTI-SUZOR. *Associative ionization: Experiments, potentials, and dynamics*. Adv. At. Mol. Phys. **26** (1990) 209.
- [WMPH91] L. WINDHOLZ, M. MUSSO, G. PICHLER, B. HESS. *Ultra-violet-laser-induced chemiluminescence of NaCd and NaHg excimers*. J. Chem. Phys. **94** (1991) 3366.
- [WR82] H.-J. WERNER, E.-A. REINSCH. *The self-consistent electron pairs method for multiconfiguration reference state functions*. J. Chem. Phys. **76** (1982) 3144.
- [WRH88] H. WAIBEL, M.-W. RUF, H. HOTOP. *Improved study of the ionization of hydrogen atoms in thermal energy collisions with metastable $He^*(2^3S)$ atoms*. Z. Phys. D **9** (1988) 191.
- [WS81] D. J. WREN, D. W. SETSER. *Quenching rate constant of metastable states of neon, argon, and krypton by mercury atoms*. J. Chem. Phys. **74** (1981) 2331.
- [Yen84] A. J. YENCHA. *Penning ionization and related processes*. In C. R. Brundle, A. D. Baker, (Herausgeber) *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Band 5 (Academic Press, London, 1984), S. 197–373.
- [Yen85] A. J. YENCHA. *Penning ionization and chemi-ionization in reactions of excited rare-gas atoms*. In A. Fontijn, (Herausgeber) *Gas-Phase Chemiluminescence and Chemi-Ionization* (North-Holland Physics Publishing, 1985), S. 67–85.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders danke ich Herrn Prof. Dr. H. Hotop und Herrn Prof. Dr. W. Meyer, die mir die Möglichkeit gaben, in ihren Arbeitsgruppen diese interessanten Themengebiete zu bearbeiten. Herr Prof. Hotop hat diese Arbeit in allen Phasen mit regem Interesse begleitet und mich mit viel wissenschaftlichem und persönlichem Engagement unterstützt und motiviert. Herrn Prof. Meyer danke ich insbesondere für die wissenschaftliche Betreuung und Unterstützung. Seine Bereitschaft zur Diskussion von Ergebnissen und Problemen war eine wichtige Grundlage dieser Arbeit.

Bei den Mitgliedern der beiden Arbeitsgruppen möchte ich mich für das gute Arbeitsklima und die Hilfsbereitschaft in den vergangenen Jahren bedanken. Mein Dank gilt dabei im Speziellen Dr. D. Spelsberg, der jederzeit meine Fragen zur Quantenchemie und zu seinem Plotprogramm bereitwillig beantwortete. Dr. M. Mang und T. Weber danke ich für ihre rasche Hilfe bei Problemen mit den Rechnern, Monitoren und Druckern. Der ganzen AG Hotop danke ich für das kollegiale Miteinander und auch für die nette gemeinsame Zeit. Mein Dank gilt auch G. Koschmann für das gute Verhältnis und die netten Gespräche.

Bei Dr. M. Movre möchte ich mich für seine Hilfe während seiner Aufenthalte in Kaiserslautern bedanken. Prof. Dr. U. Buck danke ich für die hilfreichen Diskussionen bezüglich seiner Inversions-Prozedur und der Alkali-Quecksilber-Potentiale.

Dem Graduiertenkolleg “Laser- und Teilchenspektroskopie” gilt mein Dank für die Gewährung eines Stipendiums. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Förderung im Rahmen der Forschergruppe “Niederenergetische Elektronenstreuprozesse”, diesbezüglich danke ich auch Herrn Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg.

Last but not least danke ich Frank. Unsere Diskussionen über experimentelle und theoretische Aspekte meiner Arbeit haben mir sehr geholfen. Er hat mich stets in allen Belangen — fachlich wie privat — unterstützt und hat mir in schwierigen Phasen den Rücken gestärkt. Danke auch für das sorgfältige Korrekturlesen.

LEBENSLAUF

Persönliche Angaben

Name: Linda Thiel
geb. Pfeiffer
Anschrift: Baumschulstraße 8
67657 Kaiserslautern
Geburtsdatum: 05.06.1971
Geburtsort: Ingelheim am Rhein
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

Schulausbildung

1977 - 1981 Grundschule Präsident-Mohr-Schule Ingelheim
1981 - 1990 Sebastian-Münster-Gymnasium Ingelheim
05/1990 Abschluß: Abitur

Studium

10/1990 - 07/1998 Studium der Physik an der Universität Kaiserslautern
Abschluß: Diplom-Physikerin
06/1997 - 07/1998 Diplomarbeit in Experimentalphysik in der Arbeitsgruppe von
Prof. Dr. S. Aksela am Department of Physical Sciences der
Universität von Oulu (Finnland) unter der Anleitung von
Prof. Dr. H. Aksela und Prof. Dr. H. Hotop
Thema der Arbeit: „*Auger transitions from the 4d core ionized
states of Xe and Ba atoms: comparison between experiments
and quantum mechanical calculations*“
05/1997 - 09/1998 Studium der Physik an der Universität von Oulu
Abschluß: Master of Science (Filosofian Maisteri)

Promotionsstudium

08/1998 Beginn der Doktorarbeit in den Arbeitsgruppen von
Prof. Dr. H. Hotop und Prof. Dr. W. Meyer
seit 08/1998 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an den Fachbereichen Physik
und Chemie der TU Kaiserslautern
08/1998 – 06/2001 Stipendiatin im Graduiertenkolleg “Laser- und Teilchen-
Spektroskopie” der Universität Kaiserslautern

