

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN  
Fakultät für Physik

# Die Quantisierungsfunktion für attraktive, singuläre Potentialschwänze

Patrick N. Raab

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Franz von Feilitzsch

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Harald Friedrich

2. Univ.-Prof. Dr. Manfred Kleber

Die Dissertation wurde am 22.12.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 04.02.2010 angenommen.



Für meine Frau Bettina

Teile dieser Arbeit wurden in Physical Review A und Journal of Physics: Conference Series veröffentlicht. Diese sind in chronologischer Reihenfolge:

- ▶ H. Friedrich und P. Raab, *Near-threshold quantization and scattering lengths*, Phys. Rev. A **77**, 012703 (2008).
- ▶ P. Raab und H. Friedrich, *Near the threshold of potentials – quantization rules and scattering lengths*, J. Phys.: Conf. Ser. **99**, 012015 (2008).
- ▶ P. Raab und H. Friedrich, *Quantization function for deep potentials with attractive tails*, Phys. Rev. A **78**, 022707 (2008).
- ▶ F. Arnecke, H. Friedrich und P. Raab, *Near-threshold scattering, quantum reflection and quantization in two dimensions*, Phys. Rev. A **78**, 052711 (2008).
- ▶ P. Raab und H. Friedrich, *Quantization function for potentials with  $-1/r^4$  tails*, Phys. Rev. A **80**, 052705 (2009).

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	vi
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 WKB-Methode	5
2.1.1 WKB-Approximation	5
2.1.2 Güte der Approximation und konventionelle Wahl der Phase	9
2.2 Die Quantisierungsfunktion	11
2.2.1 Allgemeiner Formalismus der Quantisierungsfunktion	11
2.2.2 Darstellung über WKB-Ausdruck	11
2.2.2.1 WKB-Quantisierung	11
2.2.2.2 Quantisierungsfunktion mittels der WKB-Methode	13
2.2.2.3 Beispiel: das Kastenpotential	13
2.2.3 Aufspaltung bei Potentialen mit singulären Schwänzen	16
2.2.4 Ausblick auf Anwendungen der Quantisierungsfunktion	19
2.3 Zusammenfassung der Grundlagen	20
<b>3 Quantisierungsfunktion in drei Dimensionen</b>	<b>21</b>
3.1 Allgemeiner Formalismus	21
3.1.1 Niederenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase	21
3.1.2 Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion	25
3.1.3 Streulänge und (schwellahe) Bindungszustände	25
3.1.3.1 Streulänge in Abhängigkeit der Schwellenquantenzahl bzw. der Bindungsenergie	25
3.1.3.2 Streulänge in Abhängigkeit von schwellahe Bindungsenergien	27
3.1.4 Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase	28
3.1.5 Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion	30
3.1.6 Interpolation der äußeren Reflexionsphase und der Quantisierungsfunktion	30
3.2 Anwendung auf homogene Potentialschwänze	32
3.2.1 Niederenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase	32
3.2.2 Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion	35
3.2.2.1 Darstellung und Wertetabelle	35
3.2.2.2 Einführung des $(12 \alpha)$ Lennard-Jones Potentials	36

3.2.2.3	(12 6) Lennard-Jones Potential: Bestimmung schwelennaher Eigenwerte . . . . .	37
3.2.3	Streulänge und schwelennahe Bindungszustände . . . . .	39
3.2.3.1	Streulänge in Abhängigkeit von schwelennahen Bindungsenergien . . . . .	39
3.2.3.2	(12 6) Lennard-Jones Potential: Bestimmung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände . . . . .	39
3.2.4	Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase . . . . .	40
3.2.5	Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion . . . . .	43
3.2.6	Interpolation der äußeren Reflexionsphase und der Quantisierungsfunktion . . . . .	44
3.2.6.1	Interpolationsschema . . . . .	44
3.2.6.2	Alternativen . . . . .	48
3.2.7	Anwendungen der interpolierten Quantisierungsfunktion . . . . .	50
3.2.7.1	(12 6) Lennard-Jones Potential: Bestimmung eines kompletten Energiespektrums . . . . .	50
3.2.7.2	(12 6) Lennard-Jones Potential: Bestimmung der Streulänge . . . . .	52
3.2.7.3	(12 4) Lennard-Jones Potential: Bestimmung der Schwellenquantenzahl . . . . .	54
3.2.7.4	(12 4) Lennard-Jones Potential: Bestimmung der Dissoziationsenergie . . . . .	55
3.2.7.5	$\alpha = 6 - \text{Na}_2, \text{He}_2$ und $\text{Yb}_2$ : Bestimmung der Streulänge . . . . .	57
3.2.7.6	$\alpha = 4 - \text{H}_2^+$ : Bestimmung der Streulänge und schwelennaher Eigenenergien . . . . .	59
3.3	Anwendung auf inhomogene Potentialschwänze . . . . .	62
3.3.1	Inhomogene Potentialschwänze als Überlagerung von zwei homogenen Potentialschwänzen . . . . .	62
3.3.2	Niederenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase in Abhängigkeit des Mischparameters . . . . .	62
3.3.2.1	Bekannte Schwellenlösungen und Parameter . . . . .	62
3.3.2.2	Bestimmung der Differenz der Wirkungsintegrale als Entwicklung nach dem Mischparameter . . . . .	63
3.3.2.3	Bestimmung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände . . . . .	68
3.3.3	Streulänge und schwelennahe Bindungszustände . . . . .	75
3.3.3.1	Einführung des erweiterten $(4m, 2m+2 2m, m+1)$ Lennard-Jones Potentials . . . . .	75
3.3.3.2	$(4m, 2m+2 2m, m+1)$ Lennard-Jones Potential: Bestimmung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände . . . . .	76
3.3.4	Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase als Entwicklung des Mischparameters . . . . .	77
3.3.4.1	Erste Terme auf Basis der WKB-Korrektur $\bar{S}_2$ . . . . .	78
3.3.4.2	Vollständige Entwicklung des Hochenergie-Limes unter Verwendung von höheren WKB-Korrekturen . . . . .	80
3.3.5	Nieder- und Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion . . . . .	84
3.4	Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse . . . . .	85
<b>4</b>	<b>Quantisierungsfunktion in zwei Dimensionen</b> . . . . .	<b>87</b>
4.1	Die zweidimensionale Schrödinger-Gleichung . . . . .	88
4.2	Allgemeiner Formalismus . . . . .	88
4.2.1	Asymptotik der Wellenfunktionen . . . . .	88

4.2.2	Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion . . . . .	89
4.2.3	Streulänge und (schwellige) Bindungszustände . . . . .	93
4.2.3.1	Streulänge in Abhängigkeit der Schwellenquantenzahl bzw. der Bindungsenergie . . . . .	93
4.2.3.2	Streulänge in Abhängigkeit von schwelennahen Bindungs- energien . . . . .	95
4.3	Anwendung auf homogene Potentialschwänze . . . . .	96
4.3.1	Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion . . . . .	96
4.3.2	Streulänge und schwellige Bindungszustände . . . . .	97
4.3.2.1	Streulänge in Abhängigkeit von schwelennahen Bindungs- energien . . . . .	97
4.3.2.2	$(2\alpha \alpha)$ Lennard-Jones Potential: Einführung des Potentials und Bestimmung der Streulänge im schwelennahen Bereich	98
4.4	Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse . . . . .	99
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>101</b>
<b>A</b>	<b>Atomare Wechselwirkungen</b>	<b>107</b>
A.1	Atom-Ion Wechselwirkung . . . . .	107
A.2	Atom-Atom Wechselwirkung . . . . .	108
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>109</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>113</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Darstellung des Kastenpotentials und graphische Bestimmung der Eigenenergien im Kastenpotential . . . . .	14
2.2	Darstellung der Quantisierungsfunktion des Kastenpotentials und ihre Anwendung . . . . .	15
2.3	Darstellung einer Potentialmulde mit Potentialschwanz und WKB-Bereich . . . . .	17
3.1	$s$ -Wellen Streulänge (3D) als Funktion der Schwellenquantenzahl . . . . .	26
3.2	Darstellung der äußeren Reflexionsphase (3D) im homogenen Potential für verschiedene Potenzen $\alpha$ . . . . .	33
3.3	Darstellung des (12 6) Lennard-Jones Potentials zusammen mit den Eigenenergien bei einem Stärkeparameter $B_{LJ} = 10000$ (3D) . . . . .	37
3.4	Bestimmung schwelennaher Bindungszustände im (12 6) Lennard-Jones Potential (3D) . . . . .	39
3.5	Bestimmung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände (3D) im homogenen Potentialschwanz ( $\alpha = 6$ ) . . . . .	40
3.6	Überprüfung der Hochenergie-Entwicklung der äußeren Reflexionsphase (3D) im homogenen Potentialschwanz für verschiedene Potenzen $\alpha$ . . . . .	42
3.7	Darstellung der äußeren Reflexionsphase (3D) im homogenen Potential für Potenzen $\alpha = 4$ und $\alpha = 6$ sowie ihrer Nieder- und Hochenergie-Entwicklung . . . . .	44
3.8	Darstellung des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion (3D) im homogenen Potential für Potenzen $\alpha = 4$ und $\alpha = 6$ sowie seiner Nieder- und Hochenergie-Entwicklung . . . . .	45
3.9	Darstellung der absoluten Abweichung der Interpolation der äußeren Reflexionsphase (3D) im homogenen Potentialschwanz bei Potenzen $\alpha = 4$ und $\alpha = 6$ . . . . .	47
3.10	Vergleich des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion und der LeRoy-Bernstein Formel (3D) im homogenen Potential für $\alpha = 4$ (3D) . . . . .	49
3.11	Darstellung des relativen Fehlers bei der Bestimmung eines kompletten Energiespektrums im (12 6) Lennard-Jones Potential bei einem Stärkeparameter $B_{LJ} = 10000$ (3D) . . . . .	51
3.12	Darstellung sowohl der $s$ -Wellen Streulänge (3D) als auch des Fehlers der Approximation in Abhängigkeit der Wellenzahl . . . . .	52
3.13	Darstellung von $n + F_{\text{tail}}(E_n)$ als Funktion von $E_n$ (3D) für das Spektrum des (12 4) Lennard-Jones Potentials mit Stärkeparameter $B_{LJ} = 3500$ . . . . .	54
3.14	Auftragung von $n + F_{\text{tail}}(E_n)$ gegen $E_n$ (3D) für die sechs höchsten Zustände des (12 4) Lennard-Jones Potentials mit Stärkeparameter $B_{LJ} = 3500$ . . . . .	55
3.15	Nomenklatur bzgl. der spektroskopischen Energien, der Dissoziationsenergie etc. eines molekularen Potentials . . . . .	56
3.16	Approximation der Dissoziationsenergie im (12 4) Lennard-Jones Potential (3D) bei einem Stärkeparameter $B_{LJ} = 3500$ . . . . .	56

3.17	Überprüfung der Entwicklung der Differenz der Wirkungen (3D) nach dem Mischparameter im inhomogenen Potentialschwanz für verschiedene Werte des Potenzparameters $m$ . . . . .	66
3.18	Darstellung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände (3D) im inhomogenen Potentialschwanz und ihrer Näherungen für verschiedene Werte des Potenzparameters $m$ . . . . .	70
3.19	Absolute Abweichungen der Näherungen der Effektiven Reichweite für Bindungszustände (3D) im inhomogenen Potentialschwanz für verschiedene Werte des Potenzparameters $m$ . . . . .	71
3.20	Überprüfung der Entwicklung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände (3D) nach dem Mischparameter im inhomogenen Potentialschwanz für den Fall $m = 3$ . . . . .	74
3.21	Bestimmung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände (3D) im inhomogenen Potentialschwanz für verschiedene Potenzparameter $m$ . . . . .	76
3.22	Überprüfung der Hochenergie-Entwicklung der äußeren Reflexionsphase (3D) im inhomogenen Potentialschwanz für den Fall $m = 3$ . . . . .	83
4.1	$s$ -Wellen Streulänge (2D) als Funktion der Schwellenquantenzahl . . . . .	97
4.2	Überprüfung der Niederenergie-Entwicklung des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion (2D) im homogenen Potentialschwanz für verschiedene Potenzen $\alpha$ . . . . .	98
4.3	Darstellung der $s$ -Wellen Streulänge (2D) in Abhängigkeit der Wellenzahl . . . . .	99

# Tabellenverzeichnis

3.1	Parameter zur Bestimmung des Niederenergie-Limes des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion (3D) im homogenen Potentialschwanz für verschiedene Potenzen $\alpha$ . . . . .	35
3.2	Energiespektrum bei einem (12 6) Lennard-Jones Potential mit Stärkeparameter $B_{LJ} = 10000$ und einem (12 4) Lennard-Jones Potential mit Stärkeparameter $B_{LJ} = 3500$ (3D) . . . . .	38
3.3	Parameter zur Bestimmung des Hochenergie-Limes des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion (3D) im homogenen Potentialschwanz für verschiedene Potenzen $\alpha$ . . . . .	44
3.4	Längenparameter der einparametrischen Interpolation der äußeren Reflexionsphase (3D) im homogenen Potentialschwanz für verschiedene Potenzen $\alpha$ . . . . .	46
3.5	Übersicht der Interpolationsfunktionen für den Schwanzanteil der Quantisierungsfunktion im homogenen Potential für Potenzen $\alpha = 4$ und $\alpha = 6$ (3D) . . . . .	47
3.6	Energieeigenwerte der drei höchsten Zustände des $L = 0$ -Spektrums im $1s\sigma_g$ -Potential in $H_2^+$ . . . . .	59
3.7	Streulängen des p – H-Systems in der $L = 0, 1s\sigma_g$ -Konfiguration . . . . .	60
3.8	Energieeigenwerte der zwei Zustände des $L = 0$ -Spektrums im $2p\sigma_u$ -Potential in $H_2^+$ . . . . .	60
3.9	Streulängen des p – H-Systems in der $L = 0, 2p\sigma_u$ -Konfiguration . . . . .	61
3.10	Approximation der Eigenenergien der beiden höchsten Zustände der Konfigurationen $1s\sigma_g$ und $2p\sigma_u$ . . . . .	61
3.11	Parameter zur Bestimmung der Entwicklung der Differenz der Wirkungsintegrale nach dem Mischparameter im inhomogenen Potentialschwanz (3D) bei verschiedenen Werten der Potenzen . . . . .	67
3.12	Auflistung der Stärkeparameter im erweiterten Lennard-Jones Potential mit inhomogenem Potentialschwanz (3D) mit $n_{th} = 23$ bei verschiedenen Werten der Potenzen und des Mischparameters . . . . .	77
3.13	Parameter zur Bestimmung des Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase (3D) im inhomogenen Potentialschwanz für verschiedene Potenzparameter $m$ . . . . .	82
3.14	Parameter zur Bestimmung des Nieder- und Hochenergie-Limes des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion (3D) im inhomogenen Potentialschwanz für verschiedene Potenzparameter $m$ . . . . .	84
4.1	Parameter zur Bestimmung des Niederenergie-Limes des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion (2D) im homogenen Potentialschwanz für verschiedene Potenzen $\alpha$ . . . . .	97
5.1	Zusammenfassung der wichtigsten analytischen Ergebnisse der Dissertation . . . . .	104



# Kapitel 1

## Einleitung

Jeder Physikstudent stößt im Rahmen der Quantenmechanik-Grundvorlesung seines Studiums unweigerlich auf die Aufgabenstellung, Bindungszustände zu einem gegebenen Potential zu berechnen. Dies ist meist ein sehr einfaches und grundlegendes Potential – dabei sicherlich immer behandelt: das (un)endliche Kastenpotential und der harmonische Oszillator. Unter Hinzunahme bestimmter Randbedingungen kann die Quantisierungsbedingung aufgestellt und die Eigenenergien können bestimmt werden. Diese Übung erlaubt es dem Studenten einen, ihm aus der Mechanik unbekannt, aber in der Quantenmechanik zentralen Zweig kennen zu lernen – die Physik der quantisierten Bindungszustände. Ohne formal das Problem um weitere Effekte zu erweitern (z.B. durch die Hinzunahme von nicht-verschwindenden Drehimpulsen), sondern lediglich durch Austausch des zugrunde liegenden Potentials, sind die Ergebnisse bereits von deutlich höherer Relevanz für die aktuelle Forschung als es z.B. das erwähnte Kastenpotential ist.<sup>1</sup> In diesen realistischeren Potentialen ist es deutlich schwieriger und aufwendiger eine einzige Bindungsenergie exakt, d.h. im Rahmen eines analytischen Ausdrucks, zu ermitteln, geschweige denn ein komplettes Spektrum zu berechnen.

Gebundene Systeme und ihre Eigenschaften spielen eine fundamentale Rolle in vielen Gebieten der Physik und sie sind ihrerseits eng verwandt mit den Vorgängen bei Streuprozessen. Das Anwendungsgebiet gebundener Zustände erstreckt sich dabei von großen, makroskopischen Molekülclustern mit Fragestellungen, z.B. nach der Dissoziationsenergie (d.h. der Energie, die zum Aufspalten des Systems führt), bis hin zur mikroskopischen Physik auf den kleinsten Skalen, die z.B. die Kernstruktur als System aus gebundenen Nukleonen oder die Nukleonen selber, bestehend aus den Quarks, behandelt.

Bis in diese kleinsten und exotischen Strukturen muss man gar nicht erst vorstoßen, um noch offene Fragen in der Physik der Bindungszustände zu finden. Die ‘einfache’ Schrödinger-Gleichung mit einem vermeintlich ‘einfachen’ Potential kann eine analytische Behandlung bereits erschweren. Die vorliegende Arbeit behandelt daher einfach strukturierte, gebundene Systeme der *Atom- und Molekülphysik*, bestehend aus zwei Atomen bzw. Molekülen, die über induzierte Dipolkräfte miteinander wechselwirken (siehe Anhang A) und einen Bindungszustand bilden. Die Suche nach der Bindungsenergie  $E_n$  dieses Zustandes bzw. allgemeiner Eigenschaften des Wechselwirkungspotentials, die Dissoziationsenergie  $D_{\text{diss}}$ , die Tiefe des Potentials  $\mathcal{E}$  etc., stehen hier im Vordergrund.

Die Physik der Bindungszustände ist also ein Bereich, der sich sowohl in den allerersten Einheiten einer Quantenmechanik-Vorlesung, als auch in den aktuellsten Publikationen wieder findet. Bereits kurz nach Einführung der Quantenmechanik durch die Veröffentlichung der Schrödinger-Gleichung durch Erwin Schrödinger im Jahr 1926, [1], entstanden erste Arbeiten

---

<sup>1</sup>Um keine Missverständnisse aufkommen zu lassen: das einfache endliche Kastenpotential ist sehr wohl von Bedeutung und sei es nur, um ein einfach zu behandelndes, analytisches System zu besitzen, um diverse Theorien und Techniken exakt durchrechnen zu können, vgl. Abschnitt 2.2.2.3.

auf dem Gebiet der gebundenen Zustände, die sich mit den theoretischen Konsequenzen und den experimentellen Ergebnissen bzw. Methoden beschäftigen. Über die Jahre hinweg haben sich dabei die theoretische Behandlung, die experimentellen Techniken und die Analyse der Daten stark weiterentwickelt und verfeinert. Im Folgenden sei eine Auswahl von Techniken und Methoden zur Messung und Analyse vorgestellt.

Die ersten Verfahren das energetische Spektrum eines Moleküls zu bestimmen basierten auf Messungen von Übergängen zwischen gebundenen Zuständen durch optisches Pumpen, z.B. durch Messung des Übergangs  $n = 0$  nach  $n = n'$  (die beiden Zustände können dabei zu einem einzigen molekularen Potential gehören oder aber z.B. zum Grundzustand und einem elektronisch angeregten Zustand des Moleküls). Gerade an der Schwelle bei hohen Quantenzahlen liefert diese Methode jedoch keine guten Ergebnisse. Zudem werden nicht die Bindungsenergien  $E_n$  bzgl. der Schwelle, sondern nur Differenzen gemessen. Die Analyse ist daher sehr aufwendig.

Eine berühmte Arbeit zur Analyse experimenteller Daten stammt von Raymond T. Birge und Hertha Sponer aus dem Jahr 1926, [2], welche eine Methode vorstellen, um aus dem gemessenen Spektrum eines Moleküls die Dissoziationsenergie  $D_{\text{diss}}$  zu bestimmen. Das Birge-Sponer-Verfahren liefert den exakten Wert für  $D_{\text{diss}}$  allerdings nur, falls ein Morse-Potential  $U_{\text{Morse}}(r) = \mathcal{E} [1 - \exp[-\beta(r - r_{\text{min}})]]^2$  für die Wechselwirkung zugrunde liegt, [3]. In diesem Potential können die Eigenwerte exakt bestimmt werden und es existiert ein linearer Zusammenhang zwischen der Energiedifferenz zweier benachbarter Zustände und der Quantenzahl. Eine einfache Auftragung dieser Energien gegen die Quantenzahlen  $n$  erlaubt es anhand der Schnittpunkte der Geraden die entscheidenden Parameter zu bestimmen, um das gesamte Potential samt seiner Eigenenergien zu kennen. Der Nachteil liegt auf der Hand: nur wenige Systeme können tatsächlich durch ein Morse-Potential beschrieben werden. Daher stellt dieser lineare Verlauf eher eine Seltenheit dar. Die meisten Kurven sind in solchen graphischen Auftragungen – insbesondere nahe der Schwelle – stark gekrümmt. Dies führt zu deutlichen Unter- bzw. Überschätzungen der Dissoziationsenergie.

Eine Verbesserung zur Bestimmung der Eigenenergien stellt die LeRoy-Bernstein Formel dar, [4], allerdings bricht ihre Gültigkeit für schwellennahe Zustände zusammen, [5]. Diese Formel wird genauer ab Kapitel 3.2.6.2 behandelt. Ein weiteres gängiges Werkzeug zur Analyse von Spektren und zur Extraktion des genauen Potentialverlaufs ist die Rydberg-Klein-Rees-Methode, die auf einer WKB-Näherung erster Ordnung basiert, [6–9]. Wir wollen in dieser Arbeit für dieses Feld der Physik eine Alternative in Gestalt der *Quantisierungsfunktion* anbieten [10–12], die insbesondere nahe der Schwelle die Analyse optimiert.

Schwellennahe Prozesse stehen seit ein paar Jahren vermehrt im Fokus, [13–15], und die sich dabei in den letzten Jahrzehnten etablierende experimentelle Methode der Photoassoziation – 1987 von Thorsheim et al. vorgeschlagen, [16] – ist eine zum optischen Pumpen zwischen gebundenen Zuständen komplementäre Methode, die mannigfaltige Anwendungsmöglichkeiten bietet, vgl. Jones et al., [17]. Photoassoziation ist ein Prozess, der zwei freie, kollidierende Atome (oder Moleküle)  $A_1$  und  $A_2$  durch Absorption eines Photons  $\gamma$  in ein angeregtes Molekül überführt (dort im Zustand  $n'$ ). Dieses angeregte Molekül zerfällt meistens sehr schnell über Aussendung eines Photons  $\gamma'$ , wobei entweder wieder die beiden freien Atome  $A_1$  und  $A_2$ , oder aber ein Molekül  $A_1A_2$  im Grundzustand entsteht:



Die freien Atome und die entstehenden Moleküle werden dazu in einer magneto-optischen Falle gehalten. In Verbindung mit den unabdingbaren Kühlmethode, die ultrakalte Atome mit Temperaturen  $T < 1$  mK erzeugen (ihre kinetische Energie ist  $E_{\text{th}} = 3/2 k_{\text{B}}T$ ), gestattet es die Methode der Photoassoziation eine hochpräzise Spektroskopie durchzuführen. Sind die

beiden molekularen Potentiale (der Grundzustand  $A_1A_2$  und der angeregte Zustand  $(A_1A_2)^*$ ) asymptotisch durch die Energie  $E_{\text{AT}}$  getrennt und beträgt die resonante Energie des anregenden Photons  $E_{\text{PA}}$ , so gilt vereinfacht für die Bindungsenergie des angeregten Zustandes  $E_{n'} = E_{\text{PA}} - E_{\text{AT}}$  (gemessen bzgl. der Schwelle des angeregten Molekülzustandes).<sup>2</sup> Durch Photoassoziation werden Übergänge vom Kontinuum in schwelennahe Zustände vermessen und diese Methode erweitert somit den Kenntnisstand auf Basis der Übergänge zwischen zwei gebundenen Zuständen. Durch das bisher beschriebene Schema werden jedoch nur Zustände im angeregten Molekülzustand  $(A_1A_2)^*$  vermessen. Über stimulierte Emission mittels eines zweiten Lasers werden in einem weiteren Schritt Zustände  $n$  im Molekül-Grundzustand  $A_1A_2$  erreicht. Dies ist unter dem Begriff Autler-Townes Spektroskopie bekannt, [18]. Damit ist die Energie  $E_n$  eines Zustandes im Molekül  $A_1A_2$  bzgl. dessen eigener asymptotischer Schwelle bestimmt. In Kombination mit den Experimenten durch optisches Pumpen kann man prinzipiell die Dissoziationsenergie oder die Potentialtiefe ermitteln – beschränkt nur durch die Tatsache, dass die beiden Methoden in ihrem erfassten Energiebereich selten überlappen. Bei Photoassoziation ist die natürliche Referenz die Energieskala der beiden freien Atome in Ruhe – die asymptotische Schwelle des molekularen Grundzustandes  $A_1A_2$ . Weitere Anwendungsmöglichkeiten finden sich in der Ermittlung der Streulänge, als entscheidende Größe des Schwellenverhaltens der Streuphase, oder in der Bestimmung von Potentialparametern.

Da die Analyse gewonnener Daten und die Extraktion weiterer Potentialparameter teilweise mit erhöhtem numerischem Aufwand verbunden ist, bilden analytische Formeln zu und Relationen zwischen den verschiedensten Größen eines molekularen Potentials eine einfache und zeitsparende Alternative. Das Ziel dieser vorliegenden Dissertation ist die Einführung der *Quantisierungsfunktion* als analytisches Hilfsmittel zur Analyse molekularer Zustände sowohl im Rahmen der Theorie gebundener Zustände, als auch im Rahmen der Streuphysik. In Kapitel 2 werden wir die Grundlagen entwickeln, um mittels der bekannten WKB-Approximation – welche durch Einführung energieabhängiger Phasen exakt wird – einen Ausdruck für jene Quantisierungsfunktion zu gewinnen. Die Quantisierungsfunktion gestattet es u.a. über eine einfache *Quantisierungsregel* die Energien  $E_n$  bzgl. der Dissoziationsschwelle zu ermitteln. Unser Augenmerk liegt ausschließlich auf Potentialen, die über einen *singulären Potentialschwanz* verfügen, wie es z.B. bei molekularen Potentialen der Fall ist.

Die beiden sich daran anschließenden Kapitel behandeln die konkrete Bestimmung einer schwelennahen Version der Quantisierungsfunktion in drei (Kapitel 3) und zwei Dimensionen (Kapitel 4). Jedes dieser beiden Kapitel beginnt zunächst mit der Darstellung des allgemeinen Formalismus (Abschnitte 3.1 und 4.2) und wendet sich dann der konkreten Anwendung auf homogene, singuläre Potentiale zu (Abschnitte 3.2 und 4.3). Ein entscheidender Schritt ist dabei die Anwendung der *Theorie der Effektiven Reichweite*. Die Ausführung in drei Dimensionen im Rahmen homogener Potentialschwänze ist jedoch noch umfassender, da neben der Schwellenversion der Quantisierungsfunktion, sowohl der Hochenergie-Limes als auch eine Interpolation für beliebige Energien bestimmt wird. Diese interpolierte Quantisierungsfunktion wird im Rahmen homogener Potentialschwänze ausgiebig anhand von Modellpotentialen und experimentellen Daten auf ihre Güte hin untersucht und mit Alternativen (z.B. der LeRoy-Bernstein Formel) verglichen, Abschnitt 3.2.7. Des Weiteren werden in drei Dimensionen konkrete Rechnungen zu speziellen inhomogenen Potentialschwänzen durchgeführt und sowohl der Nieder- als auch der Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion angegeben (Abschnitt 3.3). Kapitel 5 beschließt die Arbeit mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick. Im Anhang wird die Wechselwirkung zwischen zwei neutralen Atomen bzw. einem neutralen Atom und einem Ion behandelt.

<sup>2</sup>Dies folgt unter Vernachlässigung der thermischen Energie  $E_{\text{th}}$ .



# Kapitel 2

## Grundlagen

Dieses Kapitel geht auf grundlegende Eigenschaften zum weiteren Verständnis der Arbeit ein. Neben der Wiederholung der Theorie der WKB-Approximation wird zunächst rein formal das Konzept der Quantisierungsfunktion vorgestellt. Anschließend wird diese jedoch in Verbindung mit der WKB-Theorie behandelt, um erste konkrete Ausdrücke der Quantisierungsfunktion zu erhalten. Mit Ausblick auf eine Untersuchung molekularer Potentiale mit singulärem Potentialschwanz wird auch auf die wichtige Unterscheidung zwischen dem Schwanzanteil der Quantisierungsfunktion und dem Beitrag kurzreichweitiger Effekte eingegangen. Abschließend werden einige Verwendungsmöglichkeiten der Quantisierungsfunktion angedeutet.

### 2.1 WKB-Methode

#### 2.1.1 WKB-Approximation

Die Schrödinger-Gleichung ist die Grundgleichung der nicht-relativistischen Quantenmechanik. Sie wurde von Erwin Schrödinger im Jahr 1926 postuliert, [1], und hat sich seitdem immer wieder in Theorie und Experiment bestätigt. Diese Gleichung ist eine Differentialgleichung, die zu einem physikalischen System, welches sich im Hamilton-Operator  $\hat{H}$  äußert, die zugehörige Zustands- bzw. Wellenfunktion  $\Psi(\vec{r}, t)$  bestimmt. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen der Masse  $\mathcal{M}$  in einem Potential  $U(\vec{r}, t)$  lautet:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}} \Delta + U(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t). \quad (2.1)$$

Liegt ein zeitunabhängiges Potential  $U(\vec{r})$  vor, bietet sich ein Separationsansatz für die Wellenfunktion  $\Psi$  an,  $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \exp[-iEt/\hbar]$ , und es folgt die bekannte zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für eine nur mehr ortsabhängige Zustandsfunktion  $\psi(\vec{r})$ :

$$E\psi(\vec{r}) = \hat{H}\psi(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}} \Delta + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}). \quad (2.2)$$

Die Energie  $E$  des Massenteilchens ist nun Bestandteil der Differentialgleichung. In einer Dimension gilt:

$$E\psi(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}} \frac{d^2}{dr^2} + U(r) \right] \psi(r). \quad (2.3)$$

Ist das Potential  $U(\vec{r})$  kugelsymmetrisch,  $U(\vec{r}) = U(r)$ , so gilt mit  $\psi(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \varphi) u_l(r)/r$  folgender Ausdruck der reduzierten, radialen Schrödinger-Gleichung:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2\mathcal{M}}{\hbar^2} E - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mathcal{M}}{\hbar^2} U(r) \right] u_l(r) = 0. \quad (2.4)$$

In dieser Arbeit betrachten wir lediglich  $s$ -Wellen, d.h. den Fall  $l = 0$  bzw. bei zweidimensionalen Systemen in Kapitel 4 die Situation  $m = 0$ ; für die entsprechende Schrödinger-Gleichung siehe (4.2). Gleichung (2.4) entspricht dann der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung, (2.3), sofern man die Koordinate auf  $r \geq 0$  beschränkt.

Die Quantenmechanik leitete einen großen Umbruch in der Physik ein. Die vertraute, universell gültige Kenntnis der Trajektorien eines physikalischen Systems wurde durch die theoretische Formulierung und experimentelle Bestätigung einer Zustandsfunktion  $\Psi$  eines physikalischen Systems auf den Kopf gestellt. Das klassische Bild dieser exakt bekannten Teilchenbahnen wurde durch das quantenmechanische Bild einer Wahrscheinlichkeitsdichte des Aufenthaltsortes eines Masseteilchens abgelöst. Die Schnittstelle beider Bereiche ist die semiklassische Quantenmechanik, die anhand klassischer Überlegungen in Verbindung mit quantenmechanischen Konzepten die Quantenmechanik zu nähern versucht und dabei die Anschaulichkeit der vertrauten klassischen Physik bewahren will. Zu diesem Bereich zählt die im Folgenden dargestellte WKB-Methode.

Eine charakteristische Größe der klassischen Physik ist die Wirkung  $S(E)$ :

$$S(E) = \int_{r_{\text{in}}(E)}^{r_{\text{out}}(E)} p(r) dr. \quad (2.5)$$

Hierbei ist:

$$p(r) = \sqrt{2M[E - U(r)]} \quad (2.6)$$

der lokale, ortsabhängige Impuls zur Energie  $E$ ,  $U(r)$  das betrachtete Potential und  $r_{\text{in}}(E)$  bzw.  $r_{\text{out}}(E)$  sind die klassischen Umkehrpunkte. Auf der Wirkung  $S$  basieren u.a. der Lagrange- bzw. Hamilton-Formalismus, die es erlauben, die klassischen Bewegungsgleichungen eines Systems aufzustellen, [19].

Vergleicht man für ein konkret vorliegendes System die klassische Wirkung  $S(E)$ , (2.5), mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $\hbar$  – der System unabhängigen, charakteristischen Maßeinheit der quantenmechanischen Wirkung – so kann entschieden werden, ob ein System, welches man nach den Prinzipien der Quantenmechanik behandeln möchte, im semiklassischen Bereich liegt, also z.B. noch der Behandlung mittels der WKB-Theorie genügt, oder ob dieses System im anticlassischen Bereich liegt, in dem eine semiklassische Behandlung unzureichend ist.

Diese beiden Grenzfälle unterteilen ein quantenmechanisches System global in zwei Bereiche. Zum einen den anticlassischen Bereich, in dem für die klassische Wirkung die Relation gilt:

$$S(E) \ll \hbar, \quad (2.7)$$

und zum anderen den semiklassischen Bereich, welcher genau entgegengesetzt definiert ist:

$$S(E) \gg \hbar. \quad (2.8)$$

Diese letzte Relation entspricht der bekannten Aussage, dass die Semiklassik bei ‘kleinem  $\hbar$ ’, also bei ‘ $\hbar \rightarrow 0$ ’ besonders gut funktioniert. Die Motivation zu dieser Aussage wird im nächsten Absatz verdeutlicht.

Die eingangs erwähnte WKB-Methode zur Approximation der quantenmechanischen Wellenfunktion im semiklassischen Bereich basiert auf Arbeiten von Wentzel, Kramers und

Brillouin, [20–22].<sup>3</sup> Zunächst schreibt man die Wellenfunktion  $\psi(r)$  der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (2.3) in folgender Form:<sup>4</sup>

$$\psi(r) = \exp\left[\frac{i}{\hbar}\bar{S}(r)\right]. \quad (2.9)$$

Die Funktion  $\bar{S}$  ist komplex und beinhaltet somit den Vorfaktor und die Phase der Wellenfunktion  $\psi$ . Setzt man dies in die Schrödinger-Gleichung (2.3) ein, ergibt sich folgende Differentialgleichung für die Funktion  $\bar{S}$ :

$$p^2 = (\bar{S}')^2 - i\hbar\bar{S}'' \quad (2.10)$$

An dieser Stelle wird klar, warum gerade der Limes  $S(E) \gg \hbar$  mit dem semiklassischen Bereich korrespondiert. Gleichung (2.10) entspricht vorerst nur einer umgeschriebenen Schrödinger-Gleichung und die Lösung  $\bar{S}$  würde weiterhin die volle quantenmechanische Wellenfunktion  $\psi$  bestimmen. Aufgrund ihrer speziellen Form nennt man diese Gleichung die quantenmechanische Hamilton-Jacobi-Gleichung, da sie im Grenzfall ' $\hbar \rightarrow 0$ ' in die Hamilton-Jacobi-Gleichung der klassischen Physik übergeht. Dies ist eine der Möglichkeiten, zu verdeutlichen, dass der Limes ' $\hbar \rightarrow 0$ ' bzw. die Relation (2.8) die Verbindung zur klassischen Mechanik ergibt und die zwei, jeweils zentralen Differentialgleichungen ineinander überführt.<sup>5</sup> Gerade dieser Grenzübergang ' $\hbar \rightarrow 0$ ' ist aber unglücklich, da das Plancksche Wirkungsquantum eine Naturkonstante ist,  $\hbar = 1.054571628 \times 10^{-34}$  Js. Nimmt man jedoch für Wirkungen  $S$  eines quantenmechanischen Systems die Größe  $\hbar$  als Skala, so soll der mathematische Übergang zu verschwindendem  $\hbar$  lediglich verdeutlichen, dass die Wirkung  $S$  dieses Systems groß gegenüber  $\hbar$  ist.

Das Plancksche Wirkungsquantum  $\hbar$  wird nun im mathematischen Sinne als Entwicklungsparameter aufgefasst und man stellt für  $\bar{S}$  einen Potenzreihenansatz auf:

$$\bar{S}(r) = \sum_{j=0}^{+\infty} \left(\frac{\hbar}{i}\right)^j \bar{S}_j(r). \quad (2.11)$$

Fügt man diese Entwicklung in die Gleichung (2.10) ein und ordnet nach Potenzen von  $\hbar$ , so entsteht folgender Ausdruck:

$$0 = [p^2 - (\bar{S}'_0)^2] + i\hbar [\bar{S}''_0 + 2\bar{S}'_0\bar{S}'_1] + \hbar^2 [\bar{S}''_1 + 2\bar{S}'_0\bar{S}'_2 + (\bar{S}'_1)^2] + \mathcal{O}(\hbar^3). \quad (2.12)$$

Alle eckigen Klammern müssen getrennt voneinander verschwinden und dies gestattet iterativ ein  $\bar{S}_j$  nach dem anderen zu bestimmen.

► Die erste Gleichung lautet  $(\bar{S}'_0)^2 = p^2$  und somit  $\bar{S}'_0 = \pm p$ . Damit folgt:

$$\bar{S}_0(r) = \pm \int^r p(r') dr'. \quad (2.13)$$

<sup>3</sup>In einigen Fällen wird auch von der JWKB-Methode gesprochen. Hier bezieht sich das 'J' auf den Mathematiker Jeffreys, der bereits 1924 zur Näherung von partiellen Differentialgleichungen eine ähnliche Methode vorgestellt hatte, [23]. Da aber die Quantenmechanik ihren Ursprung in den Arbeiten von Schrödinger aus dem Jahr 1926 hat, [1], wird Jeffreys meistens weggelassen.

<sup>4</sup>Dies kann auch auf die Lösung  $u_{l=0}(r) = u(r)$  der radialen Schrödinger-Gleichung (2.4) angesetzt werden.

<sup>5</sup>Alternativ könnte man sich auf die Unschärferelation  $\Delta x \Delta p \gtrsim \hbar/(2\pi)$  stürzen und mit verschwindendem  $\hbar$  begründen, dass die klassische Voraussetzung der gleichzeitigen scharfen Bestimmung von Koordinate und Impuls wiederhergestellt wird. Auch die de Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  (also die Wellenlänge bzw. quantenmechanische Ausdehnung eines Masseteilchens) strebt bei  $\hbar \rightarrow 0$  gegen Null.

- Für den nächsten Term folgt die Relation:  $\bar{S}'_1 = -\bar{S}''_0 / (2\bar{S}'_0) = -p' / (2p)$  und somit:

$$\bar{S}_1(r) = -\frac{1}{2} \ln [p(r)]. \quad (2.14)$$

- Für die quadratische Ordnung aus (2.12) gilt:  $\bar{S}''_1 + 2\bar{S}'_0\bar{S}''_2 + (\bar{S}'_1)^2 = 0$  und mit den bekannten Ausdrücken für  $\bar{S}_0$  und  $\bar{S}_1$  folgt:

$$\bar{S}_2(r) = \pm \int^r \left[ \frac{p''(r')}{4p^2(r')} - \frac{3(p'(r'))^2}{8p^3(r')} \right] dr'. \quad (2.15)$$

- Sukzessive ist es somit möglich, nach diesem eindeutigen Schema weitere Ordnungen zu bestimmen. Tatsächlich wird im Rahmen dieser Arbeit teilweise der Term  $\bar{S}_8$  benötigt, vgl. Abschnitt 3.1.4. Jedoch beachte man, dass die Approximation mittels der WKB-Wellenfunktion nicht beliebig gut werden kann, da es sich nicht um eine konvergente, sondern um eine *asymptotische Reihe* handelt.

Im Rahmen der gewöhnlichen WKB-Theorie verwendet man für die Darstellung der Wellenfunktion lediglich die ersten beiden Terme der Entwicklung von  $\bar{S}$ . Im klassisch erlaubten Bereich ( $E > U(r)$ , hier ist  $p(r)$  reell) folgt für die Wellenfunktion der Ausdruck:

$$\psi_{\text{WKB}}(r) \propto \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \exp \left[ \pm \frac{i}{\hbar} \int_{r_0}^r p(r') dr' \right]. \quad (2.16)$$

Alternativ gilt auch die Darstellung:

$$\psi_{\text{WKB}}(r) \propto \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \left| \int_{r_0}^r p(r') dr' \right| - \frac{\phi}{2} \right), \quad (2.17)$$

wobei mit der Wahl von zwei unterschiedlichen Werten für  $\phi$  (die Differenz darf nicht ein Vielfaches von  $2\pi$  sein) zwei linear unabhängige Lösungen erzeugt werden können, vergleichbar der Wahl ob Plus oder Minus in Formel (2.16).  $r_0$  ist hierbei ein Referenzpunkt, der immer eindeutig festgelegt sein muss, da er die gesamte Phase der WKB-Welle bestimmt. Die Phase  $\phi$  kann auch als *Reflexionsphase* – als Phasenverlust aufgrund von Reflexion am Referenzpunkt  $r_0$  – interpretiert werden, was später sehr wichtig wird. Über eine Zerlegung von (2.17) in ebene Wellen kann gezeigt werden, dass hier der Faktor  $\exp[i\phi]$  bei der reflektierten Welle verbleibt.

Im klassisch verbotenen Bereich ( $E < U(r)$ ,  $p(r)$  ist rein imaginär), ist die WKB-Approximation weiterhin möglich und liefert:

$$\psi_{\text{WKB}}(r) \propto \frac{1}{\sqrt{|p(r)|}} \exp \left[ \pm \frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r |p(r')| dr' \right]. \quad (2.18)$$

Diese Form entspricht dem vertrauten exponentiellen Abfall bzw. Anstieg der Wellenfunktion.

Ohne die Schrödinger-Gleichung lösen zu müssen, bietet die WKB-Theorie eine Methode an, die Wellenfunktion eines physikalischen Systems zu approximieren bzw. in einigen Fällen liefert die WKB-Methode sogar die exakten Lösungen.

### 2.1.2 Güte der Approximation und konventionelle Wahl der Phase

Die Gültigkeit der WKB-Approximation lässt sich nicht nur global mittels der Relationen (2.7) und (2.8), sondern auch lokal definieren, da die Entwicklung der Wellenfunktion über die ortsabhängigen Funktionen  $\bar{S}_j(r)$  geschah. Eine häufig formulierte Anforderung bezieht sich auf Gleichung (2.10). Auf der rechten Seite dieser Gleichung sei  $|\hbar \bar{S}''| \ll |(\bar{S}')^2|$ , mit  $\bar{S}' \approx p$  folgt daraus:

$$\frac{1}{2\pi} \left| \frac{d}{dr} \lambda(r) \right| \ll 1, \quad (2.19)$$

wobei  $\lambda(r) = 2\pi\hbar/p(r)$  der lokalen de Broglie-Wellenlänge entspricht. Aber der Term  $\bar{S}_0''$  ist als führende Ordnung von  $\bar{S}''$  Bestandteil von  $\bar{S}'_1$  und damit ein wichtiger Anteil von (2.16) und (2.17). Die Forderung nach verschwindenden Werten erscheint daher unvernünftig. Tatsächlich ist im Potential  $U(r) \propto (ar + b)^{-4}$  bei  $E = 0$  die WKB-Lösung exakt, aber  $\lambda'(r)$  divergiert für  $r \rightarrow +\infty$ .

Als bessere Argumentation hat es sich erwiesen, eine modifizierte Schrödinger-Gleichung aufzustellen, deren exakte Lösung  $\psi_{\text{WKB}}$  der Funktion (2.16) entspricht:

$$\psi_{\text{WKB}}''(r) + \frac{p^2(r)}{\hbar^2} \psi_{\text{WKB}}(r) - \left[ \frac{3(p'(r'))^2}{4p^2(r)} - \frac{p''(r)}{2p(r)} \right] \psi_{\text{WKB}}(r) = 0. \quad (2.20)$$

Damit die Lösung  $\psi_{\text{WKB}}$  von (2.20) die Lösung  $\psi$  von (2.3) so gut wie möglich approximiert, muss gefordert werden, dass die eckige Klammer in (2.20) vernachlässigt werden kann. Somit ergibt die lokale Forderung:

$$Q(r) \equiv \hbar^2 \left| \frac{3(p'(r'))^2}{4p^4(r)} - \frac{p''(r)}{2p^3(r)} \right| \ll 1 \quad (2.21)$$

eine Einschränkung an den Bereich für  $r$ , in dem die Näherung der exakten Wellenfunktion  $\psi$  durch die WKB-Lösung  $\psi_{\text{WKB}}$ , (2.16), gut ist. Diesen Bereich nennt man den *WKB-Bereich* eines Potentials. Die Funktion  $Q$  wird auch als ‘Quantalitäts-’ oder ‘Badlands-Funktion’ bezeichnet, [24], und lässt allenfalls eine qualitative, jedoch *keine* quantitative Einschätzung des WKB-Bereichs zu.

Betrachtet man z.B. ein homogenes, singuläres, attraktives Potential der Form  $U \propto -1/r^\alpha$  mit  $\alpha > 2$ , so gilt bezüglich der globalen Kriterien, dass mit  $E \rightarrow 0$  der antiklassische Limes und mit  $E \rightarrow -\infty$  der semiklassische Grenzfall erreicht wird. Die lokalen Überlegungen zeigen hier zusätzlich, dass bei beliebiger Energie für kleine Abstände  $r$  die Funktion  $Q$  verschwindet. Die WKB-Lösungen sind also im Innenraum eine sehr gute Approximation. Bei  $E = 0$  gilt nämlich  $Q(r) \propto \alpha/4(1 - \alpha/4)r^{\alpha-2}$ . Der Grenzfall von  $Q \ll 1$  bei  $r \rightarrow 0$  bleibt bei endlicher Energie  $E$  bestehen, da das singuläre Potential die Energie dominiert. Es ist daher möglich, sogar im antiklassischen Grenzfall mit WKB-Funktionen zu arbeiten, [25].

Wertet man  $Q$  an einem klassischen Umkehrpunkt  $r_{\text{ctp}}$  aus, so divergiert diese Funktion aufgrund von  $p(r_{\text{ctp}}) = 0$ . Die Wellenfunktion der WKB-Theorie ist an dieser Stelle keine gute Approximation der tatsächlichen Wellenfunktion. Auf beiden Seiten von  $r_{\text{ctp}}$  kann die WKB-Theorie jedoch eine gute Approximation sein und daher ist es erstrebenswert eine konsistente Beschreibung zu bekommen, welche die beiden benachbarten Regionen vereint – den klassisch erlaubten und den verbotenen Bereich, [25]. In den Formeln:

$$\frac{2}{\sqrt{p(r)}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \left| \int_{r_{\text{ctp}}}^r p(r') dr' \right| - \frac{\phi}{2} \right) \longleftrightarrow \frac{N}{\sqrt{|p(r)|}} \exp \left[ -\frac{1}{\hbar} \int_{r_{\text{ctp}}}^r |p(r')| dr' \right] \quad (2.22)$$

sollen nun also sowohl die Phase  $\phi$  als auch der Faktor  $N$  bestimmt werden. In (2.22) wurde zudem die natürliche Wahl  $r_0 = r_{\text{ctp}}$  für den Referenzpunkt getroffen – und diese Wahl wird konsequent beibehalten. Des Weiteren wird ein isolierter Umkehrpunkt betrachtet, welcher totale Reflexion liefert. Die Reflexionsphase  $\phi$  und der Vorfaktor  $N$  sind eindeutig bestimmbar, da sie die physikalisch relevante Situation einer im verbotenen Bereich abklingenden Welle beschreiben.<sup>6</sup>

Die *konventionelle WKB-Theorie* nimmt an, dass das Potential in der Umgebung von  $r_{\text{ctp}}$  als Gerade genähert werden kann und dass diese Näherung räumlich gesehen so lange gut ist, bis die jeweiligen reellen WKB-Funktionen der beiden seitlichen Bereiche an die reellen Lösungen der Potentialgerade – dies sind Airy-Funktionen, [26] – gefittet werden können.<sup>7</sup> Dies liefert für die Parameter  $\phi$  und  $N$  die Werte:

$$\phi_{\text{konv}} = \frac{\pi}{2} \quad \text{und} \quad N_{\text{konv}} = 1. \quad (2.23)$$

Damit ist es nun erstmals konkret möglich über den Bereich mit  $|Q| \gg 1$  hinweg die jeweiligen WKB-Regionen konsistent zu verbinden. Die Wahl (2.23) liefert vor allem im semiklassischen Bereich eines physikalischen Problems eine nahezu perfekte Approximation der Wellenfunktion.

Ganz allgemein können und sollten die Phasen und Vorfaktoren über einen Fit an die exakten Lösungen bestimmt werden, solange nur die exakten Lösungen aus der Umgebung des Umkehrpunktes bis in den Gültigkeitsbereich der WKB-Approximation hinein bekannt sind. Daher sind die obigen Werte für die Parameter auf Basis der linearen Annahme des Potentialverlaufs bei weitem nicht immer die richtigen (bei einer harten Wand gilt z.B.  $\phi = \pi$ ) und es zeigt sich, dass die korrekte Wahl und Kenntnis von Phase und Vorfaktor entscheidend für die Anwendung der WKB-Theorie ist. Gegenüber der konventionellen Wahl (2.23) wird der Gültigkeitsbereich durch angepasste Phasen deutlich erweitert, [25, 27, 28].

<sup>6</sup>Die exponentiell ansteigende Lösung fällt aufgrund mangelnder Normierbarkeit weg.

<sup>7</sup>D.h. die Gerade ist über mehrere Wellenlängen hinweg eine gute Näherung des Potentialverlaufs.

## 2.2 Die Quantisierungsfunktion

### 2.2.1 Allgemeiner Formalismus der Quantisierungsfunktion

Betrachtet man ein Potential  $U(r)$ , dessen Potentialschwanz schneller als  $-1/r^2$  abfällt, so gilt, dass dieses Potential – wenn überhaupt – nur eine endliche Anzahl von gebundenen Zuständen unterstützt.<sup>8</sup> Die Bindungsenergien  $E_n < 0$  (gemessen ab der Dissoziationsschwelle) dieser Zustände können mit Hilfe einer *Quantisierungsfunktion*  $F(E)$  bestimmt werden. Die *Quantisierungsregel* mit Hilfe der Quantisierungsfunktion  $F$  lautet:

$$n_{\text{th}} - n = F(E_n). \quad (2.24)$$

$n$  ist hierbei die Quantenzahl des  $(n + 1)$ ten Zustandes mit Energie  $E_n$ . Der Grundzustand (erster Zustand) besitzt die Quantenzahl  $n = 0$  und die Nummerierung steigt zur Dissoziationsschwelle bei  $E = 0$  hin an. Die Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$  ist die (nicht notwendigerweise ganzzahlige) Quantenzahl dieser Dissoziationsschwelle. Die zu  $n_{\text{th}}$  nächst tiefer liegende ganze Zahl entspricht der Quantenzahl des am schwächsten gebundenen, höchsten Zustandes,  $n_{\text{max}} = \lfloor n_{\text{th}} \rfloor$ .<sup>9</sup> Liegt genau an der Schwelle ein Bindungszustand vor, d.h.  $E_{n_{\text{max}}} = 0$ , so wäre  $n_{\text{th}}$  eine natürliche Zahl und es würde  $n_{\text{th}} = n_{\text{max}}$  gelten. Somit erkennt man auch eine weitere Eigenschaft der Quantisierungsfunktion, es gilt:

$$F(E = 0) = 0. \quad (2.25)$$

Die Ziele dieser Arbeit sind es, zum einen die Quantisierungsfunktion für singuläre Potentiale zu bestimmen und zum anderen den eleganten Formalismus dieser Funktion anhand von diversen Beispielen zu belegen.

Die Quantisierungsfunktion  $F$  kann mit Hilfe der WKB-Methode dargestellt werden. Dazu ist es zunächst notwendig, sich mit der Quantisierungsregel der WKB-Theorie auseinander zu setzen.

### 2.2.2 Darstellung über WKB-Ausdruck

#### 2.2.2.1 WKB-Quantisierung

Um die Eigenenergien  $E_n$  in einem Potential mit Bindungszuständen zu bestimmen, löst man zunächst die Schrödinger-Gleichung unter Beachtung zusätzlicher Randbedingungen (wie zum Beispiel fixierter Knoten oder exponentiellem Abklingen der Wellenfunktion  $\psi_n$  im verbotenen Bereich). Wir betrachten eine sehr einfache Potentialstruktur, welche bei allen Bindungszuständen nur jeweils einen inneren und einen äußeren klassischen Umkehrpunkt besitzt.

Diese (exakten) Eigenfunktionen  $\psi_n$  der Bindungszustände mit Energien  $E_n$  können aber durch WKB-Ausdrücke approximiert werden – sofern es in diesem Potential ein WKB-Bereich gibt, was aber nahezu immer gilt, da dieser noch so klein und räumlich begrenzt sein darf. Die Approximation der exakten Wellenfunktion  $\psi_n$  in diesem Bereich kann sich

<sup>8</sup>Die vorliegende Arbeit behandelt ausschließlich gebundene Zustände mit verschwindendem Drehimpuls,  $l = 0$  (3D) und  $m = 0$  (2D). Diese Zustände werden auch als Vibrationszustände bezeichnet.

<sup>9</sup> $\lfloor x \rfloor$  bezeichnet die Gaußklammer oder Abrundungsfunktion. Für eine reelle Zahl  $x$  ist  $\lfloor x \rfloor$  die größte ganze Zahl, die kleiner oder gleich  $x$  ist,  $\lfloor x \rfloor \equiv \max_{k \in \mathbb{Z}, k \leq x} (k)$ .

auf den inneren oder den äußeren, jeweils totalreflektierenden Umkehrpunkt als Referenzpunkt beziehen und somit sind zwei Formen möglich:

$$\psi_{n,\text{in/out}}^{\text{WKB}}(r) \propto \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \left| \int_{r_{\text{in/out}}(E_n)}^r p(r') dr' \right| - \frac{\phi_{\text{in/out}}}{2}\right). \quad (2.26)$$

Hierbei sind die Reflexionsphasen  $\phi_{\text{in}}$  bzw.  $\phi_{\text{out}}$  so gewählt, dass – im Rahmen der WKB-Theorie – ein konsistenter Übergang über die klassischen Umkehrpunkte  $r_{\text{in}}(E_n)$  bzw.  $r_{\text{out}}(E_n)$  hinweg zu den exponentiell abfallenden Funktionen im Außenbereich geschaffen ist. Daher ist hier bereits den oben erwähnten Randbedingungen zur Bestimmung des Eigenwertspektrums mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung Rechnung getragen.

In dem erwähnten WKB-Bereich müssen die von innen und außen kommenden WKB-Approximationen mit der exakten Eigenfunktion  $\psi_n$  und miteinander übereinstimmen. Somit gilt bei einem Vergleich ihrer Argumente, dass maximal ein Vielfaches von  $\pi$  als Unterschied vorliegen darf bzw. dass die ortsunabhängige Summe der beiden Argumente genau ein Vielfaches von  $\pi$  ergeben soll. Dies führt zu folgender Gleichung, der *verallgemeinerten WKB-Quantisierung*:<sup>10</sup>

$$\frac{1}{\hbar} S(E_n) = \frac{1}{\hbar} \int_{r_{\text{in}}(E_n)}^{r_{\text{out}}(E_n)} p(r) dr = n\pi + \frac{\phi_{\text{in}}}{2} + \frac{\phi_{\text{out}}}{2}, \quad (2.27)$$

wobei  $n$  eine natürliche Zahl ist und der Quantenzahl des  $(n + 1)$ ten Bindungszustandes entspricht.<sup>11</sup> Die Herleitung geschah über die exakten Eigenenergien  $E_n$  des Grundzustandes ( $n = 0$ ) oder des  $n$ ten angeregten Zustandes bzw. deren Eigenfunktionen  $\psi_n$ , welchen ausschließlich das exponentielle Abfallen im Außenraum eigen ist. Natürlich kann unter Vorgabe einer natürlichen Zahl  $n$  die Formel (2.27) auch zur Bestimmung der Eigenenergie  $E_n$  verwendet werden.

An dieser Rechnung erkennt man abermals wie wichtig die Kenntnis der richtigen Phase ist. Nur mit der richtigen Phase (der Vorfaktor der WKB-Welle ist hier von untergeordneter Bedeutung) werden die beiden WKB-Funktionen beiderseits des Umkehrpunktes an die exakte Lösung am Umkehrpunkt gefittet und dies garantiert die exakte Approximation an die tatsächliche Lösung und die korrekte Verwendung der WKB-Form im jeweiligen Bereich. Mit den exakten Phasen ist dann ihrerseits auch die Quantisierungsregel (2.27) exakt.

Als erstes bietet es sich an, für die Phasen die Ergebnisse der konventionellen Rechnung (2.23) zu verwenden. Damit folgt für die Regel (2.27) die Form:

$$\frac{1}{\hbar} S(E_n) = \frac{1}{\hbar} \int_{r_{\text{in}}(E_n)}^{r_{\text{out}}(E_n)} p(r) dr = \left(n + \frac{\mu_{\text{M}}}{4}\right) \pi, \quad (2.28)$$

mit  $\mu_{\text{M}} \equiv 2$  als Maslov- bzw. Morse-Index. Dies ist die wohlbekannte *Bohr-Sommerfeld Quantisierung*. Vor allem im semiklassischen Bereich liefert diese Quantisierung sehr gute Ergebnisse, [5].

<sup>10</sup> Anschaulich ist hier auch die Vorstellung, dass das gebundenen Teilchen im gegebenen Potential hin- und herläuft und sich dabei die Phase des Teilchens ändert: durch einen vollen Umlauf zwischen den klassischen Umkehrpunkten erhöht sich die Phase um  $2S(E_n)$ , (2.16), und durch die Reflexion an  $r_{\text{in}}(E_n)$  und  $r_{\text{out}}(E_n)$  gibt es einen Phasenverlust von  $-\phi_{\text{in}}$  und  $-\phi_{\text{out}}$ . Damit sich aber eine stehende Welle ausbildet, darf diese Phasenbilanz pro halben Umlauf nur ein Vielfaches  $n\pi$  betragen.

<sup>11</sup> Diese Quantisierungsregel belegt auch, warum im Fall eines singulären Potentialschwanzes, welcher schneller als  $-1/r^2$  abfällt, nur eine endliche Anzahl von Bindungszuständen existiert: in diesem Fall besitzt das Wirkungsintegral bei Energie 0 einen endlichen Wert,  $S(E = 0)/\hbar < +\infty$ , was belegt, dass die höchste und schwelennächste Quantenzahl  $n_{\text{max}}$  endlich ist.

### 2.2.2.2 Quantisierungsfunktion mittels der WKB-Methode

Die WKB-Quantisierung wird genau dann exakt, wenn man die korrekten Reflexionsphasen einsetzt. Dass diese nicht unbedingt der konventionellen Wahl (2.23) genügen müssen liegt auf der Hand, da die Bedingungen für diese Wahl nicht immer erfüllt sind. Tatsächlich ist es sinnvoll, eine *Energieabhängigkeit der inneren und äußeren Reflexionsphase* zuzulassen, [28, 29], die bei jeder Energie garantiert, dass der konsistente und richtige Übergang, über die Umkehrpunkte hinweg, zu den exponentiell abklingenden Lösungen erfolgt.

Nun wertet man Gleichung (2.27) an der Schwelle bei Energie  $E = 0$  und bei Energie  $E_n$  aus:

$$\frac{1}{\hbar}S(0) = n_{\text{th}}\pi + \frac{\phi_{\text{in}}(0)}{2} + \frac{\phi_{\text{out}}(0)}{2} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\hbar}S(E_n) = n\pi + \frac{\phi_{\text{in}}(E_n)}{2} + \frac{\phi_{\text{out}}(E_n)}{2}. \quad (2.29)$$

Bei  $E = 0$  entspricht die Quantenzahl  $n$  der Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$ . Damit folgt der WKB-Ausdruck für die Quantisierungsfunktion  $F$ , indem man diese beiden Gleichungen mit (2.24) vergleicht, es folgt:

$$F(E) = \frac{S(0) - S(E)}{\pi\hbar} - \frac{\phi_{\text{in}}(0) - \phi_{\text{in}}(E)}{2\pi} - \frac{\phi_{\text{out}}(0) - \phi_{\text{out}}(E)}{2\pi}. \quad (2.30)$$

Diese Formel ist ein exakter Ausdruck für die Quantisierungsfunktion  $F$ , sofern die energieabhängigen Reflexionsphasen am inneren und äußeren Umkehrpunkt exakt bekannt sind. Die Phasen stellen den entscheidenden Beitrag zur Quantisierungsfunktion dar. Unter Verwendung von (2.24) ist es möglich, die exakten Eigenenergien  $E_n$  zu einem Potential  $U$  zu bestimmen. Auch lässt sich die Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$  ausdrücken, es gilt:

$$n_{\text{th}} = \frac{S(0)}{\pi\hbar} - \frac{\phi_{\text{in}}(0)}{2\pi} - \frac{\phi_{\text{out}}(0)}{2\pi}. \quad (2.31)$$

### 2.2.2.3 Beispiel: das Kastenpotential

Als eines der einfachsten Beispiele soll das endliche Kastenpotential (square-well potential) präsentiert werden, [10], auch wenn es keinen singulären Potentialschwanz besitzt. Dieses Potential wird folgendermaßen beschrieben:

$$U_{\text{swp}}(r) = \begin{cases} -\frac{\hbar^2 k_0^2}{2\mathcal{M}} & \text{für } r < L, \\ 0 & \text{für } r \geq L. \end{cases} \quad (2.32)$$

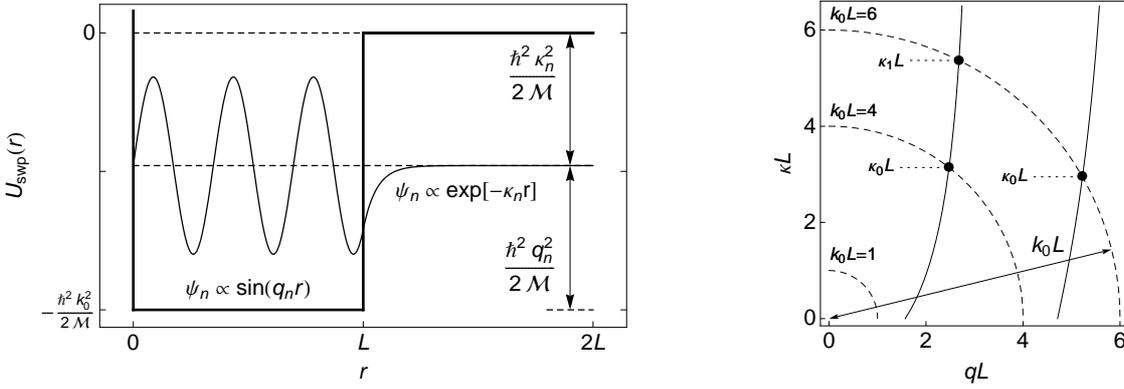
Für gebundene Energien schreibt man  $E_n = -\hbar^2 \kappa_n^2 / (2\mathcal{M})$  und führt für später die Größe  $q_n$  ein, mit:

$$\kappa_n^2 + q_n^2 = k_0^2. \quad (2.33)$$

Die linke Seite von Abbildung 2.1 zeigt die Größen  $\kappa_n$ ,  $q_n$  und den Verlauf einer Eigenfunktion. Tatsächlich kann man im endlichen Kastenpotential ohne Ableitung der Reflexionsphasen, d.h. ohne Verwendung der WKB-Quantisierung eine Gleichung zur Bestimmung der Eigenwerte angeben. Dazu ermittelt man die Eigenfunktionen des Kastens. Diese Lösungen – wenn man eine Eigenenergie  $E_n$  bereits besitzt – lauten:

$$\begin{aligned} \psi_{n,\text{in}}(r < L) &\propto \sin(q_n r), \\ \psi_{n,\text{out}}(r \geq L) &\propto e^{-\kappa_n r}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

wobei im Innenraum die Funktion über die Forderung nach einer regulären Lösung bestimmt ist und im Außenbereich die Wellenfunktion nicht divergieren soll, um Normierbarkeit zu



**Abbildung 2.1:** Das linke Bild verdeutlicht den Zusammenhang der unterschiedlichen Größen im endlichen Kastenpotential und zeigt eine spezielle Eigenlösung. In der rechten Abbildung erkennt man eine graphische Veranschaulichung der Eigenwertbestimmung im endlichen Kastenpotential. Die Viertelkreise mit Radien  $k_0 L$  basieren auf Gleichung (2.33) und die durchgezogenen Linien stammen von (2.35). Die Schnittpunkte beider Kurven entsprechen den Eigenenergien des Problems, da sie diese beiden grundlegenden Gleichungen erfüllen. Mit tiefer bzw. breiter werdendem Kasten, also anwachsendem  $k_0 L$  existieren mehr und mehr Bindungszustände.

ermöglichen. Stetigkeit und Differenzierbarkeit an der Kante bei  $r = L$  erzeugen sehr schnell folgende Relation:

$$\tan(q_n L) = -\frac{q_n}{\kappa_n}, \quad (2.35)$$

was es ohne Wissen der Eigenenergien auch ermöglicht, diese selbst zu bestimmen. Dieselbe Gleichung kann man aber auch über die WKB-Quantisierung ableiten. Die WKB-Lösungen sind abgesehen vom Umkehrpunkt  $r_{\text{out}} = L$  exakte Lösungen des vorliegenden Problems. Für die Wellenfunktion setzt man also an (wieder ausgehend von einem vorhandenen Energieniveau):

$$\begin{aligned} \psi_{n,\text{in}}^{\text{WKB}}(r < L) &\propto \cos\left(\frac{1}{\hbar} \left| \int_L^r p_n(r') dr' \right| - \frac{\phi_{\text{out}}(E_n)}{2}\right), \\ \psi_{n,\text{out}}^{\text{WKB}}(r > L) &\propto e^{-\kappa_n r}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

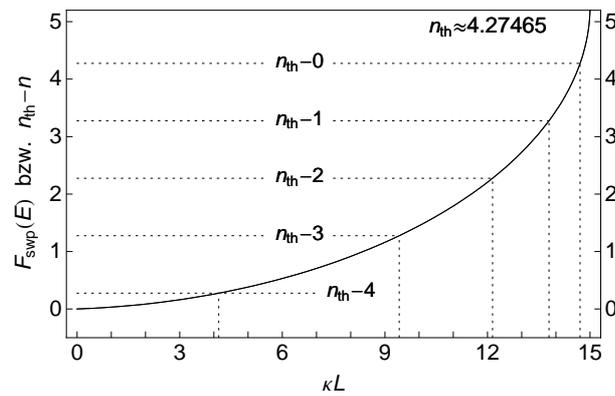
Das Integral im Argument der inneren Lösung liefert  $q_n(L - r)$  und eine kurze Rechnung liefert für die Reflexionsphase am äußeren Umkehrpunkt folgendes Ergebnis:

$$\phi_{\text{out}}(E) = 2 \arctan\left(\frac{\kappa}{q}\right), \quad (2.37)$$

es liegt also eine explizite Energieabhängigkeit der Phase vor. Die Phase war bei dieser Rechnung eine entscheidende Größe, um die beiden WKB-Bereiche miteinander zu verbinden. An der inneren, harten Wand bei  $r_{\text{in}} = 0$  gilt für die Phase  $\phi_{\text{in}} = \pi$  und somit wird dem Knoten der Wellenfunktion Rechnung getragen, der sich in der ersten Herleitung in der Regularität geäußert hat. Daher ergibt sich aus (2.27) folgende Quantisierungsformel:

$$q_n L = n\pi + \frac{\pi}{2} + \arctan\left(\frac{\kappa_n}{q_n}\right). \quad (2.38)$$

Die Gleichungen (2.35) und (2.38) stimmen überein und liefern dieselben Eigenenergien. Die WKB-Quantisierung ist also in diesem Fall durch die Verwendung der richtigen, hier insbesondere energieabhängigen Reflexionsphasen exakt.



**Abbildung 2.2:** Diese Abbildung veranschaulicht die Bestimmung der Eigenenergien des Kastenpotentials anhand der Quantisierungsfunktion (2.39). Es wurde eine Tiefe von  $k_0L = 15$  gewählt und daher gilt in diesem Potential  $n_{\text{th}} \approx 4.27465$ , es unterstützt also fünf gebundene Zustände. In der Abbildung ist als durchgezogene Linie die Quantisierungsfunktion  $F_{\text{swp}}(E)$ , (2.39), zu erkennen. Die gepunkteten, waagrechten Linien besitzen jeweils den Wert  $n_{\text{th}} - n$  mit  $n = 0, \dots, 4$ . Die Schnittpunkte der beiden Kurven ergeben jeweils nach unten projiziert (senkrechte gepunktete Linien) die  $\kappa L$ -Werte der Eigenenergien. Diese sind  $\kappa_0L \approx 14.7083$ ,  $\kappa_1L \approx 13.7993$ ,  $\kappa_2L \approx 12.1489$ ,  $\kappa_3L \approx 9.41848$  und  $\kappa_4L \approx 4.14159$ .

Die Eigenwerte werden nun aus Gleichung (2.35) bzw. (2.38) unter Berücksichtigung der Relation (2.33) bestimmt. Die rechte Seite in Abbildung 2.1 und ihre Bildunterschrift verdeutlichen das Verfahren. Graphisch kann man zu gegebener Potentialdimension  $k_0L$  die Anzahl und die Eigenenergie der Bindungszustände bestimmen. Mit anwachsendem  $k_0L$  finden immer mehr Zustände im Kasten Platz. Als entscheidendes Kriterium hierfür steht der Pol des Tangens, da Gleichung (2.35) in der Form  $\kappa L = -qL / \tan(qL)$  in die Abbildung eingetragen wurde. Gilt  $0 \leq k_0L < \pi/2$  so existiert kein einziger gebundener Zustand und für  $(m - 1/2)\pi \leq k_0L \leq (m + 1/2)\pi$  mit  $m \in \mathbb{N}$  sind  $m$  Bindungszustände vorhanden, die von 0 bis  $m - 1$  durchnummeriert werden und jeweils an der Schwelle mit Energie  $\kappa L = 0$  in Erscheinung treten.

Im Kasten folgt für die Quantisierungsfunktion über (2.30) der Ausdruck:

$$F_{\text{swp}}(E) = \frac{L}{\pi} (k_0 - q) + \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{\kappa}{q}\right) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{\kappa}{\pi k_0} + \frac{\kappa^2 L}{2\pi k_0} + \mathcal{O}(\kappa^3), \quad (2.39)$$

hierbei kamen sowohl die exakte Form der inneren und äußeren Phase, als auch die Differenz der Wirkungen zum Tragen. Für die Schwellenquantenzahl leitet man folgenden Wert ab:

$$n_{\text{th}} = \frac{k_0L}{\pi} - \frac{1}{2}. \quad (2.40)$$

Die Quantisierungsregel (2.24) mit (2.39) bzw. die Anwendung von (2.35) oder (2.38) liefern die gleichen Eigenenergien  $E_n$ . Die Handhabung der Quantisierungsfunktion für ein konkretes Beispiel wird in Abbildung 2.2 gezeigt.

Der endliche Kasten ist eines der wenigen Beispiele, das vollkommen exakt gerechnet werden kann und sich aufgrund seiner Einfachheit immer als Beispiel anbietet.

### 2.2.3 Aufspaltung bei Potentialen mit singulären Schwänzen

In dieser Arbeit wird jedoch die Quantisierungsfunktion für Potentiale  $U$  mit einem attraktiven, singulären Potentialschwanz behandelt. Wir betrachten Fälle, deren dominierende Potenz bei großen Abständen größer ist als 2, und diese Potentiale unterstützen nur eine endliche Zahl von Bindungszuständen:

$$U(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\propto} -\frac{1}{r^\alpha}, \quad \text{mit } \alpha > 2. \quad (2.41)$$

Dies ist das typische Potential der Wechselwirkung zwischen Atomen bzw. Molekülen. Der Potentialschwanz muss nicht notwendigerweise homogen sein, allein die Singularität (stets singulärer als  $-1/r^2$ ) ist entscheidend. In späteren Abschnitten dieser Arbeit werden neben rein homogenen, singulären Schwänzen auch spezielle inhomogene, singuläre Potentialschwänze mit  $U(r) \propto -1/r^{2m} - 1/r^{m+1}$  ( $m > 1$ ) betrachtet.

Zur deutlicheren Unterscheidung führen wir nun folgende Nomenklatur ein:

- ▶ Das volle Potential wird durch die Funktion  $U(r)$  beschrieben. Dieses Potential besitzt im inneren einen repulsiven Anteil, so dass der innere Umkehrpunkt bei  $r_{\text{in}} > 0$  liegt. Die Tiefe des Potentials sei  $\mathcal{E}$  und wird bei  $r = r_{\text{min}}$  erreicht. Im Potential  $U$  liegt ebenfalls eine WKB-Region vor, in der man die WKB-Quantisierung (2.27) verankern kann, vgl. Abbildung 2.3. Gebräuchlich ist auch der Begriff ‘Potentialmulde’.
- ▶ Betrachtet man lediglich den singulären Potentialschwanz von  $U(r)$ , so wird dieser mit  $U_{\text{tail}}(r)$  benannt. Hier liegt der innere Umkehrpunkt bei  $r_{\text{in}} = 0$ . Im Außenbereich wird die Potentialmulde durch den Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  besonders gut beschrieben. Der Gültigkeitsbereich der Approximation von  $U$  durch den Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  habe einen gewissen räumlichen Überlapp mit der WKB-Region des vollen Potentials, siehe Abbildung 2.3.

Man stellt zunächst rein formal die Quantisierungsfunktion gemäß (2.30) für den Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  auf und definiert so den *Schwanzanteil der Quantisierungsfunktion*:

$$F_{\text{tail}}(E) = \frac{S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)}{\pi \hbar} - \frac{\phi_{\text{out}}(0) - \phi_{\text{out}}(E)}{2\pi}. \quad (2.42)$$

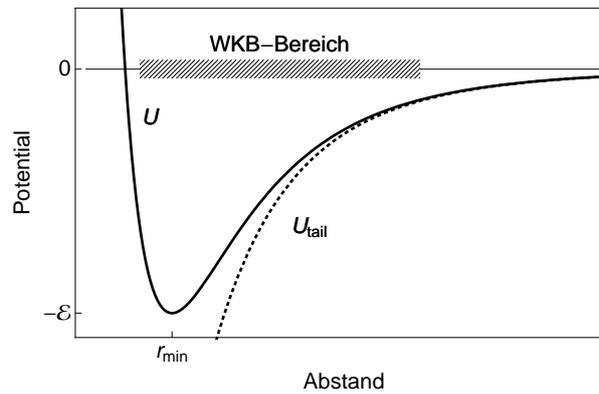
Diese Funktion enthält nur noch die äußere Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}$  und diese wird gemeinsam mit  $S_{\text{tail}}$  in (2.42) und für den Rest dieser Arbeit ausschließlich über den singulären Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  definiert.<sup>12</sup>

Um die Quantisierungsfunktion  $F$  der gesamten Potentialmulde  $U$  zu beschreiben, ist es notwendig eine Quantisierungsfunktion  $F_{\text{sr}}$  für den kurzreichweitigen Bereich einzuführen. Mit dieser Funktion gilt die einfache Relation:

$$F(E) = F_{\text{tail}}(E) + F_{\text{sr}}(E). \quad (2.43)$$

Da am inneren repulsiven Anteil des Potentials die Dissoziationsschwelle bei  $E = 0$  aus Sicht der Energie keine ausgezeichnete Position einnimmt, kann man davon ausgehen, dass diese Funktion analytisch in der Energie ist.

<sup>12</sup>Das Wirkungsintegral  $S_{\text{tail}}(E)$  würde für sich alleine divergieren, jedoch ist die Differenz  $S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)$  wohl definiert.



**Abbildung 2.3:** Darstellung einer Potentialmulde  $U$  der Tiefe  $\mathcal{E}$  und ihres asymptotischen Potentialschwanzes  $U_{\text{tail}}$ . Weiterhin wurde qualitativ der WKB-Bereich der Potentialmulde eingezeichnet.

Es folgt mit der Eigenschaft (2.25) der Ansatz:

$$F_{\text{sr}}(E) = \gamma_{\text{sr}}E + \mathcal{O}(E^2). \quad (2.44)$$

Der Faktor  $\gamma_{\text{sr}}$  besitzt die Dimension einer inversen Energie. Vergleicht man (2.30) mit (2.42), so ist zu erkennen, dass die Funktion  $F_{\text{sr}} = F - F_{\text{tail}}$  mehrere Effekte abdeckt.

- Die innere Reflexionsphase  $\phi_{\text{in}}(E)$  zum vollen Potential  $U$  ist Bestandteil von  $F_{\text{sr}}(E)$ . Die innere Phase ist unbekannt, da aber die Schwelle bei  $E = 0$  nicht ausgezeichnet ist, gilt eine analytische Entwicklung der Phase in  $E$ :  $\phi_{\text{in}}(E) = \phi_{\text{in}}(0) + \mathcal{O}(E)$ . Allgemein ist hier die konventionelle Semiklassik gut und es gilt:  $\phi_{\text{in}}(0) \approx \pi/2$ .
- Die Differenz der Wirkungen  $S_{\text{tail}}$  in (2.42) unterscheidet sich von der Differenz der Wirkungen  $S$  aus (2.30) um Beiträge des inneren, repulsiven Potentialastes. Dieser Anteil gehört ebenfalls zu  $F_{\text{sr}}(E)$ .
- In (2.30) ist die äußere Reflexionsphase auf das gesamte Potential  $U$  bezogen. Die äußere Reflexionsphase in (2.42) bezieht sich jedoch nur mehr auf den Potentialschwanz. Diesem Unterschied wird auch über die Funktion  $F_{\text{sr}}(E)$  Rechnung getragen.

Die Unterteilung in  $F_{\text{tail}}$  und  $F_{\text{sr}}$  ist zunächst rein formal. Sie ist jedoch sinnvoll, da der Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  einer theoretischen Beschreibung nahezu immer einfacher zugänglich ist als die Physik des Innenraums bei kurzen Abständen. Viele experimentelle und auch theoretische Arbeiten beschäftigen sich mit der Erfassung des asymptotischen Verhaltens bei großen Abständen – eine bunte, über die Jahre verteilte Auswahl findet sich in [30–40] – und diese Erkenntnisse können in die konkrete Bestimmung von  $F_{\text{tail}}$  einfließen. Die Effekte des Bereiches diesseits der WKB-Region, in der Nähe des repulsiven Astes sind nur sehr schwer theoretisch zu beschreiben und entziehen sich einer detaillierteren Darstellung – insbesondere wenn man konkrete, realistischere Situationen betrachtet. Daher werden alle diese Effekte (vgl. auch die obige Auflistung) mit einer einzigen Funktion  $F_{\text{sr}}$  umschrieben und von dieser ist lediglich das asymptotische Verhalten bei  $E \rightarrow 0$  bekannt.

In einem der vorherigen Kapitel wurde die lokale Güte der WKB-Theorie mittels der Badlands-Funktion  $Q$ , (2.21), behandelt. Bei singulären Potentialen  $U_{\text{tail}}$  liefert die WKB-Approximation für  $r \rightarrow 0$  eine immer bessere Näherung. Die WKB-Region des vollständigen Potentials  $U$  liegt bei Abständen, die klein gegenüber der charakteristischen Länge, d.h. der

Lage des Potentialschwanzes  $U_{\text{tail}}$  sind. Das bedeutet, dass der Limes  $r \rightarrow 0$  aus Sicht des Potentialschwanzes  $U_{\text{tail}}$  bereits im Bereich der WKB-Region von  $U$  erreicht ist. Folglich kann man die exakten Wellenfunktionen zum Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  bereits im WKB-Bereich der Potentialmulde  $U$  durch WKB-Wellen mit den passenden Phasen  $\phi_{\text{out}}$  beschreiben.

Jetzt wird auch verständlich, warum sich der WKB-Bereich von  $U$  und der Gültigkeitsbereich der Näherung durch  $U_{\text{tail}}$  überlappen sollen. Im WKB-Bereich ist die WKB-Quantisierung verankert und demzufolge auch die Quantisierungsfunktion und ihr Schwanzanteil mit ihren Darstellungen über WKB-Phasen. Will man diese WKB-Phasen  $\phi_{\text{out}}$  bestimmen, so muss die exakte Wellenfunktion so lange bekannt sein, bis sie an die WKB-Gestalt (2.17) gematcht werden kann. Und – rein formal gesprochen – kennt man die exakte Wellenfunktion genau dann, wenn man das exakte Potential kennt. Würde die Gültigkeit von  $U_{\text{tail}}$  im Gegenzug nicht bis in die WKB-Region reichen, so würde man dort nicht die richtige Phase  $\phi_{\text{out}}$  extrahieren und daher wäre der Ausdruck von  $F_{\text{tail}}$  von vornherein falsch; letztlich somit auch die vollständige Quantisierungsfunktion  $F$ .

Bei Potentialmulden  $U$  mit einem singulären Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  kann die asymptotische Gestalt von  $F_{\text{tail}}$  bei  $E \rightarrow 0$  angegeben werden, [10–12], siehe Abschnitt 3.1.2 für das dreidimensionale Ergebnis. Mit  $E = -\hbar^2 \kappa^2 / (2\mathcal{M})$  folgt:

$$F_{\text{tail}}(E) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{b\kappa}{\pi} - \frac{(d\kappa)^2}{2\pi}, \quad (2.45)$$

wobei die Gültigkeit auf  $\kappa b \lesssim 1$  beschränkt ist.<sup>13</sup> Die beiden Längen  $b$  und  $d$  basieren rein auf dem Potentialschwanz und sind mit der charakteristischen Länge  $\beta$  von  $U_{\text{tail}}$  assoziiert.  $\beta$  ist eine typische Skala von quantenmechanischen Wellenlängen und Eindringtiefen.

Diese Länge  $\beta$  ist im Allgemeinen sehr viel größer als die typische Längenskala  $\beta_{\text{sr}}$  des Innenbereichs,  $\beta \gg \beta_{\text{sr}}$ .  $\beta$  besitzt in den meisten molekularen Potentialen einen Wert von mehreren hundert atomaren Einheiten,  $\beta_{\text{sr}}$  erreicht maximal wenige atomare Einheiten. Die Länge  $\beta_{\text{sr}}$  ist ihrerseits eng mit dem Vorfaktor  $\gamma_{\text{sr}}$  aus (2.44) verbunden. Es gilt:

$$F_{\text{sr}}(E) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \gamma_{\text{sr}} E = (\kappa \beta_{\text{sr}})^2 \quad \text{und} \quad \gamma_{\text{sr}} = \frac{2\mathcal{M}\beta_{\text{sr}}^2}{\hbar^2}. \quad (2.46)$$

Es ist somit sinnvoll festzuhalten, dass die vollständige Quantisierungsfunktion  $F$  in Schwellennähe bei  $E \rightarrow 0$  aufgrund von  $\beta \gg \beta_{\text{sr}}$  dominant durch den singulären Potentialschwanz mit seinem Beitrag  $F_{\text{tail}}$  bestimmt wird. Allerdings beruht die Zahl  $n_{\text{th}}$  aus der Quantisierungsregel weiterhin auf Kenntnis des gesamten Potentials  $U$ .

Natürlich ist eine exakte Kenntnis des *vollständigen*, singulären Potentialschwanzes  $U_{\text{tail}}$  nicht möglich bzw. äußerst aufwendig – sowohl theoretisch als auch experimentell. Dies stellt die Grenze des vorgestellten Formalismus dar. Diese Kenntnis wäre aber notwendig, wenn die betrachteten Eigenenergien weit von der Schwelle entfernt sind. Dabei verringert sich die Ausdehnung der WKB-Region, weil der sich verkleinernde Umkehrpunkt  $r_{\text{out}}(E)$  niemals Bestandteil der WKB-Region ist. Eine immer genauere Kenntnis von  $U_{\text{tail}}$  ist notwendig, um den nötigen Überlapp zu erzeugen. Meistens kennt man jedoch nur die führenden Ordnungen des Potentialschwanzes und kann tatsächlich noch weniger Anteile davon wirklich für eine analytische Rechnung verwenden. Diese wenigen bekannten Terme stellen häufig den extremen Außenbereich bei  $r \rightarrow +\infty$  dar und somit ist die Güte der Beschreibung der *vollständigen* Funktion  $F$  auf die Schwellennähe bei  $E \rightarrow 0$  beschränkt.

<sup>13</sup>Referenz [25] listet in Tabelle 5 für eine Vielzahl von Potentialen die schwelennahen Quantisierungsregeln und -funktionen auf. Die vorliegende Arbeit wird hier in einigen Fällen höhere Terme bestimmen.

Das folgende Kapitel 3 beschäftigt sich aufgrund der analytischen Verwendbarkeit zunächst nur mit den einfachsten Formen eines singulären Potentialschwanzes: dem rein homogenen Schwanz und einer speziellen Form eines inhomogenen Potentialschwanzes, der Mischung zweier homogener Schwänze. Beschränkt man sich bei der Beschreibung von  $U_{\text{tail}}$  auf eine rein homogene Funktion so kann die Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  aber mittels einer einfachen Interpolation auch bei beliebigen Energien dargestellt werden und ist nicht mehr auf Schwellennähe beschränkt.

### 2.2.4 Ausblick auf Anwendungen der Quantisierungsfunktion

Es gibt mehrere unterschiedliche Anwendungsmöglichkeiten der Quantisierungsfunktion  $F$ , die teilweise im Folgenden dargestellt werden und Vergleiche mit konkurrierenden bzw. veralteten Quantisierungsfunktionen gestatten.

**Streulänge:** Eine der nützlichsten Anwendungsmöglichkeiten in Potentialen mit einem singulären Potentialschwanz ist sicherlich die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen der reellen Streulänge  $a$  und der Energie  $E_n$  eines beliebigen Bindungszustandes. Die Streulänge beschreibt das Schwellenverhalten der reellen  $s$ -Wellen Streuphase  $\delta$ , [41], und bestimmt die Eigenschaften von Bose-Einstein-Kondensaten, [42, 43]. Gribakin und Flambaum zeigten, dass die Streulänge mit der Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$  verknüpft ist, [24, 44]:

$$a = \bar{a} + \frac{b}{\tan(n_{\text{th}}\pi)} \quad (2.47)$$

und dieser Zusammenhang gilt in drei Dimensionen,<sup>14</sup> wobei sich  $\bar{a}$  und  $b$  rein aus dem Potentialschwanz bestimmen.<sup>15</sup> Verwendet man nun (2.24) um  $n_{\text{th}}$  zu ersetzen, erhält man unter Ausnutzung der Periodizität des Tangens den gewünschten Zusammenhang zwischen  $a$  und  $E_n$ :

$$a = \bar{a} + \frac{b}{\tan[\pi F(E_n)]}. \quad (2.48)$$

Kennt man den Wert einer speziellen Bindungsenergie  $E_n$  und zusätzlich noch die exakte Quantisierungsfunktion  $F(E)$  in diesem Energiebereich, so lässt sich sehr einfach die Streulänge  $a$  bestimmen.

**Dissoziationsenergie:** Eine weitere Anwendung ist die Bestimmung der Dissoziationsenergie  $D_{\text{diss}}$ . Die Dissoziationsenergie ist der Energiebetrag, welcher notwendig ist, den Grundzustand bei  $n = 0$  an die Schwelle bei  $E = 0$  zu heben. Die Dissoziationsenergie liefert die Verbindung zwischen den ‘spektroskopischen Energien’  $D_n > 0$  und den Eigenenergien  $E_n < 0$ :

$$D_n - D_{\text{diss}} = E_n. \quad (2.49)$$

Die spektroskopische Energie  $D_n$  spiegelt die Energie wieder, die nötig ist, den  $(n+1)$ ten Zustand vom Grundzustand aus zu erreichen. Kombiniert man die Quantisierungsregel (2.24):

$$n_{\text{th}} - n = F(E_n) = F(D_n - D_{\text{diss}}) \quad (2.50)$$

für die benachbarten Zustände mit Quantenzahlen  $n - 1$  und  $n$ , so erhält man folgende Gleichung:

$$1 = F(D_{n-1} - D_{\text{diss}}) - F(D_n - D_{\text{diss}}). \quad (2.51)$$

<sup>14</sup>Für das zweidimensionale Analogon siehe Formel (4.49).

<sup>15</sup> $\bar{a} - ib$  entspricht der komplexen Streulänge  $\mathfrak{a}$ , welche die führende Ordnung der Energieabhängigkeit der komplexen  $s$ -Wellen Streuphase  $\mathfrak{b}$  bei einlaufenden, absorbierenden Randbedingungen beschreibt, [45].

Diese gestattet es, die unbekannt Dissoziationsenergie  $D_{\text{diss}}$  unter Kenntnis zweier spektroskopischer Energien  $D_{n-1}$  und  $D_n$  zu bestimmen, [10].

**Anzahl von Rotationszuständen:** Obgleich die hier eingeführte und später konkret bestimmte Quantisierungsfunktion lediglich zur Bestimmung von Vibrationszuständen mit verschwindendem Drehimpuls dient,  $l = 0$  (3D) und  $m = 0$  (2D), kann diese Funktion, in Zusammenhang mit dem bekannten Einfluss eines Zentrifugalterms auf die Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$ , dazu verwendet werden, die Anzahl von Rotationszuständen zu bestimmen, die ein Potential mit einem schwelennahen Zustand unterstützen kann. Des Weiteren ist es auch möglich die Rotationskonstante abzuschätzen, [46, 47].

## 2.3 Zusammenfassung der Grundlagen

Dieses zweite Kapitel diene dazu, die Grundlagen zum weiteren Verständnis der vorliegenden Arbeit zu vermitteln und ebenso das Konzept der *Quantisierungsfunktion* einzuführen. Der erste Abschnitt 2.1 war der *WKB-Theorie* gewidmet, welche es erlaubt, die exakte Wellenfunktion zu approximieren, vgl. (2.17). Dabei wurde auch die *Reflexionsphase*  $\phi$  eingeführt, die – setzt man sie *energieabhängig* an – eine Schlüsselkomponente darstellt, um einerseits die Wellenfunktion im WKB-Bereich darzustellen und um andererseits die *WKB-Quantisierung* (2.27) potentiell exakt zu gestalten. Diese WKB-Quantisierung war auch die Grundlage, um einen ersten konkreten Ausdruck für die Quantisierungsfunktion  $F$  zu erhalten, (2.30), welche zunächst rein formal zu Beginn von Abschnitt 2.2 eingeführt worden war. Diese Funktion  $F$  gestattet es ihrerseits über eine sehr einfache *Quantisierungsregel* (2.24) die Bindungsenergien in einer Potentialmulde zu bestimmen. Sehr viel Wert wurde auf die Abspaltung des *Schwanzanteils*  $F_{\text{tail}}$ , (2.42), von der vollständigen Quantisierungsfunktion  $F$  gelegt. Zum einen ist der Fokus der Arbeit auf Potentiale mit einem attraktiven, singulären Schwanz begrenzt, zum anderen sind genau diese Potentialschwänze noch am ehesten experimentell und theoretisch bekannt und analytisch zugänglich. Aus letzteren beiden Gründen resultierte auch die formale Trennung von  $F_{\text{tail}}$  und  $F_{\text{sr}}$ , (2.44). Bei schwelennahen Energien ist der Einfluss des Potentialschwanzes in  $F$  dominant, der von kurzreichweitigen Beiträgen im Potential klein und analytisch in  $E$ . Der letzte Abschnitt 2.2.4 listete einige Anwendungsmöglichkeiten der Quantisierungsfunktion auf, die sich in der weiteren Arbeit immer wieder finden lassen.

# Kapitel 3

## Quantisierungsfunktion in drei Dimensionen

Das folgende Kapitel ist der Bestimmung und der Anwendung der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$  in drei Dimensionen gewidmet. Zunächst wird im ersten Abschnitt 3.1 der allgemeine Formalismus für beliebige singuläre Potentiale betrachtet und sowohl der Nieder- als auch der Hochenergie-Limes von  $F_{\text{tail}}(E)$  bestimmt.<sup>16</sup> Für den Niederenergie-Limes wird die Theorie der Effektiven Reichweite und für den Hochenergie-Limes werden höhere WKB-Korrekturen verwendet. Auch wird ein Zusammenhang zwischen der  $s$ -Wellen Streulänge und der Schwellenquantenzahl bzw. den Bindungsenergien formuliert. Als konkrete Anwendungspotentiale werden anschließend das homogene und ein spezielles inhomogenes Potential untersucht, Abschnitt 3.2 und 3.3. Im Fall des homogenen Potentialschwanzes wird eine Interpolation von  $F_{\text{tail}}(E)$  durchgeführt, so dass die Quantisierungsfunktion für beliebige Energien angegeben werden kann. Auch werden für den homogenen Potentialschwanz zahlreiche Beispiele durchgerechnet, die sowohl in Modellpotentialen als auch in experimentellen Situationen angesiedelt sind. Diese veranschaulichen die Nützlichkeit und den Wert des Konzepts der Quantisierungsfunktion und belegen die Güte gegenüber alternativen Modellen.

### 3.1 Allgemeiner Formalismus

#### 3.1.1 Niederenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase

Ersetzt man das volle Potential  $U(r)$  der reduzierten, radialen Schrödinger-Gleichung (2.4) durch den Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$ ,<sup>17</sup> so folgt:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2\mathcal{M}}{\hbar^2} E - \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2\mathcal{M}}{\hbar^2} U_{\text{tail}}(r) \right] u_l(r) = 0. \quad (3.1)$$

Der Potentialschwanz fällt bei großen Abständen schneller als  $-1/r^2$  ab und ist bei kleinen Abständen stärker singulär als  $-1/r^2$ . Die WKB-Region von  $U_{\text{tail}}$  erstreckt sich dann bis  $r \rightarrow 0$ . Tatsächlich wird die WKB-Approximation in diesem Grenzbereich exakt und in diesem WKB-Bereich kann die exakte Lösung  $u_\kappa(r)$  der Schrödinger-Gleichung mit  $U_{\text{tail}}$  als WKB-Wellenfunktion mit Bezug auf den äußeren Umkehrpunkt geschrieben werden, siehe (2.17):

$$u_\kappa(r) = u_{\text{WKB}}(r) = \frac{\mathcal{D}(\kappa)}{\sqrt{p_\kappa(r)}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_r^{r_{\text{out}}(E)} p_\kappa(r') dr' - \frac{\phi_{\text{out}}(E)}{2} \right), \quad (3.2)$$

<sup>16</sup>Der Begriff Hochenergie-Limes bezieht sich auf den Grenzfall  $E \rightarrow -\infty$  bzw.  $\kappa \rightarrow +\infty$ .

<sup>17</sup>Wir betrachten hier nur den Fall von  $s$ -Wellen, d.h. Drehimpuls  $l = 0$ . Es gilt die Nomenklatur  $u_{l=0} = u = u_\kappa$ .

mit  $r_{\text{out}}(E)$  als klassischen Umkehrpunkt zur Energie  $E = -\hbar^2\kappa^2/(2\mathcal{M})$ .  $r$  liegt dabei im WKB-Bereich. Die äußere Reflexionsphase ist eindeutig darüber definiert, dass sie die exakte Wellenfunktion im Innenraum widerspiegelt und konsistent den Übergang in den klassisch verbotenen Bereich regelt, siehe (2.22). Die exakte Wellenfunktion besitzt im Außenbereich eine exponentiell abklingende Gestalt:

$$u_\kappa(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} \exp(-\kappa r). \quad (3.3)$$

Der Übergang  $u_{\text{WKB}}(r) \rightarrow u_\kappa(r)$  bei  $r \rightarrow 0$  bestimmt den Vorfaktor  $\mathcal{D}(\kappa)$ .  $p_\kappa$  entspricht dem lokalen, klassischen Impuls, (2.6), welcher im Bereich  $0 < r < r_{\text{out}}(E)$  einen positiven Wert besitzt.

Um mittels der Theorie der Effektiven Reichweite – welche ihrerseits aus der Streutheorie stammt, [10, 45, 48] – das Schwellenverhalten der Reflexionsphase zu bestimmen, führt man zum einen zwei Wellenfunktionen  $u_{\kappa_j}$  ( $j = 1, 2$ ) ein, welche die Schrödinger-Gleichung mit  $U = U_{\text{tail}}$  bei den Energien  $E_j = -\hbar^2\kappa_j^2/(2\mathcal{M})$  lösen und zum anderen zwei Lösungen  $v_{\kappa_j}$  der freien Schrödinger-Gleichung ohne Potential, die den selben Randbedingungen gehorchen:

$$v_{\kappa_j}(r) \equiv \exp(-\kappa_j r) \quad \text{und} \quad u_{\kappa_j}(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} v_{\kappa_j}(r). \quad (3.4)$$

Aus der Schrödinger-Gleichung folgt für beliebige Ober- und Untergrenzen  $r_u$  und  $r_l$ :

$$\int_{r_l}^{r_u} (u_{\kappa_1} u_{\kappa_2}'' - u_{\kappa_2}'' u_{\kappa_1}) dr = [u_{\kappa_1} u_{\kappa_2}' - u_{\kappa_2}' u_{\kappa_1}]_{r_l}^{r_u} = (\kappa_2^2 - \kappa_1^2) \int_{r_l}^{r_u} u_{\kappa_1} u_{\kappa_2} dr. \quad (3.5)$$

Der Beitrag der Obergrenze im mittleren Ausdruck verschwindet im Limes  $r_u \rightarrow +\infty$ , da  $u_{\kappa_j} \sim \exp(-\kappa_j r)$  und  $u_{\kappa_j}' \sim -\kappa_j \exp(-\kappa_j r)$ . Den Beitrag der Untergrenze  $r_l$  erhält man durch Anwendung der Formel (3.2) und ihrer Ableitungen:

$$u_{\kappa_j}'(r) = \frac{\mathcal{D}(\kappa)}{\sqrt{p_{\kappa_j}(r)}} \left[ -\frac{1}{2} \frac{p_{\kappa_j}'(r)}{p_{\kappa_j}(r)} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_r^{r_{\text{out}}(E_j)} p_{\kappa_j}(r') dr' - \frac{\phi_{\text{out}}(E_j)}{2} \right) + \frac{p_{\kappa_j}(r)}{\hbar} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_r^{r_{\text{out}}(E_j)} p_{\kappa_j}(r') dr' - \frac{\phi_{\text{out}}(E_j)}{2} \right) \right]. \quad (3.6)$$

Da  $U_{\text{tail}}$  singulärer als  $-1/r^2$  für kleine  $r$  ist, verschwindet  $1/p_{\kappa_j}$  schneller als  $r$  und die Beiträge des Kosinus in (3.6) zum Produkt  $u_{\kappa_i} u_{\kappa_j}'$  verschwinden für  $r_l \rightarrow 0$ . Mit folgenden Abkürzungen:

$$S_{\text{tail}}(E) = \int_{r_l}^{r_{\text{out}}(E)} p_\kappa(r) dr \quad \text{und} \quad I_{\kappa_j} = \frac{S_{\text{tail}}(E_j)}{\hbar} - \frac{\phi_{\text{out}}(E_j)}{2} \quad (3.7)$$

folgt aus den Gleichungen (3.2) und (3.6) sowie einem Additionstheorem:

$$[u_{\kappa_1} u_{\kappa_2}' - u_{\kappa_2}' u_{\kappa_1}]_{r_l \rightarrow 0} = \frac{\mathcal{D}(\kappa_1)\mathcal{D}(\kappa_2)}{\hbar} \sin(I_{\kappa_2} - I_{\kappa_1}). \quad (3.8)$$

Die Einzelintegrale divergieren für  $r_l \rightarrow 0$ , aber die Differenz  $S_{\text{tail}}(E_2) - S_{\text{tail}}(E_1)$  bleibt endlich.

Die freie Schrödinger-Gleichung ohne Potential liefert:

$$[v_{\kappa_1} v_{\kappa_2}' - v_{\kappa_2}' v_{\kappa_1}]_{r_l}^{r_u} = (\kappa_2^2 - \kappa_1^2) \int_{r_l}^{r_u} v_{\kappa_1} v_{\kappa_2} dr. \quad (3.9)$$

Abermals verschwinden die Beiträge der Obergrenze, während die Untergrenze sich folgendermaßen vereinfacht:

$$[v_{\kappa_1} v'_{\kappa_2} - v'_{\kappa_1} v_{\kappa_2}]_{r_l \rightarrow 0} = \kappa_1 - \kappa_2. \quad (3.10)$$

Die Kombination der Gleichungen (3.8) und (3.10) ergibt:

$$\frac{\mathcal{D}(\kappa_1)\mathcal{D}(\kappa_2)}{\hbar} \sin(I_{\kappa_2} - I_{\kappa_1}) = \kappa_2 - \kappa_1 + (\kappa_2 - \kappa_1)^2 \int_0^{+\infty} [u_{\kappa_1}(r)u_{\kappa_2}(r) - v_{\kappa_1}(r)v_{\kappa_2}(r)] dr. \quad (3.11)$$

Wählt man  $\kappa_1 = 0$  und lässt bei  $\kappa_2$  den Index 2 weg, so gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{D}(0)\mathcal{D}(\kappa)}{\hbar} \sin \left[ \frac{S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)}{\hbar} - \frac{\phi_{\text{out}}(0) - \phi_{\text{out}}(E)}{2} \right] \\ = \kappa + \kappa^2 \int_0^{+\infty} [u_0(r)u_{\kappa}(r) - v_0(r)v_{\kappa}(r)] dr. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Diese Gleichung invertiert, liefert einen *exakten* Ausdruck für die äußere Reflexionsphase im singulären Potential  $U_{\text{tail}}$ :

$$\frac{\phi_{\text{out}}(E)}{2} = \frac{\phi_{\text{out}}(0)}{2} - \frac{S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)}{\hbar} + \arcsin \left[ \frac{\hbar[\kappa - \rho(E)\kappa^2]}{\mathcal{D}(0)\mathcal{D}(\kappa)} \right], \quad (3.13)$$

mit einer neu definierten Länge:

$$\rho(E) = \int_0^{+\infty} [v_0(r)v_{\kappa}(r) - u_0(r)u_{\kappa}(r)] dr. \quad (3.14)$$

Um Beiträge der Ordnung  $\kappa^2$  des letzten Terms in Formel (3.13) zu ermitteln, benötigt man zum einen den Schwellenwert der Länge  $\rho(E)$  bei  $E \rightarrow 0$  ( $v_0(r) = 1$ ):

$$\rho(0) = \int_0^{+\infty} [v_0^2(r) - u_0^2(r)] dr = \int_0^{+\infty} [1 - u_0^2(r)] dr \equiv \rho_{\text{eff}}, \quad (3.15)$$

dies ist die *Effektive Reichweite für Bindungszustände*.

Zum anderen ist Kenntnis des Verhaltens von  $\mathcal{D}(\kappa)$  bis zum Term linear in  $\kappa$  notwendig. Dies ermittelt man über ein wohlbekanntes Schema, [25], welches auf zwei linear unabhängigen Schwellenlösungen der Schrödinger-Gleichung (mit dem Potential  $U_{\text{tail}}$ ) beruht. Diese beiden Lösungen streben gegen 1 bzw.  $r$ :

$$u_0(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} v_0(r) = 1 \quad \text{und} \quad w_0(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} r. \quad (3.16)$$

Im WKB-Bereich können sowohl  $u_0$  als auch  $w_0$  durch WKB-Ausdrücke genähert werden:

$$\begin{aligned} u_0(r) &= \frac{D_0}{\sqrt{p_0(r)}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_r^{+\infty} p_0(r') dr' - \frac{\phi_0}{2} \right) \quad \text{und} \\ w_0(r) &= \frac{D_1}{\sqrt{p_0(r)}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_r^{+\infty} p_0(r') dr' - \frac{\phi_1}{2} \right). \end{aligned} \quad (3.17)$$

Hierbei ist  $D_0$  gerade der Schwellenwert der Amplitude  $\mathcal{D}(\kappa)$  und  $\phi_0$  der Schwellenwert der äußeren Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}(E)$ .

Für kleine, nicht-verschwindende Werte von  $\kappa$  kann man über eine Superposition der Funktionen  $u_0$  und  $w_0$  eine Lösung  $u_{\kappa}$  der Schrödinger-Gleichung erstellen, die bis zur Ordnung  $\mathcal{O}(\kappa)$  korrekt ist und den abfallenden Randbedingungen gehorcht. Da die Energie  $E$  linear in die

Schrödinger-Gleichung eingeht und man dabei  $E$  als Störung der Differentialgleichung ansehen kann, ist eine Überlagerung von Schwellenlösungen in der Lage, die Wellenfunktion für Ordnungen unter  $\mathcal{O}(E)$  darzustellen, [25]:

$$u_\kappa(r) \stackrel{\kappa r \rightarrow 0}{\equiv} u_0(r) - \kappa w_0(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} 1 - \kappa r. \quad (3.18)$$

Für kleine Abstände  $r$  setzt man die WKB-Gestalt für  $u_0$  und  $w_0$  ein:

$$\begin{aligned} u_\kappa(r) &= \frac{D_0}{\sqrt{p_0}} \left[ \cos \left( \frac{S_{\text{tail}}(0)}{\hbar} - \frac{\phi_0}{2} \right) - \frac{D_1}{D_0} \kappa \cos \left( \frac{S_{\text{tail}}(0)}{\hbar} - \frac{\phi_1}{2} \right) \right] \\ &= \frac{D_0}{\sqrt{p_0}} \left[ 1 - \frac{D_1}{D_0} \kappa \cos \left( \frac{\phi_0 - \phi_1}{2} \right) \right] \\ &\quad \times \cos \left[ \frac{S_{\text{tail}}(0)}{\hbar} - \frac{\phi_0}{2} - \frac{D_1}{D_0} \kappa \sin \left( \frac{\phi_0 - \phi_1}{2} \right) \right] + \mathcal{O}(\kappa^2), \end{aligned} \quad (3.19)$$

mit  $S_{\text{tail}}(0)$  definiert über (3.7) mit  $E = 0$ ,  $r_{\text{out}}(0) \rightarrow +\infty$  und  $r_l$  irgendwo im WKB-Bereich. Vergleicht man die Amplitude der Wellenfunktion (3.19) mit dem alternativen Ausdruck (3.2), so folgt:

$$\mathcal{D}(\kappa) = D_0 \left[ 1 - \frac{D_1}{D_0} \kappa \cos \left( \frac{\phi_0 - \phi_1}{2} \right) \right] + \mathcal{O}(\kappa^2). \quad (3.20)$$

Betrachtet man weiter die Phase der Wellenfunktion (3.19) mit Formel (3.2), so gilt:

$$\frac{\phi_{\text{out}}(E)}{2} = \frac{\phi_0}{2} - \frac{S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)}{\hbar} + b\kappa + \mathcal{O}(\kappa^2), \quad (3.21)$$

wobei die *Schwellenlänge*  $b$ , [49], gegeben ist durch:

$$b = \frac{D_1}{D_0} \sin \left( \frac{\phi_0 - \phi_1}{2} \right). \quad (3.22)$$

Entwickelt man den letzten Term der rechten Seite in (3.13), ergibt sich die nächsthöhere Ordnung der Entwicklung der äußeren Reflexionsphase:

$$\frac{\phi_{\text{out}}(E)}{2} \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{\phi_{\text{out}}(0)}{2} - \frac{S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)}{\hbar} + b\kappa - \frac{(d\kappa)^2}{2} \equiv \frac{\phi_{\text{out}}^{\text{low}}(E)}{2}. \quad (3.23)$$

Die *Effektive Länge*  $d$  bestimmt sich über:

$$\frac{d^2}{2} = b(\rho_{\text{eff}} - \bar{a}), \quad (3.24)$$

mit:

$$\bar{a} = \frac{D_1}{D_0} \cos \left( \frac{\phi_0 - \phi_1}{2} \right) = b \cot \left( \frac{\phi_0 - \phi_1}{2} \right) \quad (3.25)$$

als der *Mittleren Streulänge*, [25, 44]. Durch den Vergleich der Herleitungen von (3.21) mit (3.23) erhält man den Zusammenhang  $\hbar/\mathcal{D}(0)^2 = b$ . Die äußere Reflexionsphase ist aufgrund des Terms  $S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)$  in Schwellennähe nicht-analytisch in der Energie  $E$ .

Die Definition der Effektiven Reichweite für Bindungszustände  $\rho_{\text{eff}}$  in Formel (3.15) erinnert an die Effektive Reichweite in gewöhnlicher Streutheorie, [48]. Hier ist jedoch wichtig festzuhalten, dass die Wellenfunktionen  $v_0$  und  $u_0$ , die im Rahmen der Streutheorie eingehen, sich wie  $1 - r/a$  verhalten, mit  $a$  als Streulänge, die auf dem gesamten Potential  $U$  basiert. In (3.15) gilt  $v_0 = 1$  und  $u_0 \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} 1$ , (3.4), und  $\rho_{\text{eff}}$  beruht auf dem Potentialschwanz alleine.  $\rho_{\text{eff}}$  ist wohldefiniert für jedes Potential, welches schneller als  $-1/r^3$  für große  $r$  abfällt.

### 3.1.2 Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion

Nun kann der Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$  angegeben werden. Bereits im vorangegangenen Kapitel wurde der Schwanzanteil von  $F$  definiert, (2.42), und mit der Vorarbeit bzgl. der äußeren Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}$ , (3.23), gilt folgende Entwicklung:

$$F_{\text{tail}}(E) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{b\kappa}{\pi} - \frac{(d\kappa)^2}{2\pi} \equiv F_{\text{tail}}^{\text{low}}(E), \quad (3.26)$$

vgl. (2.45). Die Differenz der Wirkungen in der Definition der Quantisierungsfunktion hob sich exakt gegen den entsprechenden Anteil der Reflexionsphase weg. Allerdings ist die Reichweite der Gültigkeit dieses Ausdrucks auf  $\kappa b \lesssim 1$  beschränkt, d.h. nur der höchste Zustand mit  $n_{\text{th}} - n < 1$  kann erfasst werden.

Der gesamte Ausdruck der Quantisierungsfunktion  $F$  bis zur linearen Ordnung in der Energie ist durch die Kombination von (2.45) bzw. (3.26) und (2.44) gegeben. Es folgt:

$$F(E) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{b\kappa}{\pi} - \frac{(d\kappa)^2}{2\pi} + \gamma_{\text{sr}}E. \quad (3.27)$$

Bis  $\mathcal{O}(\kappa)$  kann der Term  $\gamma_{\text{sr}}E$  weggelassen werden und bereits bei Potentialen mit Schwänzen singularer als  $-1/r^2$  gilt die universelle Schwellenversion der vollen Quantisierungsfunktion:

$$F(E) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{b\kappa}{\pi}, \quad (3.28)$$

siehe auch [25, 50, 51].

### 3.1.3 Streulänge und (schwennennahe) Bindungszustände

#### 3.1.3.1 Streulänge in Abhängigkeit der Schwellenquantenzahl bzw. der Bindungsenergie

Betrachtet man ein Potential, welches für  $r \rightarrow +\infty$  stärker als  $-1/r^2$  abfällt, so kann die Streulösung bei großen Abständen in folgender Form geschrieben werden:

$$\psi_{\text{reg}}(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} \sin(kr + \delta), \quad (3.29)$$

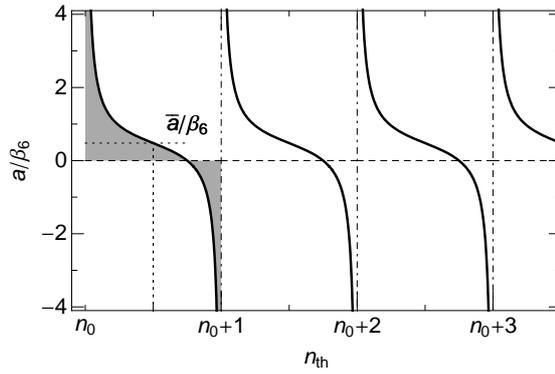
wobei  $\delta$  die reelle Phasenverschiebung aufgrund des Potentials im Vergleich zur freien Lösung darstellt. Es gilt  $E = \hbar^2 k^2 / (2M) > 0$ . Nimmt man sogar an, dass das Potential stärker als  $-1/r^4$  abfällt, so kann folgendes Verhalten für kleine Energien gefunden werden:

$$\begin{aligned} k \cot(\delta) &\stackrel{k \rightarrow 0}{\sim} -\frac{1}{a} + \frac{1}{2}k^2 r_{\text{eff}}, \\ \delta &\stackrel{k \rightarrow 0}{\sim} n\pi - ka + \mathcal{O}(k^3), \end{aligned} \quad (3.30)$$

[52, 53], mit der *Streulänge*  $a$ . Die Streulänge basiert auf den Bindungszuständen und somit auf dem gesamten Potential  $U$ .

Setzt man diese asymptotische Form für die Streuphase  $\delta$  in die Wellenfunktion (3.29) ein, so folgt eine Entwicklung derselbigen für kleine Energien und große Radien,  $kr \rightarrow 0$ :

$$\psi_{\text{reg}}(r) \rightarrow k(r - a) = k[w_0(r) - a u_0(r)]. \quad (3.31)$$



**Abbildung 3.1:** Diese Abbildung zeigt die  $s$ -Wellen Streulänge  $a$  in drei Dimensionen für eine Potentialmulde als Funktion der Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$  gemäß (3.37). Die Parameter wurden für einen homogenen Potentialschwanz, (3.56), mit  $\alpha = 6$  gewählt:  $b/\beta_6 = \bar{a}/\beta_6 = 0.4779888$ .

Im letzten Schritt wurden abermals die Schwellenlösungen (3.16) verwendet. Diese Linearkombination übernimmt man wie bei Gleichung (3.19) für den Innenraum und erhält für die Wellenfunktion den Ausdruck:

$$\psi_{\text{reg}}(r) \propto \frac{1}{\sqrt{p_0(r)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_r^{+\infty} p_0(r') dr' - \frac{\phi_0 + \phi_1}{4} - \eta\right), \quad (3.32)$$

mit der Definition:

$$\tan(\eta) = \frac{a + \frac{D_1}{D_0}}{a - \frac{D_1}{D_0}} \tan\left(\frac{\phi_0 - \phi_1}{4}\right). \quad (3.33)$$

Im Vergleich dazu stellt man die volle WKB-Lösung mit Bezug zum inneren Umkehrpunkt auf:

$$\psi_{\text{reg}}(r) = \frac{1}{\sqrt{p_0(r)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{r_{\text{in}}(0)}^r p_0(r') dr' - \frac{\phi_{\text{in}}(0)}{2}\right). \quad (3.34)$$

Diese Funktion bei  $E = 0$  ist bis zur Ordnung  $\mathcal{O}(\kappa)$  ein exakter Ausdruck der Streulösung, da sich diese Wellenfunktion auf den inneren Umkehrpunkt bezieht und dort jedwede physikalische Größe analytisch in der Energie  $E$  ist.

Ein Vergleich der Argumente der Wellenfunktionen (3.32) und (3.34) liefert für die Phase  $\eta$ :

$$\eta = (n_{\text{th}} - n) \pi + \frac{\phi_0 - \phi_1}{4}. \quad (3.35)$$

Den Ausdruck (3.33) kann man nach  $a$  auflösen und sieht folgende Gleichheit, indem zusätzlich (3.35) verwendet wird:

$$a = \frac{D_1}{D_0} \sin\left(\frac{\phi_0 - \phi_1}{2}\right) \left[ \frac{1}{\tan\left(\frac{\phi_0 - \phi_1}{2}\right)} + \frac{1}{\tan(n_{\text{th}}\pi)} \right] = \frac{b}{\tan\left(\frac{\phi_0 - \phi_1}{2}\right)} + \frac{b}{\tan(n_{\text{th}}\pi)}, \quad (3.36)$$

und damit:

$$a = \bar{a} + \frac{b}{\tan(n_{\text{th}}\pi)}. \quad (3.37)$$

$\bar{a}$  steht dabei für die Mittlere Streulänge, (3.25), die nur auf den Parametern des Randbereiches basiert. Dies entspricht dem Ergebnis von Gribakin und Flambaum, [44], wie es bereits

in Abschnitt 2.2.4 vorgestellt wurde (auch [24, 25]). Abermals erscheint die Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$ , die auf dem gesamten Potential  $U$  beruht, (2.31).

In Abbildung 3.1 erkennt man eine Darstellung der Streulänge in Abhängigkeit der Schwellenquantenzahl. Es wurde dabei eine Potentialmulde mit einem homogenen, singulären Schwanz  $-1/r^6$  untersucht (für die Parameter siehe (3.61) bzw. Tabelle 3.1). Für ganzzahlige Werte  $n_0$  von  $n_{\text{th}}$  ist  $a$  nicht definiert. Übersteigt die Schwellenquantenzahl einen solchen Wert  $n_0$ , so sinkt die Streulänge monoton von  $+\infty$  bis  $-\infty$  bei knapp unterhalb  $n_0 + 1$  ab. Bei  $n_{\text{th}} = n_0 + 1/2$  gilt  $a = \bar{a}$ .

Der Name Mittlere Streulänge basiert darauf, dass diese Größe durch Mittelung der Streulängen eines Intervalls von Potentialtiefen entsteht. Das zeigt sich in dem Integral:

$$\int_{n_0}^{n_0+1} \left[ \bar{a} + \frac{b}{\tan(n_{\text{th}}\pi)} \right] dn_{\text{th}} = \int_{n_0+x}^{n_0+1-x} \left[ \bar{a} + \frac{b}{\tan(n_{\text{th}}\pi)} \right] dn_{\text{th}} \Big|_{x \rightarrow 0} = \bar{a} - 2\bar{a}x \Big|_{x \rightarrow 0} = \bar{a}. \quad (3.38)$$

Die Integration über  $n_{\text{th}}$  von  $n_0$  bis  $n_0 + 1$  spiegelt eine volle Periode der Streulänge wieder, siehe auch Abbildung 3.1. Dort ist die Integrationsfläche grau unterlegt und als waagrechte Linie der Wert  $\bar{a}$  markiert.

Wie bereits im vorherigen Kapitel unter 2.2.4 gezeigt, wird die Quantisierungsregel (2.24) verwendet, um  $n_{\text{th}}$  auszudrücken und es folgt – unter Ausnutzung der Periodizität des Tangens – ein Zusammenhang zwischen der Streulänge  $a$  und einer Bindungsenergie  $E_n$ :

$$a = \bar{a} + \frac{b}{\tan[\pi F(E_n)]}. \quad (3.39)$$

Ist eine beliebige Bindungsenergie  $E_n$  und zusätzlich noch die Quantisierungsfunktion  $F(E)$  für deren Energiebereich bekannt, so lässt sich sehr einfach die Streulänge  $a$  bestimmen.

### 3.1.3.2 Streulänge in Abhängigkeit von schwelennahen Bindungsenergien

Interessant ist nun eine Entwicklung der Formel (3.39) für den Bereich, für den man die Quantisierungsfunktion  $F$  tatsächlich kennt. Bei schwelennah gebundenen Zuständen mit  $E_n \rightarrow 0$  ist  $F(E)$  bis zur linearen Ordnung in der Energie  $E$  bekannt, (3.27). Dies gestattet eine Entwicklung der Streulänge nach der Energie:

$$\begin{aligned} a &= \bar{a} + \frac{b}{\tan[\pi F(E_n)]} = \bar{a} + \frac{b}{\tan[\pi F_{\text{tail}}(E_n) + \pi F_{\text{sr}}(E_n)]} \\ &\stackrel{E_n \rightarrow 0}{\sim} \bar{a} + \frac{b}{\tan \left[ b\kappa_n - \frac{1}{2}(d\kappa_n)^2 + \pi\gamma_{\text{sr}}E_n \right]} \\ &= \bar{a} + \frac{1}{\kappa_n} + \frac{d^2}{2b} + \pi \frac{\hbar^2 \gamma_{\text{sr}}}{2\mathcal{M}b} + \mathcal{O}(\kappa_n), \end{aligned} \quad (3.40)$$

also:

$$a \stackrel{E_n \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{\kappa_n} + \rho_{\text{eff}} + \pi \frac{\hbar^2 \gamma_{\text{sr}}}{2\mathcal{M}b} + \mathcal{O}(\kappa_n). \quad (3.41)$$

Hierbei wurde (3.24) verwendet. Nach der Ordnung  $\mathcal{O}(\kappa_n^{-1})$  folgt ein konstanter Anteil und dieser entspricht nicht – wie man vermuten könnte, [17, 44] – der Mittleren Streulänge  $\bar{a}$ ,

sondern der Effektive Reichweite für Bindungszustände  $\rho_{\text{eff}}$ . Zusätzlich existiert noch ein kleiner Term mit  $\gamma_{\text{sr}}$ , welcher durch die kurzreichweitigen Effekte entsteht. Mit (2.46) folgt:

$$\frac{\hbar^2 \gamma_{\text{sr}}}{2\mathcal{M}b} = \beta_{\text{sr}} \frac{\beta_{\text{sr}}}{b} \ll \beta_{\text{sr}} \ll \rho_{\text{eff}}. \quad (3.42)$$

Es wurde wieder die typische Längenskala  $\beta_{\text{sr}}$  der Innenraumeffekte eingesetzt und ausgenutzt, dass  $\beta_{\text{sr}}$  viel kleiner als die Längenskala  $\beta$  des Außenraums ist, welche die Größen  $b$ ,  $\rho_{\text{eff}}$  etc. bestimmt. Der konstante Anteil der schwelennahen Entwicklung (3.42) entspricht also im Wesentlichen der Effektiven Reichweite für Bindungszustände.

### 3.1.4 Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase

Gleichwohl wir über das Verhalten von  $F_{\text{sr}}(E)$  bei hohen Energien  $E \rightarrow -\infty$  keinerlei Aussage treffen können – und diese auch nicht unbedingt sinnvoll wäre, da eine endlich tiefe Potentialmulde vorliegt – ist es für spätere Anwendungen dennoch sinnvoll sich neben dem Niederenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase auch dem Hochenergie-Bereich der Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}(E)$  im singulären Potentialschwanz bei  $E \rightarrow -\infty$  zuzuwenden. Die äußere Reflexionsphase ist, wie bereits mehrmals erwähnt wurde, der wichtigste Anteil, um den Schwanzanteil der Quantisierungsfunktion,  $F_{\text{tail}}(E)$ , zu bestimmen.

Im singulären Potential stellt – gemäß der globalen Unterteilung eines physikalischen Problems, vgl. (2.8) – die Hochenergie-Region den semiklassischen Bereich dar. Hier ist es über höhere Ordnungen der Entwicklung der Phase  $\bar{S}(r)$  nach  $\hbar$ , (2.11), möglich, die WKB-Approximation zu verfeinern, [54, 55].

Erinnern wir uns an die Ausdrücke (2.13) und (2.14), welche als erste Bestandteile der Entwicklung (2.11) die gewöhnliche WKB-Wellenfunktion (2.17) bestimmen. Der Term  $\bar{S}_2$ , (2.15), würde sich in der Phase von (2.9) bzw. dem Argument von (2.17) äußern, da er in der Entwicklung (2.11) den Vorfaktor  $i^2$  besitzt.  $\bar{S}_3$  wäre ein weiterer Vorfaktor zur WKB-Wellenfunktion,  $\bar{S}_4$  wieder ein Bestandteil des Arguments. Es gilt allgemein, dass  $\bar{S}_{2k}$ , mit  $k \in \mathbb{N}_0$ , immer eine Korrektur des Arguments der WKB-Welle (2.17) hervorruft:

$$\psi_{\text{WKB}}(r) \propto \cos \left( \frac{1}{\hbar} |\bar{S}_0(r)| - \hbar |\bar{S}_2(r)| + \hbar^3 |\bar{S}_4(r)| - \hbar^5 |\bar{S}_6(r)| + \hbar^7 |\bar{S}_8(r)| - \dots - \frac{\pi}{4} \right). \quad (3.43)$$

Für die unkorrigierte äußere Reflexionsphase wurde hier der Wert  $\pi/2$  gewählt, da die konventionelle Wahl der Phase, (2.23), im semiklassischen Limes richtig ist.

Das Konzept der energieabhängigen Reflexionsphasen gestattet es, über die korrekte Wahl der Phase  $\phi_{\text{out}}(E)$  die WKB-Approximation exakt zu gestalten. Es ist somit legitim den Ausdruck (3.43) mit der gewöhnlichen Gestalt:

$$\psi_{\text{WKB}}(r) \propto \left( \frac{1}{\hbar} |\bar{S}_0(r)| - \frac{\phi_{\text{out}}(E)}{2} \right) \quad (3.44)$$

zu vergleichen – solange man  $r$  im WKB-Bereich, d.h. bei singulären Potentialen bei  $r \rightarrow 0$  wählt. Für die Phase entsteht die folgende Entwicklung:

$$\phi_{\text{out}}(E) \stackrel{E \rightarrow -\infty}{\sim} \frac{\pi}{2} + 2\hbar |\bar{S}_2(r \rightarrow 0)| - 2\hbar^3 |\bar{S}_4(r \rightarrow 0)| + 2\hbar^5 |\bar{S}_6(r \rightarrow 0)| - 2\hbar^7 |\bar{S}_8(r \rightarrow 0)| + \dots \quad (3.45)$$

Es ist zu beachten, dass die Entwicklung (2.11) für  $E \rightarrow -\infty$  keine konvergente, sondern lediglich eine asymptotische Reihe darstellt, d.h. höhere Terme der Entwicklung in (3.45) dehnen nicht unbedingt den Gültigkeitsbereich zu niedrigeren Energien aus, gleichwohl jedoch die höheren Ordnungen der Entwicklung der äußeren Reflexionsphase nach der Energie  $E$  durch immer mehr Terme in (3.45) immer besser erfasst werden.

Die ersten beiden bekannten Terme lauten ( $p$  ist der lokale, klassische Impuls):

$$\bar{S}_0(r) = \pm \int_r^{r_{\text{out}}(E)} p(r') dr', \quad (3.46)$$

$$\bar{S}_2(r) = \pm \int_r^{r_{\text{out}}(E)} \left[ \frac{p''(r')}{4p^2(r')} - \frac{3(p'(r'))^2}{8p^3(r')} \right] dr' = \mp \int_r^{r_{\text{out}}(E)} \frac{1}{\sqrt{p(r')}} \left[ \frac{d^2}{dr'^2} \frac{1}{\sqrt{p(r')}} \right] dr'. \quad (3.47)$$

Die dritte, vierte und fünfte (damit die höchste in dieser Arbeit verwendete) Ordnung sind:

$$\bar{S}_4(r) = \pm \int_r^{r_{\text{out}}(E)} \left[ -\frac{297(p'(r'))^4}{128p^7(r')} + \frac{99(p'(r'))^2 p''(r')}{32p^6(r')} - \frac{13(p''(r'))^2}{32p^5(r')} - \frac{5p'(r')p^{(3)}(r')}{8p^5(r')} + \frac{p^{(4)}(r')}{16p^4(r')} \right] dr', \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned} \bar{S}_6(r) = \pm \int_r^{r_{\text{out}}(E)} & \left[ -\frac{50139(p'(r'))^6}{1024p^{11}(r')} + \frac{50139(p'(r'))^4 p''(r')}{512p^{10}(r')} - \frac{11037(p'(r'))^2 (p''(r'))^2}{256p^9(r')} \right. \\ & + \frac{301(p''(r'))^3}{128p^8(r')} - \frac{1419(p'(r'))^3 p^{(3)}(r')}{64p^9(r')} + \frac{347p'(r')p''(r')p^{(3)}(r')}{32p^8(r')} \\ & - \frac{49(p^{(3)}(r'))^2}{128p^7(r')} + \frac{435(p'(r'))^2 p^{(4)}(r')}{128p^8(r')} - \frac{5p''(r')p^{(4)}(r')}{8p^7(r')} \\ & \left. - \frac{21p'(r')p^{(5)}(r')}{64p^7(r')} + \frac{p^{(6)}(r')}{64p^6(r')} \right] dr', \quad (3.49) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{S}_8(r) = \pm \int_r^{r_{\text{out}}(E)} & \left[ -\frac{69533397(p'(r'))^8}{32768p^{15}(r')} + \frac{23177799(p'(r'))^6 p''(r')}{4096p^{14}(r')} \right. \\ & - \frac{17714475(p'(r'))^4 (p''(r'))^2}{4096p^{13}(r')} + \frac{971835(p'(r'))^2 (p''(r'))^3}{1024p^{12}(r')} \\ & - \frac{57821(p''(r'))^4}{2048p^{11}(r')} - \frac{1365831(p'(r'))^5 p^{(3)}(r')}{1024p^{13}(r')} \\ & + \frac{373665(p'(r'))^3 p''(r')p^{(3)}(r')}{256p^{12}(r')} - \frac{66531p'(r')(p''(r'))^2 p^{(3)}(r')}{256p^{11}(r')} \\ & - \frac{101903(p'(r'))^2 (p^{(3)}(r'))^2}{1024p^{11}(r')} + \frac{6601p''(r')(p^{(3)}(r'))^2}{512p^{10}(r')} \\ & + \frac{469035(p'(r'))^4 p^{(4)}(r')}{2048p^{12}(r')} - \frac{20805(p'(r'))^2 p''(r')p^{(4)}(r')}{128p^{11}(r')} \\ & + \frac{5385(p''(r'))^2 p^{(4)}(r')}{512p^{10}(r')} + \frac{4105p'(r')p^{(3)}(r')p^{(4)}(r')}{256p^{10}(r')} - \frac{181(p^{(4)}(r'))^2}{512p^9(r')} \\ & - \frac{14625(p'(r'))^3 p^{(5)}(r')}{512p^{11}(r')} + \frac{2829p'(r')p''(r')p^{(5)}(r')}{256p^{10}(r')} - \frac{153p^{(3)}(r')p^{(5)}(r')}{256p^9(r')} \\ & + \frac{1281(p'(r'))^2 p^{(6)}(r')}{512p^{10}(r')} - \frac{91p''(r')p^{(6)}(r')}{256p^9(r')} - \frac{9p'(r')p^{(7)}(r')}{64p^9(r')} \\ & \left. + \frac{p^{(8)}(r')}{256p^8(r')} \right] dr'. \quad (3.50) \end{aligned}$$

Die Integrationsobergrenze wurde bereits als  $r_{\text{out}}(E)$  gewählt, da sich die Phase  $\pi/2$  in (3.43) bzw.  $\phi_{\text{out}}(E)$  in (3.44) auf den äußeren Umkehrpunkt bezieht. Nun stellt aber  $r_{\text{out}}(E)$  eine

Nullstelle von  $p(r)$  dar und somit einen Pol der Funktionen  $\bar{S}_j$ . Die Integration wird daher ins Komplexe ausgeweitet, es gilt folgende Änderung:

$$\int_{r \rightarrow 0}^{r_{\text{out}}(E)} [\dots] dr' \rightsquigarrow \frac{1}{2} \oint_{\mathcal{C}} [\dots] dr', \quad (3.51)$$

mit dem komplexen Pfad  $\mathcal{C}$ , der vom Ursprung bei  $r \rightarrow 0$  entlang der reellen Achse bis zum Pol bei  $r_{\text{out}}$  läuft, diesen umrundet und zum Ursprung zurück läuft. Diese Integration kann in konkreten Fällen analytisch durchgeführt werden, ist dabei aber auf wenige Systeme beschränkt.

Es ist zu erwarten, dass die Korrektur des konventionellen, semiklassischen Wertes der Phase  $\phi_{\text{konv}} = \pi/2$ , (2.23), analytisch von einer inversen, typischen Wirkungseinheit des Systems (in Einheiten von  $\hbar$ ) abhängen wird, denn im semiklassischen Grenzfall mit  $S(E) \gg \hbar$ , (2.8) kann die inverse Wirkung  $\hbar/S(E) \ll 1$  als dimensionsloser Entwicklungsparameter dienen. Eine derartige Wirkung wäre z.B.  $|p_{\kappa}(r \rightarrow +\infty)|r_{\text{out}}(E)/\hbar = \kappa r_{\text{out}}(E)$ , also das Produkt aus asymptotischem Impuls  $p_{\kappa}(r \rightarrow +\infty) = \hbar\kappa$  und dem äußeren Umkehrpunkt. Dies stellt den ‘reduzierten klassischen Umkehrpunkt’ dar, welcher in [50] eingeführt worden ist. Als Hochenergie-Verhalten der äußeren Reflexionsphase erwartet man daher:

$$\phi_{\text{out}}(E) \stackrel{E \rightarrow -\infty}{\sim} \frac{\pi}{2} + \sum_{j=1}^{+\infty} \frac{D_j}{[\kappa r_{\text{out}}(E)]^j} \equiv \phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E). \quad (3.52)$$

### 3.1.5 Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion

Der Hochenergie-Limes von  $F_{\text{tail}}(E)$  folgt aus der Definition (2.42) in Kombination mit dem Wert der äußeren Reflexionsphase bei  $E = 0$ , z.B. (3.23), und dem Hochenergie-Grenzfall der Phase (3.52). Es gilt:

$$F_{\text{tail}}(E) \stackrel{E \rightarrow -\infty}{\sim} \frac{S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)}{\pi \hbar} - \frac{\phi_0}{2\pi} + \frac{1}{4} + \sum_{j=1}^{+\infty} \frac{D_j}{2\pi [\kappa r_{\text{out}}(E)]^j} \equiv F_{\text{tail}}^{\text{high}}(E). \quad (3.53)$$

### 3.1.6 Interpolation der äußeren Reflexionsphase und der Quantisierungsfunktion

Tatsächlich sind die Energien  $E$  bzw. die Wellenzahlen  $\kappa$  für einige schwelennahe Bindungszustände schon so groß, da sie zwar einerseits noch in den Bereich des Potentialschwanzes  $U_{\text{tail}}$  (d.h.  $r_{\text{out}}(E) \gg r_{\text{min}}$ ) und damit unter die Behandlung mit  $F_{\text{tail}}$  fallen, sie aber andererseits mit ihrer Energie und Wellenzahl bereits durch den Hochenergie-Limes von  $\phi_{\text{out}}$  bzw.  $F_{\text{tail}}$  beschrieben werden müssen. Es ist daher letztlich notwendig und erstrebenswert, die Reflexionsphase bzw. die Quantisierungsfunktion für beliebige Energien  $E$  darstellen zu können, d.h. es muss zwischen dem Niederenergie-Limes, (3.23) bzw. (3.26) (antiklassischer Limes), und dem Hochenergie-Limes, (3.52) bzw. (3.53) (semiklassischer Limes), interpoliert werden. Ein stures Weiterentwickeln der Niederenergie-Version würde nur weitere Potenzen von  $\kappa$  liefern und somit nie den Übergang zum Hochenergie-Grenzfall schaffen. Boisseau et al., [56], haben höhere Ordnungen eines Phasenkorrektur-Terms zu  $\pi/2$  bestimmt, der letztlich mit  $\phi_{\text{out}}$  übereinstimmt. Sie geben aber keinerlei Hinweis auf eine explizite Interpolation.

Ein mögliches Schema basiert auf einer glatten Funktion  $A(E)$ , welche monoton von 1 nach 0 abfällt und so einen Übergang der beiden Grenzbereiche ermöglicht. Es gilt somit für die äußere Reflexionsphase:

$$\phi_{\text{out}}^{\text{Fit}}(E) = A(E) \cdot \phi_{\text{out}}^{\text{low}}(E) + [1 - A(E)] \cdot \phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E) \quad (3.54)$$

und, mit Hilfe derselben Interpolationsfunktion  $A(E)$ , für die Quantisierungsfunktion:

$$F_{\text{tail}}(E) = A(E) \cdot F_{\text{tail}}^{\text{low}}(E) + [1 - A(E)] \cdot F_{\text{tail}}^{\text{high}}(E). \quad (3.55)$$

Konkrete Gestalten dieser interpolierenden Funktion  $A(E)$  basieren auf der konkreten Gestalt des Potentialschwanzes. Das Kriterium zur Bestimmung der Funktion ist, dass der maximale Abstand zwischen interpolierter Phase bzw. Quantisierungsfunktion und der jeweiligen numerisch exakt berechneten Größe minimal wird.

Selbstredend kann die Reflexionsphase (und damit als Folge die Quantisierungsfunktion) immer numerisch bestimmt werden, indem lediglich die radiale Schrödinger-Gleichung zu verschiedenen Energien gelöst wird und diese Lösungen an die WKB-Gestalt (2.17) gematcht werden. Der Vorteil einer konkreten Formel der Gestalt (3.54) bzw. (3.55) ist die Erzeugung eines analytischen Ausdrucks, welcher in konkret vorliegenden, numerisch nur aufwendig zugänglichen Situationen verwendet werden kann und dessen Herleitung und Anwendung auch das physikalische Verständnis schärft. Unser Ziel ist es, zum einen die Genauigkeit des Fits so hoch wie möglich zu halten, d.h. konkret, für beliebige Energien in der Phase eine Abweichung von unter  $10^{-3}$  rad zu bekommen, und zum anderen gleichzeitig die Form der Funktion  $A(E)$  so einfach wie möglich zu gestalten.

## 3.2 Anwendung auf homogene Potentialschwänze

Der Formalismus des vorangegangenen Abschnittes ist sehr allgemein und kann auf alle singulären Potentiale angewendet werden. Die in dieser Sicht einfachste Gestalt ist der homogene, singuläre Potentialschwanz:

$$U_{\text{tail}}(r) = -\frac{C_\alpha}{r^\alpha} = -\frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}} \frac{\beta_\alpha^{\alpha-2}}{r^\alpha}, \quad \text{mit } \alpha > 2. \quad (3.56)$$

Die Stärke  $C_\alpha$  (siehe Anhang A) wird mittels einer Länge  $\beta_\alpha$  ausgedrückt, diese entspricht der charakteristischen Längenskala des Potentialschwanzes, vgl. die Diskussion nach (2.45). Alle Größen, die der Schrödinger-Gleichung entspringen, hängen nicht getrennt von  $\kappa$  oder  $\beta_\alpha$  ab, sondern lediglich von dem dimensionslosen Produkt  $\kappa\beta_\alpha$ . Auch die Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  erlangt durch ihre Abhängigkeit von  $\kappa\beta_\alpha$  einen universellen Charakter für alle homogenen Potentialschwänze,  $F_{\text{tail}} = F_{\text{tail}}(\kappa\beta_\alpha)$ .

Der äußere Umkehrpunkt als Referenzpunkt der WKB-Wellen definiert sich über die Gleichung  $1 = (r/\beta_\alpha)^\alpha (\kappa\beta_\alpha)^2$  zu:

$$\frac{r_{\text{out}}(E)}{\beta_\alpha} = (\kappa\beta_\alpha)^{-2/\alpha}. \quad (3.57)$$

Abbildung 3.2 zeigt den Verlauf der äußeren Reflexionsphase im homogenen Potential für verschiedene Werte von  $\alpha$ . Im Hochenergie-Limes wird der semiklassische Wert  $\pi/2$  erreicht, jedoch ist vor allem bei niedrigen Energien eine klare Energieabhängigkeit zu erkennen.

Der Fall  $\alpha = 4$  entspricht der Wechselwirkung zwischen einem geladenen Ion und einem neutralen, polarisierbaren Atom (bzw. Molekül), vgl. Abschnitt A.1. Die retardierte Wechselwirkung eines polarisierbaren, neutralen Atoms mit einer leitenden bzw. dielektrischen, ebenen Oberfläche wird ebenfalls durch die Potenz  $\alpha = 4$  beschrieben, [57–59]. Ein Potentialschwanz mit  $\alpha = 6$  entspricht dem van der Waals-Potential zwischen zwei neutralen Atomen (bzw. Molekülen), vgl. Abschnitt A.2. Die Quantisierung hoch angeregter Zustände in einem Potential mit  $-1/r^6$  im Außenbereich ist seit mehreren Jahren aufgrund der Anwendung auf Diatome von großem Interesse, [4, 60–64].

### 3.2.1 Niederenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase

Eine Herleitung der Amplituden  $D_{0,1}$  und  $\phi_{0,1}$  aus (3.17) findet sich in [25], es gilt:

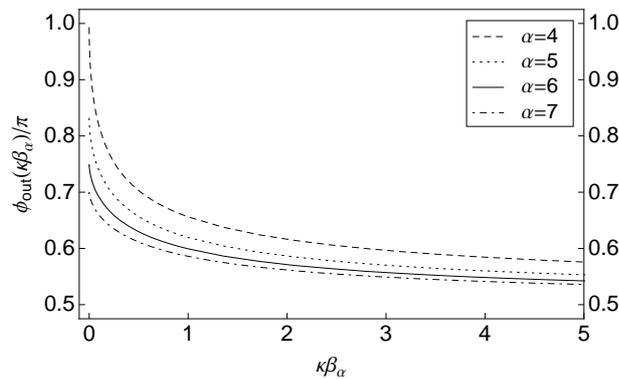
$$\begin{aligned} D_0 &= \sqrt{\frac{\hbar}{\beta_\alpha \pi}} \Gamma(1 + \nu) \frac{1}{\nu^{\nu+1/2}}, & \phi_0 &= \frac{\pi}{2} + \nu\pi, \\ D_1 &= \sqrt{\frac{\hbar \beta_\alpha}{\pi}} \Gamma(1 - \nu) \frac{1}{\nu^{\nu-1/2}}, & \phi_1 &= \frac{\pi}{2} - \nu\pi, \end{aligned} \quad (3.58)$$

mit der Abkürzung:

$$\nu = \frac{1}{\alpha - 2}. \quad (3.59)$$

Diese Parameter sind Bestandteil der WKB-Darstellungen der Null-Energie-Lösungen  $u_0$  und  $w_0$  zum Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$ , (3.56), und besitzen ein wohldefiniertes Verhalten für große Abstände, (3.16). Da zum homogenen Potentialschwanz, (3.56), die zwei exakten, linear unabhängigen Null-Energie-Lösungen bekannt sind:

$$\psi_{1,2}(r) = \sqrt{r} J_{\pm\nu}(y), \quad \text{mit } y = 2\nu \left( \frac{\beta_\alpha}{r} \right)^{1/(2\nu)}, \quad (3.60)$$



**Abbildung 3.2:** Diese Abbildung zeigt die äußere Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}(E)$  in drei Dimensionen im homogenen Potential  $U_{\text{tail}}$ , (3.56), für verschiedene Werte der Potenz  $\alpha$ . Für hohe Energien wird der semiklassische Limes  $\pi/2$  erreicht, jedoch erkennt man bei kleinen Energien eine deutliche Energieabhängigkeit der Phase. Es gilt  $\phi_{\text{out}}(0)/\pi = \phi_0/\pi = 1/2 + 1/(\alpha - 2)$ , (3.58).

vgl. [26], konnte man die obigen Parameter extrahieren. Werte von  $\phi_0$ , (3.58), für verschiedene Potenzen  $\alpha$  sind in Tabelle 3.3 auf Seite 44 zu finden.

Es ist daher möglich die Größen  $b$  und  $\bar{a}$  aus (3.22) und (3.25) zu bestimmen, [25, 50, 51, 65, 66]:

$$\begin{aligned} \frac{b}{\beta_\alpha} &= \nu^{2\nu} \frac{\Gamma(1-\nu)}{\Gamma(1+\nu)} \sin(\pi\nu), \\ \frac{\bar{a}}{\beta_\alpha} &= \nu^{2\nu} \frac{\Gamma(1-\nu)}{\Gamma(1+\nu)} \cos(\pi\nu) = \frac{b}{\beta_\alpha} \cot(\pi\nu). \end{aligned} \quad (3.61)$$

Alle Längen des Potentialschwanzes werden in Einheiten der charakteristischen Skala  $\beta_\alpha$  angegeben. Werte zu bestimmten Potenzen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Die Energieabhängigkeit der endlichen Differenz der Wirkungen kann ebenso angegeben werden, es gilt:

$$S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E) = \frac{\hbar\sqrt{\pi}}{\alpha-2} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{1}{\alpha})}{\Gamma(1 + \frac{1}{\alpha})} (\kappa\beta_\alpha)^{1-2/\alpha} = \hbar G_\alpha (\kappa\beta_\alpha)^{1-2/\alpha}, \quad (3.62)$$

vgl. [50] sowie Tabelle 3.3 auf Seite 44 für Werte des Vorfaktors  $G_\alpha$ .

Nun fehlt nur noch die Berechnung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände, um die Schwellenversion des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion angeben zu können. Dazu muss das Integral (3.15) gelöst werden. Die zugehörigen Wellenfunktionen lauten gemäß (3.60):

$$u_0(r) = \frac{\Gamma(1+\nu)}{\nu^\nu} \sqrt{\frac{r}{\beta_\alpha}} J_\nu(y) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} v_0(r) = 1, \quad \text{mit } y = 2\nu \left( \frac{\beta_\alpha}{r} \right)^{1/(2\nu)}, \quad (3.63)$$

diese erfüllen auch das korrekte Grenzverhalten (3.4). Eingesetzt in (3.15) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{eff}} &= \int_0^{+\infty} [v_0^2(r) - u_0^2(r)] dr = \int_0^{+\infty} [1 - u_0^2(r)] dr \\ &= \int_0^{+\infty} \left[ 1 - \frac{\Gamma^2(1-\nu)}{\nu^{2\nu}} \frac{r}{\beta_\alpha} J_\nu^2(y) \right] dr \\ &= \beta_\alpha (2\nu)^{2\nu+1} \left[ \int_{y_l \rightarrow 0}^{+\infty} \frac{1}{y^{2\nu+1}} dy - 2^{2\nu} \Gamma^2(\nu+1) \int_{y_l \rightarrow 0}^{+\infty} \frac{J_\nu^2(y)}{y^{4\nu+1}} dy \right] \\ &= \beta_\alpha (2\nu)^{2\nu+1} [T_1 + T_2]. \end{aligned} \quad (3.64)$$

- Zuerst der einfachere, erste Teil des Integrals. Mit  $0 < \nu < 1$  und somit  $-2\nu < 0$  ergibt sich:

$$T_1 = (2\nu)^{-1} \lim_{y \rightarrow 0} \{y^{-2\nu}\}. \quad (3.65)$$

- Der zweite Anteil wird mittels analytisch bekannter Integrale gelöst.<sup>18</sup> Für das gesuchte Integral folgt:

$$T_2 = -(2\nu)^{-1} \lim_{a \rightarrow 0} \{a^{-2\nu}\} - \frac{2^{2\nu-1} \Gamma^2(1+\nu) \Gamma(-\nu) \Gamma(\frac{1}{2}+2\nu)}{\sqrt{\pi} \Gamma(1+2\nu) \Gamma(1+3\nu)}. \quad (3.66)$$

In der Summe ergibt sich der endliche Gesamtausdruck für das Integral der Effektiven Reichweite für Bindungszustände, wobei sich die beiden Limes-Terme gegenseitig exakt aufheben. Es folgt:

$$\frac{\rho_{\text{eff}}}{\beta_\alpha} = \frac{\pi (2\nu)^{2\nu} \nu \Gamma(\frac{1}{2}+2\nu)}{\sin(\nu\pi) \Gamma(\frac{1}{2}+\nu) \Gamma(1+3\nu)}. \quad (3.67)$$

Mit  $\rho_{\text{eff}}$  ist es nun auch möglich die Effektive Länge  $d$  via (3.24) anzugeben, es gilt:

$$\left(\frac{d}{\beta_\alpha}\right)^2 = \frac{2\pi\nu^{4\nu+1} \Gamma(1-\nu)}{\Gamma(\frac{1}{2}+\nu) \Gamma(1+\nu)} \left[ \frac{2^{2\nu} \Gamma(\frac{1}{2}+2\nu)}{\Gamma(1+3\nu)} - \frac{\pi}{\Gamma^2(1+\nu) \Gamma(\frac{1}{2}-\nu)} \right]. \quad (3.68)$$

Werte der Effektiven Länge  $d$  und der Effektiven Reichweite für Bindungszustände  $\rho_{\text{eff}}$  finden sich in Tabelle 3.1.

Insgesamt folgt für den Niederenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase der bekannte Ausdruck, vgl. (3.23):

$$\frac{\phi_{\text{out}}(E)}{2} \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{\phi_0}{2} - G_\alpha(\kappa\beta_\alpha)^{1-2/\alpha} + b\kappa - \frac{(d\kappa)^2}{2} \equiv \frac{\phi_{\text{out}}^{\text{low}}(E)}{2}. \quad (3.69)$$

Die beiden Teile aus Abbildung 3.7 auf Seite 44 zeigen für die beiden wichtigen Fälle  $\alpha = 4$  (Atom-Ion Wechselwirkung) und  $\alpha = 6$  (Atom-Atom Wechselwirkung) den Verlauf des Nieder-, (3.69), und des Hochenergie-Limes, (3.96), der äußeren Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}(E)$ .

<sup>18</sup>Unter Verwendung von:

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} x^{\mu-\lambda-1} \exp\left[-\frac{a}{x}\right] J_\lambda^2(\sqrt{x}) dx &= \frac{\Gamma(-\mu) a^\mu}{2^{2\lambda} \Gamma^2(\lambda+1)} {}_1F_3\left(\lambda + \frac{1}{2}; \lambda+1, 2\lambda+1, \mu+1; a\right) \\ &+ \frac{\Gamma(\mu) \Gamma(\lambda-\mu+\frac{1}{2})}{\sqrt{\pi} \Gamma(\lambda-\mu+1) \Gamma(2\lambda-\mu+1)} \\ &\times {}_1F_3\left(\lambda-\mu-\frac{1}{2}; \lambda-\mu+1, 2\lambda-\mu+1, 1-\mu; a\right), \end{aligned}$$

mit  $\Re\{\lambda-\mu\} > -1/2$  und  $\mu \notin \mathbb{N}_0$ , [67], folgt nach einer Substitution via  $x \rightarrow y^2$ ,  $dx \rightarrow 2ydy$  und  $a \rightarrow \Gamma(1+\nu)^{1/\nu} a^2$ , sowie der Identifikation  $\lambda = \nu$  und  $\mu = -\nu$  (damit werden auch die Nebenbedingungen erfüllt) der Ausdruck:

$$\begin{aligned} 2 \int_0^{+\infty} y^{-4\nu-1} \exp\left[-\frac{a^2}{\Gamma(1+\nu)y^2}\right] J_\nu^2(y) dy \\ = \frac{\Gamma(\nu) \left(\Gamma(1+\nu)^{\frac{1}{\nu}} a^2\right)^{-\nu}}{2^{2\nu} \Gamma^2(1+\nu)} {}_1F_3(\dots; ba^2) + \frac{\Gamma(-\nu) \Gamma(\frac{1}{2}+2\nu)}{\sqrt{\pi} \Gamma(1+2\nu) \Gamma(1+3\nu)} {}_1F_3(\dots; ba^2). \end{aligned}$$

Dabei wurden die ersten vier Argumente der hypergeometrischen Funktionen  ${}_1F_3$  nicht angegeben, da allgemein  ${}_mF_n(\dots; \dots; 0) = 1$  gilt. Der Limes  $a \rightarrow 0$  in den beiden Integralen ist notwendig, um die Struktur von  $T_2$  zu erhalten.

## 3.2.2 Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion

### 3.2.2.1 Darstellung und Wertetabelle

Der Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$  ist nun ohne große Probleme anzugeben. Bereits im Kapitel 3.1.2 wurde eine Entwicklung des Schwanzanteils von  $F$  mittels der Parameter der Theorie der Effektiven Reichweiten angegeben, (3.26), und mit den konkreten Gestalten der Längen  $b$ , (3.61), und  $d$ , (3.68), gilt folgende Entwicklung:

$$F_{\text{tail}}(E) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{b\kappa}{\pi} - \frac{(d\kappa)^2}{2\pi} \equiv F_{\text{tail}}^{\text{low}}(E). \quad (3.70)$$

Zur Erinnerung: die Differenz der Wirkungen, die noch Bestandteil der äußeren Reflexionsphase ist, hebt sich exakt gegen den entsprechenden Anteil der Definition der Quantisierungsfunktion weg, vgl. (2.42). Die Gültigkeit dieses Ausdrucks ist auf den Bereich  $\kappa\beta_\alpha \lesssim 1$  beschränkt.

Tabelle 3.1 listet für verschiedene Potenzen  $\alpha$  u.a. alle notwendigen Werte zur Bestimmung des konkreten Ausdruckes des Niederenergie-Limes von  $F_{\text{tail}}$  auf. In Abbildung 3.8 auf Seite 45 ist der Niederenergie-Limes für die beiden wichtigen Fälle  $\alpha = 4$  (Atom-Ion Wechselwirkung) und  $\alpha = 6$  (Atom-Atom Wechselwirkung) gemeinsam mit der exakten Funktion und dem Hochenergie-Limes gezeigt.

Der gesamte Ausdruck der Quantisierungsfunktion  $F$  bis zur linearen Ordnung in der Energie ist gegeben durch die Kombination (2.43) der Formeln (3.70) und (2.44). Es folgt:

$$F(E) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{b\kappa}{\pi} - \frac{(d\kappa)^2}{2\pi} + \gamma_{\text{sr}}E. \quad (3.71)$$

Der Faktor  $\gamma_{\text{sr}}$  ist theoretisch nicht einfach zugänglich, vgl. die Diskussion ab (2.44). Gao formuliert in [61, 62, 68, 69] eine alternative Quantisierung ausschließlich für den Fall  $\alpha = 6$ . Dies geschieht über die Verwendung exakter Lösungen, mit dem Ziel die kurzreichweitigen Anteile und die Effekte des Potentialschwanzes zu trennen.

$\alpha$	3	4	5	6	7	$\alpha \rightarrow +\infty$
$b/\beta_\alpha$	$\pi$	1	0.6313422	0.4779888	0.3915136	$\pi\nu$
$\bar{a}/\beta_\alpha$	–	0	0.3645056	0.4779888	0.5388722	1
$\rho_{\text{eff}}/\beta_\alpha$	–	$\pi/3$	0.7584176	0.6973664	0.6826794	1
$d/\beta_\alpha$	–	$\sqrt{2\pi/3}$	0.7052564	0.4579521	0.3355665	$\sqrt{4\pi^3/3} \alpha^{-3/2}$

**Tabelle 3.1:** Diese Tabelle gibt in kompakter Form alle Werte der Parameter zur Bestimmung des Niederenergie-Limes des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$  in drei Dimensionen im homogenen Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$ , (3.56), an. Die allgemeinen Formeln finden sich für  $b$  und  $\bar{a}$  in (3.61), für  $\rho_{\text{eff}}$  in (3.67) und für  $d$  in (3.68). Es gilt  $\nu = 1/(\alpha - 2)$ . Mit  $\alpha > 4$  gilt  $\bar{a} > 0$ , d.h. eine Mittelung der Streulänge über ein Intervall von Potentialtiefen ergibt immer einen positiven Wert bzw. in einem Intervall von Potentialtiefen sind mehr positive als negative Streulängen vorhanden, [44].

### 3.2.2.2 Einführung des $(12|\alpha)$ Lennard-Jones Potentials

Um die zahlreichen Formeln zur Bestimmung der Eigenenergien bzw. andere Anwendungen der Quantisierungsfunktion überprüfen zu können, bietet es sich an, die Theorie an einem Modellpotential zu untersuchen. Hier hat man die Möglichkeit den Potentialschwanz so homogen als möglich zu gestalten, um mit den eigenen Formeln einen größtmöglichen Bereich abzudecken.

Um z.B. zum Potentialschwanz mit  $\alpha = 6$  ein Modellpotential zu erstellen, bietet sich ein  $(12|6)$  Lennard-Jones Potential an:

$$U_{\text{LJ}}^{(12|6)}(r) = \mathcal{E} \left[ \left( \frac{r_{\text{min}}}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_{\text{min}}}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.72)$$

Das Minimum wird bei  $r_{\text{min}}$  mit der Tiefe  $\mathcal{E}$  erreicht (vgl. die gewählte Nomenklatur in Abschnitt 2.2.3 bzw. Abbildung 2.3). Die innere Potenz ist mit ihrem Wert 12 sehr hoch gewählt und stellt sicher, dass die Effekte des kurzreichweitigen, repulsiven Astes, die sich in  $\beta_{\text{sr}}$  und  $\gamma_{\text{sr}}$  manifestieren, sehr schwach ausfallen.<sup>19</sup> Die Schrödinger-Gleichung (2.3) lautet mit diesem Potential  $U_{\text{LJ}}^{(12|6)}$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}}\psi''(r) + U_{\text{LJ}}^{(12|6)}(r)\psi(r) = E\psi(r). \quad (3.73)$$

Mit der neuen Koordinate  $z = r/r_{\text{min}}$  folgt:

$$\psi''(z) + B_{\text{LJ}} \left[ \bar{E} - \bar{U}_{\text{LJ}}^{(12|6)}(z) \right] \psi(z) = 0. \quad (3.74)$$

Hier wurde der dimensionslose Stärkeparameter  $B_{\text{LJ}}$  ('reduzierte Potentialtiefe') definiert:

$$B_{\text{LJ}} = \frac{2\mathcal{M}\mathcal{E}r_{\text{min}}^2}{\hbar^2} \quad (3.75)$$

und des Weiteren die reduzierte Energie  $\bar{E} = E/\mathcal{E}$  und das reduzierte Potential  $\bar{U}_{\text{LJ}}(z)$  eingeführt:

$$\bar{U}_{\text{LJ}}^{(12|6)}(z) = \frac{1}{z^{12}} - \frac{2}{z^6}. \quad (3.76)$$

Die reduzierte Energie wird als dimensionslose Zahl gemessen,  $-1 \leq \bar{E} \leq 0$  und das reduzierte Potential erreicht maximal eine Tiefe von  $\bar{U}(z_{\text{min}}) = -1$ .

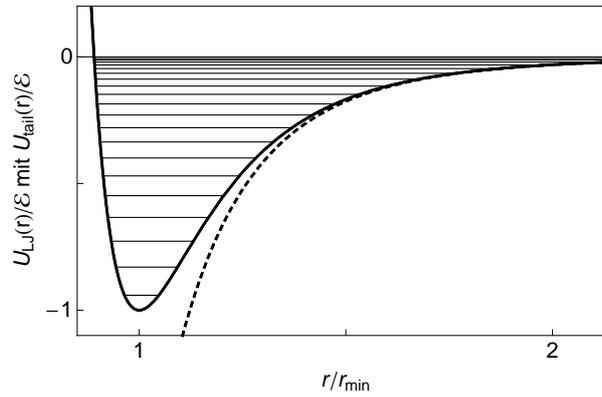
Der Stärkeparameter  $B_{\text{LJ}}$  reguliert die gesamte Physik dieses Potentials. Ein höherer Wert von  $B_{\text{LJ}}$  entsteht z.B. durch ein tieferes Potential, also einen höheren Wert von  $\mathcal{E}$ . Eine tiefe Potentialmulde erhält man z.B. mit dem Wert  $B_{\text{LJ}} = 10000$ . Dieses Potential unterstützt 24 gebundene Zustände mit den Quantenzahlen  $n = 0, \dots, 23$ . Für explizit diesen Fall wurden die Energieeigenwerte mit einer Genauigkeit von  $10^{-12}\mathcal{E}$  in [5] angegeben, siehe auch Tabelle 3.2 bzw. [50, 70]. Abbildung 3.3 zeigt das entsprechende Potential mit eingezeichneten Energieniveaus.

Der Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  definiert die Länge  $\beta_\alpha$  (hier  $\beta_6$ ) und diese Länge basiert auf dem Stärkeparameter  $B_{\text{LJ}}$ ,  $\beta_6/r_{\text{min}} = (2B_{\text{LJ}})^{1/4}$ . Das charakteristische Produkt aus Wellenzahl  $\kappa_n$  des  $(n+1)$ ten gebundenen Zustandes und der Länge  $\beta_6$  ist  $\kappa_n\beta_6 = 2^{1/4}B_{\text{LJ}}^{3/4}\sqrt{-\bar{E}_n}$ .

Für den Fall einer Potenz  $\alpha = 4$  lautet das Analogon:

$$U_{\text{LJ}}^{(12|4)}(r) = \mathcal{E} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{r_{\text{min}}}{r} \right)^{12} - \frac{3}{2} \left( \frac{r_{\text{min}}}{r} \right)^4 \right], \quad (3.77)$$

<sup>19</sup>Des Weiteren gestattet die Wahl von  $12 = 2 \cdot 6$  analytische Lösungen der Umkehrpunkte, etc.



**Abbildung 3.3:** Darstellung des (12|6) Lennard-Jones Potentials  $U_{\text{LJ}}^{(12|6)}(r)$ , (3.72), mit der Wahl des Stärkeparameters (3.75) als  $B_{\text{LJ}} = 10000$ . Dieses Potential unterstützt für  $l = 0$  insgesamt 24 gebundene Zustände (3D). Die entsprechenden Energieniveaus (siehe [5]) wurden als waagrechte, durchgezogene Linien ebenso wie der Potentialschwanz als gestrichelte Kurve eingetragen.

mit  $\beta_4/r_{\text{min}} = (3/2 B_{\text{LJ}})^{1/2}$  und dem Produkt:  $\kappa_n \beta_4 = (3/2)^{1/2} B_{\text{LJ}} \sqrt{-\bar{E}_n}$ .

Tabelle 3.2 gibt für die beiden später sehr wichtigen Fälle  $B_{\text{LJ}} = 10000$  bei einem (12|6) Lennard-Jones Potential und  $B_{\text{LJ}} = 3500$  bei einem (12|4) Lennard-Jones Potential das vollständige Energiespektrum an. Beide Potentialmulden unterstützen jeweils 24 gebundene Zustände.

### 3.2.2.3 (12|6) Lennard-Jones Potential: Bestimmung schwelennaher Eigenwerte

Ein (12|6) Lennard-Jones Potential mit einem Stärkeparameter von  $B_{\text{LJ}} = 10000$  unterstützt 24 gebundene Zustände mit dem höchsten Zustand bei  $\bar{E}_{23} = -2.697 \times 10^{-6}$ , dies entspricht einem  $\kappa_{23}\beta_6$ -Wert von  $\kappa_{23}\beta_6 = 1.95298$ . Der Niederenergie-Limes des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion, (3.70), besitzt jedoch nur bis  $\kappa\beta_6 \approx 1$  seine Gültigkeit.

Um die Entwicklung von  $F_{\text{tail}}$  im Rahmen einer Anwendung der Quantisierungsregel (2.24) im schwelennahen Bereich bei  $\bar{E}_{23} \rightarrow 0$  in einem (12|6) Lennard-Jones Potential testen zu können, muss anhand einer Variation des Stärkeparameters die Tiefe  $\mathcal{E}$  der Potentialmulde eingestellt werden. Eine Verringerung des Wertes  $B_{\text{LJ}} = 10000$  liefert ein flacheres Potential und verschiebt somit den schwächstgebundenen Zustand an die Schwelle zu  $\bar{E}_{23} \rightarrow 0$ . Ein Stärkeparameter von  $B_{\text{LJ}} = 9810$  liefert einen extrem schwach gebundenen Zustand mit  $\bar{E}_{23} = -0.7946 \times 10^{-9}$  ( $\kappa_{23}\beta_6 = 0.0335221$ ), und bei  $B_{\text{LJ},\text{min}}^{23} = 9805.63$  liegt gerade der Übergang zu nur mehr 23 gebundenen Zuständen, d.h. der Zustand mit  $n = 23$  wurde schon fast aus dem Potential gedrängt, es gilt  $\bar{E}_{23} = 0$ . Gerade in der Nähe der Schwelle sollte die vollständige Quantisierungsfunktion  $F$  immer besser durch  $F_{\text{tail}}$  wiedergegeben werden.

Diese Schwelle der Stärkeparameter  $B_{\text{LJ}}$  kann man über eine Betrachtung der Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$  ermitteln. Die verallgemeinerte WKB-Approximation liefert für  $n_{\text{th}}$  einen geschlossenen Ausdruck, (2.31), der neben dem Wirkungsintegral auch die innere und äußere Reflexionsphase enthält. Das Integral der Wirkung kann bei bekanntem Potential ermittelt werden und für die innere Phase wählt man als Näherung den konventionellen Wert:  $\phi_{\text{in}}(0) = \pi/2$ . Die äußere Phase wird mit dem Schwellenwert der Reflexionsphase im homogenen Potentialschwanz genähert,  $\phi_0 = \pi/2 + \nu\pi = 3\pi/4$ , (3.58). Es folgt:

$$n_{\text{th}}(B_{\text{LJ}}) = \frac{1}{\pi} Z_0 \sqrt{B_{\text{LJ}}} - \frac{5}{8}, \quad (3.78)$$

mit der Konstanten  $Z_0 = \int_{2^{-1/6}}^{+\infty} \sqrt{2z^{-6} - z^{-12}} dz = 0.749521$  aus dem Wirkungsintegral. Setzt man  $n_{\text{th}}(B_{\text{LJ}}) = 23$ , so folgt  $B_{\text{LJ}} = 9805.63$ .

$U_{\text{LJ}}$	(12 4) $B_{\text{LJ}} = 3500$	(12 6) $B_{\text{LJ}} = 10000$
$n$	$E_n/\mathcal{E}$	$E_n/\mathcal{E}$
0	-0.919424	-0.941046
1	-0.773465	-0.830002
2	-0.645661	-0.727646
3	-0.534490	-0.633693
4	-0.438466	-0.547852
5	-0.356148	-0.469823
6	-0.286150	-0.399297
7	-0.227152	-0.335956
8	-0.177904	-0.279473
9	-0.137234	-0.229512
10	-0.104051	-0.185724
11	-0.0773447	-0.147751
12	-0.0561870	-0.115226
13	-0.0397301	-0.0877669
14	-0.0272044	-0.0649827
15	-0.0179162	-0.0464699
16	-0.0112450	-0.0318133
17	-0.00664075	-0.0205861
18	-0.00362177	-0.0123504
19	-0.00177250	-0.00665702
20	-0.000742110	-0.00304714
21	-0.000243263	-0.00105275
22	-0.0000513062	-0.000198340
23	-0.00000375412	-0.000002697

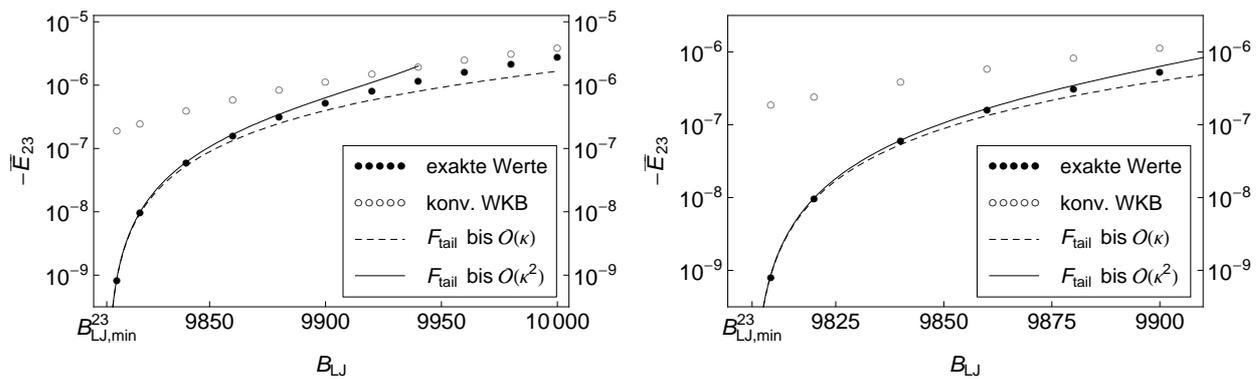
**Tabelle 3.2:** Diese Tabelle gibt für die beiden Fälle  $B_{\text{LJ}} = 10000$  bei einem (12|6) Lennard-Jones Potential und  $B_{\text{LJ}} = 3500$  bei einem (12|4) Lennard-Jones Potential das vollständige, numerisch exakte Energiespektrum an. Beide Potentialmulden unterstützen jeweils 24 gebundene Zustände bei  $l = 0$ .

Zu ausgewählten Stärkeparametern zwischen  $B_{\text{LJ}} = 9805.63$  und 10000 kann man nun über die Schwellenquantenzahl (3.78) und die Quantisierungsregel (2.24) mit  $F = F_{\text{tail}}$  (also vernachlässigtem  $F_{\text{sr}}$ ) die Bindungsenergie  $E_n$  des Zustandes mit  $n = 23$  bestimmen:

$$n_{\text{th}}(B_{\text{LJ}}) - 23 = F_{\text{tail}}(E_{23}). \quad (3.79)$$

Die beiden Teile aus Abbildung 3.4 veranschaulichen das Ergebnis. Die Bestimmung schwelennah gebundener Zustände mit Hilfe der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  und der Quantisierungsregel (3.79) liefert deutlich bessere Ergebnisse als die gewöhnliche WKB-Quantisierung (2.27) mit der konventionellen Wahl der Phasen gemäß (2.23). Die Energien der WKB-Quantisierung erreichen nicht den Grenzfall  $\bar{E}_{23} \rightarrow 0$  für  $n_{\text{th}} \rightarrow 23$  bzw.  $B_{\text{LJ}} \rightarrow B_{\text{LJ},\text{min}}^{23}$ . Die rechte Abbildung zeigt in einer Vergrößerung, dass die bis zur quadratischen Ordnung erweiterte Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  die Eigenenergien  $E_{23}$  schon in größerer Entfernung zur Schwelle gut approximieren kann. Die bis zur linearen Ordnung in  $\kappa$  angegebene Quantisierungsfunktion wurde im Kontext des (12|6) Lennard-Jones Potentials bereits in [25] untersucht.

Diese Rechnung war nur möglich, da man neben  $F_{\text{tail}}$  auch zu jedem Wert von  $B_{\text{LJ}}$  die Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$  angeben konnte, (3.78). Dies gelingt nur bei vollständiger Kenntnis



**Abbildung 3.4:** Diese Abbildungen veranschaulichen die Bestimmung schwelennaher Bindungszustände im (12|6) Lennard-Jones Potential mit Stärkeparametern, welche von  $B_{LJ} = 10000$  bis  $9805.63$  variieren. Der Drehimpuls ist  $l = 0$  (3D). Die ausgefüllten Punkte stehen für die numerisch exakten Eigenwerte zum jeweiligen Wert von  $B_{LJ}$ . Die Kreise symbolisieren Eigenenergien, die mit der konventionellen WKB-Quantisierung (2.28) bestimmt worden sind. Die beiden glatten Kurven stellen die Eigenwerte dar, sofern sie mit Hilfe des Schemas (3.79) hergeleitet worden sind; einmal mit  $F_{\text{tail}}$  bis zur linearen Ordnung in  $\kappa$  (gestrichelt), vgl. auch [25], und einmal bis zur quadratischen Ordnung (durchgezogen). Das rechte Bild ist eine Vergrößerung der linken Abbildung und verdeutlicht, dass die Bestimmung der Eigenenergien mittels der Funktion  $F_{\text{tail}}$  einschließlich der quadratischen Ordnung in  $\kappa$  bei schwelennaheren Zuständen bessere Ergebnisse liefert als  $F_{\text{tail}}$  bis  $\mathcal{O}(\kappa)$ .

der Potentialmulde  $U$ . Allerdings war dabei nur eine einzige Integration bei  $E = 0$  notwendig. Die WKB-Energien benötigen Integrationen des Potentials bei  $E_n < 0$ . Die numerischen Werte sind hier die Referenz, aber die Quantisierungsfunktion mit ihrer Quantisierungsregel gestattet es, die in Schwelennähe numerisch aufwendigen Rechnungen zu umgehen.

### 3.2.3 Streulänge und schwelennahe Bindungszustände

#### 3.2.3.1 Streulänge in Abhängigkeit von schwelennahen Bindungsenergien

Die Kenntnis des Schwellenverhaltens von  $F_{\text{tail}}$  gestattet es, die Streulänge  $a$  durch die Energie  $E_n$  bzw. die Wellenzahl  $\kappa_n$  eines schwelennah gebundenen Zustandes auszudrücken, (3.41):

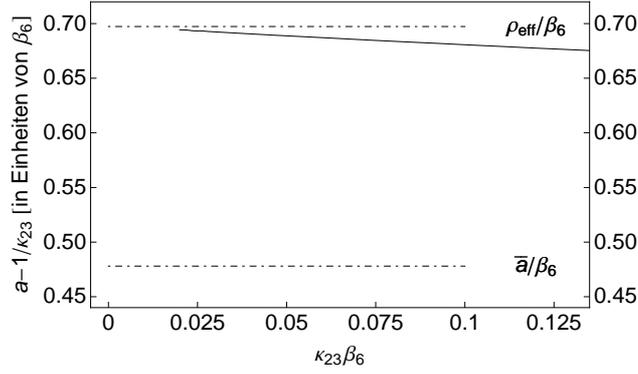
$$a \stackrel{E_n \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{\kappa_n} + \rho_{\text{eff}} + \pi \frac{\beta_{\text{sr}}^2}{b} + \mathcal{O}(\kappa_n), \quad (3.80)$$

mit  $E = -\hbar^2 \kappa^2 / (2\mathcal{M})$ . Da Terme quadratischer Ordnung in  $F_{\text{tail}}$  zum konstanten Anteil in  $a$  beitragen, ist dieser nicht identisch mit  $\bar{a}$ , sondern er gestaltet sich hauptsächlich durch die Effektive Reichweite für Bindungszustände  $\rho_{\text{eff}}$ , einem Parameter, welcher sich ausschließlich über den Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  bestimmt.

Gao, [62], erhält in seinen auf den Fall  $\alpha = 6$  beschränkten Rechnungen dieselbe Entwicklung, allerdings ohne den Zusatz des kurzreichweitigen Effekts in Gestalt von  $\beta_{\text{sr}}^2/b$ .

#### 3.2.3.2 (12|6) Lennard-Jones Potential: Bestimmung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände

Im vorherigen Abschnitt wurde durch Variation des Stärkeparameters  $B_{LJ}$  die Tiefe  $\mathcal{E}$  der Potentialmulde geändert und damit die Bindungsenergien  $E_n$  verschoben. Somit war es



**Abbildung 3.5:** Diese Abbildung bestätigt die Entwicklung (3.80), da für kleine Werte von  $\kappa\beta_6$  der Wert  $\rho_{\text{eff}}$  erreicht wird. Die Rechnung wurde in einem (12|6) Lennard-Jones Potential mit insgesamt 24 Zuständen durchgeführt (3D) und der Zustand mit  $n = 23$  wurde mittels einer Variation  $B_{\text{LJ}} \rightarrow B_{\text{LJ},\text{min}}^{23}$  an die Schwelle geschoben. Der Wert  $a - 1/\kappa_{23}$  ist in Einheiten von  $\beta_6$  gegen  $\kappa_{23}\beta_6$  aufgetragen und erreicht für kleine Werte den Wert  $\rho_{\text{eff}}/\beta_6 \approx 0.687$ , und nicht  $\bar{a}/\beta_6 \approx 0.478$ . Der Anteil der kurzreichweitigen Effekte ist vernachlässigbar, siehe Text.

möglich den höchstgebundenen Zustand an die Schwelle zu schieben und die Quantisierungsregel (2.24) mit  $F \approx F_{\text{tail}}$  in Schwellennähe zu überprüfen. Mit einer Änderung der Potentialtiefe  $\mathcal{E}$  ändert sich gleichzeitig die Streulänge  $a$  des Systems und dies gestattet die Relation (3.80) zu überprüfen, sofern man sich nur in der Nähe der Schwelle der Stärkeparameter, also bei  $E_{n_{\text{max}}} \rightarrow 0$  befindet.

Stellt man (3.80) um und vernachlässigt gleichzeitig den Anteil der kurzreichweitigen Effekte, so folgt:

$$a - \frac{1}{\kappa_n} \stackrel{E_n \rightarrow 0}{\sim} \rho_{\text{eff}}. \quad (3.81)$$

Durch das Auftragen von  $a - 1/\kappa_n$  ist es für  $E_n \rightarrow 0$  möglich, den konstanten Anteil der Entwicklung (3.80) abzulesen.

Abbildung 3.5 zeigt dies für eine Rechnung in einem (12|6) Lennard-Jones Potential mit insgesamt 24 Zuständen. Der Zustand mit  $n = 23$  wurde mittels der Variation  $B_{\text{LJ}} \rightarrow B_{\text{LJ},\text{min}}^{23}$  an die Schwelle geschoben. Der Wert  $a - 1/\kappa_{23}$  ist in Einheiten von  $\beta_6$  gegen  $\kappa_{23}\beta_6$  aufgetragen und erreicht für kleine Werte den Wert  $\rho_{\text{eff}}$ , und nicht  $\bar{a}$ . Der Anteil der kurzreichweitigen Effekte kann hier zu Recht weggelassen werden, da mit  $\gamma_{\text{sr}}\mathcal{E} \approx -1.16$ , vgl. Abschnitt II E in [10], folgt:  $\pi\beta_{\text{sr}}^2/\beta_6^2 \approx -2.577 \times 10^{-6}$ . Im Fall  $\alpha = 6$  gilt weiterhin  $b/\beta_6 \approx 0.478$  und damit besitzt die Korrektur (3.42) zum Beitrag  $\rho_{\text{eff}}/\beta_6 \approx 0.697$  den Wert  $-5 \times 10^{-6}$  und kann gegenüber der Effektiven Reichweite für Bindungszustände vernachlässigt werden.

### 3.2.4 Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase

Der Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase basiert auf Beiträgen höherer WKB-Ordnungen, Abschnitt 3.1.4, und kann im Fall eines homogenen Potentialschwanzes relativ einfach bestimmt werden.

Der Einfachheit halber betrachten wir lediglich die erste Korrektur zum semiklassischen Wert der äußeren Reflexionsphase aus (3.45), es gilt:

$$\phi_{\text{out}}(E) \stackrel{E \rightarrow \infty}{\sim} \frac{\pi}{2} + 2\hbar|\bar{S}_2(r \rightarrow 0)| = \frac{\pi}{2} + \hbar \oint_{\mathcal{C}} \left[ \frac{p''(r')}{4p^2(r')} - \frac{3(p'(r'))^2}{8p^3(r')} \right] dr', \quad (3.82)$$

wobei  $\mathcal{C}$  für einen Pfad im Komplexen steht, der bei  $r \rightarrow 0$  beginnt, bis zum Punkt  $r_{\text{out}}(E) - \bar{\epsilon}$  entlang der reellen Achse verläuft (der Pol der Funktion  $1/\sqrt{p(r)}$  liegt bei  $r_{\text{out}}(E)$  und  $\bar{\epsilon} \ll 1$ ),

diesen Punkt im Uhrzeigersinn umrundet und letztlich wieder entlang der reellen Achse zu  $r_{\text{out}}(E)$  zurückkehrt. Dieser Weg kommt der, von der normalen WKB-Theorie gewohnten Integration am nächsten. Prinzipiell ist es jedoch im Rahmen der Funktionalanalysis egal wie der genaue Verlauf des Pfades  $\mathcal{C}$  ist, solange nur der Pol bei  $r_{\text{out}}(E)$  umschlossen wird. Der Pfad ist in einer gewissen Hinsicht unabhängig vom Ort  $r_{\text{out}}(E)$ , da man diese Singularität ohne weiteres auch mit einem Kreis mit fast unendlichem Radius umgehen könnte.

Wird des Weiteren die konkrete Form des Potentials verwendet, (3.56), ergibt sich für den Integranden die folgende Gestalt, [50]:

$$\begin{aligned} \left[ \frac{p''(r')}{4p^2(r')} - \frac{3(p'(r'))^2}{8p^3(r')} \right] dr' &= \left[ -\frac{1}{8\sqrt{2}} \frac{-U''_{\text{tail}}(r')}{[E - U_{\text{tail}}(r')]^{3/2}} - \frac{5}{32\sqrt{2}} \frac{[U'_{\text{tail}}(r')]^2}{[E - U_{\text{tail}}(r')]^{5/2}} \right] dr' \\ &= \left[ \frac{\alpha(\alpha+1)}{8} \frac{z^{-2+\frac{\alpha}{2}}}{[1 - z^\alpha(\kappa\beta_\alpha)^2]^{3/2}} - \frac{5\alpha^2}{32} \frac{z^{-2+\frac{\alpha}{2}}}{[1 - z^\alpha(\kappa\beta_\alpha)^2]^{5/2}} \right] dz, \end{aligned} \quad (3.83)$$

mit  $z = r'/\beta_\alpha$ . Der Pol der Integration bei  $r_{\text{out}}(E)$  (vgl. (3.57)) liegt jetzt bei  $z_{\text{out}}(E)$  und bestimmt sich über die Gleichung  $1 = z^\alpha(\kappa\beta_\alpha)^2$ , vgl. den Ausdruck in den Nennern.

Man modifiziert nun die Integration derartig, dass man einen Parameter  $A$  einführt. Die obige Integration wird zu:

$$\begin{aligned} \oint_{\mathcal{C}} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1)}{8} \frac{z^{-2+\frac{\alpha}{2}}}{[1 - z^\alpha(\kappa\beta_\alpha)^2]^{3/2}} - \frac{5\alpha^2}{32} \frac{z^{-2+\frac{\alpha}{2}}}{[1 - z^\alpha(\kappa\beta_\alpha)^2]^{5/2}} \right] dz \\ \rightsquigarrow \oint_{\mathcal{C}_A} \left[ \frac{\alpha(\alpha+1)}{8} \frac{z^{-2+\frac{\alpha}{2}}}{[A - z^\alpha(\kappa\beta_\alpha)^2]^{3/2}} - \frac{5\alpha^2}{32} \frac{z^{-2+\frac{\alpha}{2}}}{[A - z^\alpha(\kappa\beta_\alpha)^2]^{5/2}} \right] dz \end{aligned} \quad (3.84)$$

und der Pol der Integration bestimmt sich jetzt über die Gleichung  $A = z^\alpha(\kappa\beta_\alpha)^2$ . Damit folgt:

$$z_{\text{out}}(E; A) = A^{1/\alpha}(\kappa\beta_\alpha)^{-2/\alpha} \quad (3.85)$$

und der Pfad  $\mathcal{C}_A$  umrundet den Pol bei  $z_{\text{out}}(E; A)$ . Die Wahl  $A = 1$  stellt dabei das alte Integral wieder her.

Indem folgendes Integral definiert wird:<sup>20</sup>

$$\begin{aligned} I(\kappa; A) &\equiv \oint_{\mathcal{C}_A} \frac{z^{-2+\frac{\alpha}{2}}}{[A - z^\alpha(\kappa\beta_\alpha)^2]^{1/2}} dz \\ &= 2 \int_0^{z_{\text{out}}(E; A)} \frac{z^{-2+\frac{\alpha}{2}}}{[A - z^\alpha(\kappa\beta_\alpha)^2]^{1/2}} dz = \frac{2\sqrt{\pi}}{\alpha} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} - \frac{1}{\alpha})}{\Gamma(1 - \frac{1}{\alpha})} (\kappa\beta)^{-1+\frac{2}{\alpha}} A^{-1/\alpha} \end{aligned} \quad (3.86)$$

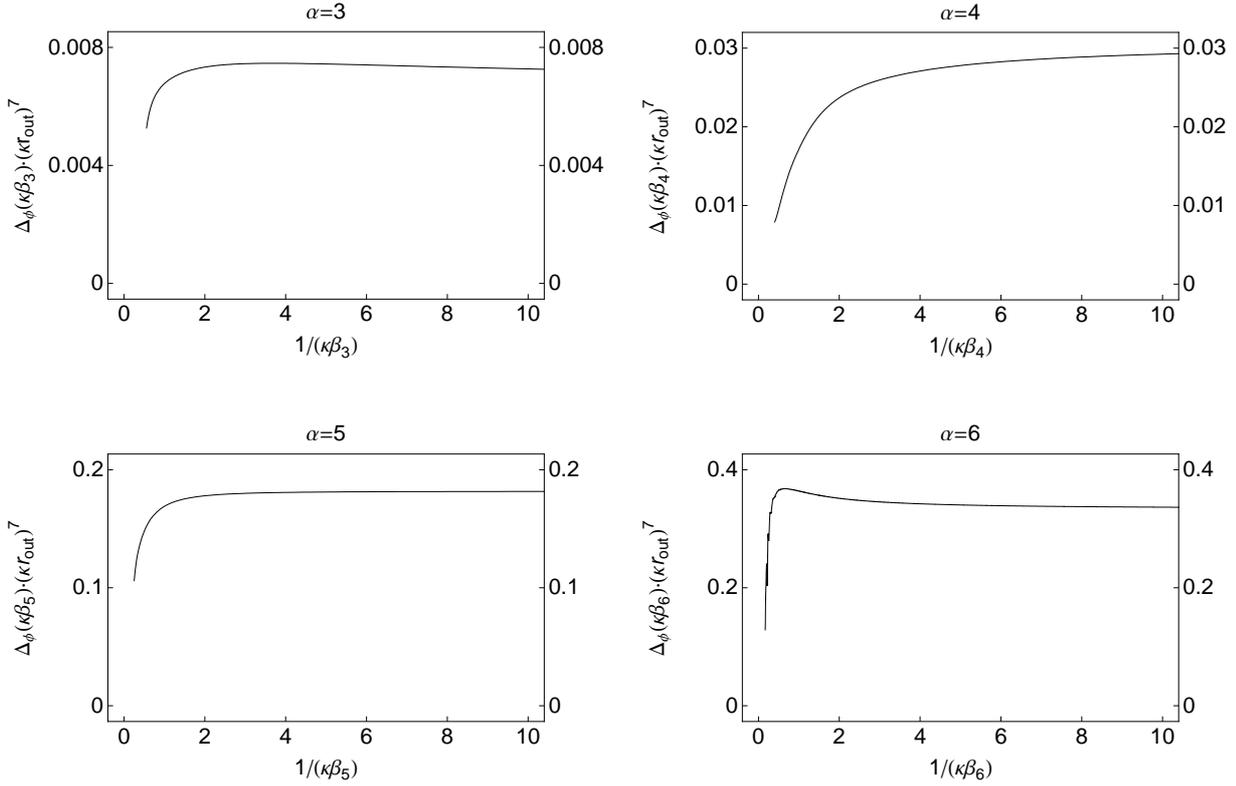
<sup>20</sup>Zur Lösung des Integrals benötigt man folgende Integrale:

$$\int_a^b (x-a)^{\sigma-1} (b-x)^{\gamma-\sigma-1} (u-x)^\tau dx = \frac{\Gamma(\sigma)\Gamma(\gamma-\sigma)}{\Gamma(\gamma)} (b-a)^{\gamma-1} (u-a)^\tau {}_2F_1\left(-\tau, \sigma; \gamma; \frac{b-a}{u-a}\right)$$

mit  $u \geq 1$  und  $\Re\{\gamma\} > \Re\{\sigma\} > 0$ , [67]. Umformen ergibt folgende Form:

$$\begin{aligned} \int_a^b (x-a)^{\sigma-1} (b-x)^{\gamma-\sigma-1} dx &= \lim_{u \rightarrow +\infty} \int_a^b (x-a)^{\sigma-1} (b-x)^{\gamma-\sigma-1} (u-x)^0 dx \\ &= \frac{\Gamma(\sigma)\Gamma(\gamma-\sigma)}{\Gamma(\gamma)} (b-a)^{\gamma-1} \lim_{u \rightarrow +\infty} {}_2F_1\left(0, \sigma; \gamma; \frac{b-a}{u-a}\right) \\ &= \frac{\Gamma(\sigma)\Gamma(\gamma-\sigma)}{\Gamma(\gamma)} (b-a)^{\gamma-1}, \end{aligned}$$

Hier führt die Wahl  $x = z^\alpha(\kappa\beta_\alpha)^2$  mit  $a = 0$ ,  $b = A$ ,  $\sigma = 1/2 - 1/\alpha$  und  $\gamma = 1 - 1/\alpha$  zur gewünschten Gestalt.



**Abbildung 3.6:** Diese vier Abbildungen zeigen die Differenz  $\Delta_\phi(\kappa\beta_\alpha)$ , (3.97), dividiert durch  $1/(\kappa r_{\text{out}})^7$  für verschiedene Potenzen  $\alpha$ . Jede der Kurven strebt im Limes hoher Energien bei  $E \rightarrow -\infty$ , d.h.  $1/(\kappa\beta_\alpha) \rightarrow 0$ , gegen Null und belegt damit, dass die Entwicklung der äußeren Reflexionsphase (3.96) mit  $j_{\text{max}} = 7$  (in drei Dimensionen) im Fall eines homogenen Potentialschwanzes, (3.56), mit den Parametern aus Tabelle 3.3 bis zur siebten Ordnung vollständig und der erste vernachlässigte Term von höherer Ordnung ist.

kann man über eine parametrische Differentiation dieses Integrals nach  $A$  das Integral (3.84) lösen.<sup>21</sup> Eine erste und eine zweite Ableitung von  $I(\kappa; A)$  nach  $A$  erzeugen die beiden Anteile von (3.84). Das Integral  $I(\kappa; A)$  besitzt nur mehr eine einfache Wurzel im Nenner (vgl. erste Zeile in (3.86)) und deshalb konnte die Kreisintegration im Komplexen auf eine einfache Integration im Reellen zurückgeführt werden.

Für die Reflexionsphase ergibt sich:<sup>22</sup>

$$\phi_{\text{out}}(\kappa) = \frac{\pi}{2} - \frac{5\alpha^2}{32} \frac{4}{3} I''(\kappa; A=1) + \frac{\alpha(\alpha+1)}{8} (-2) I'(\kappa; A=1). \quad (3.87)$$

Und mit (3.86) folgt die Phase zu, [25, 50]:

$$\phi_{\text{out}}(E) \stackrel{E \rightarrow -\infty}{\sim} \frac{\pi}{2} + \frac{\sqrt{\pi}}{12} \frac{\alpha+1}{\alpha} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} - \frac{1}{\alpha})}{\Gamma(1 - \frac{1}{\alpha})} (\kappa\beta_\alpha)^{\frac{2}{\alpha}-1}. \quad (3.88)$$

Die Energieabhängigkeit ist  $(\kappa\beta_\alpha)^{2/\alpha-1} = [\kappa r_{\text{out}}(E)]^{-1}$ , vgl. (3.57), und entspricht genau der ersten Ordnung der erwarteten Entwicklung der äußeren Reflexionsphase, (3.52).

<sup>21</sup>Die Ableitung nach  $A$  wirkt hier nur auf den Integranden und nicht auf den Pfad  $\mathcal{C}_A$ . Durch den komplexen Charakter der Integration ist die Pfadführung bis ins Unendliche ausdehnbar und damit unabhängig von  $A$ , solange nur der Pol umrundet wird.

<sup>22</sup>Die Terme direkt vor den Funktionen  $I'$  und  $I''$  kompensieren die Faktoren, die bei der Differentiation nach  $A$  entstehen.

Nach demselben Formalismus ist es möglich, die weiteren Ordnungen aus (3.52) zu bestimmen, [12]. Lediglich die WKB-Anteile  $\bar{S}_{2k}$  ( $k \in \mathbb{N}_0$ ) tragen zur Phase bei, vgl. (3.45), diese sind in (3.46) bis (3.50) dargestellt. Es zeigt sich, dass bei den Faktoren aus (3.52) gilt:  $D_{2k} = 0$  ( $k \in \mathbb{N}_0$ ). Gesammelt folgt:

$$\text{aus } \bar{S}_2 : \quad D_1 = \frac{\sqrt{\pi} \alpha + 1}{12} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\alpha}\right)}{\alpha \Gamma\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)}, \quad (3.89)$$

$$\text{aus } \bar{S}_4 : \quad D_3 = -\frac{\sqrt{\pi} (\alpha + 1)(\alpha + 3)}{480} P_3(\alpha) \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{3}{\alpha}\right)}{\alpha \Gamma\left(1 - \frac{3}{\alpha}\right)}, \quad (3.90)$$

$$\text{aus } \bar{S}_6 : \quad D_5 = \frac{\sqrt{\pi} (\alpha + 1)(\alpha + 5)}{72576} P_5(\alpha) \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2} - \frac{5}{\alpha}\right)}{\alpha \Gamma\left(1 - \frac{5}{\alpha}\right)}, \quad (3.91)$$

$$\text{aus } \bar{S}_8 : \quad D_7 = -\frac{\sqrt{\pi} (\alpha + 1)(\alpha + 7)}{12441600} P_7(\alpha) \frac{\Gamma\left(\frac{7}{2} - \frac{7}{\alpha}\right)}{\alpha \Gamma\left(1 - \frac{7}{\alpha}\right)}, \quad (3.92)$$

mit den Polynomen  $P_j(\alpha)$  der Ordnung  $j - 2$ :

$$P_3(\alpha) = 2\alpha - 3, \quad (3.93)$$

$$P_5(\alpha) = 24\alpha^3 - 2\alpha^2 - 117\alpha + 139, \quad (3.94)$$

$$P_7(\alpha) = 432\alpha^5 + 300\alpha^4 - 5188\alpha^3 + 1621\alpha^2 + 14716\alpha - 12961. \quad (3.95)$$

Es folgt die Definition:

$$\phi_{\text{out}}(E) \stackrel{E \rightarrow -\infty}{\sim} \frac{\pi}{2} + \sum_{j=1}^{j_{\text{max}}} \frac{D_j}{(\kappa\beta_\alpha)^{j(1-2/\alpha)}} \equiv \phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E). \quad (3.96)$$

Tabelle 3.3 beinhaltet für verschiedene Potenzen  $\alpha$  die Werte der Vorfaktoren  $D_j$ . In Abbildung 3.6 wird die korrekte Entwicklung des Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase (3.96) mit  $j_{\text{max}} = 7$  verdeutlicht. Die in den Bildern gezeigte Größe  $\Delta_\phi(\kappa\beta_\alpha)$  ist definiert über:

$$\Delta_\phi(\kappa\beta_\alpha) = \left| \phi_{\text{out}}(\kappa\beta_\alpha) - \phi_{\text{out}}^{\text{high}}(\kappa\beta_\alpha) \right|. \quad (3.97)$$

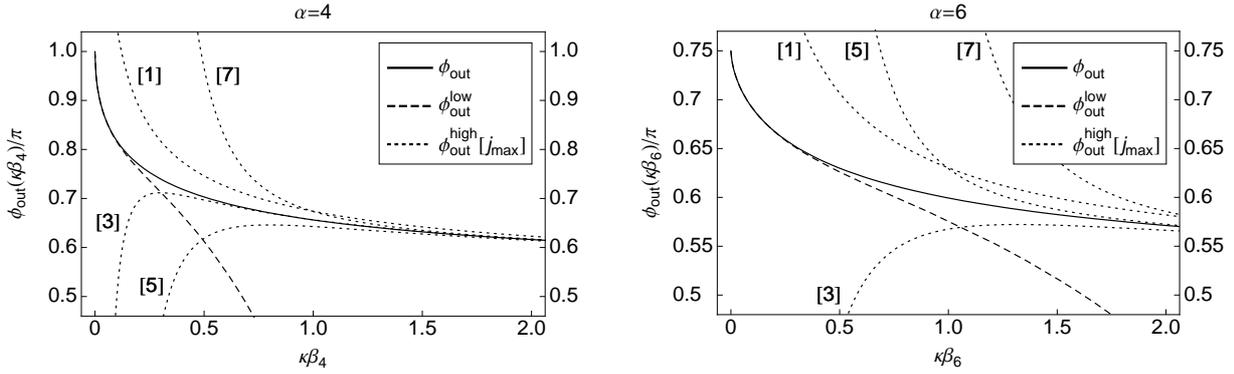
Ist die Entwicklung (3.96) mit  $j_{\text{max}} = 7$  bis zur siebten Ordnung exakt, dann sollte die Differenz  $\Delta_\phi$  nur mehr höhere Ordnungen enthalten, also das Produkt von  $\Delta_\phi$  mit  $[\kappa r_{\text{out}}(E)]^7$  für  $1/(\kappa\beta_\alpha) \rightarrow 0$  gegen Null streben. Dies ist in Abbildung 3.6 belegt.

Die Teile aus Abbildung 3.7 zeigen für die beiden wichtigen Fälle  $\alpha = 4$  (Atom-Ion Wechselwirkung) und  $\alpha = 6$  (Atom-Atom Wechselwirkung) den Verlauf des Nieder-, (3.69), und des Hochenergie-Limes, (3.96), (bei verschiedenen Werten von  $j_{\text{max}}$ ) der äußeren Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}(E)$ .

### 3.2.5 Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion

Nachdem die genaue Gestalt des Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase bestimmt worden ist, (3.96), kann man mittels (2.42) bzw. über (3.53) den Hochenergie-Limes von  $F_{\text{tail}}(E)$  angeben. Es folgt der Ausdruck:

$$F_{\text{tail}}(E) \stackrel{E \rightarrow -\infty}{\sim} \frac{1}{\pi} G_\alpha(\kappa\beta_\alpha)^{1-2/\alpha} - \frac{\nu}{2} + \sum_{j=1}^{j_{\text{max}}} \frac{D_j}{2\pi (\kappa\beta_\alpha)^{j(1-2/\alpha)}} \equiv F_{\text{tail}}^{\text{high}}(E). \quad (3.98)$$



**Abbildung 3.7:** Diese Abbildung liefert eine Darstellung der äußeren Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}(E)$  im homogenen Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$ , (3.56), für Potenzen  $\alpha = 4$  und  $\alpha = 6$  in drei Dimensionen. Des Weiteren wurden die Funktionen des Nieder-, (3.69), und des Hochenergie-Limes, (3.96), bei verschiedenen Werten von  $j_{\text{max}}$  eingezeichnet. Man erkennt, dass der Niederenergie-Grenzfall nur bis  $\kappa\beta_\alpha \lesssim 1$  seine Gültigkeit besitzt und gleichzeitig ab  $\kappa\beta_\alpha \gtrsim 2$  die Güte der Näherung durch die Hochenergie-Entwicklung zunimmt. Man erkennt, dass für  $\alpha = 4$  der Niederenergie-Limes  $\phi_{\text{out}}^{\text{low}}$  schneller schlecht wird und dies hat zur Folge, dass im Rahmen der Interpolation aus Abschnitt 3.2.6 höhere Ordnungen des Hochenergie-Limes  $\phi_{\text{out}}^{\text{high}}$  verwendet werden müssen.

$\alpha$	3	4	5	6	7	$\alpha \rightarrow +\infty$
$G_\alpha$	2.2405	1.19814	0.835265	0.646777	0.529983	$\pi/\alpha$
$\phi_0/\pi$	3/2	1	5/6	3/4	7/10	1/2
$D_1$	0.80955	0.546262	0.455444	0.40897	0.380619	$\pi/12$
$D_3$	0	-0.0546027	-0.119547	-0.196875	-0.286976	$-\pi\alpha^2/480$
$D_5$	-0.0174159	-0.0434388	0	0.194627	0.638752	$\pi\alpha^4/4032$
$D_7$	-0.0202295	0.0964461	0.570955	1.04879	0	$-\pi\alpha^6/15360$

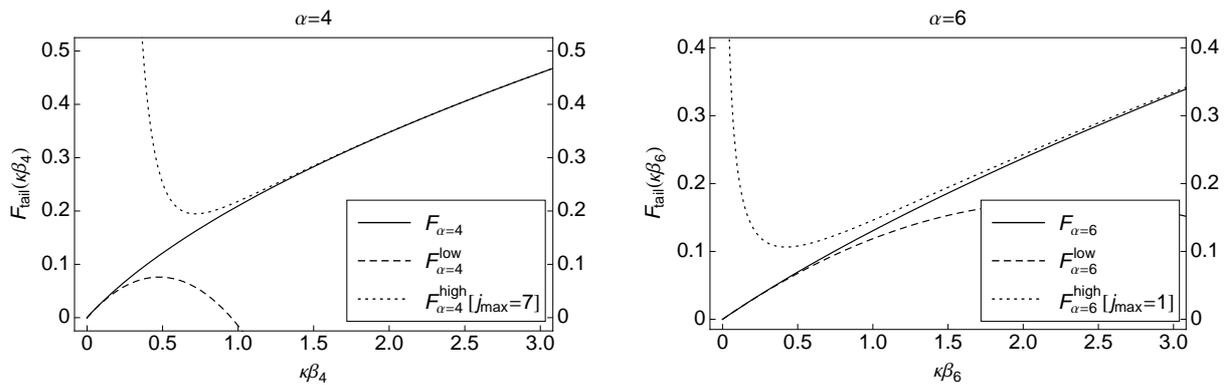
**Tabelle 3.3:** Diese Tabelle gibt in kompakter Form alle Werte der Parameter zur Bestimmung des Hochenergie-Limes des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$  in drei Dimensionen für einen homogenen Potentialschwanz, (3.56), an. Die allgemeinen Formeln finden sich für  $G_\alpha$  bei (3.62), für  $\phi_0$  bei (3.58) und für die Faktoren  $D_j$  bei (3.89) bis (3.95). Man beachte, dass im homogenen Potential (3.56) gilt:  $D_{2k} = 0$ ,  $k \in \mathbb{N}_0$ .

Tabelle 3.3 gibt alle notwendigen Parameter an, um bis einschließlich  $j_{\text{max}} = 7$  den Hochenergie-Limes angeben zu können. Die Abbildungen 3.8 zeigen für die beiden wichtigen Fälle  $\alpha = 4$  (Atom-Ion Wechselwirkung) und  $\alpha = 6$  (Atom-Atom Wechselwirkung) als gestrichelte Linien den Verlauf des Nieder-, (3.70), und des Hochenergie-Limes, (3.98), von  $F_{\text{tail}}(E)$ .

## 3.2.6 Interpolation der äußeren Reflexionsphase und der Quantisierungsfunktion

### 3.2.6.1 Interpolationsschema

Wie es bereits in Abschnitt 3.1.6 angedeutet wurde, ist es für ein vollständiges Bild notwendig die Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  – und damit aufgrund ihrer Definition (2.42) notwendigerweise auch die äußere Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}$  – für beliebige Energien zu kennen.



**Abbildung 3.8:** Diese Abbildung liefert eine Darstellung des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$  in drei Dimensionen im homogenen Potential  $U_{\text{tail}}$ , (3.56), für die Potenzen  $\alpha = 4$  und  $\alpha = 6$ . Des Weiteren wurden die Funktionen des Nieder-, (3.70), und des Hochenergie-Limes, (3.98), bei  $j_{\text{max}} = 7$  bzw.  $j_{\text{max}} = 1$  eingezeichnet. Man erkennt, dass der Niederenergie-Grenzfall nur bis  $\kappa\beta_\alpha \lesssim 1$  seine Gültigkeit besitzt und gleichzeitig ab  $\kappa\beta_\alpha \gtrsim 2$  die Güte der Hochenergie-Entwicklung zunimmt.

Da man sowohl von  $\phi_{\text{out}}$  als auch von  $F_{\text{tail}}$  den Nieder- und den Hochenergie-Limes kennt, bietet sich ein einfaches Interpolationsschema an, (3.54) und (3.55):

$$\phi_{\text{out}}^{\text{Fit}}(E) = A_\alpha(E) \cdot \phi_{\text{out}}^{\text{low}}(E) + [1 - A_\alpha(E)] \cdot \phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E) \quad (3.99)$$

und:

$$F_{\text{tail}}(E) = A_\alpha(E) \cdot F_{\text{tail}}^{\text{low}}(E) + [1 - A_\alpha(E)] \cdot F_{\text{tail}}^{\text{high}}(E). \quad (3.100)$$

Die Funktion  $A_\alpha(E)$  besitzt den Wert  $A_\alpha(0) = 1$  und nimmt monoton ab nach Null bei  $E \rightarrow -\infty$  ab. Der Index  $\alpha$  verdeutlicht, dass jeder Potentialschwanz eine eigene, individuell optimierte, interpolierende Funktion  $A_\alpha(E)$  besitzt.

Die genaue Gestalt der Funktion  $A_\alpha(E)$  ergibt sich aus einem Optimum aus Genauigkeit und Einfachheit. Das Kriterium der Interpolation ist eine Minimierung des maximalen absoluten Abstandes zum numerisch exakten Ergebnis und dieser Abstand bestimmt die Genauigkeit der Interpolation. Der Vergleich von Interpolation und exaktem Ergebnis bezieht sich hier auf die Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}$  und das Ziel ist eine Genauigkeit von weniger als  $10^{-3}$  rad. Einfachheit bedeutet eine möglichst geringe Zahl an Fitparametern.

Die Abbildungen 3.7 und 3.8 verdeutlichen die Aufgabe der Funktion  $A_\alpha(E)$ . In den entsprechenden Bereichen soll  $A_\alpha(E)$  den Nieder- bzw.  $[1 - A_\alpha(E)]$  den Hochenergie-Limes unterdrücken oder stärker gewichten. Im Übergangsbereich bei  $\kappa\beta_\alpha \approx 1$  werden sowohl der Nieder- als auch der Hochenergie-Limes zum tatsächlichen Funktionsverlauf zu recht gebogen.

Der folgende Abschnitt ist in seiner Struktur chronologisch geprägt. Die Einfachheit gebot es, den zu Anfang der Arbeit lediglich bis  $j_{\text{max}} = 1$  bekannten Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase, (3.96) und [50], in die Fitformel einzubauen. Für den Niederenergie-Limes wurde die Entwicklung in quadratischer Ordnung in  $\kappa$  verwendet, (3.69). Als interpolierende Funktion wurde die folgende Form genutzt, [10, 71]:

$$A_\alpha(E) = \frac{1}{1 + (\kappa B_\alpha)^4}, \quad (3.101)$$

$\alpha$	4	5	6	7
$B_\alpha/\beta_\alpha$	2.2528	1.3035	0.9363	0.73446
max. Abw. von $\phi_{\text{out}}$ [in rad]	$3.14 \times 10^{-2}$	$4.72 \times 10^{-3}$	$8.88 \times 10^{-4}$	$2.38 \times 10^{-3}$

**Tabelle 3.4:** Diese Tabelle listet für verschiedene Potenzen  $\alpha$  den Fitparameter  $B_\alpha$  des einparametrischen Schemas mittels der Funktion (3.101) auf. Die Interpolation nach dem Schema (3.99) bzw. (3.100) basiert auf einem Hochenergie-Anteil der äußeren Reflexionsphase bzw. der Quantisierungsfunktion mit  $j_{\text{max}} = 1$ , jeweils in drei Raumdimensionen, bei einem homogenen Potentialschwanz (3.56). Die Genauigkeit der Interpolation liegt bei  $\alpha = 4, 5$  um  $10^{-2}$  rad und bei  $\alpha = 6, 7$  um  $10^{-3}$  rad.

die ihrerseits nur einen einzigen variablen Längenparameter  $B_\alpha$  besitzt. Die universelle Wahl der Potenz 4 stellt sicher, dass die führende Korrektur des Niederenergie-Limes durch das Interpolationsschema die Ordnung  $E^2$  besitzt, [71, 72]. Dies zeigte sich zudem in anfänglich zwei parametrischen Interpolationen mit offen gelassener Potenz. Die Genauigkeit dieses Fits ist nur bei  $\alpha = 6$  und  $\alpha = 7$  um  $10^{-3}$  rad. Bei  $\alpha = 4$  und  $\alpha = 5$  ist die Güte lediglich um  $10^{-2}$  rad. Tabelle 3.4 gibt die zugehörigen Werte des Fitparameters an.<sup>23</sup>

Im Fall von  $\alpha = 6$ , also bei einer Beschreibung von Atom-Atom Wechselwirkungen ist die gewünschte und erreichte Genauigkeit von unter  $10^{-3}$  rad vollkommen ausreichend, wie es z.B. der folgende Abschnitt 3.2.7 zeigen wird. Die interpolierte Reflexionsphase bzw. Quantisierungsfunktion basiert auf einem Hochenergie-Anteil mit  $j_{\text{max}} = 1$ ,<sup>24</sup> dies trägt der angestrebten Einfachheit des Ausdrucks Rechnung. Der konkrete Wert der Genauigkeit der Phase ist  $8.88 \times 10^{-4}$  rad und die Güte der Quantisierungsfunktion ist  $1.41 \times 10^{-4}$ .

Via des Schemas (3.100) mit dem Nieder-, (3.70), und dem Hochenergie-Limes, (3.98), bis  $j_{\text{max}} = 1$  entsteht folgender Ausdruck:

$$F_{\alpha=6}(E) = \frac{2b\kappa - (d\kappa)^2}{2\pi [1 + (\kappa B_6)^4]} + \frac{(\kappa B_6)^4}{1 + (\kappa B_6)^4} \left[ -\frac{1}{8} + \frac{D_1}{2\pi(\kappa\beta_6)^{2/3}} + \frac{G_6}{\pi}(\kappa\beta_6)^{2/3} \right]. \quad (3.102)$$

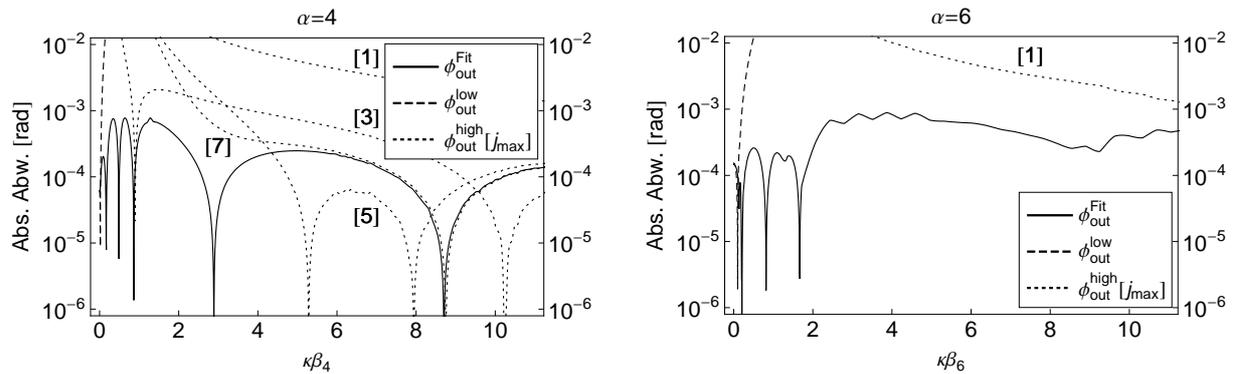
Werte der unterschiedlichen Größen sind in den Tabellen 3.1 (Seite 35) und 3.3 (Seite 44) aufgelistet. Die Quantisierungsfunktion  $F_{\alpha=6}(E)$  ist in Abbildung 3.8 zu sehen. Die absolute Abweichung des Niederenergie-Limes, der Hochenergie-Formel mit  $j_{\text{max}} = 1$  sowie der interpolierten Formel der äußeren Reflexionsphase vom numerisch exakten Ergebnis sind im rechten Bereich von Abbildung 3.9 zu sehen.

Im Fall von  $\alpha = 4$ , d.h. bei Behandlung von Atom-Ion Systemen ist eine maximale Abweichung von ca.  $3 \times 10^{-2}$  rad noch ungenügend. Es hat sich gezeigt, dass eine Weiterentwicklung des Hochenergie-Limes  $\phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E)$  bis  $j_{\text{max}} = 7$  notwendig ist, um mittels einer weiterhin einfachen Interpolationsfunktion  $A_4(E)$  und des Interpolationsschemas (3.99) die äußere Reflexionsphase mit einer maximalen Abweichung von unter  $10^{-3}$  rad abzubilden. Es gilt folgende Wahl für die interpolierende Funktion:

$$A_4(E) = \frac{1}{1 + (\kappa K_4)^6 + (\kappa L_4)^7}, \quad (3.103)$$

<sup>23</sup>Der Wert des Parameters  $B_6$  wurde in [10] gegenüber [71] verbessert.

<sup>24</sup>Daher wurde in Abbildung 3.8 die Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}^{\text{high}}$  lediglich mit  $j_{\text{max}} = 1$  gezeichnet.



**Abbildung 3.9:** Diese beiden Abbildungen stellen die absoluten Abweichungen des Niederenergie-Limes  $\phi_{\text{out}}^{\text{low}}(E)$ , verschiedener Hochenergie-Formeln  $\phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E)$  und des interpolierten Ergebnisses der äußeren Reflexionsphase zum exakten Ergebnis bei einem homogenen Potentialschwanz, (3.56), mit Potenzen  $\alpha = 4$  und  $\alpha = 6$  in drei Dimensionen dar. Die Interpolation ist gemäß (3.99) und die interpolierenden Funktionen sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

mit nun mehr zwei Parametern  $K_4/\beta_4 = 1.622576$  und  $L_4/\beta_4 = 1.338059$ , [12]. Die maximale Abweichung beträgt hier  $7.78 \times 10^{-4}$  rad. Die Genauigkeit der Quantisierungsfunktion ist  $1.24 \times 10^{-4}$ . Via (3.100) mit dem Nieder-, (3.70), und dem Hochenergie-Limes, (3.98) bis  $j_{\text{max}} = 7$ , entsteht folgender Ausdruck:

$$F_{\alpha=4}(E) = \frac{2b\kappa - (d\kappa)^2}{2\pi [1 + (\kappa K_4)^6 + (\kappa L_4)^7]} + \frac{(\kappa K_4)^6 + (\kappa L_4)^7}{1 + (\kappa K_4)^6 + (\kappa L_4)^7} \times \left[ -\frac{1}{4} + \frac{D_1}{2\pi(\kappa\beta_4)^{1/2}} + \frac{D_3}{2\pi(\kappa\beta_4)^{3/2}} + \frac{D_5}{2\pi(\kappa\beta_4)^{5/2}} + \frac{D_7}{2\pi(\kappa\beta_4)^{7/2}} + \frac{G_4}{\pi}(\kappa\beta_4)^{1/2} \right]. \quad (3.104)$$

Werte der unterschiedlichen Parameter sind in den Tabellen 3.1 (Seite 35) und 3.3 (Seite 44) aufgelistet. Die Quantisierungsfunktion  $F_{\alpha=4}(E)$  ist als durchgezogene Linie in Abbildung 3.8 zu sehen. Die absolute Abweichung des Niederenergie-Limes, der verschiedenen Hochenergie-Formeln sowie der interpolierten Formel der äußeren Reflexionsphase vom numerisch exakten Ergebnis sind im linken Bereich von Abbildung 3.9 zu sehen.

Bricht man die Hochenergie-Entwicklung bei  $j_{\text{max}} = 1$  ab, resultiert dies in einem Fehler von über  $10^{-3}$  rad bis  $\kappa\beta_4 \approx 10$ . Wählt man  $j_{\text{max}} = 3$  bzw.  $j_{\text{max}} = 5$  so reduziert sich der Fehler deutlich für  $\kappa\beta_4 \gtrsim 3$ . In diesen beiden Fällen liegt aber die Funktion  $\phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E)$  ge-

$\alpha$	$A_\alpha(E)$	Parameter	$j_{\text{max}}$	max. Abw. von $F_{\text{tail}}$	Formel
4	$\frac{1}{1 + (\kappa K_4)^6 + (\kappa L_4)^7}$	$K_4/\beta_4 = 1.622576$ $L_4/\beta_4 = 1.338059$	7	$1.24 \times 10^{-4}$	(3.104)
6	$\frac{1}{1 + (\kappa B_6)^4}$	$B_6/\beta_6 = 0.9363$	1	$1.41 \times 10^{-4}$	(3.102)

**Tabelle 3.5:** Diese Tabelle stellt in kompakter Form die besten Interpolationen der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  in drei Dimensionen für die beiden wichtigen Fälle des homogenen Potentials, (3.56), mit Potenzen  $\alpha = 4$  und  $\alpha = 6$  zusammen. Es werden alle notwendigen Informationen angegeben, z.B. die gewählte Form der Interpolationsfunktion  $A_\alpha(E)$ , etc.

nauso wie  $\phi_{\text{out}}^{\text{low}}(E)$  unterhalb der exakten Funktion, vgl. Abbildung 3.7. Dies gestattet es nicht, mittels des einfachen Schemas (3.99) die äußere Reflexionsphase mit einer monoton fallenden Funktion  $A_4(E)$  zu interpolieren, da ein derartiger Fit das exakte Ergebnis immer unterschätzen würde. Nimmt man alle Terme bis  $j_{\text{max}} = 7$  mit, erhält man bis  $\kappa\beta_4 \approx 3$  einen Fehler unter  $10^{-3}$  rad und diese Funktion  $\phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E)$  überschätzt die exakte Phase. Damit ist eine akkurate Interpolation der äußeren Reflexionsphase sowie der Quantisierungsfunktion möglich, vgl. (3.104).

Tabelle 3.5 gibt einen Überblick über die Interpolation in den beiden wichtigen Fällen eines homogenen Potentialschwanzes mit den Potenzen  $\alpha = 4$  und  $\alpha = 6$ . Es werden neben der interpolierenden Funktion  $A_\alpha(E)$ , die Fitparameter, die gewählte Ordnung  $j_{\text{max}}$  im Hochenergie-Limes, die Genauigkeit der Interpolation und die entsprechende Formelnummer angegeben.

Diese beiden Quantisierungsfunktionen  $F_{\text{tail}}$  besitzen universellen Charakter für beliebige, homogene Potentialschwänze, unabhängig von deren Stärke  $C_\alpha$ , (3.56). Dies lässt jedoch eine Abschätzung von Bindungsenergien zu: im Fall von  $\alpha = 4$  ist  $F_{\text{tail}}(\kappa\beta_4 = \mathcal{S}_1 \approx 10) = 1$ , vgl. Abbildung 3.10. Mit  $0 \leq n_{\text{th}} - n_{\text{max}} < 1$  für den höchsten Zustand, gilt:  $0 \leq \kappa n_{\text{max}} \beta_4 < \mathcal{S}_1 \approx 10$  bzw.  $0 \geq E_{n_{\text{max}}} > -[\hbar^2/(2\mathcal{M})]^2(\mathcal{S}_1)^2/C_4 \approx -[\hbar^2/(2\mathcal{M})]^2(10)^2/C_4$ . Bezeichnet  $\mathcal{S}_j$  allgemein die Schwelle an  $\kappa\beta_\alpha$ -Werten, ab denen  $F_{\text{tail}} \geq j$  gilt:<sup>25</sup>

$$F_{\text{tail}}(\kappa\beta_\alpha \geq \mathcal{S}_j) \geq j, \quad (3.105)$$

wird die  $(j + 1)$ te Energie abgeschätzt zu:

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_{n_{\text{max}}-j} &\leq \kappa_j \beta_\alpha < \mathcal{S}_{n_{\text{max}}-j+1}, \\ -\frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}} \left[ \frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}C_\alpha} \right]^{2\nu} \mathcal{S}_{n_{\text{max}}-j}^2 &\geq E_j > -\frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}} \left[ \frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}C_\alpha} \right]^{2\nu} \mathcal{S}_{n_{\text{max}}-j+1}^2. \end{aligned} \quad (3.106)$$

Die Güte ist auf die Schwellennähe begrenzt, da nur dort die volle Quantisierungsfunktion durch ihren Schwanzanteil alleine approximiert werden kann und der Verlauf von  $F_{\text{tail}}$  die Werte  $\mathcal{S}_j$  bestimmt. In Abbildung 3.10 wurden für den Fall  $\alpha = 4$  die ersten vier Schwellen eingetragen. Für obige Rechnung gilt  $\mathcal{S}_0 = 0$  und  $\mathcal{S}_1 \approx 10$ .

### 3.2.6.2 Alternativen

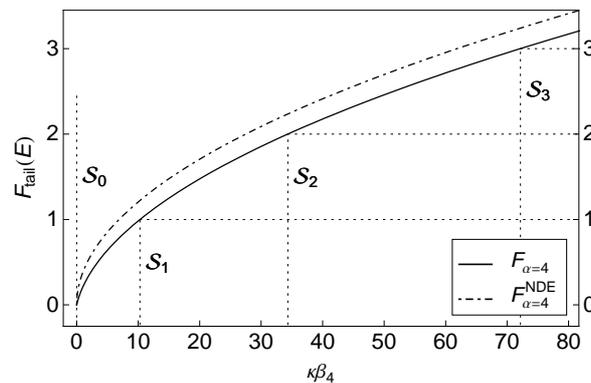
Der Wunsch einer Approximation bzw. Interpolation der äußeren Reflexionsphase ist nicht neu. Im Folgenden werden zwei Modelle vorgestellt und im Abschnitt 3.2.7.1 auf ihre Güte hin mit obigen Interpolationen verglichen.

**Trost et al.**, [50]: Als Anhaltspunkt diene das exakte Ergebnis der Reflexionsphase am Wendepunkt eines repulsiven  $1/r^2$ -Potential, [27], und es wurde folgende, einfache analytische Gestalt angegeben, als so genannte ‘magische Formel’ bekannt:

$$\phi_{\text{out}}^{\text{magic}}(E) = \frac{\pi}{2} + (2\phi_0 - \pi) \left[ \sqrt{\frac{[\kappa r_{\text{out}}(E)]^2}{R^2} + \frac{1}{4}} - \frac{\kappa r_{\text{out}}(E)}{R} \right], \quad (3.107)$$

mit  $R = 8D_1/(2\phi_0 - \pi)$ . Die führende Hochenergie-Korrektur  $D_1/[\kappa r_{\text{out}}(E)]$  wird durch diese Wahl richtig wiedergegeben. Die führende Ordnung jenseits des Schwellenwertes  $\phi_0$  ist jedoch mit  $-\kappa r_{\text{out}}(E)(2\phi_0 - \pi)/R$  für gewöhnlich verschieden von  $2[S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)]/\hbar$ , vgl. (3.23).

<sup>25</sup>Dabei gilt immer:  $\mathcal{S}_0 = 0$ , vgl. (2.25).



**Abbildung 3.10:** Dieses Bild zeigt einen Vergleich der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  und  $F_{\text{tail}}^{\text{NDE}}$  nach (3.109) im homogenen Potential (3.56) bei  $\alpha = 4$  in drei Raumdimensionen von der Schwelle bis  $\kappa\beta_4 = 80$ . Diese Quantisierungsfunktionen umfassen daher die höchsten drei Zustände. Man erkennt deutlich den konstanten Offset bei hohen Energien (hier bei  $\alpha = 4$  ist der Unterschied  $1/4$ ), als auch das veränderte Verhalten bei kleinen Energien nahe der Schwelle. Zudem wurden die Schwellen  $\mathcal{S}_j$  eingezeichnet (vgl. Diskussion am Ende von Abschnitt 3.2.6.1), die über (3.106) eine Abschätzung der Eigenenergien  $E_n$  zulassen.

**Côté et al.**, [73]: Ein der Formel (3.99) verwandter Ansatz für den homogenen Potentialschwanz interpoliert ebenfalls zwischen dem Nieder- und dem Hochenergie-Limes, dort aber nur dem konventionellen Wert von  $\pi/2$ :

$$\phi_{\text{out}}^{\text{Côté}}(E) = \frac{\pi}{2} + \frac{\tilde{\phi}_{\text{out}}^{\text{low}}(E) - \pi/2}{1 + d_{\text{par}}(\kappa\beta_\alpha)^{\gamma_{\text{par}}}}. \quad (3.108)$$

Hier entspricht  $\tilde{\phi}_{\text{out}}^{\text{low}}(E)$  außerdem dem Niederenergie-Limes der Reflexionsphase, (3.69), ohne dem in  $\kappa$  quadratischen Anteil. Die beiden Parameter  $d_{\text{par}}$  und  $\gamma_{\text{par}}$  werden durch einen Fit an das numerisch exakte Ergebnis angepasst. Wie Côté et al. selber anmerken, stimmt der Hochenergie-Limes von (3.108) nicht mit der ersten Korrektur  $D_1/[\kappa r_{\text{out}}(E)]$  aus (3.96) überein. Für kleine  $\kappa$  werden die ersten drei Terme des Niederenergie-Limes (3.69) korrekt wiedergegeben, nicht so jedoch der Term  $(d\kappa)^2/2$ , gleichwohl man anmerken sollte, dass die Potenz  $\gamma_{\text{par}}$  im Fit durch Côté et al. bei  $\alpha > 3$  einen Wert nahe bei 2 annimmt – insbesondere bei  $\alpha = 6$  mit dem Wert  $\gamma_{\text{par}} = 2.09$ . Dies unterstützt die Existenz des quadratischen Terms in (3.69).<sup>26</sup>

Diese beiden Ansätze für einen Ausdruck der äußeren Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}(E)$  werden – teilweise auch als Bestandteil des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion (2.42) – im folgenden Abschnitt genauer auf ihre Güte untersucht und mit den eigenen Formeln verglichen. Es existiert allerdings noch ein weiterer Ansatz für  $F_{\text{tail}}$ .

**LeRoy und Bernstein**, [4, 63]: Vor einigen Jahrzehnten formulierten sie eine Quantisierungsregel für die Zustände nahe der Schwelle eines singulären Potentialschwanzes auf Basis der konventionellen WKB-Quantisierung, (2.28). Sie ignorierten daher die Energieabhängigkeit der Reflexionsphasen, so dass in ihrer Näherung der Anteil des Potentialschwanzes an der vollständigen Quantisierungsfunktion lautet, [4]:

$$F_{\text{tail}}^{\text{NDE}}(E) = \frac{1}{\pi\hbar} [S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)] = \frac{G_\alpha}{\pi} (\kappa\beta_\alpha)^{1-2/\alpha}, \quad (3.109)$$

<sup>26</sup>Es gilt die Taylor-Entwicklung:  $1/(1 + cx^2) \approx 1 - cx^2$

mit der letzten Identität bei vorliegendem homogenen Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$ , (3.56). Das Verhalten bei kleinen Energien unterscheidet sich sehr deutlich vom universellen Schwellenverhalten der Quantisierungsfunktion  $F$ , vgl. (3.28), weil die nicht-analytische Differenz der Wirkungen nicht durch einen Anteil der äußeren Phase kompensiert wird. Nahe der Schwelle bricht die Gültigkeit komplett ein, da die konventionelle WKB-Quantisierung im antiklassischen Limes (2.7) scheitert, [5]. In der ‘verbesserten LeRoy-Bernstein Formel’, die selbst heute noch Verwendung als Analysefunktion findet, um das Spektrum zweiatomiger Moleküle zu untersuchen, [63], wird eine glatte, in der Energie lineare Funktion, vergleichbar  $F_{\text{sr}}(E) \sim \gamma_{\text{sr}} E$ , (2.44), hinzugefügt, um den kurzreichweitigen Effekten Rechnung zu tragen. Dies ist auch unter dem Begriff ‘Quantendefekt’ bekannt. Das Konzept der Quantendefekte ist eigentlich auf Anwendungen bei coulombartigen Potentialschwänzen  $\propto -1/r$  ausgerichtet. Wenn – wie in unserem Fall – das Potential schneller als  $-1/r^2$  abfällt, ist die Schwelle der antiklassische Limes und Quantendefekte sind nicht in der Lage das nicht-analytische Verhalten der äußeren Reflexionsphase wiederzugeben. Die LeRoy-Bernstein Formel scheitert nahe der Schwelle, trotz der Verbesserung durch den Quantendefekt, siehe [63] bzw. die Anwendungen in den folgenden Fällen in Abschnitt 3.2.7. Für anwachsende Energie  $E$  stellt (3.109) eine immer bessere Approximation des tatsächlichen Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion dar – dabei allerdings um einen konstanten Anteil verschoben:

$$F_{\text{tail}}(E) \stackrel{E \rightarrow -\infty}{\sim} F_{\text{tail}}^{\text{NDE}}(E) - \frac{\phi_0}{2\pi} + \frac{1}{4}, \quad (3.110)$$

da es den Beitrag des Schwellenwertes der äußeren Reflexionsphase vernachlässigt, vgl. (3.53). Der Offset  $\nu/2$ , (3.58), ist für  $\alpha = 4$  gleich  $1/4$ , siehe Abbildung 3.10.

### 3.2.7 Anwendungen der interpolierten Quantisierungsfunktion

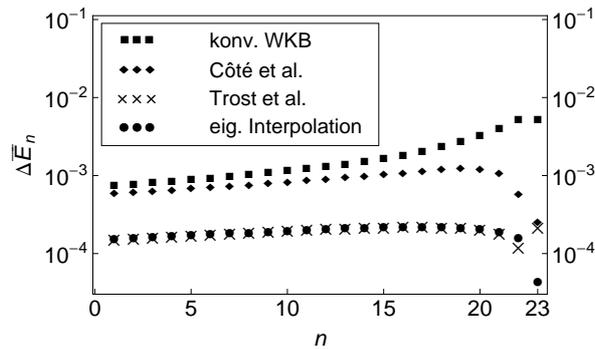
Die im vorherigen Abschnitt vorgestellten Möglichkeiten die äußere Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}(E)$  und den Schwanzanteil der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$  bei beliebigen Energien darzustellen, werden nun auf ihre Güte und ihren Wert untersucht. Die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten werden zunächst beispielhaft für  $(12|\alpha)$  Lennard-Jones Potentiale (siehe Abschnitt 3.2.2.2) demonstriert, wenden sich dann aber auch experimentellen Daten und deren Analyse zu.

#### 3.2.7.1 $(12|6)$ Lennard-Jones Potential: Bestimmung eines kompletten Energiespektrums

Bevor man sich der Verwendung der Reflexionsphasen zur Bestimmung der Quantisierungsfunktion zuwendet, ist es ebenso möglich, diese Phasen  $\phi_{\text{out}}(E)$  im Rahmen der verallgemeinerten WKB-Quantisierung, d.h. mit explizit energieabhängigen Phasen, zur Bestimmung der exakten Eigenenergien  $E_n$  zu verwenden, (2.27), [25, 72]. Die innere Reflexionsphase  $\phi_{\text{in}}(E)$  wird dabei mit dem konstanten, konventionellen Wert  $\pi/2$ , (2.23), belegt, für die äußere Phase verwendet man hingegen die verschiedenen Modelle aus dem Abschnitt 3.2.6.2, sowie die eigene Interpolation, (3.99).

Untersucht wird das bereits aus Abschnitt 3.2.2.2 bekannte  $(12|6)$  Lennard-Jones Potential mit Stärkeparameter  $B_{\text{LJ}} = 10000$ , siehe hier auch Abbildung 3.3 bzw. Tabelle 3.2 für eine Auflistung der exakten Energieeigenwerte  $E_n$ . Mittels vier verschiedener Modelle für  $\phi_{\text{out}}(E)$  wird die Energie  $E_n$  eines jeden der insgesamt 24 gebundenen Zustände bestimmt.

Man beachte, dass diese Rechnung, wie auch in Abschnitt 3.2.2.3, nur möglich ist, da das gesamte Potential  $U$  bekannt und dieses zur Bestimmung der Wirkung  $S(E)$  als Bestandteil der WKB-Quantisierung (2.27) notwendig ist. Diese Methode ist inkompatibel mit der Anwendung der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  und der Quantisierungsregel (2.24), die lediglich



**Abbildung 3.11:** Darstellung des relativen Fehlers (3.111) der Energieeigenwerte in einem (12|6) Lennard-Jones Potential mit Stärkeparameter  $B_{LJ} = 10000$  und  $l = 0$  (3D). Die Quadrate bezeichnen die Ergebnisse der konventionellen WKB-Quantisierung (2.28), die Rauten spiegeln das Ergebnis wieder, wenn  $\phi_{\text{out}}(E)$  durch den zweiparametrischen Fit von Côté et al. (3.108) approximiert wird, die Kreuze ergeben sich via der Verwendung der Phasenapproximation mittels des Ergebnisses von Trost et al. für die Phase, (3.107), und die Punkte stehen für die Verwendung der eigenen Interpolation der äußeren Reflexionsphase nach dem Schema (3.99) und der Funktion  $A_6(E)$ , siehe Tabelle 3.5.

auf dem Potentialschwanz basiert, dafür aber auch nur einen energetisch eingeschränkten Bereich behandelt, Abschnitt 3.2.2.3. Zur Bestimmung der vollständigen Quantisierungsfunktion  $F$  und der expliziten Berechnung der Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$  ist natürlich die Kenntnis der gesamten Potentialmulde notwendig.

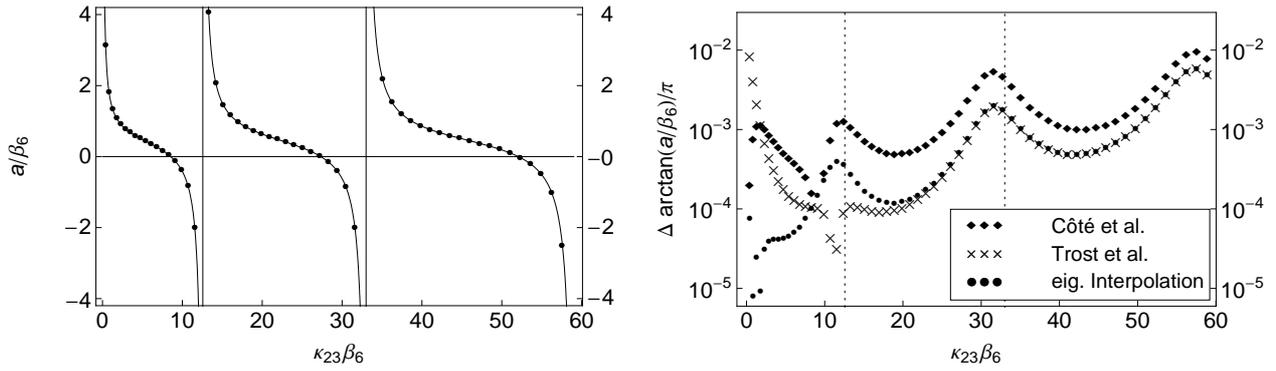
Die Güte der ermittelten Energieeigenwerte  $E_n^{\text{Approx}}$  bestimmt sich anhand des folgenden, relativen Fehlers:

$$\Delta E_n = \left| \frac{E_n^{\text{Approx}} - E_n}{E_n - E_{n-1}} \right|, \quad (3.111)$$

der die absolute Abweichung vom exakten Wert auf den Abstand zum nächst tiefer liegenden Zustand bezieht. Dem tiefstgebundenen Zustand mit  $n = 0$  wird somit kein relativer Fehler zugewiesen.

Abbildung 3.11 zeigt verschiedene Ergebnisse, basierend auf vier verschiedenen Möglichkeiten für die äußere Phase: die konventionelle Wahl  $\pi/2$ , (2.23), die interpolierte Phase nach Côté et al., (3.108), die so genannte magische Formel gemäß Trost et al., (3.107), und die eigene, interpolierte Gestalt für einen Potentialschwanz mit  $\alpha = 6$ , (3.99) mit den Werten aus Tabelle 3.5.

Zu Erkennen ist deutlich, dass die konventionelle Wahl für die Phasen das global schlechteste Ergebnis liefert. Insbesondere in Schwellennähe ist die Wahl  $\phi_{\text{out}}(E) = \pi/2$  unpassend. Die äußere Phase von Côté et al. strebt gemäß ihres Interpolationsschemas im Hochenergie-Limes lediglich den Wert  $\pi/2$  an und verfehlt dabei den ersten energieabhängigen Korrekturterm mit  $D_1/[\kappa r_{\text{out}}(E)]$ . Die Güte ihrer Energieeigenwerte ist daher bei niedrigen Quantenzahlen  $n$  nur einen Hauch besser als die konventionelle Wahl der Phasen. Im schwelennahen Bereich besitzt ihr Fit aber die korrekte Gestalt und der relative Fehler verbessert sich um mehr als eine Größenordnung. Die magische Formel von Trost et al. besitzt das richtige Verhalten im Hochenergie-Limes und damit ist eine deutliche Verbesserung der ermittelten Eigenwerte  $E_n$  zu erkennen. Nahe der Schwelle wird – abgesehen vom korrekten Schwellenwert  $\phi_0$  – die Energieabhängigkeit nicht mehr richtig wieder gegeben, so dass die Güte zusammenbricht. Da aber bereits der zweitschwächst gebundene Zustand mit  $\kappa_{22}/\beta_6 \approx 16.748$  eindeutig durch den Hochenergie-Limes der äußeren Phase bestimmt ist, ist dieser Abfall der Güte verschleiert und die Approximation von Trost et al. kann ohne weiteres mit der Näherung durch



**Abbildung 3.12:** Die linke Abbildung stellt die  $s$ -Wellen Streulänge im (12|6) Lennard-Jones Potential in drei Dimensionen als Funktion der Variable  $\kappa_n\beta_6$  mit  $n = 23$  dar. Die durchgezogene Linie entspricht der Vorhersage mittels (3.112) mit (3.102), und die Punkte entsprechen dem numerisch exakten Ergebnis. Die rechte Seite zeigt die Genauigkeit verschiedenster Näherungen der Streulänge. Der absolute Fehler bezieht sich auf den Winkel  $\arctan(a/\beta_6)$  (in Einheiten von  $\pi$ ) und ist gegen  $\kappa_n\beta_6$  mit  $n = 23$  aufgetragen. Die Punkte stellen den Fehler der Streulänge mittels der eigenen interpolierten Quantisierungsfunktion dar, (3.102), die Rauten die Abweichung von  $a$  mittels der Quantisierungsfunktion auf Basis der äußeren Phase nach Côté et al., (3.108), und die Kreuze auf Basis von  $\phi_{\text{out}}(E)$  nach Trost et al., (3.107). Die senkrechten Linien bei  $\kappa_{23}\beta_6 \approx 12$  und  $\kappa_{23}\beta_6 \approx 33$  trennen die Perioden der Streulänge voneinander. Im ersten Bereich  $0 \leq \kappa_{23}\beta_6 \leq 12$  gilt  $23 \leq n_{\text{th}} \leq 24$ , der  $n = 23$  Zustand ist der schwelennächste. In der zweiten Periode ist  $E_{23}$  die nur mehr zweithöchste Energie, usw.

Côté et al. bezüglich schwelennaher Zustände konkurrieren. Die Verwendung der eigenen Interpolation vereint sowohl den korrekten Hochenergie-Limes (und ist daher bei niedrigen Quantenzahlen mit Trost et al. identisch), als auch das korrekte Schwellenverhalten bei  $E \rightarrow 0$ , was sich – im extremen Vergleich mit der konventionellen Wahl der Phasen – in einer Verbesserung um mehr als zwei Größenordnungen zeigt. Dass der  $n = 22$  Zustand durch Trost et al. noch besser wieder gegeben wird, liegt an einem eher zufälligen Schnittpunkt aus deren Formel und der exakten Phase, so dass lokal bei diesem  $\kappa\beta_6$ -Wert eine bessere Approximation vorliegt.

Die Verwendung höherer Terme in der WKB-Entwicklung (2.11) in [5], um die WKB-Quantisierung exakter zu gestalten, zeigte instabile Ergebnisse, so dass ab der Hinzunahme des Terms  $\bar{S}_{12}$  kein gebundener Zustand mit  $n = 23$  mehr existiert. Dies belegt den asymptotischen Charakter der WKB-Approximation.

### 3.2.7.2 (12|6) Lennard-Jones Potential: Bestimmung der Streulänge

Die Alternativen der äußeren Reflexionsphase können gemäß der Definition (2.42) ohne weiteres dazu verwendet werden, weitere Möglichkeiten der Darstellung der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  zu erhalten. Diese Quantisierungsfunktionen kann man hinsichtlich ihrer Güte überprüfen, indem man versucht die Streulänge  $a$  mittels des Zusammenhangs (3.39) zu bestimmen, [10, 71]. Es folgt unter Vernachlässigung von  $F_{\text{sr}}(E)$  die Näherung:

$$a = \bar{a} + \frac{b}{\tan[\pi F(E_n)]} \approx \bar{a} + \frac{b}{\tan[\pi F_{\text{tail}}(E_n)]}. \quad (3.112)$$

Untersucht wird neben der eigenen Interpolation von  $F_{\text{tail}}$ , (3.102), die Quantisierungsfunktion auf Basis der Phasen von Trost et al., (3.107), und Côté et al., (3.108). Es macht hier

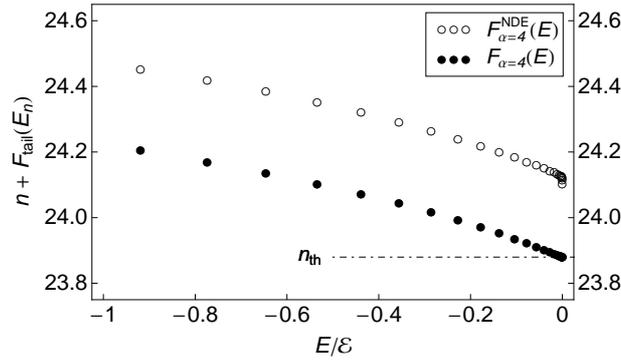
keinen Sinn die Quantisierungsfunktion nach LeRoy und Bernstein zu verwenden, (3.109), da diese aufgrund ihres deutlichen Fehlers bei tiefen Energien, (3.110), und des falschen Verhaltens bei schwelennahen Energien die Polstruktur der Streulänge deutlich verfehlt und nicht einmal den Grenzfall  $a \sim 1/\kappa_n$  bei  $\kappa_n \rightarrow 0$  wiedergeben kann.

Abbildung 3.12 zeigt die Streulänge  $a$  in Abhängigkeit von  $\kappa_{23}\beta_6$  in einem (12|6) Lennard-Jones Potential, dass mindestens 24 gebundene Zustände unterstützt, d.h.  $n_{\max} \geq 23$ . Die Punkte stehen für die numerisch exakten Ergebnisse auf Basis von Rechnungen zu jeweils unterschiedlichen Stärkeparametern  $B_{LJ}$ . Durch die Variation des Stärkeparameters erzeugt man unterschiedliche Potentiale mit jeweils anderen Streulängen und Zustandsspektren. Beginnt man die Variation bei  $B_{LJ} = B_{LJ,\min}^{23} = 9805.63$ , d.h. bei einem Potential mit  $E_{23}/\mathcal{E} = 0$  ( $n_{\text{th}} = 23$ ) und Streulänge  $a/\beta_6 \rightarrow +\infty$ , und erhöht den Wert des Stärkeparameters  $B_{LJ}$ , so wandert der  $n = 23$  Zustand von der Schwelle weg,  $E_{23}/\mathcal{E} < 0$ , und die Streulänge verkleinert sich (streng) monoton. Übertrifft man den Wert  $B_{LJ} = B_{LJ,\min}^{24} = 10653.31$  mit  $n_{\text{th}} = 24$  so unterstützen diese Potentiale mindestens einen Zustand  $n = 24$  und  $E_{23}$  entspricht nur mehr der zweithöchsten Energie. Bei diesem Übergang springt zudem die Streulänge von  $a/\beta_6 \rightarrow -\infty$  nach  $a/\beta_6 \rightarrow +\infty$  (dies ist die angesprochene Polstruktur der Streulänge und mit der Variation von  $n_{\text{th}} = 23$  bis  $n_{\text{th}} = 24$  wird eine Periode der Streulänge erfasst). Dies vollzieht sich bei jeder Schwelle  $B_{LJ,\min}^N$ , ab der das Potential  $N + 1$  Zustände unterstützen kann.  $B_{LJ}$  wird bis ca. 12500 gesteigert und dabei ein Wert von  $\kappa_{23}\beta_6 = 60$  erreicht. In diesem Potential gilt dann  $n_{\max} = 25$ .

Die Approximation der Streulänge gemäß (3.112) mit  $F_{\alpha=6}(E)$  nach (3.102) ist ebenfalls auf der linken Seite in Abbildung 3.12 zu sehen. Die von uns vorgestellte Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  ist in der Lage die akkurate Gestalt der Streulänge samt ihrer Polstruktur und ihren Nulldurchgängen wiederzugeben, auch wenn der Zustand  $n = 23$  *nicht* der höchste der Potentialmulde ist.

Da die Streulänge jeden reellen Wert annehmen kann, wird zur Fehlerabschätzung ihr Winkel via des Arcustangens betrachtet. Die rechte Seite der Abbildung 3.12 zeigt den absoluten Fehler der Größe  $\arctan(a/\beta_6)$  (in Einheiten von  $\pi$ ) in Abhängigkeit von  $\kappa_{23}\beta_6$ . Die Näherung auf Basis der Reflexionsphase von Côté et al., (3.108), liefert aufgrund ihres schlechten Hochenergie-Verhaltens eine deutlich schlechtere Approximation als die Näherung nach Trost et al. bzw. unsere eigene. Die Formel von Trost et al., (3.107), ist im Hochenergie-Limes korrekt und daher ist ihre Güte vergleichbar der Anwendung von (3.102). Im Bereich kleiner Werte von  $\kappa_{23}\beta_6$  scheitert jedoch die magische Formel von Trost et al., da sie zwar den richtigen Schwellenwert  $\phi_0$  der Phase ausgeben, jedoch nicht das richtige energetische Verhalten wiedergeben kann. Dies ist aber eine Eigenschaft der Anwendung von (3.102), denn diese Formel verbindet den korrekten Nieder- und Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion und stellt die Streulänge mit hoher Genauigkeit dar. Die senkrechten Linien in Abbildung 3.12 spiegeln die Perioden von  $a$  wieder. Die erste Periode steht für die Situation, dass der Zustand  $n = 23$  der höchste ist, die zweite Periode besitzt  $E_{23}$  als zweithöchste Energie, usw. In der ersten Periode wird die Streulänge mit einem Fehler unter  $10^{-3}$ , in der zweiten und dritten Periode die Streulänge mit einer Abweichung unter  $10^{-2}$  bestimmt. Es ist entscheidend, dass neben der Hochenergie-Korrektur  $D_1/[\kappa r_{\text{out}}(E)]$  im Hochenergie-Anteil, auch der Niederenergie-Anteil bis zur Ordnung linear in der Energie berücksichtigt ist, dies zeigt der Vergleich der Güte von Côté et al. und der eigenen Formel. Die lokale Verbesserung der Approximation durch Trost et al. basiert auf einem Nulldurchgang der Phasenapproximation, vgl. die Diskussion im vorherigen Abschnitt 3.2.7.1.

Es ist wichtig festzuhalten, dass die Anwendung der korrekten Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  es gestattet über das Schema (3.112) die Streulänge  $a$  anhand der Kenntnis einer schwelennahen, *nicht* notwendigerweise der schwelennächsten Eigenenergie  $E_n$  zu bestimmen. Vergleiche hier auch die Anwendung auf experimentelle Daten in Abschnitt 3.2.7.5.



**Abbildung 3.13:** Dieses Bild zeigt eine Darstellung von  $n + F_{\text{tail}}(E_n)$  als Funktion von  $E_n$  in drei Dimensionen für alle 24 gebundenen Zustände des (12|4) Lennard-Jones Potentials, (3.77), mit Stärkeparameter  $B_{\text{LJ}} = 3500$ . Die exakten Werte der Eigenenergien  $E_n/\mathcal{E}$  finden sich in Tabelle 3.2. Die ausgefüllten Punkte entsprechen der Verwendung der korrekten Quantisierungsfunktion  $F_{\alpha=4}(E)$ , (3.104), während die Kreise mittels der LeRoy-Bernstein Formel, (3.109), entstanden.

### 3.2.7.3 (12|4) Lennard-Jones Potential: Bestimmung der Schwellenquantenzahl

Indem die Quantisierungsregel (2.24) mit (2.43) neu angeordnet wird, ergibt sich folgende Relation, [10, 12]:

$$n + F_{\text{tail}}(E_n) = n_{\text{th}} - F_{\text{sr}}(E_n) \stackrel{E_n \rightarrow 0}{\sim} n_{\text{th}} - \gamma_{\text{sr}} E_n, \quad (3.113)$$

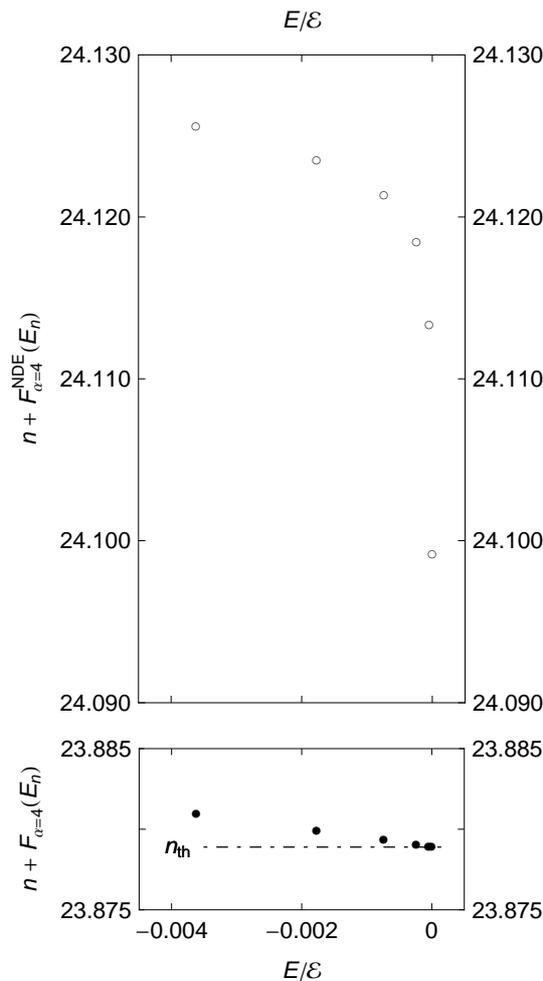
die es unter Verwendung von  $F_{\text{tail}}(E)$  gestattet, aus dem erwarteten linearen Verhalten nahe der Schwelle die Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$  und den Vorfaktor  $\gamma_{\text{sr}}$  zu bestimmen. Mit diesem Verfahren wollen wir insbesondere einen Vergleich mit dem LeRoy-Bernstein Ausdruck der Quantisierungsfunktion vornehmen.

Untersucht wird dieser Sachverhalt an dem bereits bekannten (12|4) Lennard-Jones Potential, (3.77), mit Stärkeparameter  $B_{\text{LJ}} = 3500$  (siehe Tabelle 3.2 für eine Auflistung der exakten Energieeigenwerte  $E_n$ ), [12]. Abbildung 3.13 zeigt eine Auftragung der Werte  $n + F_{\alpha=4}(E_n)$  gegen  $E_n/\mathcal{E}$  für alle 24 gebundenen Zustände (schwarze Punkte). Die Punkte liegen auf einer glatten Kurve, welche sich nahe der Schwelle einer geraden Linie annähert und die Ordinate bei  $n_{\text{th}} \approx 23.87889$  mit einer Steigung von  $\gamma_{\text{sr}}\mathcal{E} \approx 0.6$  schneidet. Diesen Wert kann man über (2.46) in eine Länge  $\beta_{\text{sr}}$  umrechnen:

$$\frac{\beta_{\text{sr}}}{r_{\text{min}}} = \sqrt{\frac{\gamma_{\text{sr}}\mathcal{E}}{B_{\text{LJ}}}}, \quad (3.114)$$

mit  $\beta_{\text{sr}}/r_{\text{min}} \approx 0.013$ . Dies ist die typische Skala der kurzreichweitigen Effekte und viel kleiner als die Längenskala des Potentialschwanzes mit  $\beta_4/r_{\text{min}} \approx 48$  bei  $B_{\text{LJ}} = 3500$ .

Die offenen Kreise aus Abbildung 3.13 zeigen das Ergebnis, falls die LeRoy-Bernstein Formel (3.109) verwendet wird. Deutlich zu erkennen ist die Differenz von  $1/4$ , vgl. die Diskussion in 3.2.6.2, (3.110). Nahe der Schwelle tritt zudem ein weiterer Unterschied zum erwarteten linearen Verhalten (3.113) auf. Dies wird in Abbildung 3.14 im Detail gezeigt, welche nur die sechs höchsten Zustände  $n = 18, \dots, 23$  darstellt. Bei der LeRoy-Bernstein Formel ist eine Abweichung vom linearen Verhalten bereits fünf oder sechs Zustände unterhalb der Schwelle sichtbar und eine glatte, lineare Extrapolation ist zur Schwelle hin nicht möglich. Die Ursache ist der Erhalt der nicht-analytischen Differenz der Wirkungen im Rahmen der LeRoy-Bernstein Formel.



**Abbildung 3.14:** Dieses Bild zeigt eine Darstellung von  $n + F_{\text{tail}}(E_n)$  als Funktion von  $E_n$  in drei Dimensionen für die Zustände  $n = 18, \dots, 23$  des (12|4) Lennard-Jones Potentials, (3.77), mit Stärkeparameter  $B_{\text{LJ}} = 3500$ . Die exakten Werte der Eigenenergien  $E_n/\mathcal{E}$  finden sich in Tabelle 3.2. Man beachte den gleichen Maßstab der beiden Hälften der Abbildung. Die ausgefüllten Punkte des unteren Bildes entsprechen der Verwendung der korrekten Quantisierungsfunktion  $F_{\alpha=4}(E)$ , (3.104), während die Kreise des oberen Bildes mittels der LeRoy-Bernstein Formel, (3.109), entstanden.

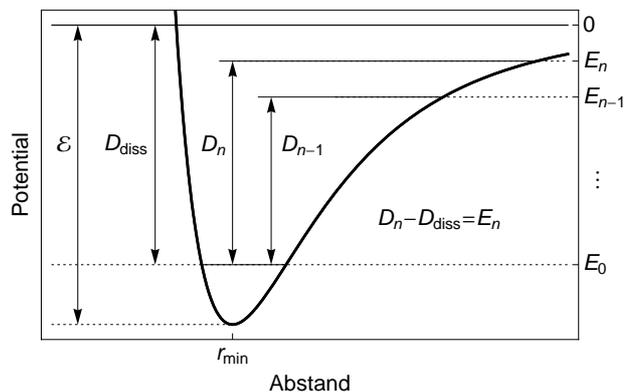
Eine entsprechende Behandlung eines (12|6) Lennard-Jones Potentials findet sich in Abschnitt III von [10].

#### 3.2.7.4 (12|4) Lennard-Jones Potential: Bestimmung der Dissoziationsenergie

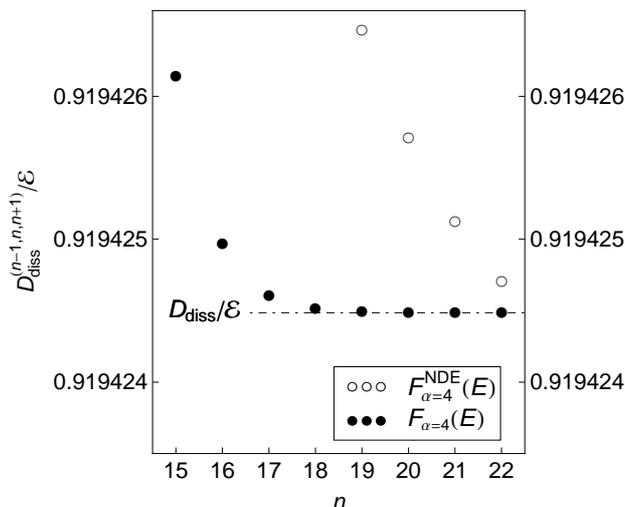
Die Eigenenergien gebundener Zustände werden oftmals als so genannte *spektroskopische Energien*  $D_n$  angegeben, d.h. als Anregungsenergien bzgl. eines bestimmten Anfangszustandes. Diese Energien  $D_n$  entsprechen den experimentellen Daten der in Kapitel 1 erwähnten optischen Pump-Versuche mit Übergängen zwischen zwei gebundenen Zuständen. Die spektroskopischen Energien  $D_n > 0$  sind mit den vertrauten Eigenenergien  $E_n < 0$  bzgl. der Schwelle über die Dissoziationsenergie  $D_{\text{diss}}$  verbunden:

$$D_n - D_{\text{diss}} = E_n, \quad (3.115)$$

vgl. Abschnitt 2.2.4. Abbildung 3.15 verdeutlicht schematisch die unterschiedlichen Energieskalen.



**Abbildung 3.15:** Illustration der Nomenklatur bzgl. der Eigenenergien  $E_n$ , der spektroskopischen Energien  $D_n$ , der Dissoziationsenergie  $D_{\text{diss}}$  und der Potentialtiefe  $\mathcal{E}$  eines molekularen Potentials.



**Abbildung 3.16:**  $D_{\text{diss}}^{(n-1,n,n+1)}$  entspricht dem Wert der Dissoziationsenergie  $D_{\text{diss}}$  nach Lösung des Gleichungssystems (3.117) für ein Triplett von Bindungszuständen um  $D_n$  im (12|4) Lennard-Jones Potential (3.77) (in drei Dimensionen) mit Stärkeparameter  $B_{\text{LJ}} = 3500$ . Die ausgefüllten Punkte entsprechen dem Ergebnis unter Verwendung der analytischen Formel, (3.104), und die Kreise stehen für eine Verwendung der LeRoy-Bernstein Formel, (3.109).

Unter Verwendung der Quantisierungsregel (2.24) für zwei benachbarte Zustände  $n-1$  und  $n$  folgt, [10, 12]:

$$1 = F(D_{n-1} - D_{\text{diss}}) - F(D_n - D_{\text{diss}}). \quad (3.116)$$

Diese Gleichung gestattet es, die Dissoziationsenergie  $D_{\text{diss}}$  zu bestimmen – sofern man  $F$  im entsprechendem Energiebereich kennt. Des Weiteren ist eine Kenntnis der schwer zugänglichen Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$  nicht mehr erforderlich.

Wählt man weiterhin die Aufspaltung von  $F$  in  $F_{\text{tail}}$  und  $F_{\text{sr}}$ , (2.43), mit dem Grenzverhalten von  $F_{\text{sr}}$ , (2.44), führt man zusätzlich zur unbekanntem Dissoziationsenergie  $D_{\text{diss}}$  den ebenfalls unbekanntem Faktor der kurzreichweitigen Effekte  $\gamma_{\text{sr}}$  ein. Diese beiden Größen können aber aus zwei Gleichungen des Typs (3.116) mit drei benachbarten spektroskopischen Energien  $D_{n-1}$ ,  $D_n$  und  $D_{n+1}$  bestimmt werden:

$$\begin{aligned} 1 &= F_{\alpha=4}(D_{n-1} - D_{\text{diss}}) - F_{\alpha=4}(D_n - D_{\text{diss}}) + \gamma_{\text{sr}}(D_{n-1} - D_n), \\ 1 &= F_{\alpha=4}(D_n - D_{\text{diss}}) - F_{\alpha=4}(D_{n+1} - D_{\text{diss}}) + \gamma_{\text{sr}}(D_n - D_{n+1}). \end{aligned} \quad (3.117)$$

Gewöhnlich misst man bzgl. des Grundzustandes, so gilt:  $D_n = E_n - E_0$  mit der Dissoziationsenergie  $D_{\text{diss}} = -E_0$ . Legt man abermals das (12|4) Lennard-Jones Potential (3.77) mit Stärkeparameter  $B_{\text{LJ}} = 3500$  zugrunde (siehe Tabelle 3.2 für eine Auflistung der exakten Energieeigenwerte  $E_n$ ), [12], so gilt:  $D_{\text{diss}}/\mathcal{E} = 0.919424486$ . Abbildung 3.16 zeigt den Wert  $D_{\text{diss}}^{(n-1, n, n+1)}/\mathcal{E}$ , welcher sich bei der Lösung des Gleichungssystems (3.117) für Quantenzahlen zwischen  $n = 15$  bis  $n = 22$  ergibt. Die ausgefüllten Punkte entstanden unter Verwendung des Ausdrucks (3.104) für  $F_{\text{tail}}(E)$ . Sie konvergieren sehr schnell zum korrekten Wert von  $D_{\text{diss}}$ . Die drei Werte, welche sich um  $n = 19$  zentrieren ( $|E_{19}|/\mathcal{E} > 0.002$ ), sagen den exakten Wert der Dissoziationsenergie bereits mit einer Genauigkeit von unter  $10^{-8}\mathcal{E}$  voraus. Im Gegensatz dazu steht das schlechte Verhalten bei Anwendung der LeRoy-Bernstein Formel (Kreise), mit einem Fehler der 300 mal größer ist.

Eine entsprechende Behandlung eines (12|6) Lennard-Jones Potentials findet sich in Abschnitt IV von [10].

### 3.2.7.5 $\alpha = 6 - \text{Na}_2, \text{He}_2$ und $\text{Yb}_2$ : Bestimmung der Streulänge

Neben der Anwendung in den Modellpotentialen, besteht der wahre Test in der Überprüfung der Güte bei Verwendung experimenteller Daten.<sup>27</sup> Die folgenden drei Moleküle (Natrium, Helium und Ytterbium) bestehen jeweils aus zwei neutralen Atomen und wechselwirken mittels der van der Waals-Kraft miteinander – der Potentialschwanz ist proportional zu  $-1/r^6$ , vgl. Abschnitt A.2. In allen drei Systemen wird die Bestimmung der Streulänge  $a$  anhand gegebener Bindungsenergien  $E_n$  durchgeführt, vgl. Abschnitt 3.2.7.2 mit Formel (3.112).

**Natrium-Molekül  $\text{Na}_2$ :** Zunächst betrachtet man das Natrium-Diatom, beide Atome jeweils in ihrem Grundzustand  $3s^2S_{1/2}(F = 1)$ . Die Verfasser von [74] integrierten die Schrödinger-Gleichung bei den experimentellen Energien der höchsten fünf Zustände  $n = 61$  bis  $n = 65$  nach innen und extrapolierten die Knotenstruktur der Eigenfunktionen bis zur Schwelle, um die Streulänge zu ermitteln. Der führende Term des Potentialschwanzes ist  $-C_6/r^6$  mit  $C_6 = 1539$  a.u., dies entspricht einer Länge  $\beta_6 = 89.616$  a.u. (mit  $2\mathcal{M} = 41907.782$  a.u.). Die Energie des höchsten Zustandes  $n = 65$  der  $X^1\Sigma_g^+$ -Konfiguration ist als  $-0.0131(7)$  cm<sup>-1</sup> bei  $F = 0$  und mit  $-0.0106(7)$  cm<sup>-1</sup> bei  $F = 2$  angegeben. Dies entspricht  $\kappa_{65}\beta_6 = 4.482$  bei  $F = 0$  und  $\kappa_{65}\beta_6 = 4.032$  bei  $F = 2$  mit einer Ungenauigkeit von 3 – 4%. Unter Verwendung von (3.112) mit (3.102) bestimmt sich die Streulänge zu  $a = 48.64$  a.u. bei  $F = 0$  und  $a = 53.76$  a.u. bei  $F = 2$ . Diese beiden Werte liegen sehr nahe an den Resultaten aus [74]: 49.64 a.u. bei  $F = 0$  und 54.80 a.u. bei  $F = 2$  (jeweils mit einer Unsicherheit von 1.6 a.u.). Die weiteren Details des asymptotischen Verlaufs des Potentials nach  $-C_6/r^6$ , d.h.  $-C_8/r^8$  (Abschnitt A.2) und  $-C_{10}/r^{10}$  oder die Kopplung verschiedener Kanäle hatten dabei nur einen sehr geringen Einfluss auf die Rechnungen von [74]. Die Streulänge einer vollen Rechnung inklusive aller Effekte unterscheidet sich lediglich um 0.3 a.u. vom Ergebnis bei Benutzung eines rein homogenen  $-1/r^6$ -Schwanzes.

**Helium-Molekül  $\text{He}_2$ :** In [75] wurden zwei metastabile Helium-Atome untersucht. Die gemessene Energie des höchsten Zustandes beträgt  $E_n = (-1.3884 \pm 0.0009) \times 10^{-8}$  a.u., dies ist ein Wert von  $\kappa_n = 0.010065$  a.u. für die Wellenzahl. Für eine Reihe von ab initio Potentialen, [76], berechneten die Autoren von [75] sowohl die Eigenenergie  $E_{n=14}$  und die Streulänge  $a$ , um eine Verbindung beider Größen zu finden. Indem sie zu ihrer gemessenen Bindungsenergie interpolierten, konnten sie eine Streulänge von  $a = 141.96$  a.u. bestimmen. Die Kenntnis der Quantisierungsfunktion ermöglicht es die Streulänge lediglich auf Basis

<sup>27</sup>Der Konsistenz der vorliegenden Arbeit willen, wird für die Quantenzahl der Buchstabe  $n$  beibehalten und nicht das gebräuchlichere  $v$  verwendet.

des Potentialschwanzes zu bestimmen. Hier gilt  $C_6 = 3276.7$  a.u., [76], d.h.  $\beta_6 = 69.925$  a.u. und  $\kappa_n\beta_6 = 0.70378$ . Als Streulänge mit Hilfe der universellen Funktion (3.102) ergibt sich  $a = 141.772$  a.u., was mit dem Wert aus [75] bis auf weniger als 0.133% übereinstimmt.

**Ytterbium-Molekül**  $\text{Yb}_2$ : Bisher wurden die Streulängen auf Basis des höchsten Zustandes bestimmt. Im System zweier Ytterbium-Atome ist dies auch mit Hilfe des zweiten Zustandes unter der Schwelle möglich. Kitagawa et al. [77, 78] nutzten die Zweifarben-Photoassoziations-Spektroskopie (siehe Kapitel 1), um in verschiedenen Isotopen die Energien der am schwächsten gebundenen Zustände zu messen. Im Fall von  $^{174}\text{Yb}$  wurde auch der zweithöchste Zustand vermessen. Die Streulänge ermittelte man durch Lösung der Schrödinger-Gleichung mit Hilfe eines Modell-Potentials, welches mehrere optimierte Parameter enthält, um die schwelennahen Bindungszustände wiederzugeben. Für den Koeffizienten des Potentialschwanzes gilt:  $C_6 = 1931.7$  a.u., d.h.  $\beta_6 = 157.32$  a.u. folgt als Wert der charakteristischen Länge des Potentialschwanzes. Im Fall  $J = 0$  liegt der am schwächsten gebundene Zustand nach Kitagawa et al. bei  $E = -1.612 \times 10^{-9}$  a.u. (mit einer Unsicherheit von ca.  $0.003 \times 10^{-9}$  a.u.), d.h.  $\kappa_{n_{\max}}\beta_6 = 3.557$ . Der zweithöchste Zustand bei  $J = 0$  liegt bei  $4.9487(\pm 3) \times 10^{-9}$  a.u., dies entspricht  $\kappa_{n_{\max}-1}\beta_6 = 19.706$ . Indem sie ihr Modellpotential und die Schrödinger-Gleichung zur Bestimmung der Streulänge verwendeten, erhielten Kitagawa et al. einen Wert von  $a = 104.88 \pm 2$  a.u. Durch Anwendung von (3.112) mit (3.102) ist es möglich die Streulänge auf Basis eines schwelennahen Zustandes zu bestimmen – ohne explizit nochmals die Schrödinger-Gleichung lösen zu müssen. Einzig die Kenntnis des Potentialschwanzes mit dem Wert  $\beta_6$  ist wichtig. Im vorliegenden Fall beträgt die Mittlere Streulänge  $\bar{a} = 0.4779888\dots\beta_6 = 75.20$  a.u. und unter Verwendung von  $\kappa_{n_{\max}}\beta_6 = 3.557$  folgt eine Streulänge von  $a = 104.82$  a.u. Mit  $\kappa_{n_{\max}-1}\beta_6 = 19.706$  des zweithöchsten Zustandes ergibt sich  $a = 103.39$  a.u. und dieser Wert liegt immer noch in den Grenzen von Kitagawa et al. ( $a = 104.88 \pm 2$  a.u.).

Mittels der Quantisierungsregel und unter Vernachlässigung von  $F_{\text{sr}}(E)$  ergibt sich eine zu (3.116) vergleichbare Relation:

$$1 = F_{\alpha=6}(E_{n_{\max}-1}) - F_{\alpha=6}(E_{n_{\max}}), \quad (3.118)$$

die es erlaubt aus den Bindungsenergien  $E_n$  die Länge  $\beta_6 = 156.12$  a.u. zu extrahieren. Damit folgt eine Streulänge – nun auf Basis zweier benachbarter Bindungsenergien ohne zusätzliche Information – vom Wert  $a = 104.64$  a.u., und diese Länge stimmt immer noch mit den angegebenen Grenzen überein, welche die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit Hilfe des gefitteten Modellpotentials vorgegeben hat.

Aus zwei gegebenen Energien lassen sich nicht nur die zwei Größen  $\beta_6$  und  $a$  extrahieren, sondern es ist ebenso möglich den Vorfaktor  $\gamma_{\text{sr}}$  der kurzreichweitigen Effekte und die Streulänge  $a$  zu bestimmen. Eine Auftragung von  $n + F_{\alpha=6}(E_n)$  gegen  $E_n$  für die beiden Zustände  $n_{\max}$  und  $n_{\max}-1$  (vgl. Abschnitt 3.2.7.3), sowie eine Gerade durch diese beiden Punkte ergibt eine Steigung von  $\gamma_{\text{sr}} = 1586150$  a.u. Dies übersetzt sich mit (2.46) in eine Länge  $\beta_{\text{sr}} \approx 2.24$  a.u., welche immer noch deutlich kleiner als  $\beta_6$  ist. Neben der Anwendung von (3.112) mit  $F_{\alpha=6}$  alleine, (3.102), kann man mittels der Kenntnis von  $\gamma_{\text{sr}}$  nun auch kurzreichweitige Effekte bei der Bestimmung von  $a$  berücksichtigen. Für die Streulänge gilt daher die Näherung:

$$a \approx \bar{a} + \frac{b}{\tan[\pi(F_{\text{tail}}(E_n) + \gamma_{\text{sr}}E_n)]} \stackrel{\alpha=6}{=} \bar{a} + \frac{b}{\tan[\pi(F_{\alpha=6}(E_n) + \gamma_{\text{sr}}E_n)]}. \quad (3.119)$$

Dies liefert im Fall von Ytterbium einen Wert von  $a = 105.52$  a.u., was mit dem Wert von

$n$	$E_n$	$\kappa_n \beta_4$
17	$-7.0920087334 \times 10^{-4}$	73.3673607
18	$-1.0959235911 \times 10^{-4}$	28.8408731
19	$-0.0339093933 \times 10^{-4}$	5.0731567

**Tabelle 3.6:** Energieeigenwerte (in atomaren Einheiten) bzgl. der Schwelle der drei höchsten Zustände des  $L = 0$ -Spektrums im  $1s\sigma_g$ -Potential in  $\text{H}_2^+$  gemäß Hilico et al., [79]. Die letzte Spalte zeigt den entsprechenden dimensionslosen Wert  $\kappa_n \beta_4$ .

Kitagawa et al.,  $a = 104.88 \pm 2$  a.u., gut übereinstimmt. Allerdings ist er schlechter als die Näherung mittels der Energie  $E_{n_{\max}}$  alleine.

### 3.2.7.6 $\alpha = 4 - \text{H}_2^+$ : Bestimmung der Streulänge und schwelennahe Eigenenergien

Das einfachste molekulare Ion ist  $\text{H}_2^+$ , bestehend aus einem neutralen Wasserstoffatom H und einem Wasserstoffion  $\text{H}^+$ , d.h. einem Proton p. Neben dem interessanten, im Folgenden untersuchten Bindungsspektrum, definiert dieses System einen der grundlegendsten Streuprozesse der Atomphysik und der Anwendungsbereich erstreckt sich von der Plasmaphysik bis hin zu astrophysikalischen Themen, z.B. der Sternbildung. Sehr präzise ab initio Rechnung für dieses System wurden durch Hilico et al. durchgeführt, [79], die, neben anderen Ergebnissen, auch konvergierte 13- bis 14-stellige Werte der 20 Bindungsenergien  $n = 0, \dots, 19$  des  $1s\sigma_g$ -Potentials mit Gesamtdrehimpuls  $L = 0$  präsentierten. Die Energieeigenwerte sind in Tabelle 2 in [79] aufgelistet und die Dissoziationsschwelle liegt bei  $-0.49972783971647$  a.u. Die Energien relativ zu dieser Schwelle können in eine Wellenzahl  $\kappa_n = \sqrt{-2\mathcal{M}E_n}/\hbar$  übersetzt werden, mit  $\mathcal{M}$  als reduzierter Masse des Wasserstoffatoms und des Protons. Die Masse des Protons wird als 1836.152701 a.u. in [79] angenommen, daher folgt  $\mathcal{M} = 918.32627\dots$  a.u. Die Dipol-Polarisierbarkeit des Wasserstoffatoms beträgt exakt  $\alpha_d = 9/2$  a.u., [80], damit folgt für den Koeffizienten des Potentialschwanzes  $-C_4/r^4$  der Wert  $C_4 = \alpha_d/2$ , (A.5), dies entspricht  $(\beta_4)^2/(2\mathcal{M})$  in atomaren Einheiten. Die charakteristische Länge, welche die Stärke des  $-1/r^4$ -Potentialschwanzes der Atom-Ion Wechselwirkung (vgl. Abschnitt A.1) definiert, ist somit exakt gegeben durch:

$$\beta_4 = 64.2842767\dots \text{ a.u.} \quad (3.120)$$

Die Eigenenergien  $E_n$  und die entsprechenden Werte von  $\kappa_n \beta_4$  sind in Tabelle 3.6 für die höchsten drei Zustände aufgelistet.

Im (12|4) Lennard-Jones Potential aus den Abschnitten 3.2.7.3 und 3.2.7.4 mit Stärkeparameter  $B_{\text{LJ}} = 3500$  rührt die Abweichung vom homogenen Potentialschwanz  $-1/r^4$  vom repulsiven Anteil  $1/r^{12}$  des Innenbereichs her. Der kurzreichweitige Anteil zur Quantisierungsfunktion ist durch die Länge  $\beta_{\text{sr}}/r_{\min} \approx 0.013$  gegeben, was sehr viel kleiner als die charakteristische Länge des Potentialschwanzes  $\beta_4/r_{\min} \approx 48$  ist. Im vorliegenden, realistischen Fall dehnen sich die kurzreichweitigen Effekte mehr aus, so dass die Größe  $n + F_{\alpha=4}(E_n)$  in Schwellennähe stärker, aber immer noch glatt, von der Eigenenergie  $E_n$  abhängt, (3.113). Indem man eine gerade Linie durch die beiden höchsten Zustände legt, erhält man eine Schwellenquantenzahl von  $n_{\text{th}} = 19.6414$  und  $\gamma_{\text{sr}} = 1577$  a.u. Dies übersetzt sich mit (2.46) in eine Länge  $\beta_{\text{sr}} \approx 0.93$  a.u., welche immer noch deutlich kleiner als  $\beta_4$ , (3.120), ausfällt, aber nicht so deutlich wie im Fall des (12|4) Lennard-Jones Potentials.

Die Zustände nahe der Schwelle sind mit der Streulänge über (3.39) verbunden. Unter Vernachlässigung von  $F_{\text{sr}}(E)$  entsteht die bereits verwendete Näherung (3.112), im Fall von

ab initio		aus $E_n$ via	mit $F_{\alpha=4}$	mit $F_{\alpha=4}^{\text{NDE}}$
-29.3 [81]	-28.8 [82]	Gl. (3.121):	-31.94	-135.51
		Gl. (3.122):	-30.60	-129.13

**Tabelle 3.7:** Tabelle der Streulängen  $a$  (in atomaren Einheiten) des p – H-Systems in der  $L = 0$ ,  $1s\sigma_g$ -Konfiguration.

$n$	$E_n$	$\kappa_n\beta_4$
0	$-1.566249959 \times 10^{-5}$	10.903070038
1	$-0.0001085045 \times 10^{-5}$	0.090749061

**Tabelle 3.8:** Energieeigenwerte (in atomaren Einheiten) bzgl. der Schwelle der zwei Zustände des  $L = 0$ -Spektrums im  $2p\sigma_u$ -Potential in  $\text{H}_2^+$  gemäß Hilico et al., [79] ( $n = 0$ ) und Carbonell et al. [81] ( $n = 1$ ). Die letzte Spalte zeigt den entsprechenden dimensionslosen Wert  $\kappa_n\beta_4$ .

$\alpha = 4$  mit der Quantisierungsfunktion (3.104):

$$\frac{a}{\beta_4} \approx \frac{1}{\tan[\pi F_{\alpha=4}(E_n)]}. \quad (3.121)$$

Im Fall von  $\alpha = 4$  gilt  $\bar{a}/\beta_4 = 0$  und  $b/\beta_4 = 1$ , vgl. Tabelle 3.1. Nimmt man die führende Ordnung der kurzreichweitigen Effekte hinzu, gilt (vgl. (3.119)):

$$\frac{a}{\beta_4} \approx \frac{1}{\tan[\pi(F_{\alpha=4}(E_n) + \gamma_{\text{sr}}E_n)]}. \quad (3.122)$$

Die Streulänge  $a$ , welche sich aus der Energie  $E_{19}$  des höchstgebundenen Zustandes gemäß (3.121) ergibt, ist in der oberen Zeile der zweitletzten Spalte von Tabelle 3.7 gegeben. Direkt darunter findet sich der entsprechende Wert auf Basis der erweiterten Rechnung via (3.122), wo die kurzreichweitigen Effekte mittels  $\gamma_{\text{sr}}$  hinzugenommen worden sind. Die letzte Spalte beinhaltet die Werte von  $a$  über die gleiche Methode, nun jedoch mit der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  auf Basis des Ausdrucks von LeRoy und Bernstein, (3.109). Diese Tabelle 3.7 zeigt auch die ab initio Ergebnisse von Carbonell et al., [81], die Dreikörper-Fadeev-Gleichungen mit einer Anpassung an das Coulomb-Problem gelöst haben, und die Werte von Bodo et al., [82], die numerisch gekoppelte Gleichungen der Relativbewegung der beiden Kerne betrachtet haben.

Die beiden ab initio Werte der  $L = 0$ ,  $1s\sigma_g$  Streulänge unterscheiden sich um 1.7%. Die Vorhersage mittels (3.122), welche aus der Betrachtung der beiden letzten Energien mit (3.104) folgt, ist lediglich 5% vom Mittelwert dieser beiden Ergebnisse entfernt. Dieser Wert ist daher mit aktuellen ab initio Methoden konkurrenzfähig, obgleich es keiner weiteren Lösung der Schrödinger-Gleichung oder einer anderen Differentialgleichung bedurft hatte. Die Vorhersagen mittels der LeRoy-Bernstein Quantisierungsfunktion sind um einen Faktor 4 falsch.

Für die flachere  $L = 0$ ,  $2p\sigma_u$ -Konfiguration von  $\text{H}_2^+$ , die zur selben Schwelle wie  $L = 0$ ,  $1s\sigma_g$  dissoziiert, wurde von Hilico et al., [79], ein einziger Bindungszustand bestimmt, jedoch fanden Carbonell et al., [81], nahe der Schwelle einen zweiten, extrem schwach gebundenen Zustand. Die Eigenenergien  $E_n$  relativ zur Dissoziationsschwelle und die entsprechenden Werte von  $\kappa_n\beta_4$  sind in Tabelle 3.8 aufgeführt.

Der zweite Zustand liegt sehr nahe an der Schwelle und dies resultiert in einer sehr großen Streulänge. Ihr Wert wird von Carbonell et al. als  $a = 750 \pm 5$  a.u., [81], und von Bodo

ab initio		aus $E_n$ via	mit $F_{\alpha=4}$	mit $F_{\alpha=4}^{\text{NDE}}$
$+750 \pm 5$ [81]	$+725.5$ [82]	Gl. (3.121):	$+760.8$	$+170.3$
		Gl. (3.122):	$+762.8$	$+170.4$

**Tabelle 3.9:** Tabelle der Streulängen  $a$  (in atomaren Einheiten) des p – H-Systems in der  $L = 0$ ,  $2p\sigma_u$ -Konfiguration.

Konfig.	$1s\sigma_g$	$2p\sigma_u$
$a$	$-29.3$	$+750$
$n_{\max}$	$19$	$1$
$n_{\text{th}}(a)$	$19.636$	$1.0272$
$E_{n_{\max}}(a)$	$-3.22 \times 10^{-6}$	$-1.12 \times 10^{-9}$

**Tabelle 3.10:** Approximation der Eigenenergien  $E_{n_{\max}}(a)$  (in atomaren Einheiten) der beiden höchsten Zustände der Konfigurationen  $1s\sigma_g$  und  $2p\sigma_u$ , ermittelt über die Streulänge  $a$  via (3.123) und (3.124).

et al. als  $a = 725.5$  a.u., [82], angegeben. Genauso wie in der  $1s\sigma_g$ -Konfiguration kann die Streulänge  $a$  mit der Energie  $E_1$  des höchst gebundenen Zustandes über (3.121) oder unter Einschluss kurzreichweitiger Effekte über (3.122) bestimmt werden. Bei letzterer Methode wird durch die beiden einzigen Punkte im Plot  $n + F_{\alpha=4}(E_n)$  gegen  $E_n$  gefittet, um einen Wert für  $\gamma_{\text{sr}}$  zu erhalten. Die Werte sind in Tabelle 3.9 zusammen mit den ab initio Werten aus [81] und [82] aufgeführt. Wie bereits in Tabelle 3.7 entspricht die letzte Spalte den Werten der Streulänge  $a$ , falls man zur Bestimmung die LeRoy-Bernstein Formel verwendet.

Unsere Vorhersagen der zweitletzten Spalte in Tabelle 3.9 liegen innerhalb von 1.6% des ab initio Ergebnisses von Carbonell et al. [81]. Das Ergebnis von Bodo et al. [82] unterscheidet sich um das Doppelte. Die Anwendung der eigenen interpolierten Formel der Quantisierungsfunktion  $F_{\alpha=4}$ , (3.104), favorisiert daher den Wert von Carbonell et al.,  $a = 750 \pm 5$  a.u., da er in stärkerem Maße konsistent mit den Eigenenergien aus Tabelle 3.8 verknüpft ist, obgleich der Wert von Bodo et al. das jüngere der beiden Ergebnisse repräsentiert.

Aus der Kenntnis der Streulänge lässt sich aber auch der Wert der Bindungsenergie ermitteln. Die Streulänge  $a$  gestattet es, den (nicht ganzzahligen) Anteil der Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$  mittels (3.37) zu bestimmen:

$$n_{\text{th}}(a)\pi = \arctan\left(\frac{b}{a - \bar{a}}\right) \stackrel{\alpha=4}{=} \arctan\left(\frac{\beta_4}{a}\right). \quad (3.123)$$

Für die Quantenzahl  $n_{\max}$  des höchstgebundenen Zustandes gilt  $0 \leq n_{\text{th}} - n_{\max} < 1$  und eine Abschätzung der Eigenenergie  $E_{n_{\max}}(a)$  folgt aus der Lösung der Gleichung:

$$F_{\alpha=4}[E_{n_{\max}}(a)] \approx n_{\text{th}}(a) - n_{\max}. \quad (3.124)$$

Diese Eigenenergie  $E_{n_{\max}}(a)$  basiert auf der Streulänge und der universellen Quantisierungsfunktion (3.104) eines  $-1/r^4$ -Potentialschwanzes ohne Berücksichtigung kurzreichweitiger Effekte. Die Werte, die sich für den  $n_{\max} = 19$  Zustand der  $1s\sigma_g$ - und den  $n_{\max} = 1$  der  $2p\sigma_u$ -Konfiguration ergeben, sind in Tabelle 3.10 aufgeführt. Sie stimmen mit den tatsächlichen Werten (Tabellen 3.6 und 3.8) auf 3 – 5% überein.

### 3.3 Anwendung auf inhomogene Potentialschwänze

#### 3.3.1 Inhomogene Potentialschwänze als Überlagerung von zwei homogenen Potentialschwänzen

Betrachtet man einen realistischen Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  so ist seine asymptotische Gestalt im extremen Außenbereich bei  $r \gg r_{\text{min}}$  durch einen homogenen Potentialschwanz der Gestalt (3.56) gegeben. Dieser stellt aber nur die führende Ordnung von  $U_{\text{tail}}$  dar. Die meisten Potentialschwänze bestehen als Entwicklung nach  $1/r$  im Allgemeinen aus einer Kombination mehrerer homogener, singulärer Potentialschwänze. Wie es bereits am Ende von Abschnitt 2.2.3 angedeutet worden ist, muss man weitere Ordnungen des singulären Potentialschwanzes  $U_{\text{tail}}$  bei der Bestimmung der Quantisierungsfunktion verwenden, um schwellenfernere Energien erfassen zu können.

Für eine besondere Kombination zweier homogener, singulärer Potentiale der Gestalt (3.56), nämlich:

$$U_{\text{tail}}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}} \left[ \frac{\beta_{\alpha_1}^{\alpha_1-2}}{r^{\alpha_1}} + \frac{\beta_{\alpha_2}^{\alpha_2-2}}{r^{\alpha_2}} \right], \quad \text{mit } \alpha_1 = 2m \text{ und } \alpha_2 = m + 1 \text{ (} m > 1 \text{)}, \quad (3.125)$$

gibt es analytische Lösungen bei  $E = 0$ , so dass wiederum analytische Rechnungen auf Basis der Überlegungen aus Abschnitt 3.1 durchgeführt und die entscheidenden Größen des Nieder- und Hochenergie-Limes von Quantisierungsfunktion und Reflexionsphase bestimmt werden können.

Im folgenden Abschnitt 3.3.2 werden wir den Niederenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase bestimmen. Die entscheidenden Beiträge sind gemäß der allgemeinen Formel (3.23) die Schwellenlänge, Abschnitt 3.3.2.1, die Differenz der Wirkungen (nur noch bezogen auf den inhomogenen Potentialschwanz), Abschnitt 3.3.2.2, und die Effektive Länge bzw. Effektive Reichweite für Bindungszustände, Abschnitt 3.3.2.3. Der anschließende Abschnitt 3.3.3 behandelt den Grenzfall der Streulänge bei kleinen Bindungsenergien, (3.41). Danach werden wir den Hochenergie-Limes der äußeren Phase bestimmen, Abschnitt 3.3.4, und mit einer Übersicht zur Bestimmung des Nieder- und Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$  in Abschnitt 3.3.5 schließen.

#### 3.3.2 Niederenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase in Abhängigkeit des Mischparameters

##### 3.3.2.1 Bekannte Schwellenlösungen und Parameter

Entscheidend für die Anwendung der Theorie der Effektiven Reichweite sind die Null-Energie-Lösungen, (3.16), welche im Potential (3.125) folgende Gestalt besitzen, [65, 83, 84]:

$$u_0(r; \gamma) = e^{i\nu\xi} {}_1F_1 \left( \frac{1 + \nu - i\gamma\nu}{2}; 1 + \nu; -2i\nu\xi \right) \underset{r \rightarrow +\infty}{\sim} 1, \quad (3.126)$$

$$w_0(r; \gamma) = r e^{i\nu\xi} {}_1F_1 \left( \frac{1 - \nu - i\gamma\nu}{2}; 1 - \nu; -2i\nu\xi \right) \underset{r \rightarrow +\infty}{\sim} r. \quad (3.127)$$

Dabei wurden diese Abkürzungen eingeführt:

$$\nu = \frac{1}{m-1} \quad \text{und} \quad \xi = \left( \frac{\beta_{\alpha_1}}{r} \right)^{m-1} = \left( \frac{\beta_{\alpha_1}}{r} \right)^{1/\nu}. \quad (3.128)$$

Man beachte die neue Definition des Zeichens  $\nu$ , im Vergleich zu (3.59). Eine sehr wichtige Größe ist der Mischparameter  $\gamma$ , da er das Verhältnis der beiden charakteristischen Längen  $\beta_{\alpha_1}$  und  $\beta_{\alpha_2}$  regelt. Es gilt:

$$\gamma = \left( \frac{\beta_{\alpha_2}}{\beta_{\alpha_1}} \right)^{m-1} = \left( \frac{\beta_{\alpha_2}}{\beta_{\alpha_1}} \right)^{1/\nu}. \quad (3.129)$$

Aus früheren Rechnungen sind bereits die WKB-Amplituden und -Phasen dieser Null-Energie-Lösungen bekannt, [65, 83], vgl. (3.17):

$$D_j(\gamma) = \frac{2\sqrt{\hbar} e^{-(\pi\gamma\nu)/4}}{\beta_{2m}^{\pm 1/2} (2\nu)^{(1\pm\nu)/2} \left| \Gamma\left(\frac{1\pm\nu-i\gamma\nu}{2}\right) \right|}, \quad j = 1, 0 \quad (3.130)$$

und

$$\frac{\phi_j(\gamma)}{2} = \frac{\gamma\nu}{2} \left[ 1 - \ln\left(\frac{\gamma\nu}{2}\right) \right] + \frac{1\pm\nu}{2} \frac{\pi}{2} - \arg \left[ \Gamma\left(\frac{1\pm\nu-i\gamma\nu}{2}\right) \right], \quad j = 1, 0. \quad (3.131)$$

Damit lassen sich bereits die Schwellenlänge  $b(\gamma)$  und die Mittlere Streulänge  $\bar{a}(\gamma)$  bestimmen:

$$\frac{b(\gamma)}{\beta_{\alpha_1}} = (2\nu)^\nu \frac{\Gamma(1-\nu)}{\Gamma(1+\nu)} \left| \frac{\Gamma\left(\frac{1+\nu-i\gamma\nu}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1-\nu-i\gamma\nu}{2}\right)} \right| \sin \left( \frac{\pi\nu}{2} - \arg \left[ \frac{\Gamma\left(\frac{1+\nu-i\gamma\nu}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1-\nu-i\gamma\nu}{2}\right)} \right] \right), \quad (3.132)$$

$$\frac{\bar{a}(\gamma)}{\beta_{\alpha_1}} = (2\nu)^\nu \frac{\Gamma(1-\nu)}{\Gamma(1+\nu)} \left| \frac{\Gamma\left(\frac{1+\nu-i\gamma\nu}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1-\nu-i\gamma\nu}{2}\right)} \right| \cos \left( \frac{\pi\nu}{2} - \arg \left[ \frac{\Gamma\left(\frac{1+\nu-i\gamma\nu}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1-\nu-i\gamma\nu}{2}\right)} \right] \right). \quad (3.133)$$

### 3.3.2.2 Bestimmung der Differenz der Wirkungsintegrale als Entwicklung nach dem Mischparameter

Im nächsten Schritt werden wir die Differenz der Wirkungsintegrale  $S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)$  als Entwicklung des Mischparameters bis  $\mathcal{O}(\gamma^2)$  bestimmen. Diese Differenz ist Bestandteil von  $\phi_{\text{out}}^{\text{low}}(E)$ , (3.23), und  $F_{\text{tail}}^{\text{high}}(E)$ , (3.53). Die Rechnung zum Beitrag erster Ordnung in  $\gamma$  wird im Folgenden ausführlich gezeigt. Zunächst ein mathematischer Einschub.

- **Einschub zur Taylor-Entwicklung einer Integralformel:** Die Taylor-Entwicklung einer Funktion  $\mathcal{F}(\lambda)$  um  $\lambda = 0$  lautet:

$$\mathcal{F}(\lambda) \stackrel{\lambda \rightarrow 0}{\sim} \mathcal{F}(0) + \lambda \mathcal{F}'(0) + \frac{\lambda^2}{2} \mathcal{F}''(0). \quad (3.134)$$

Besitzt die Funktion  $\mathcal{F}(\lambda)$  die folgende konkrete Gestalt:

$$\mathcal{F}(\lambda) = \int_0^{g(\lambda)} f(s; \lambda) ds, \quad (3.135)$$

so gilt:

$$\mathcal{F}'(0) = \int_0^{g(0)} \left[ \frac{d}{d\lambda} f(s; \lambda) \right]_{\lambda=0} ds + g'(0) f[s = g(0); \lambda = 0], \quad (3.136)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}''(0) &= \int_0^{g(0)} \left[ \frac{d^2}{d\lambda^2} f(s; \lambda) \right]_{\lambda=0} ds + g''(0) f[s = g(0); \lambda = 0] \\ &+ 2 \left[ \frac{d}{d\lambda} f(s; \lambda) \right]_{\lambda=0 \wedge s=g(0)} g'(0) + [g'(0)]^2 \left[ \frac{d}{ds} f(s; \lambda) \right]_{\lambda=0 \wedge s=g(0)}. \end{aligned} \quad (3.137)$$

Für den Integranden des Wirkungsintegrals  $S_{\text{tail}}(E; \gamma)$  gilt:

$$p(r) dr = \sqrt{2M[E - U_{\text{tail}}(r)]} dr = \hbar \sqrt{\frac{1}{z^{2m}} + \frac{\gamma}{z^{m+1}} - (\kappa\beta_{\alpha_1})^2} dz, \quad (3.138)$$

unter Verwendung von  $r/\beta_{\alpha_1} = z$  und  $\beta_{\alpha_2}^{m-1} = \gamma\beta_{\alpha_1}^{m-1}$ .

Die Obergrenze eines Wirkungsintegrals, (2.5), enthält den äußeren Umkehrpunkt  $z_{\text{out}}(\kappa; \gamma)$ . Dieser erfüllt mit  $U_{\text{tail}}$  folgende Gleichung:

$$\frac{1}{z_{\text{out}}^{2m}(\kappa; \gamma)} + \frac{\gamma}{z_{\text{out}}^{m+1}(\kappa; \gamma)} - (\kappa\beta_{\alpha_1})^2 = 0 \quad \text{bzw.} \quad 1 + \gamma z_{\text{out}}^{m-1}(\kappa; \gamma) - z_{\text{out}}^{2m}(\kappa; \gamma)(\kappa\beta_{\alpha_1})^2 = 0. \quad (3.139)$$

Bei  $\gamma = 0$  gilt:  $z_{\text{out}}(\kappa; 0) = (\kappa\beta_{\alpha_1})^{-1/m}$ , vgl. (3.57) mit  $2m = \alpha$ . Die ersten Korrekturen des Umkehrpunkts in  $\gamma$  lauten einschließlich der zweiten Ordnung:

$$z_{\text{out}}(\kappa; \gamma) \stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{-\frac{1}{m}} + \gamma \frac{1}{2m} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{-1} - \frac{\gamma^2}{2} \frac{1}{4m^2} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{-2+\frac{1}{m}}. \quad (3.140)$$

Die Differenz der Wirkungen kann in mehrere Teilintegrale aufgespalten werden:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\hbar} [S_{\text{tail}}(0; \gamma) - S_{\text{tail}}(E; \gamma)] \\ &= \int_0^{z_{\text{out}}(\kappa; \gamma)} \sqrt{\frac{1}{z^{2m}} + \frac{\gamma}{z^{m+1}}} dz - \int_0^{z_{\text{out}}(\kappa; \gamma)} \sqrt{\frac{1}{z^{2m}} + \frac{\gamma}{z^{m+1}} - (\kappa\beta_{\alpha_1})^2} dz \\ & \quad + \int_{z_{\text{out}}(\kappa; \gamma)}^{+\infty} \sqrt{\frac{1}{z^{2m}} + \frac{\gamma}{z^{m+1}}} dz \\ & \equiv \Delta S_1(\gamma) + \Delta S_2(\kappa; \gamma) + \Delta S_3(\kappa; \gamma). \end{aligned} \quad (3.141)$$

- Zuerst der dritte Anteil des Integrals,  $\Delta S_3(\kappa; \gamma)$ . Dieses Integral kann in unbestimmter Form ermittelt werden, es gilt:

$$\begin{aligned} \int \sqrt{\frac{1}{z^{2m}} + \frac{\gamma}{z^{m+1}}} dz &= \frac{1}{1-m} \left[ z^{-m} \sqrt{z^2 + \gamma z^{m+1}} + \gamma \operatorname{arcsinh} \left( z^{\frac{1}{2}-\frac{m}{2}} \gamma^{-\frac{1}{2}} \right) \right] \\ &\equiv \Delta \tilde{S}_3(z; \gamma). \end{aligned} \quad (3.142)$$

Bei  $\gamma \geq 0$  und  $m > 2$  (damit  $\alpha_2 = m + 1 > 3$ ) gilt für die Obergrenze von  $\Delta S_3$ :

$$\Delta \tilde{S}_3(z \rightarrow +\infty; \gamma) \rightarrow 0, \quad (3.143)$$

es gibt keinerlei Beitrag. Die Untergrenze wird vorerst in Gestalt der nicht näher bekannten Funktion  $z_{\text{out}}(\kappa; \gamma)$  eingesetzt und eine Taylor-Entwicklung von  $\tilde{S}(z_{\text{out}}(\kappa; \gamma); \gamma)$  um  $\gamma = 0$  bis  $\mathcal{O}(\gamma^2)$  bestimmt. Dabei tauchen die Terme  $z_{\text{out}}(\kappa; 0)$ ,  $z'_{\text{out}}(\kappa; 0)$  und  $z''_{\text{out}}(\kappa; 0)$  in verschiedensten Potenzen auf. Setzt man nun die konkrete Form des äußeren Umkehrpunktes für diese Ableitungen ein, (3.140), so erhält man die folgende Entwicklung von  $\Delta S_3(\kappa; \gamma)$ :

$$\begin{aligned} \Delta S_3(\kappa; \gamma) \stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} & \frac{1}{m-1} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{1-\frac{1}{m}} + \gamma \frac{1+m \ln(4) - m \ln(\gamma) + (m-1) \ln(\kappa\beta_{\alpha_1})}{2m(m-1)} \\ & + \frac{\gamma^2}{2} \frac{(2m-1)}{4m^2(m-1)} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1}. \end{aligned} \quad (3.144)$$

Das Minuszeichen der Untergrenze wurde hierbei schon berücksichtigt.

- Die Beiträge  $\Delta S_1(\gamma)$  und  $\Delta S_2(\kappa; \gamma)$  sind für sich genommen jeweils divergent (aufgrund der Untergrenze bei  $z = 0$ ) und müssen an mehreren Stellen gemeinsam verrechnet werden. Mit Hilfe des Schemas (3.134) mit (3.136) folgt für die erste Ordnung der Integrale  $\Delta S_1(\gamma)$  und  $\Delta S_2(\gamma)$ :

$$\begin{aligned} \Delta S_1(\gamma) &\stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} \int_0^{z_{\text{out}}(\kappa; 0)} \left( \frac{1}{z^{2m}} \right)^{\frac{1}{2}} dz \\ &\quad + \gamma \left[ \frac{1}{2} \int_0^{z_{\text{out}}(\kappa; 0)} \left( \frac{1}{z^{2m}} \right)^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{z^{m+1}} dz + \left( \frac{1}{z_{\text{out}}^{2m}(\kappa; 0)} \right)^{\frac{1}{2}} z'_{\text{out}}(\kappa; 0) \right] \\ &= \frac{1}{2m} \int_0^1 y^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}} dy (\kappa \beta_{\alpha_1})^{1 - \frac{1}{m}} + \gamma \left[ \frac{1}{4m} \int_0^1 y^{-1} dy + \frac{1}{2m} \right], \end{aligned} \quad (3.145)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_2(\kappa; \gamma) &\stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} - \int_0^{z_{\text{out}}(\kappa; 0)} \left( \frac{1}{z^{2m}} - (\kappa \beta_{\alpha_1})^2 \right)^{\frac{1}{2}} dz \\ &\quad - \gamma \left[ \frac{1}{2} \int_0^{z_{\text{out}}(\kappa; 0)} \left( \frac{1}{z^{2m}} - (\kappa \beta_{\alpha_1})^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{z^{m+1}} dz \right. \\ &\quad \quad \quad \left. + \left( \frac{1}{z_{\text{out}}^{2m}(\kappa; 0)} - (\kappa \beta_{\alpha_1})^2 \right)^{\frac{1}{2}} z'_{\text{out}}(\kappa; 0) \right] \\ &= -\frac{1}{2m} \int_0^1 y^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}} \sqrt{1-y} dy (\kappa \beta_{\alpha_1})^{1 - \frac{1}{m}} - \gamma \left[ \frac{1}{4m} \int_0^1 \frac{y^{-1}}{\sqrt{1-y}} dy \right], \end{aligned} \quad (3.146)$$

mit der Substitution  $y = z^{2m}(\kappa \beta_{\alpha_1})^2$  und unter Verwendung der konkreten Gestalt des äußeren Umkehrpunktes  $z_{\text{out}}(\kappa; \gamma)$ , (3.140). Die Integrale der nullten und ersten Ordnung können jeweils zusammen ausgewertet werden und ergeben ein endliches Ergebnis.<sup>28</sup>

Zusammen folgt aus (3.144), (3.145) und (3.146) für die erste Ordnung der Differenz der Wirkungen der Ausdruck:

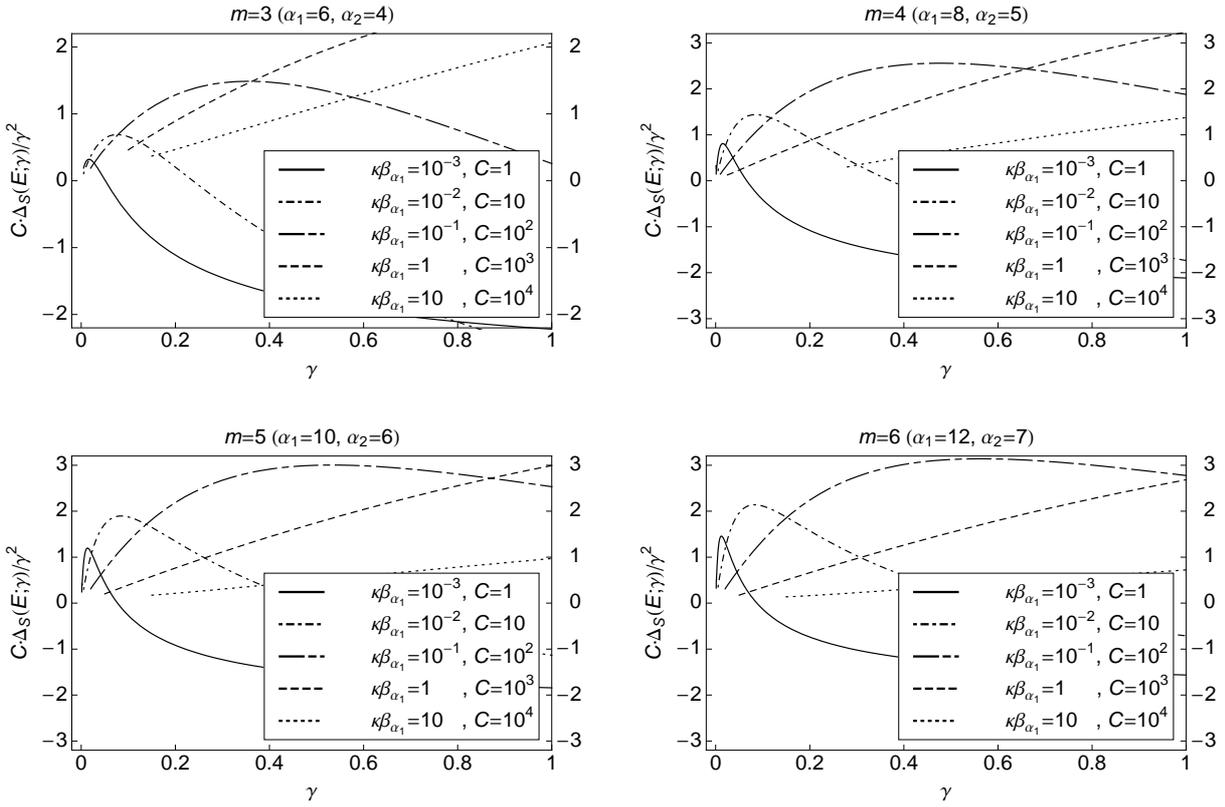
$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar} [S_{\text{tail}}(0; \gamma) - S_{\text{tail}}(E; \gamma)] &\stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} -\frac{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}\right)}{2 \Gamma\left(\frac{1}{2m}\right)} (\kappa \beta_{\alpha_1})^{1 - \frac{1}{m}} \\ &\quad + \gamma \frac{m + (m+1) \ln(2) - m \ln(\gamma) + (m-1) \ln(\kappa \beta_{\alpha_1})}{2m(m-1)}. \end{aligned} \quad (3.147)$$

Dieser Ausdruck gilt bei beliebiger Energie.

Von  $\Delta S_3$  sind die Ordnungen bis  $\mathcal{O}(\gamma^2)$  bekannt. Mittels (3.137) folgen für  $\Delta S_1$  und  $\Delta S_2$  die entsprechenden Terme.

<sup>28</sup>Dabei gilt:

$$\begin{aligned} \int_0^1 y^{\frac{1}{2m} - \frac{3}{2}} [1 - \sqrt{1-y}] dy &= \frac{2m}{1-m} - \frac{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}\right)}{2 \Gamma\left(1 + \frac{1}{2m}\right)}, \\ \int_0^1 y^{-1} \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1-y}}\right] dy &= -2 \ln(2). \end{aligned}$$



**Abbildung 3.17:** Überprüfung der Gültigkeit der Entwicklung der Differenz der Wirkungen (3.152) bei verschiedenen Werten von  $m$  im inhomogenen Potentialschwanz (3.125) in drei Dimensionen. Die Größe  $\Delta_S(E; \gamma)$  steht hier für die Differenz zwischen dem entwickelten Ausdruck (3.152) und dem vollen numerischen Wert der Differenz der Wirkungen. Dividiert durch die höchste Ordnung der Entwicklung sollte bei beliebigen Energien jede Linie gegen Null streben. Es wurde die Rechnung für mehrere verschiedene Energien ausgeführt, um zu belegen, dass die Formel (3.152) bei jeder Energie bzw. Wellenzahl gilt.

- Um die zweite Ordnung der Taylor-Entwicklung von  $\Delta S_1(\gamma)$  und  $\Delta S_2(\kappa; \gamma)$  zu bestimmen, betrachtet man die zweiten Ableitungen nach  $\gamma$ , ausgewertet am Punkt  $\gamma = 0$ :

$$\Delta S_1''(0) = -\frac{1}{8m} \int_0^1 y^{-\frac{1}{2m}-\frac{1}{2}} dy (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1} - \left( \frac{1}{4m^2} - \frac{1}{2m} + \frac{1}{4m} \right) (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1}, \quad (3.148)$$

$$\Delta S_2''(\kappa; 0) = \frac{1}{8m} \int_0^1 \frac{y^{-\frac{1}{2m}-\frac{1}{2}}}{(1-y)^{\frac{3}{2}}} dy (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1} - \frac{1}{4m} \left( \frac{1}{z_{\text{out}}^{2m}(\kappa; 0)} - (\kappa\beta_{\alpha_1})^2 \right)^{-\frac{1}{2}} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}}. \quad (3.149)$$

Eine Kombination ergibt:

$$\begin{aligned} \Delta S_1''(0) + \Delta S_2''(\kappa; 0) &= \frac{1}{8m} \int_0^1 y^{-\frac{1}{2m}-\frac{1}{2}} \left[ \frac{1}{(1-y)^{\frac{3}{2}}} - 1 \right] dy (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1} \\ &\quad + \frac{m-1}{4m^2} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1} - \frac{1}{4m} \left( \frac{1}{z_{\text{out}}^{2m}(\kappa; 0)} - (\kappa\beta_{\alpha_1})^2 \right)^{-\frac{1}{2}} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}}. \end{aligned} \quad (3.150)$$

Der letzte Term divergiert aufgrund der runden Klammer, wird jedoch durch das eben-

$m$ ( $\alpha_1, \alpha_2$ )	3 (6, 4)	4 (8, 5)	5 (10, 6)	6 (12, 7)	$m \rightarrow +\infty$
$G_m^{(0)}$	0.646777	0.449985	0.346813	0.282751	$\pi/(2m)$
$G_m^{(1a)}$	0.481049	0.311072	0.228972	0.180867	$[1 + \ln(2)]/(2m)$
$G_m^{(1b)}$	-0.25	-0.166667	-0.125	-0.1	$-1/(2m)$
$G_m^{(1c)}$	0.166667	0.125	0.1	0.0833333	$1/(2m)$
$G_m^{(2)}$	0.0584243	0.0301235	0.0183955	0.0124047	$\pi/(8m^2)$

**Tabelle 3.11:** Diese Tabelle listet alle Parameter auf, um die Entwicklung der Differenz der Wirkungsintegrale nach dem Mischparameter, (3.152), angeben zu können. Das inhomogene Potential (3.125) im Rahmen einer dreidimensionalen Rechnung liegt dieser Entwicklung zu Grunde. Gezeigt sind die Parameter für verschiedene Potenzparameter  $m$ . Die Werte von  $G_m^{(0)}$  entsprechen den Werten von  $G_\alpha$ , aus der Entwicklung im homogenen Potentialschwanz ( $\alpha_1 = 2m = \alpha$ ), siehe Tabelle 3.3.

falls bei  $y \rightarrow 1$  divergierende Integral kompensiert.<sup>29</sup> Somit verbleibt für die Summe der zweiten Ableitungen das endliche Ergebnis:

$$\Delta S_1''(0) + \Delta S_2''(\kappa; 0) = \left[ \frac{1 - 2m}{4m^2(m - 1)} + \frac{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}\right)}{8m^2 \Gamma\left(1 - \frac{1}{2m}\right)} \right] (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1}. \quad (3.151)$$

Verknüpft man dieses Wissen mit der zweiten Ableitung des Integrals  $\Delta S_3(\kappa; \gamma)$  aus (3.144), kann die komplette zweite Ableitung der Differenz der Wirkungen  $[S_{\text{tail}}(0; \gamma) - S_{\text{tail}}(E; \gamma)]/\hbar$  nach  $\gamma$  an der Stelle  $\gamma = 0$  bestimmt werden.

<sup>29</sup>Zunächst ermittelt man das unbestimmte Integral:

$$\int y^{-\frac{1}{2m}-\frac{1}{2}} \left[ \frac{1}{(1-y)^{\frac{3}{2}}} - 1 \right] dy = -\frac{2m}{m-1} y^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2m}} - B\left(1-y; -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2m}\right),$$

mit der unvollständigen Beta-Funktion  $B(z; a, b)$ :

$$B(z; a, b) = \int_0^z t^{a-1}(1-t)^{b-1} dt \quad \text{und} \quad B(1; a, b) = \frac{\Gamma(a)\Gamma(b)}{\Gamma(a+b)}.$$

Dieses Integral, an der Untergrenze bei  $y = 0$  ausgewertet (inkl. des Minuszeichens), ergibt den Wert:

$$\frac{2m}{m-1} y^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2m}} + B\left(1-y; -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2m}\right) \xrightarrow{y \rightarrow 0} -\frac{2\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{2m}\right)}.$$

Für die Obergrenze betrachtet man nicht direkt den Limes  $y \rightarrow 1$ , sondern den Grenzfall von  $x \rightarrow 0$  bei  $y = 1 - \tau x$  und  $\tau$  als beliebiger, positiver Konstanten. Somit folgt für die Obergrenze:

$$-\frac{2m}{m-1} y^{\frac{1}{2}-\frac{1}{2m}} - B\left(1-y; -\frac{1}{2}, \frac{m-1}{2}\right) \xrightarrow[x \rightarrow 0]{y \rightarrow 1} -\frac{2m}{m-1} + 2 \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\tau x}}.$$

Der zweite Term divergiert wie  $x^{-1/2}$ . Dies kompensiert sich durch die Divergenz des letzten Terms in (3.150). Ersetzt man dort  $z_{\text{out}}(\kappa; 0)$  durch  $z_{\text{out}}(\kappa; \gamma)$  mit  $\gamma \rightarrow 0$  und entwickelt die Differenz der runden Klammer nach  $\gamma$ , verbleibt unter der Wurzel ein linearer Ausdruck in  $\gamma$ :

$$\frac{1}{z_{\text{out}}^{2m}(\kappa; \gamma)} - (\kappa\beta_{\alpha_1})^2 \overset{\gamma \rightarrow 0}{\sim} -\gamma (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}+1}.$$

Der gesamte Ausdruck divergiert daher wie  $\gamma^{-1/2}$  und kann – passende Wahl des reellen Parameters  $\tau$  vorausgesetzt – durch den zweiten Term des obigen Ausdrucks der Obergrenze bei  $y \rightarrow 1$  kompensiert werden.

Die Entwicklung dieser Differenz bis zur zweiten Ordnung in  $\gamma$  lautet abschließend:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\hbar} [S_{\text{tail}}(0; \gamma) - S_{\text{tail}}(E; \gamma)] &\stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\approx} -\frac{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{1}{2m} - \frac{1}{2}\right)}{2 \Gamma\left(\frac{1}{2m}\right)} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{1-\frac{1}{m}} \\
&+ \gamma \frac{m + (m+1) \ln(2) - m \ln(\gamma) + (m-1) \ln(\kappa\beta_{\alpha_1})}{2m(m-1)} \\
&+ \frac{\gamma^2}{2} \frac{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}\right)}{8m^2 \Gamma\left(1 - \frac{1}{2m}\right)} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1} \\
&= G_m^{(0)} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{1-\frac{1}{m}} + \gamma [G_m^{(1a)} + G_m^{(1b)} \ln(\gamma) + G_m^{(1c)} \ln(\kappa\beta_{\alpha_1})] \\
&+ \frac{\gamma^2}{2} G_m^{(2)} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1}. \tag{3.152}
\end{aligned}$$

Dieser Ausdruck gilt für beliebige Energien bzw. reduzierte Wellenzahlen  $\kappa\beta_{\alpha_1}$ . Für verschiedene Werte des Potenzparameters  $m$  listet Tabelle 3.11 Werte der Parameter auf. Vergleiche hier auch das Ergebnis im homogenen Potentialschwanz, (3.62), mit den Werten von  $G_\alpha$  in Tabelle 3.3. Die Teile in Abbildung 3.17 verdeutlichen die Gültigkeit der obigen Entwicklung im Vergleich mit numerischen Rechnungen.

### 3.3.2.3 Bestimmung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände

Nun wenden wir uns der Berechnung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände zu. Diese ist Bestandteil der Effektiven Länge  $d$  und bestimmt den Niederenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase, (3.23), und der Quantisierungsfunktion, (3.26).

Im speziellen, inhomogenen Potential (3.125) die Effektive Reichweite für Bindungszustände zu berechnen erfordert ein wenig technischen Aufwand. Zunächst stellt man die Hypergeometrische Funktion  ${}_1F_1$  der Funktion  $u_0(r; \gamma)$ , (3.126), über Bessel-Funktionen  $J_n$  dar. Mittels der Abkürzung:

$$f \equiv \frac{\nu}{2} + i\gamma \frac{\nu}{2}, \tag{3.153}$$

$f \in \mathbb{C}$ , und analytischer Relationen<sup>30</sup> folgt die Wellenfunktion  $u_0(r; \gamma)$  – die für das Integral (3.15) benötigt wird, da bei großen Abständen  $u_0 \sim 1$  gilt – als:

$$u_0(r; \gamma) = e^{i\nu\xi} {}_1F_1\left(\frac{1 + \nu - i\gamma\nu}{2}; 1 + \nu; -2i\nu\xi\right) = \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \Omega_n(\gamma) (\nu\xi)^{-f} J_{f+n}(\nu\xi). \tag{3.154}$$

<sup>30</sup>Die hypergeometrische Funktion  ${}_1F_1$  kann mit Hilfe von Bessel-Funktionen umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned}
{}_1F_1(g; h; z) &= e^{z/2} \Gamma\left(h - g - \frac{1}{2}\right) \left(\frac{z}{4}\right)^{g-h+1/2} \\
&\times \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(2h - 2g - 1)_n (h - 2g)_n (h - g - \frac{1}{2} + n)}{n! (h)_n} (-1)^n I_{h-g-1/2+n}\left(\frac{z}{2}\right),
\end{aligned}$$

mit der Nebenbedingung  $h \neq 0, -1, -2, \dots$ .  $(\dots)_n$  entspricht dem Pochhammer-Symbol (siehe nachfolgende Fußnote). Die modifizierten Besselfunktionen  $I_n$  besitzen einen einfachen Zusammenhang mit den (gewöhnlichen) Besselfunktionen  $J_n$ :

$$I_n(-iz) = i^{-n} J_n(z).$$

Diese Wellenfunktion ist reell. Des Weiteren wurde die komplexe Größe  $\Omega_n(\gamma)$  eingeführt, mit:

$$\Omega_n(\gamma) \equiv \frac{(2f)_n (i\gamma\nu)_n (f+n)}{n! i^n (1+\nu)_n 2^f}. \quad (3.155)$$

$(\dots)_n$  entspricht dem Pochhammer-Symbol.<sup>31</sup> Die Effektive Reichweite für Bindungszustände bestimmt sich über das Integral (3.15),  $v_0(r) = 1$ :

$$\rho_{\text{eff}}(\gamma) = \int_0^{+\infty} [1 - u_0^2(r; \gamma)] dr, \quad (3.156)$$

und mit der Koordinaten-Transformation  $r/\beta_{\alpha_1} = \xi^{-\nu}$  entsteht der folgende Ausdruck:

$$\rho_{\text{eff}}(\gamma) = \int_0^{+\infty} \nu \beta_{\alpha_1} \xi^{-\nu-1} [1 - u_0^2(r; \gamma)] d\xi. \quad (3.157)$$

Diese Integration besteht aus zwei Anteilen, vgl. (3.64).

- Die erste, einfachere Integration liefert einen divergenten Anteil, das Endergebnis bleibt dabei vorerst als Limes stehen:

$$\int_0^{+\infty} \nu \beta_{\alpha_1} \xi^{-\nu-1} d\xi = \nu \beta_{\alpha_1} \left[ -\frac{1}{\nu} \xi^{-\nu} \right]_0^{+\infty} = \beta_{\alpha_1} \lim_{x \rightarrow 0} x^{-\nu}. \quad (3.158)$$

- Der zweite Anteil kann weiter umgeschrieben werden, es folgt:

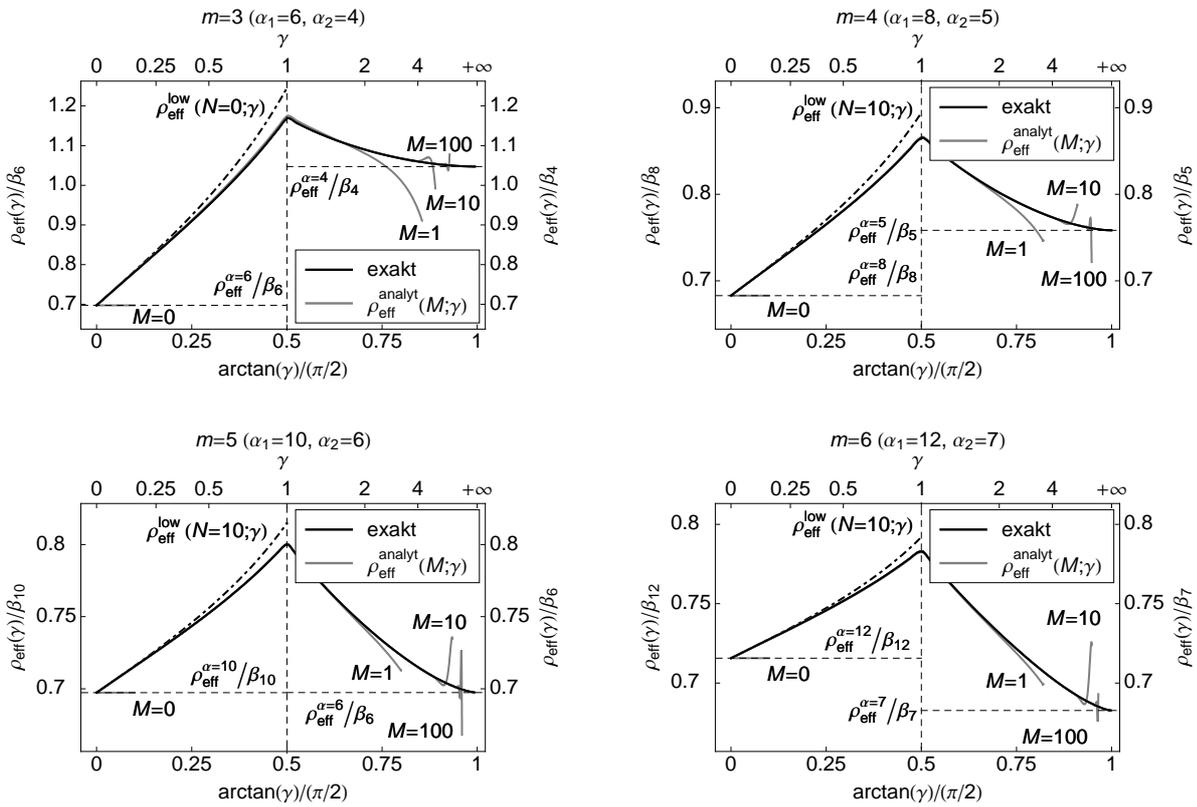
$$\begin{aligned} & -\nu \beta_{\alpha_1} \int_0^{+\infty} d\xi \xi^{-\nu-1} u_0^2(r; \gamma) \\ &= -\nu \beta_{\alpha_1} \int_0^{+\infty} \xi^{-\nu-1} \left\{ \sum_{n,l=0}^{+\infty} (-1)^{n+l} [\Omega_n(\gamma)(\nu\xi)^{-f} J_{f+n}(\nu\xi)] \right. \\ & \qquad \qquad \qquad \left. \times [\Omega_l(\gamma)(\nu\xi)^{-f} J_{f+l}(\nu\xi)] \right\} d\xi \\ & \stackrel{x=\nu\xi}{=} -\beta_{\alpha_1} \nu^{\nu+1} \sum_{n,l=0}^{+\infty} (-1)^{n+l} \int_0^{+\infty} [\Omega_n(\gamma)x^{-f} J_{f+n}(x) \Omega_l(\gamma)x^{-f} J_{f+l}(x)x^{-\nu-1}] dx \\ &= -\beta_{\alpha_1} \nu^{\nu+1} \sum_{n,l=0}^{+\infty} (-1)^{n+l} \Omega_n(\gamma) \Omega_l(\gamma) \Upsilon_{nl}(\gamma), \end{aligned} \quad (3.159)$$

mit der neu definierten Größe:

$$\Upsilon_{nl}(\gamma) \equiv \int_0^{+\infty} x^{-2f-\nu-1} J_{f+n}(x) J_{f+l}(x) dx. \quad (3.160)$$

<sup>31</sup>Das Pochhammer-Symbol ist als Quotient zweier Gamma-Funktionen definiert:

$$(x)_n \equiv \frac{\Gamma(x+n)}{\Gamma(x)} = x(x+1)\cdots(x+n-1).$$



**Abbildung 3.18:** Diese vier Abbildungen vergleichen die Näherung für die Effektive Reichweite für Bindungszustände  $\rho_{\text{eff}}^{\text{analyt}}(M; \gamma)$ , (3.170), mit dem numerischen Wert auf Basis des Integrals (3.156), in Abhängigkeit des Mischparameters  $\gamma$  bzw.  $\arctan(\gamma)$ . Die vier Bilder zeigen die Fälle eines inhomogenen Potentialschwanzes (3.125) mit  $m = 3, \dots, 6$  in drei Raumdimensionen. Im Bereich  $0 \leq \gamma \leq 1$  ist  $\beta_{\alpha_1}$  die dominierende, charakteristische Länge des Systems, ab  $\gamma > 1$  die Länge  $\beta_{\alpha_2}$ . Es wurden jeweils verschiedene Werte von  $M$  gewählt,  $M = 0, 1, 10, 100$ . Mit steigender Zahl  $M$  wird die Näherung (3.170) für immer größer werdende Werte von  $\gamma$  anwendbar (vgl. auch Abbildung 3.19 für den absoluten Fehler). Auch die Grenzwerte für rein homogene, singuläre Potentiale werden exakt wiedergegeben, vgl. die waagrechten gestrichelten Linien. Zusätzlich wurde noch als gepunktstrichelte Linie eine Entwicklung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände für kleine  $\gamma$  bis zur linearen Ordnung  $\mathcal{O}(\gamma)$  eingezeichnet, vgl. (3.173).

Dieses Integral gilt es nun zu lösen und man verwendet dazu ein analytisch bekanntes Integral.<sup>32</sup> Wertet man dessen Nebenbedingungen für den vorliegenden Fall aus, so gilt:

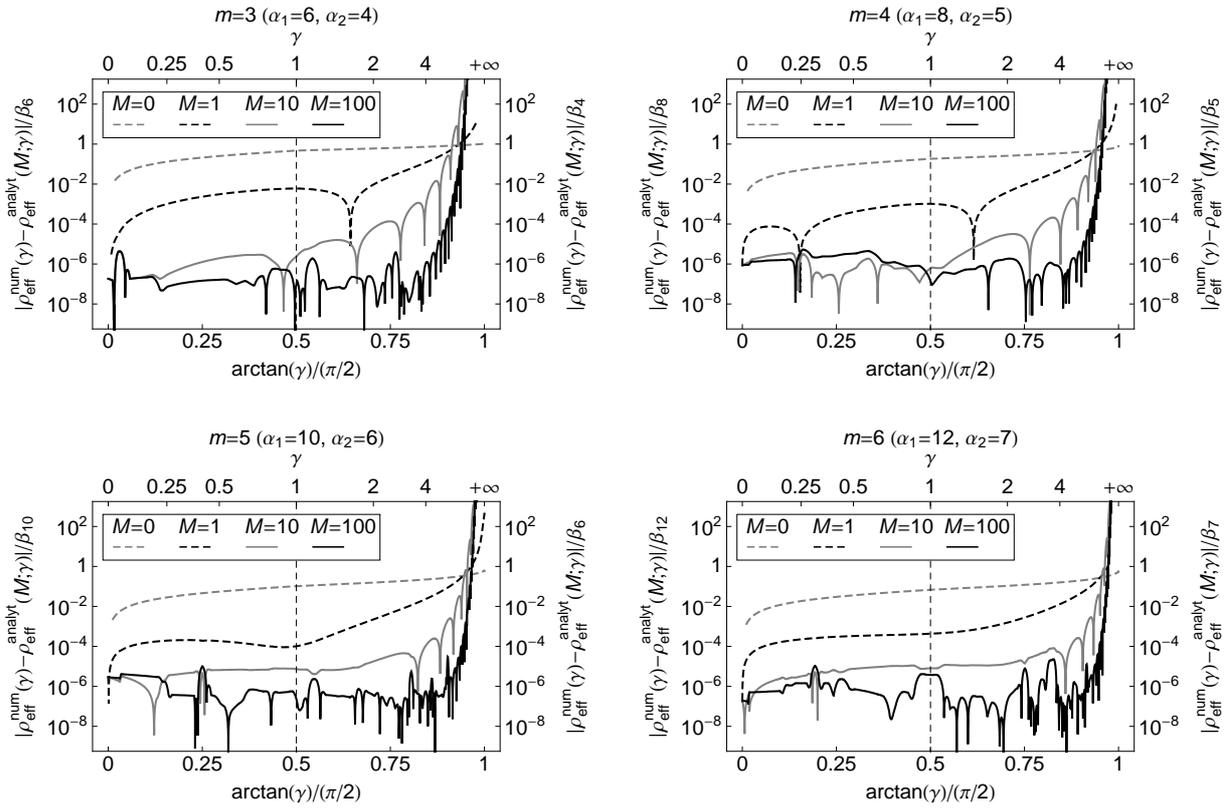
$$\begin{aligned} \Re\{-2f - \nu\} < 1 &\Rightarrow -2\nu < 1, \\ \Re\{-2f - \nu + f + n + f + l\} > 0 &\Rightarrow n + l > \nu. \end{aligned} \quad (3.161)$$

Mit der grundsätzlichen, weiter einschränkenden Wahl  $m > 2$  folgt  $0 < \nu < 1$ . Dies bedeutet  $\alpha_2 = m + 1 > 3$ , konsistent mit den Einschränkungen bei den Rechnungen am rein homogenen Potentialschwanz, siehe letzter Absatz in Abschnitt 3.1.1. Der einzige Sonderfall in obiger Integration ist lediglich der Fall  $n = l = 0$ .

<sup>32</sup>Gemäß [85] gilt:

$$\int_0^{+\infty} x^{\epsilon-1} J_\sigma(x) J_\tau(x) dx = \frac{2^{\epsilon-1} \Gamma(1-\epsilon) \Gamma\left(\frac{\epsilon+\tau+\sigma}{2}\right)}{\Gamma\left(1 + \frac{\sigma-\tau-\epsilon}{2}\right) \Gamma\left(1 + \frac{\tau+\sigma-\epsilon}{2}\right) \Gamma\left(1 + \frac{\tau-\sigma-\epsilon}{2}\right)},$$

mit den Nebenbedingungen  $\Re\{\epsilon\} < 1$  und  $\Re\{\epsilon + \sigma + \tau\} > 0$ .



**Abbildung 3.19:** Diese vier Abbildungen zeigen die absolute Abweichung der Näherungen der Effektiven Reichweite für Bindungszustände  $\rho_{\text{eff}}^{\text{analyt}}(M; \gamma)$ , (3.170), vom numerischen Wert auf Basis des Integrals (3.156) als Funktion von  $\gamma$  bzw.  $\arctan(\gamma)$ . Die vier Bilder zeigen die Fälle eines inhomogenen Potentialschwanzes (3.125) mit  $m = 3, \dots, 6$  in drei Raumdimensionen. Im Bereich  $0 \leq \gamma \leq 1$  ist  $\beta_{\alpha_1}$  die dominierende, charakteristische Länge des Systems, ab  $\gamma > 1$  die Länge  $\beta_{\alpha_2}$ . Es wurden jeweils verschiedene Werte von  $M$  gewählt,  $M = 0, 1, 10, 100$ . Mit steigender Zahl  $M$  wird die Näherung (3.170) für immer größer werdende Werte von  $\gamma$  anwendbar.

Den Fall  $(n, l) \neq (0, 0)$  kann man zunächst mit dem in Fußnote 32 erwähnten Integral auswerten, es folgt:

$$\Upsilon_{nl}(\gamma) = \frac{2^{-2\nu - i\gamma\nu - 1} \Gamma(1 + 2\nu + i\gamma\nu) \Gamma\left(\frac{n+l-\nu}{2}\right)}{\Gamma\left(1 + \nu + \frac{n-l+i\gamma\nu}{2}\right) \Gamma\left(1 + \nu + \frac{\nu+2i\gamma\nu}{2}\right) \Gamma\left(1 + \nu + \frac{l-n+i\gamma\nu}{2}\right)}. \quad (3.162)$$

Der Sonderfall  $n = l = 0$  ist das Integral:

$$\Upsilon_{00}(\gamma) = \int_0^{+\infty} x^{-2f-\nu-1} J_f^2(x) dx \quad (3.163)$$

und wird mit Hilfe der aus (3.66) bekannten Identität bestimmt. Es ergibt sich:

$$\Upsilon_{00}(\gamma) = \frac{\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)}{2^{\nu+2+i\gamma\nu} \Gamma^2\left(\frac{\nu}{2} + i\gamma\frac{\nu}{2} + 1\right)} \lim_{h \rightarrow 0} h^{-\nu/2} + \frac{\Gamma\left(-\frac{\nu}{2}\right) \Gamma\left(\nu + \frac{1}{2} + i\gamma\frac{\nu}{2}\right)}{2\sqrt{\pi} \Gamma\left(\nu + 1 + i\gamma\frac{\nu}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3\nu}{2} + 1 + i\gamma\nu\right)}. \quad (3.164)$$

Durch den Austausch  $h = C \tilde{h}^2$  und passender Wahl der Konstanten  $C$ , kompensieren sich der divergente Anteil in (3.158) und (3.164). Es verbleibt ein endlicher Beitrag zur Länge  $\rho_{\text{eff}}(\gamma)$ .

Als Endergebnis der Effektiven Reichweite für Bindungszustände entsteht ein Ausdruck mit einer unendlichen Doppelsumme:

$$\frac{\rho_{\text{eff}}(\gamma)}{\beta_{\alpha_1}} = -\nu^{\nu+1} \sum_{n,l=0}^{+\infty} (-1)^{n+l} \Omega_n(\gamma) \Omega_l(\gamma) \Upsilon_{nl}(\gamma), \quad (3.165)$$

mit den Abkürzungen:

$$\Omega_n(\gamma) = \frac{(\nu + i\gamma\nu)_n (i\gamma\nu)_n \left(\frac{\nu}{2} + i\gamma\frac{\nu}{2} + n\right) \Gamma\left(\frac{\nu}{2} + i\gamma\frac{\nu}{2}\right)}{n! i^n (1 + \nu)_n 2^{-\nu/2 - i\gamma\nu/2}} \quad (3.166)$$

und:

$$\Upsilon_{nl}(\gamma) = \begin{cases} \frac{\Gamma\left(-\frac{\nu}{2}\right) \Gamma\left(\nu + \frac{1}{2} + i\gamma\frac{\nu}{2}\right)}{2\sqrt{\pi} \Gamma\left(\nu + 1 + i\gamma\frac{\nu}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3\nu}{2} + 1 + i\gamma\nu\right)}, & n = l = 0, \\ \frac{2^{-2\nu - i\gamma\nu - 1} \Gamma(1 + 2\nu + i\gamma\nu) \Gamma\left(\frac{n+l-\nu}{2}\right)}{\Gamma\left(1 + \nu + \frac{n-l+i\gamma\nu}{2}\right) \Gamma\left(1 + \nu + \frac{\nu+2i\gamma\nu}{2}\right) \Gamma\left(1 + \nu + \frac{l-n+i\gamma\nu}{2}\right)}, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.167)$$

Die charakteristische Länge des Systems ist immer der größere Wert der beiden Längen  $\beta_{\alpha_1}$  und  $\beta_{\alpha_2}$ . Dazu führt man eine Länge  $\beta_{\text{max}}$  ein, mit:

$$\beta_{\text{max}} = \begin{cases} \beta_{\alpha_1}, & \gamma < 1, \\ \beta_{\alpha_1} = \beta_{\alpha_2}, & \gamma = 1, \\ \beta_{\alpha_2}, & \gamma > 1. \end{cases} \quad (3.168)$$

Ist das Ergebnis bei  $\gamma > 1$  als Vielfaches von  $\beta_{\alpha_2}$  anzugeben, so ersetzt man  $\beta_{\alpha_1}$  in allen Formeln durch:

$$\beta_{\alpha_1} = \beta_{\alpha_2} \gamma^{-\nu}. \quad (3.169)$$

Dabei entsteht ein zusätzlicher Faktor  $\gamma^{-\nu}$ .

Eine Näherung für (3.165) folgt, indem die ursprünglich unendliche Doppelsumme nur bis zu einer endlichen Obergrenze  $M$  bestimmt wird. Dies motiviert folgende Definition:

$$\frac{\rho_{\text{eff}}^{\text{analyt}}(M; \gamma)}{\beta_{\alpha_1}} \equiv -\nu^{\nu+1} \sum_{n,l=0}^M (-1)^{n+l} \Omega_n(\gamma) \Omega_l(\gamma) \Upsilon_{nl}(\gamma) \xrightarrow{M \rightarrow +\infty} \frac{\rho_{\text{eff}}(\gamma)}{\beta_{\alpha_1}}. \quad (3.170)$$

Abbildung 3.18 zeigt einen Vergleich dieser Funktion mit dem vollen, numerischen Wert auf Basis des Integrals (3.156) und Abbildung 3.19 stellt die absolute Abweichung dar. Für  $\gamma \rightarrow 0$  erreicht  $\rho_{\text{eff}}(\gamma)$  den Wert  $\rho_{\text{eff}}$  des homogenen Potentialschwanzes, (3.67), mit  $\alpha = \alpha_1 = 2m$  und entsprechend bei  $\gamma \rightarrow +\infty$  den Wert bei  $\alpha = \alpha_2 = m + 1$  (waagrechte, gestrichelte Linien). Des Weiteren erkennt man, dass die Approximation (3.170) mit steigendem Wert der Obergrenze  $M$  für einen von  $\gamma = 0$  ausgehenden, immer größer werdenden Bereich des Mischparameters den numerischen Wert der Effektiven Reichweite der Bindungszustände

sehr gut nähern kann. Vergleiche hier auch die Fehlerdarstellung in Abbildung 3.19.

Der exakte Ausdruck der Effektiven Reichweite für Bindungszustände, (3.165), kann nach  $\gamma$  entwickelt werden und es entsteht eine Entwicklung bis zur ersten Ordnung in  $\gamma$ . Für die Entwicklung der verschiedenen Anteile der Summe von  $\rho_{\text{eff}}(\gamma)$  folgt:

$$\begin{aligned} \Omega_0(\gamma)\Omega_0(\gamma)\Upsilon_{00}(\gamma) &\stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} \frac{2^{-1-3\nu}\pi\Gamma\left(-\frac{\nu}{2}\right)\Gamma(1+2\nu)}{\Gamma^2\left(\frac{1}{2}+\frac{\nu}{2}\right)\Gamma\left(1+\frac{3\nu}{2}\right)} \\ &+ \gamma \frac{i8^{-\nu}\pi\Gamma\left(1-\frac{\nu}{2}\right)\Gamma(2\nu)}{\Gamma^2\left(\frac{1}{2}+\frac{\nu}{2}\right)\Gamma\left(1+\frac{3\nu}{2}\right)} \left[ -3 + 2\nu H\left(\frac{\nu}{2}-\frac{1}{2}\right) - \nu H\left(\nu-\frac{1}{2}\right) \right. \\ &\quad \left. + 2\nu H\left(\frac{3\nu}{2}\right) + 2\nu \ln(2) - 3\nu\gamma_E - 3\nu\psi(\nu) \right], \\ \Omega_n(\gamma)\Omega_l(\gamma)\Upsilon_{nl}(\gamma) &\stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} \mathcal{O}(\gamma^2), \quad n \cdot l \neq 0, \\ \Omega_n(\gamma)\Omega_0(\gamma)\Upsilon_{n0}(\gamma) &\stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} \gamma \frac{i^{1-n}2^{-\nu}\nu^2(\nu+2n)\Gamma\left(\frac{n}{2}-\frac{\nu}{2}\right)\Gamma(2\nu)\Gamma^2\left(1+\frac{\nu}{2}\right)}{n(n+\nu)\Gamma\left(1+\nu-\frac{n}{2}\right)\Gamma\left(1+\nu+\frac{n}{2}\right)\Gamma\left(1+\frac{3\nu}{2}+\frac{n}{2}\right)}, \quad n \in \mathbb{N} \setminus \{0\}, \end{aligned} \quad (3.171)$$

unter Verwendung der Digamma-Funktion  $\psi(x)$ ,<sup>33</sup> der Harmonischen Zahl  $H(n)$ <sup>34</sup> und der Euler-Zahl  $\gamma_E = 0.5772156649\dots$ , [26]. Mittels der Identität  $\Upsilon_{n0}(\gamma) = \Upsilon_{0n}(\gamma)$  und der Tatsache, dass  $\rho_{\text{eff}}(\gamma)$  eine reelle Größe ist – d.h. rein imaginäre Ausdrücke der in  $\gamma$  linearen Terme dürfen weggelassen werden – ergibt sich folgende Formel der Effektiven Reichweite für Bindungszustände bei kleinen Werten von  $\gamma$  (dort ist  $\beta_{\alpha_1}$  die charakteristische Länge):

$$\begin{aligned} \frac{\rho_{\text{eff}}(\gamma)}{\beta_{\alpha_1}} &\stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} - \frac{\nu^{\nu+1}2^{-1-3\nu}\pi\Gamma\left(-\frac{\nu}{2}\right)\Gamma(1+2\nu)}{\Gamma^2\left(\frac{1}{2}+\frac{\nu}{2}\right)\Gamma\left(1+\frac{3\nu}{2}\right)} \\ &- 2\gamma \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^{k+1}\nu^{\nu+1}2^{-\nu}\nu^2(2+\nu+4k)\Gamma\left(\frac{1}{2}-\frac{\nu}{2}+k\right)\Gamma(2\nu)\Gamma^2\left(1+\frac{\nu}{2}\right)}{(2k+1)(2k+1+\nu)\Gamma\left(\frac{1}{2}+\nu-k\right)\Gamma\left(\frac{3}{2}+\nu+k\right)\Gamma\left(\frac{3}{2}+\frac{3\nu}{2}+k\right)}. \end{aligned} \quad (3.172)$$

Die Zahl 2 vor dem Faktor  $\gamma$  der zweiten Zeile entsteht über die oben bereits erwähnte Symmetrie  $\Upsilon_{n0}(\gamma) = \Upsilon_{0n}(\gamma)$ , und da nur reelle Glieder bei der Entwicklung von  $\Omega_n(\gamma)\Omega_0(\gamma)\Upsilon_{n0}(\gamma)$  (dem einzig reellen Beitrag im Term linear in  $\gamma$ ) verwendet werden, wandelte sich der Index von  $n$  zu  $n = 2k + 1$  mit  $k \in \mathbb{N}_0$ .

Wie bei dem vollen Ergebnis für  $\rho_{\text{eff}}$  kann auch hier eine Näherung mit einer endlichen Obergrenze  $N$  formuliert werden. Es folgt:

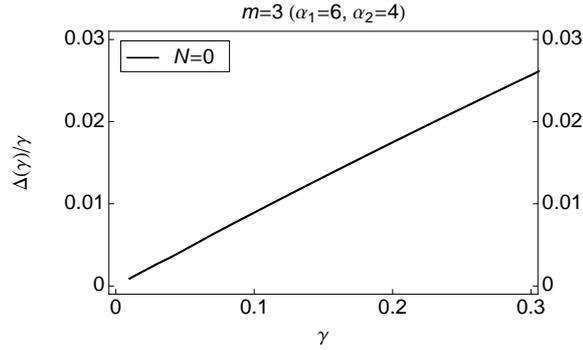
$$\begin{aligned} \frac{\rho_{\text{eff}}^{\text{low}}(N; \gamma)}{\beta_{\alpha_1}} &\equiv - \frac{\nu^{\nu+1}2^{-1-3\nu}\pi\Gamma\left(-\frac{\nu}{2}\right)\Gamma(1+2\nu)}{\Gamma^2\left(\frac{1}{2}+\frac{\nu}{2}\right)\Gamma\left(1+\frac{3\nu}{2}\right)} \\ &- \gamma \sum_{k=0}^N \frac{2(-1)^{k+1}\nu^{\nu+1}2^{-\nu}\nu^2(2+\nu+4k)\Gamma\left(\frac{1}{2}-\frac{\nu}{2}+k\right)\Gamma(2\nu)\Gamma^2\left(1+\frac{\nu}{2}\right)}{(2k+1)(2k+1+\nu)\Gamma\left(\frac{1}{2}+\nu-k\right)\Gamma\left(\frac{3}{2}+\nu+k\right)\Gamma\left(\frac{3}{2}+\frac{3\nu}{2}+k\right)}. \end{aligned} \quad (3.173)$$

<sup>33</sup>Definition der Digamma-Funktion:

$$\psi(x) \equiv \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)}.$$

<sup>34</sup>Definition der Harmonischen Zahl:

$$H(n) \equiv \int_0^1 \frac{1-x^n}{1-x} dx.$$



**Abbildung 3.20:** Diese Abbildung bestätigt die korrekte Entwicklung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände nach dem Mischparameter  $\gamma$ , (3.173), im inhomogenen Potentialschwanz (3.125) bei  $m = 3$  in drei Raumdimensionen. Die Differenz aus dem numerischen Ergebnis auf Basis des Integrals (3.156) und der erwähnten Näherung (3.173) entspricht der Funktion  $\Delta(\gamma)$ . Indem diese Funktion durch  $\gamma$  dividiert und für  $\gamma \rightarrow 0$  gezeichnet wird, ergibt sich bei einer korrekten Entwicklung asymptotisch der Wert Null.

Die Güte der Näherung bzw. die korrekte Entwicklung wird in Abbildung 3.20 für den Fall  $m = 3$  ( $\alpha_1 = 6$  und  $\alpha_2 = 4$ ) mit  $\nu = 1/2$  überprüft. Dabei sieht man, dass bei  $k \in \mathbb{N} \setminus \{0\}$  der Limes  $\Gamma(\frac{1}{2} + \nu - k) \rightarrow +\infty$  gilt. Dies bedeutet, dass von der Summe in (3.172) nur der Term mit  $k = 0$  übrig bleibt und den einzigen nicht-verschwindenden Beitrag liefert. Die erste Ordnung wird daher mit  $N = 0$  exakt erfasst. Abbildung 3.18 zeigt die Approximation im Fall  $m = 3$  mit  $N = 0$  und in den weiteren Fällen mit  $N = 10$ .

Setzt man  $\gamma = 0$  in die Näherung (3.172) ein, so ergibt sich die Effektive Reichweite für Bindungszustände bei einem Potentialschwanz mit  $\beta_{\alpha_2} = 0$ , also einem homogenen Potentialschwanz (3.56) mit Potenz  $\alpha = \alpha_1 = 2m$ :

$$\frac{\rho_{\text{eff}}(\gamma = 0)}{\beta_{\alpha_1}} = -\frac{\nu^{\nu+1} 2^{-1-3\nu} \pi \Gamma(-\frac{\nu}{2}) \Gamma(1+2\nu)}{\Gamma^2(\frac{1}{2} + \frac{\nu}{2}) \Gamma(1 + \frac{3\nu}{2})}. \quad (3.174)$$

Zum Vergleich mit (3.67) ist ein genauer Blick auf die verwendeten Abkürzungen notwendig. In den Arbeiten zu homogenen Potentialschwänzen in Abschnitt 3.2 galt  $\nu = 1/(\alpha - 2)$ . Die Größe  $\nu$  ist im vorliegenden Abschnitt 3.3 anderweitig vergeben, daher führt man zum Vergleich mit den alten Arbeiten den Parameter  $\bar{\nu} = 1/(\alpha_1 - 2)$  ein. Der Zusammenhang lautet:

$$\nu = \frac{1}{m-1} \quad \text{und} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\alpha_1 - 2} = \frac{1}{2m-2} = \frac{\nu}{2}. \quad (3.175)$$

Übersetzt man (3.174), erhält man den bekannten Ausdruck:

$$\frac{\rho_{\text{eff}}(\gamma = 0)}{\beta_{\alpha_1}} = \frac{\pi(2\bar{\nu})^{2\bar{\nu}} \bar{\nu} \Gamma(\frac{1}{2} + 2\bar{\nu})}{\sin(\bar{\nu}\pi) \Gamma(\frac{1}{2} + \bar{\nu}) \Gamma(1 + 3\bar{\nu})}, \quad (3.176)$$

womit die Konsistenz gewahrt ist.

Die Betrachtung der Abbildung 3.18 bzw. der absoluten Abweichung in Abbildung 3.19 hat gezeigt, dass im Fall hoher Werte von  $\gamma$  auch ein hoher Wert von  $M$  notwendig ist und nur mit  $M \rightarrow +\infty$  der exakte Ausdruck für beliebige Mischparameter erhalten wird, (3.170). Für diesen Grenzfall ist noch kein geschlossener Ausdruck einer Näherung bekannt.

### 3.3.3 Streulänge und schwelennahe Bindungszustände

#### 3.3.3.1 Einführung des erweiterten $(4m, 2m + 2|2m, m + 1)$ Lennard-Jones Potentials

Die Bestimmung der Streulänge, vor allem im Fall schwelennahe Zustände, ist ein wichtiger Schritt den Zahlenwert der Effektiven Reichweite für Bindungszustände zu überprüfen, vgl. Abschnitt 3.2.3.2.

Hierzu arbeitet man mit einem Modell-Potential und – um dem gemischten, inhomogenen Potentialschwanz gerecht zu werden – kombiniert dabei zwei vertraute  $(2\alpha|\alpha)$  Lennard-Jones Potentiale, vgl. 3.2.2.2. Die Schrödinger-Gleichung lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}}\psi''(r) + \mathcal{E}_1 \left[ \left(\frac{r_{\min}}{r}\right)^{4m} - 2 \left(\frac{r_{\min}}{r}\right)^{2m} \right] \psi(r) + \mathcal{E}_2 \left[ \left(\frac{r_{\min}}{r}\right)^{2m+2} - 2 \left(\frac{r_{\min}}{r}\right)^{m+1} \right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (3.177)$$

Das Minimum dieses Potentials wird bei  $r = r_{\min}$  erreicht und beträgt  $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 \equiv \mathcal{E}$ . Längen können als Vielfache von  $r_{\min}$  angegeben werden:  $r/r_{\min} = z$ . Wie in 3.2.2.2 ist es hier ebenso möglich mit Stärkeparametern  $B$  zu arbeiten, es folgt für die Schrödinger-Gleichung (3.177):

$$\psi''(z) - B_1 \left[ \frac{1}{z^{4m}} - \frac{2}{z^{2m}} \right] \psi(z) - B_2 \left[ \frac{1}{z^{2m+2}} - \frac{2}{z^{m+1}} \right] \psi(z) = -B\bar{E}\psi(z). \quad (3.178)$$

Energien werden dabei als Vielfache der Potentialtiefe  $\mathcal{E}$  angegeben,  $E = \bar{E}\mathcal{E}$ , und für die drei Stärkeparameter gilt die Darstellung, vgl. (3.75):

$$B_1 = \frac{2\mathcal{M}\mathcal{E}_1 r_{\min}^2}{\hbar^2}, \quad B_2 = \frac{2\mathcal{M}\mathcal{E}_2 r_{\min}^2}{\hbar^2} \quad \text{und} \quad B = \frac{2\mathcal{M}\mathcal{E} r_{\min}^2}{\hbar^2}, \quad (3.179)$$

mit der einfachen Summenregel:

$$B_1 + B_2 = B. \quad (3.180)$$

Zudem bietet sich analog zu (3.76) folgende Abkürzung eines reduzierten Potentials an:

$$\bar{U}(z; \alpha) \equiv \frac{1}{z^{2\alpha}} - \frac{2}{z^\alpha}. \quad (3.181)$$

Betrachtet man die Asymptotik der beiden einzelnen  $(2\alpha|\alpha)$  Potentiale, kann man die beiden Längen  $\beta_{\alpha_1}$  und  $\beta_{\alpha_2}$  extrahieren,

$$\frac{\beta_{\alpha_1}}{r_{\min}} = (2B_1)^{1/(2m-2)} \quad \text{und} \quad \frac{\beta_{\alpha_2}}{r_{\min}} = (2B_2)^{1/(m-1)}. \quad (3.182)$$

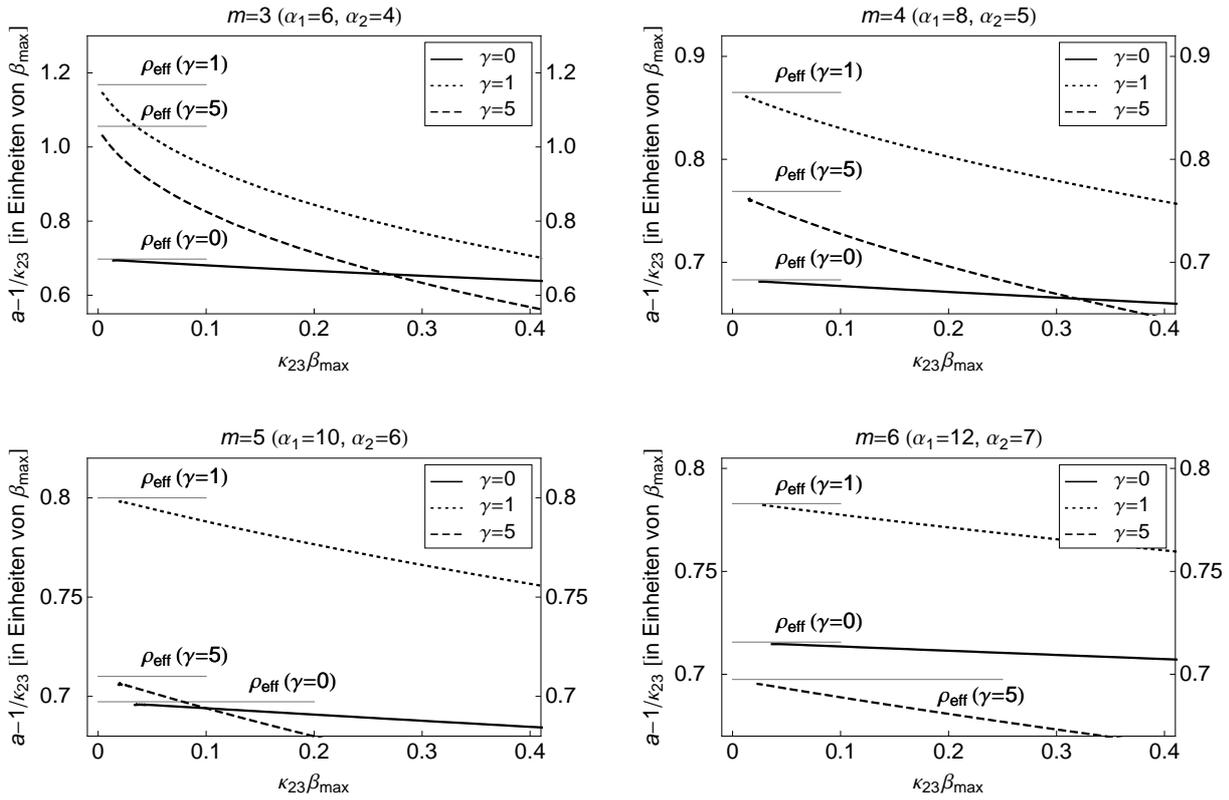
Mit diesen beiden Längen stellt sich der Mischparameter  $\gamma$  als:

$$\gamma = \left( \frac{\beta_{\alpha_2}}{\beta_{\alpha_1}} \right)^{m-1} = \frac{\sqrt{2}B_2}{\sqrt{B_1}} \quad (3.183)$$

dar. Diese Identität erlaubt nun, dass man bei frei wählbaren, aber festgehaltenem Mischparameter  $\gamma$  über die Wahl des Stärkeparameters  $B_1$  den Wert  $B_2$  ausdrücken kann. Anders ausgedrückt, kann man die Tiefe des Potentials ausschließlich über die Wahl von  $B_1$  variieren, aber gleichzeitig den Wert von  $\gamma$  festhalten.

Insgesamt lautet die Schrödinger-Gleichung (3.177) schließlich:

$$\psi''(z) - \left[ B_1 \bar{U}(z, 2m) + \sqrt{\frac{B_1}{2}} \gamma \bar{U}(z, m+1) \right] \psi(z) = - \left( B_1 + \sqrt{\frac{B_1}{2}} \gamma \right) \bar{E}\psi(z). \quad (3.184)$$



**Abbildung 3.21:** Darstellung der Größe  $a - 1/\kappa_{23}$  in Einheiten der Länge  $\beta_{\max}$ . Die Rechnungen wurden bei inhomogenen Potentialschwänzen (3.125) mit  $m = 3, \dots, 6$  in drei Dimensionen durchgeführt. Für immer kleiner werdende Werte von  $\kappa_{23}\beta_{\max}$  wird gemäß (3.185) der Wert  $\rho_{\text{eff}}(\gamma)$  erreicht. Der Anteil mit  $\gamma_{\text{sr}}$  fällt voraussichtlich nicht ins Gewicht. Die waagrechten grauen Linien sind die numerisch exakten Werte der Effektiven Reichweite für Bindungszustände auf Basis des Integrals (3.156).

Dieses Potential erlaubt es, u.a. die Streulänge in Abhängigkeit eines schwelennahen Zustandes zu bestimmen. Dies ist interessant, da man über das Verhalten der Streulänge bei schwelennahen Bindungszuständen die Effektive Reichweite für Bindungszustände bestimmen kann.

### 3.3.3.2 $(4m, 2m + 2|2m, m + 1)$ Lennard-Jones Potential: Bestimmung der Effektiven Reichweite für Bindungszustände

Gemäß (3.41) lässt sich aus dem Verhalten der Streulänge  $a$  der Wert der Effektiven Reichweite für Bindungszustände ermitteln:

$$a \stackrel{E_n \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{\kappa_n} + \rho_{\text{eff}}(\gamma) + \pi \frac{\beta_{\text{sr}}^2}{b(\gamma)} + \mathcal{O}(\kappa_n). \quad (3.185)$$

Die Erfahrung bei rein homogenen, singulären Potentialschwänzen in Abschnitt 3.2.3 hat gezeigt, dass der konstante Anteil der rechten Seite maßgeblich durch  $\rho_{\text{eff}}(\gamma)$  gegeben sein wird.

Es wurde für verschiedene  $m$ -Werte (also bestimmte Paare von Potenzen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$ ), sowie bestimmten Stärkeparametern  $B_1$  und Mischparametern  $\gamma$  (d.h. verschiedene Potentialmischungen) die  $s$ -Wellen Streulänge im Potential der Schrödinger-Gleichung (3.184) ermittelt.

$m$ $(\alpha_1, \alpha_2)$	3 (6, 4)	4 (8, 5)	5 (10, 6)	6 (12, 7)
$\gamma = 0$	9805.63	21515.03	37666.21	58248.02
$\gamma = 1$	9415.45	20918.48	36864.79	57241.86
$\gamma = 5$	8125.27	18845.69	33983.61	53542.69

**Tabelle 3.12:** Auflistung der Werte  $B_{1,\min}^{23}$ , welche die Untergrenze des Stärkeparameters  $B_1$  des erweiterten Lennard-Jones Potentials in drei Dimensionen darstellen (vgl. die entsprechende Schrödinger-Gleichung (3.177)), so dass gerade noch ein Zustand  $n = 23$  mit Energie  $E_{23} = 0$  gebunden ist. Es werden verschiedene Situationen der Potenzen und des Mischparameters aufgelistet. Mit steigendem  $\gamma$  nimmt der Wert des Stärkeparameters ab, da sich das zweite Potential immer stärker bemerkbar macht und zum gesamten Potential beiträgt. Für Stärkeparameter  $B_1 \gtrsim B_{1,\min}^{23}$  ist  $E_{23} \lesssim 0$ .

Die Stärkeparameter  $B_1$  und die Überlagerung durch  $\gamma$  wurden dabei so gewählt, dass insgesamt 24 Zustände vorliegen, d.h. die höchste Quantenzahl ist  $n = 23$ . Den Wertebereich von  $B_1$ , der bei festem  $\gamma$  genau 24 Zustände liefert, ermittelt man über eine Betrachtung der Schwellenquantenzahl aus der Forderung  $\lfloor n_{\text{th}} \rfloor = n_{\text{max}} = 23$ . Die Schwellenquantenzahl errechnet sich aus Gleichung (2.31) mit dem doppelten ( $2\alpha|\alpha$ ) Potential,  $\phi_{\text{in}}(0) = \pi/2$  und  $\phi_{\text{out}}(0) = \phi_0$  aus (3.131).

Zur Überprüfung von (3.41) bzw. (3.185) sind die Stärkeparameter  $B_1$  interessant, die einen schwelennahen Zustand erzeugen, d.h. für welche die Energie  $E_{23} \rightarrow 0$  bzw. die Wellenzahl  $\kappa_{23}\beta_{\text{max}} \rightarrow 0$  gilt. Dies erreicht man an der Untergrenze der oben bereits erwähnten Wertebereiche von  $B_1$ , bei dem Übergang von insgesamt 24 auf 23 vorhandene Zustände. Tabelle 3.12 zeigt für verschiedene Werte von  $m$  und  $\gamma$  den minimalen Wert  $B_{1,\min}^{23}$ , bei dem gerade noch ein Zustand  $n = 23$  mit  $E_{23} = 0$  vorliegt (vgl. die Diskussion in Abschnitt 3.2.2.3).

Für diese schwelennahen Stärkeparameter bestimmt man numerisch sowohl die Streulänge  $a$  als auch die Wellenzahl  $\kappa_{23}$ . Bildet man die Differenz  $a - 1/\kappa_{23}$  in Einheiten der Länge  $\beta_{\text{max}}$ , sollte gemäß (3.185) bei  $\kappa_{23} \rightarrow 0$  der Wert  $\rho_{\text{eff}}(\gamma)$  erreicht werden. In Abbildung 3.21 erkennt man für verschiedene Werte von  $m$  und  $\gamma$ , dass  $a - 1/\kappa_{23}$  tatsächlich gegen den entsprechenden exakten Wert  $\rho_{\text{eff}}(\gamma)$  strebt, (3.156) bzw. (3.165). Man beachte die Darstellung in Einheiten von  $\beta_{\text{max}}$ . Dadurch entsteht ein Wechsel von  $\beta_{\alpha_1}$  auf  $\beta_{\alpha_2}$ , sobald  $\gamma > 1$  gilt. Mit Überschreiten dieser Schwelle sinkt auch der Wert der Effektiven Reichweite für Bindungszustände  $\rho_{\text{eff}}(\gamma)/\beta_{\text{max}}$  wieder ab, vgl. Abbildungen 3.18.

### 3.3.4 Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase als Entwicklung des Mischparameters

Um ein vollständiges Bild des Hochenergie-Verhaltens der äußeren Reflexionsphase und der Quantisierungsfunktion zu erhalten, ist die Bestimmung von  $\phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E; \gamma)$  notwendig, vgl. (3.52) und (3.53).

Erinnern wir uns an die allgemeine Entwicklung des Hochenergie-Limes, (3.45), auf Basis höherer WKB-Korrekturen (Abschnitt 3.1.4):

$$\phi_{\text{out}}(E) \stackrel{E \rightarrow -\infty}{\sim} \frac{\pi}{2} + 2\hbar|\bar{S}_2(r \rightarrow 0)| - 2\hbar^3|\bar{S}_4(r \rightarrow 0)| + 2\hbar^5|\bar{S}_6(r \rightarrow 0)| - 2\hbar^7|\bar{S}_8(r \rightarrow 0)| + \dots, \quad (3.186)$$

so kann dies auch in folgende Gestalt umgeschrieben werden, in der jede Korrektur  $\bar{S}_l$  durch eine Funktion  $\varphi_l$  ersetzt wird:

$$\phi_{\text{out}}(E; \gamma) \stackrel{E \rightarrow -\infty}{\sim} \frac{\pi}{2} + \varphi_2(E; \gamma) + \varphi_4(E; \gamma) + \varphi_6(E; \gamma) + \varphi_8(E; \gamma) + \dots. \quad (3.187)$$

Die Korrektur  $\varphi_l$  basiert auf der WKB-Korrektur  $\bar{S}_l$ . Jeder dieser Korrektur-Terme ist nicht nur von der Energie  $E$  abhängig, sondern im Fall inhomogener Potentialschwänze der Gestalt (3.125) auch vom Mischparameter  $\gamma$ .

Zunächst wird – vergleichbar der konkreten Rechnung zu homogenen Potentialschwänzen, (3.56), in Abschnitt 3.2.4 – die erste Korrektur auf Basis des Terms  $\bar{S}_2$ , d.h. der Term  $\varphi_2(E; \gamma)$ , bis zur Ordnung  $\mathcal{O}(\gamma^2)$  berechnet.

### 3.3.4.1 Erste Terme auf Basis der WKB-Korrektur $\bar{S}_2$

Der Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase wird über höhere WKB-Korrekturen berechnet, Abschnitt 3.1.4. Zunächst erfolgt eine Bestimmung des Terms  $\varphi_2(E; \gamma)$ , vgl. (3.187). Die Rechnung ist in technischer Sicht vergleichbar mit den konkreten Rechnungen zu homogenen Potentialschwänzen in Abschnitt 3.2.4.

Es gilt mit (3.46) und der Gestalt von  $U_{\text{tail}}$ , (3.125):

$$\begin{aligned} \varphi_2(E; \gamma) &= -\frac{\hbar}{2} \oint_{\mathcal{C}} \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \left[ \frac{d^2}{dr^2} \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \right] dr \\ &= -\frac{1}{2} \oint_{\mathcal{C}} \left( \frac{1}{z^{2m}} + \frac{\gamma}{z^{m+1}} - (\kappa\beta_{\alpha_1})^2 \right)^{-\frac{1}{4}} \left[ \frac{d^2}{dz^2} \left( \frac{1}{z^{2m}} + \frac{\gamma}{z^{m+1}} - (\kappa\beta_{\alpha_1})^2 \right)^{-\frac{1}{4}} \right] dz, \end{aligned} \quad (3.188)$$

mit Umformungen wie in (3.138). Die Phasenkorrektur nimmt nach Ausführung der Ableitungen folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} \varphi_2(E; \gamma) &= -\frac{1}{2} \oint_{\mathcal{C}} \left\{ \frac{5}{16} [1 + \gamma z^{m-1} - z^{2m}(\kappa\beta_{\alpha_1})^2]^{-\frac{5}{2}} 4m^2 z^{m-2} \left[ 1 + \frac{m+1}{2m} \gamma z^{m-1} \right]^2 \right. \\ &\quad - \frac{1}{4} [1 + \gamma z^{m-1} - z^{2m}(\kappa\beta_{\alpha_1})^2]^{-\frac{3}{2}} 2m(2m+1) z^{m-2} \\ &\quad \left. \times \left[ 1 + \frac{(m+1)(m+2)}{2m(2m+1)} \gamma z^{m-1} \right] \right\} dz. \end{aligned} \quad (3.189)$$

Der Pol der Integration ist durch die Nullstelle der Wurzeln bestimmt, hier liegt der Pol bei  $z_{\text{out}}(\kappa; \gamma)$ . Der Pfad  $\mathcal{C}$  muss diesen Pol umrunden.

Um später mittels parametrischer Ableitungen die Integrale bestimmen zu können, vgl. Abschnitt 3.2.4, kann man einen Parameter  $A$  einführen, der sich im Argument der Wurzeln folgendermaßen zeigt (siehe auch die Rechnung ab (3.84)):

$$1 + \gamma z^{m-1} - z^{2m}(\kappa\beta_{\alpha_1})^2 \rightsquigarrow A + \gamma z^{m-1} - z^{2m}(\kappa\beta_{\alpha_1})^2 \quad (3.190)$$

und damit ändert sich der Pol der Nullstelle der Wurzeln zu:

$$z_{\text{out}}(\kappa; \gamma) \rightsquigarrow z_{\text{out}}(\kappa; \gamma, A) \stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} A^{\frac{1}{m}} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{-\frac{1}{m}} + \gamma \frac{1}{2m} A^{-\frac{1}{2}} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{-1} - \frac{\gamma^2}{2} \frac{1}{4m^2} A^{-1-\frac{1}{2m}} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{-2+\frac{1}{m}}. \quad (3.191)$$

Setzt man  $A = 1$ , so hat man wieder den bekannten Fall, (3.139).

Nun werden zwei Funktionen  $I_1$  und  $I_2$  eingeführt:

$$\begin{aligned} I_1(\kappa; \gamma, A) &\equiv \oint_{\mathcal{C}_A} [A + \gamma z^{m-1} - z^{2m}(\kappa\beta_{\alpha_1})^2]^{-\frac{1}{2}} 4m^2 z^{m-2} \left[ 1 + \frac{m+1}{2m} \gamma z^{m-1} \right]^2 dz, \\ I_2(\kappa; \gamma, A) &\equiv \oint_{\mathcal{C}_A} [A + \gamma z^{m-1} - z^{2m}(\kappa\beta_{\alpha_1})^2]^{-\frac{1}{2}} 2m(2m+1) z^{m-2} \\ &\quad \times \left[ 1 + \frac{(m+1)(m+2)}{2m(2m+1)} \gamma z^{m-1} \right] dz. \end{aligned} \quad (3.192)$$

Das Ziel ist es, die Korrektur  $\varphi_2(E; \gamma)$  über parametrische Ableitungen dieser Integrale zu bestimmen. Es gilt:

$$\varphi_2(E; \gamma) = -\frac{1}{2} \left[ \frac{5}{16} \frac{4}{3} I_1''(\kappa; \gamma, A=1) - \frac{1}{4} (-2) I_2'(\kappa; \gamma, A=1) \right]. \quad (3.193)$$

Die Ableitungen der  $I_j$  beziehen sich auf den Parameter  $A$ . Die Vorfaktoren der  $I_j$  kompensieren Faktoren, die bei den Ableitungen entstehen. Die Ableitungen nach  $A$  beziehen sich nur auf den Integranden der Integrale  $I_j$ , siehe Diskussion in Abschnitt 3.2.4.

Weiterhin kann die Integration über den komplexen Pfad  $\mathcal{C}_A$  durch eine rein reelle Integration ersetzt werden, da in  $I_j$  nur noch ein einfacher Pol vorliegt:

$$\oint_{\mathcal{C}_A} [\dots] dz \rightsquigarrow 2 \int_0^{z_{\text{out}}(\kappa; \gamma, A)} [\dots] dz. \quad (3.194)$$

Bis zu dieser Stelle war die Rechnung in  $\gamma$  exakt. Um den Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase als Entwicklung nach  $\gamma$  darzustellen, entwickelt man die Integrale  $I_j$  aus (3.192) mittels des bekannten Schemas aus (3.134) bis (3.137) bis zur Ordnung  $\mathcal{O}(\gamma^2)$ .

► Zunächst die Berechnung der linearen Ordnung. Für  $I_1$  gilt:

$$\begin{aligned} I_1(\kappa; \gamma, A) &\stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} 2 \int_0^{z_{\text{out}}(\kappa; A, 0)} [A - z^{2m}(\kappa\beta_{\alpha_1})^2]^{-\frac{1}{2}} 4m^2 z^{m-2} dz \\ &\quad + \gamma \left\{ \int_0^{z_{\text{out}}(A, \kappa; 0)} [A - z^{2m}(\kappa\beta_{\alpha_1})^2]^{-\frac{3}{2}} 4m^2 z^{2m-3} \right. \\ &\quad \quad \times [2A(m+1) - m - 2 - 2(m+1)z^{2m}(\kappa\beta_{\alpha_1})^2] dz \\ &\quad \quad \left. + 2 [A - z_{\text{out}}^{2m}(A, \kappa; 0)]^{-\frac{1}{2}} 4m^2 z_{\text{out}}^{m-2}(A, \kappa; 0) z'_{\text{out}}(A, \kappa; 0) \right\} \\ &= -\frac{8m^2 \sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{2m}\right)} A^{-\frac{1}{2m}} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1} \\ &\quad + \gamma 4\sqrt{\pi} \Gamma\left(1 - \frac{1}{m}\right) \left[ \frac{m}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{m}\right)} + \frac{A(m+1)}{\Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{m}\right)} \right] A^{-\frac{1}{2} - \frac{1}{m}} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{2}{m}-2}. \end{aligned} \quad (3.195)$$

Dabei wurden abermals divergente Einzelanteile miteinander zum endlichen Endergebnis kombiniert, vgl. die Rechnungen bei (3.150).

Das zweite Integral  $I_2$  wird auf identische Art und Weise berechnet:

$$\begin{aligned} I_2(\kappa; \gamma, A) &\stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} -\frac{4m(2m+1)\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{2m}\right)} A^{-\frac{1}{2m}} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1} \\ &\quad + \gamma \frac{1}{m} \left[ \frac{A(m+1)(m+2)\sqrt{\pi} \Gamma\left(1 - \frac{1}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{m}\right)} \right. \\ &\quad \quad \left. - \frac{m(2m+1) \Gamma\left(-\frac{1}{2}\right) \Gamma\left(1 - \frac{1}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{m}\right)} \right] A^{-\frac{1}{2} - \frac{1}{m}} (\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{2}{m}-2}. \end{aligned} \quad (3.196)$$

Per parametrischer Ableitung nach  $A$  und mit (3.193) folgt der Anteil der äußeren Reflexionsphase im Hochenergie-Limes bis zur ersten Ordnung in  $\gamma$ :

$$\varphi_2(E; \gamma) \stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} \frac{m\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}\right)}{6\Gamma\left(-1 - \frac{1}{2m}\right)}(\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1} + \gamma \frac{\sqrt{\pi}\Gamma\left(-\frac{1}{m}\right)}{12\Gamma\left(-\frac{1}{2} - \frac{1}{m}\right)}(\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{2}{m}-2}. \quad (3.197)$$

- Die zweite Ordnung in  $\gamma$  wird mit dem Schema (3.137) bestimmt. Diese zweite Ordnung enthält neben einem Integral drei Zusatzterme, wobei alle vier Anteile im Fall von  $I_j$  jeweils für sich divergieren, in der Summe aber ein endliches Ergebnis liefern. Insgesamt gilt für die beiden Funktionen  $I_1$  und  $I_2$  bis zur zweiten Ordnung in  $\gamma$ :

$$\begin{aligned} I_1(\kappa; \gamma, A) &\stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} -\frac{8m^2\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{2m}\right)}A^{-\frac{1}{2m}}(\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1} \\ &\quad + \gamma 4\sqrt{\pi}\Gamma\left(1 - \frac{1}{m}\right) \left[ \frac{m}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{m}\right)} + \frac{A(m+1)}{\Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{m}\right)} \right] A^{-\frac{1}{2}-\frac{1}{m}}(\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{2}{m}-2} \\ &\quad + \frac{\gamma^2}{2} [9 - 6m + 2A(m+1)[A - 6 + m(A+4)]] \\ &\quad \quad \quad \times \frac{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{3}{2m}\right)}{m\Gamma\left(2 - \frac{3}{2m}\right)}A^{-1-\frac{3}{2m}}(\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{3}{m}-3}, \\ I_2(\kappa; \gamma, A) &\stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} -\frac{4m(2m+1)\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}\right)}{\Gamma\left(-\frac{1}{2m}\right)}A^{-\frac{1}{2m}}(\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1} \\ &\quad + \gamma \frac{1}{m} \left[ \frac{A(m+1)(m+2)\sqrt{\pi}\Gamma\left(1 - \frac{1}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{m}\right)} \right. \\ &\quad \quad \quad \left. - \frac{m(2m+1)\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right)\Gamma\left(1 - \frac{1}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{m}\right)} \right] A^{-\frac{1}{2}-\frac{1}{m}}(\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{2}{m}-2} \\ &\quad + \frac{\gamma^2}{2} [6 + 12m - 4A(m+1)(m+2)] \frac{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{3}{2m}\right)}{3\Gamma\left(-\frac{3}{2m}\right)}A^{-1-\frac{3}{2m}}(\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{3}{m}-3}. \end{aligned} \quad (3.198)$$

Somit folgt nach parametrischer Ableitung via des Schemas (3.193) für die Korrektur  $\varphi_2(E; \gamma)$  als Entwicklung bis  $\mathcal{O}(\gamma^2)$ :

$$\begin{aligned} \varphi_2(E; \gamma) &\stackrel{\gamma \rightarrow 0}{\sim} \frac{\sqrt{\pi}}{12} \frac{2m+1}{2m} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2m}\right)}{\Gamma\left(1 - \frac{1}{2m}\right)}(\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{1}{m}-1} + \gamma \frac{\sqrt{\pi}}{24} (m+2) \frac{\Gamma\left(1 - \frac{1}{m}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{m}\right)}(\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{2}{m}-2} \\ &\quad - \frac{\gamma^2}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{8} \frac{26m^2 - 26m - 13}{2m^2} \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2} - \frac{3}{2m}\right)}{\Gamma\left(1 - \frac{3}{2m}\right)}(\kappa\beta_{\alpha_1})^{\frac{3}{m}-3}. \end{aligned} \quad (3.199)$$

### 3.3.4.2 Vollständige Entwicklung des Hochenergie-Limes unter Verwendung von höheren WKB-Korrekturen

Auch wenn mit der Entwicklung von  $\varphi_2$ , (3.199), die WKB-Korrektur  $\bar{S}_2$  bis  $\mathcal{O}(\gamma^2)$  bekannt ist, ist der Hochenergie-Grenzfall der äußeren Reflexionsphase als zweifache Entwicklung nach dem Mischparameter  $\gamma$  und der Energie  $E$  noch *nicht* vollständig. Beiträge höherer WKB-Ordnungen schieben sich zwischen  $\pi/2 + \varphi_2$  und müssen zur vollständigen Betrachtungen untersucht werden. Es ist notwendig den Term  $\bar{S}_4$  bis zum linearen Glied in  $\gamma$  zu entwickeln, um den in  $\gamma$  quadratischen Term von obiger Formel (3.199) verwenden zu dürfen.

Die Rechenmethode ist die gleiche, wie im vorherigen Abschnitt ausführlich demonstriert, daher wird an dieser Stelle auf die technischen Details und Ausführungen verzichtet. Mit der Identität  $(\kappa\beta_{\alpha_1})^{1-1/m} = \kappa r_{\text{out}}(E; \gamma = 0)$ , (3.140), folgt für die Entwicklung des Hochenergie-Limes der äußeren Phase der Ausdruck:

$$\begin{aligned}
\phi_{\text{out}}(E; \gamma) &\stackrel{E \rightarrow -\infty}{\sim} \frac{\gamma \rightarrow 0}{\infty} \frac{\pi}{2} + \frac{D_1^{(0)}}{[\kappa r_{\text{out}}(E; 0)]^1} + \gamma \frac{D_2^{(1)}}{[\kappa r_{\text{out}}(E; 0)]^2} + \frac{\gamma^2}{2} \frac{D_3^{(2)}}{[\kappa r_{\text{out}}(E; 0)]^3} + \dots \quad (\text{aus } \bar{S}_0 \text{ \& } \bar{S}_2) \\
&+ \frac{D_3^{(0)}}{[\kappa r_{\text{out}}(E; 0)]^3} + \gamma \frac{D_4^{(1)}}{[\kappa r_{\text{out}}(E; 0)]^4} + \dots \quad (\text{aus } \bar{S}_4) \\
&+ \frac{D_5^{(0)}}{[\kappa r_{\text{out}}(E; 0)]^5} + \dots \quad (\text{aus } \bar{S}_6) \\
&+ \frac{D_7^{(0)}}{[\kappa r_{\text{out}}(E; 0)]^7} + \dots \quad (\text{aus } \bar{S}_8) \\
&+ \dots \quad (\text{aus } \bar{S}_{10}) \\
&\equiv \phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E; \gamma). \tag{3.200}
\end{aligned}$$

Die erste Zeile enthält die Terme von  $\pi/2 + \varphi_2(E; \gamma)$ , (3.199), die weiteren Zeilen basieren auf höheren WKB-Korrekturen (siehe die seitlich vermerkte Zuordnung). Die längliche Spalte links mit den Faktoren  $D_j^{(0)}$  entspricht der Entwicklung im rein homogenen Potential, siehe (3.96), d.h. einem inhomogenen Potential mit Mischparameter  $\gamma = 0$ . Jede Korrektur aus  $\bar{S}_j$  könnte noch weiter nach  $\gamma$  entwickelt werden, aber im Sinne der doppelten Entwicklung nach  $\gamma$  und  $1/[\kappa r_{\text{out}}(E; 0)] = (\kappa\beta_{\alpha_1})^{1/m-1}$  ist die angegebene Formel bis einschließlich des Terms mit  $D_7^{(0)}$  vollständig, siehe die Diskussion ab (3.215). Die Formel (3.200) entspricht einer Gestalt von:

$$\phi_{\text{out}}(E; \gamma) \stackrel{E \rightarrow -\infty}{\sim} \frac{\gamma \rightarrow 0}{\infty} \frac{\pi}{2} + \sum_{i=0}^{+\infty} \sum_{k=1}^{+\infty} \frac{\gamma^i}{i!} \frac{D_{i+2k-1}^{(i)}}{[\kappa r_{\text{out}}(E; 0)]^{i+2k-1}} \equiv \phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E; \gamma), \tag{3.201}$$

mit  $\kappa r_{\text{out}}(E; 0) = (\kappa\beta_{\alpha_1})^{1-1/m}$ . Man erkennt, dass diese Entwicklung alle Potenzen der Entwicklungsvariable  $1/[\kappa r_{\text{out}}(E; 0)]$  enthält, vgl. an dieser Stelle die allgemeine Diskussion bei Formel (3.52). Die Entwicklung im homogenen Potentialschwanz, (3.96), enthielt im Gegenzug nur ungerade Potenzen von  $1/[\kappa r_{\text{out}}(E)]$ .

Für die Faktoren  $D_j^{(i)}$  gilt die Nomenklatur:  $i$  ist die Potenz von  $\gamma$  und  $j$  die Potenz von  $1/[\kappa r_{\text{out}}(E)]$ . Es folgt:

$$\text{aus } \bar{S}_2 : \quad D_1^{(0)} = \frac{\sqrt{\pi}}{12} \frac{2m+1}{2m} \frac{\Gamma(\frac{1}{2} - \frac{1}{2m})}{\Gamma(1 - \frac{1}{2m})}, \tag{3.202}$$

$$D_2^{(1)} = \frac{\sqrt{\pi}}{24} \frac{m+2}{2m} P_2^{(1)}(m) \frac{\Gamma(1 - \frac{1}{m})}{\Gamma(\frac{1}{2} - \frac{1}{m})}, \tag{3.203}$$

$$D_3^{(2)} = -\frac{\sqrt{\pi}}{8} \frac{1}{2m^3} P_3^{(2)}(m) \frac{\Gamma(\frac{3}{2} - \frac{3}{2m})}{\Gamma(1 - \frac{3}{2m})}, \tag{3.204}$$

$$\text{aus } \bar{S}_4 : \quad D_3^{(0)} = -\frac{\sqrt{\pi}}{480} \frac{(2m+1)(2m+3)}{2m} P_3^{(0)}(m) \frac{\Gamma(\frac{3}{2} - \frac{3}{m})}{\Gamma(1 - \frac{3}{m})}, \tag{3.205}$$

$$D_4^{(1)} = -\frac{\sqrt{\pi}}{1440} \frac{m+4}{2m} P_4^{(1)}(m) \frac{\Gamma(2 - \frac{2}{m})}{\Gamma(\frac{1}{2} - \frac{2}{m})}, \tag{3.206}$$

$$\text{aus } \bar{S}_6 : D_5^{(0)} = \frac{\sqrt{\pi}}{72576} \frac{(2m+1)(2m+5)}{2m} P_5^{(0)}(m) \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2} - \frac{5}{2m}\right)}{\Gamma\left(1 - \frac{5}{2m}\right)}, \quad (3.207)$$

$$\text{aus } \bar{S}_8 : D_7^{(0)} = -\frac{\sqrt{\pi}}{12441600} \frac{(2m+1)(2m+7)}{2m} P_7^{(0)}(m) \frac{\Gamma\left(\frac{7}{2} - \frac{7}{2m}\right)}{\Gamma\left(1 - \frac{7}{2m}\right)}, \quad (3.208)$$

wobei der Term  $D_j^{(i)}$  auf der WKB-Korrektur  $\bar{S}_{j-i+1}$  basiert. Für die Polynome  $P_j^{(i)}(m)$  der Ordnung  $j+i-2$  gilt:

$$P_2^{(1)}(m) = 2m, \quad (3.209)$$

$$P_3^{(2)}(m) = 26m^3 - 26m^2 - 13m, \quad (3.210)$$

$$P_3^{(0)}(m) = 4m - 3, \quad (3.211)$$

$$P_4^{(1)}(m) = 21m^3 + 8m^2 - 20m \quad (3.212)$$

$$P_5^{(0)}(m) = 192m^3 - 88m^2 - 234m + 139, \quad (3.213)$$

$$P_7^{(0)}(m) = 13824m^5 + 4800m^4 - 41504m^3 + 6484m^2 + 29432m - 12961. \quad (3.214)$$

Tabelle 3.13 listet für einige Werte von  $m$  die Werte der Parameter  $D_j^{(i)}$  auf. Die Parameter  $D_j^{(0)}$  und die Polynome  $P_j^{(0)}$  entsprechen dem Fall mit  $\gamma = 0$ , d.h. dem homogenen Potentialschwanz, (3.56), und finden sich mit der Ersetzung  $2m = \alpha_1 = \alpha$  ab Formel (3.89).

Diese Entwicklung der Phase in den Variablen  $E$  und  $\gamma$  ist noch zu überprüfen. Die Entwicklung (3.200) gilt nahe des Ursprungs der  $(1/E, \gamma)$ -Ebene bei  $1/E \rightarrow 0$  und  $\gamma \rightarrow 0$ .

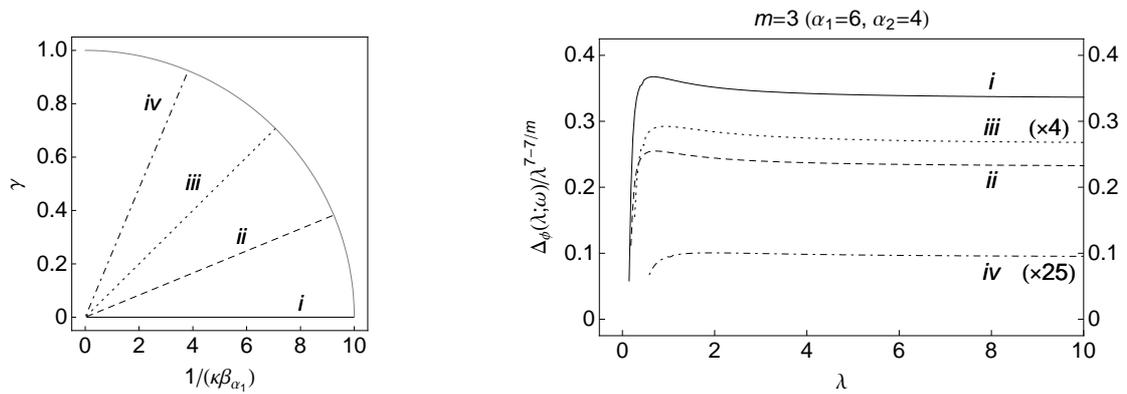
Will man eine analytische Funktion  $f^{\text{analyt}}(x)$  der Ordnung  $p$  verifizieren, so ist die Bestimmung der Differenz aus numerischem Ergebnis und analytischer Entwicklung, dividiert durch die entsprechend höchste Ordnung der Variable:  $|f^{\text{analyt}}(x) - f(x)|/x^p$  der gebräuchliche und in dieser Arbeit bereits öfters benutzte Weg. Die dabei entstehende Kurve sollte mit  $x \rightarrow 0$  zur Null streben, falls durch die analytische Entwicklung  $f^{\text{analyt}}(x)$  alle Ordnungen bis einschließlich  $x^p$  erfasst worden sind; vgl. z.B. die Vorgehensweise in Abbildung 3.17.

Im vorliegenden Fall der doppelten Entwicklung nach  $E$  und  $\gamma$  gibt es mehrere verschiedene Wege sich dem Ursprung der  $(1/E, \gamma)$ -Ebene zu nähern. Man betrachtet zunächst die folgende Funktion:

$$\Delta_\phi(E; \gamma) = \left| \phi_{\text{out}}(E; \gamma) - \phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E; \gamma) \right|, \quad (3.215)$$

WKB-Korr.	$m$ ( $\alpha_1, \alpha_2$ )	3 (6, 4)	4 (8, 5)	5 (10, 6)	6 (12, 7)	$m \rightarrow +\infty$
$\bar{S}_2$	$D_1^{(0)}$	0.40897	0.361482	0.33725	0.322522	$\pi/12$
	$D_2^{(1)}$	0.0898302	0.149768	0.201188	0.248945	$m/24$
	$D_3^{(2)}$	-2.07639	-2.30446	-2.40403	-2.4559	$-13\pi/16$
$\bar{S}_4$	$D_3^{(0)}$	-0.196875	-0.389985	-0.634962	-0.93206	$-\pi m^2/120$
	$D_4^{(1)}$	0.109627	0	-0.283519	-0.782521	$-7m^3/960$
$\bar{S}_6$	$D_5^{(0)}$	0.194627	1.44856	4.72179	11.3132	$\pi m^4/252$
$\bar{S}_8$	$D_7^{(0)}$	1.04879	-6.01434	-61.6708	-268.764	$-\pi m^6/240$

**Tabelle 3.13:** Diese Tabelle gibt in kompakter Form alle Werte der Parameter zur Bestimmung des Hochenergie-Limes der äußeren Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}(E)$  in drei Dimensionen im inhomogenen Potentialschwanz (3.125) an. Die allgemeinen Formeln finden sich von (3.202) bis (3.214).



**Abbildung 3.22:** Die rechte der beiden Abbildungen zeigt die Differenz  $\Delta_\phi(\lambda; \omega)$ , (3.215) und (3.216), dividiert durch  $\lambda^{7-7/m}$  im Fall von  $m = 3$ . Die unterschiedlichen Kurven entsprechen unterschiedlichen Pfaden der  $(1/(\kappa\beta_{\alpha_1}), \gamma)$ -Ebene, siehe die linke Abbildung. Der skalierende Faktor aus (3.216) hat den Wert  $C' = 1/10$ . Eine Variation von  $0 < \lambda < 10$  bedeutet maximal ein Intervall  $0 < \gamma < 1$ . Jede der Kurven strebt im Limes  $E \rightarrow -\infty$  und  $\gamma \rightarrow 0$ , d.h. bei  $\lambda \rightarrow 0$  gegen Null und belegt damit, dass die Entwicklung der äußeren Reflexionsphase (3.200) in drei Dimensionen im Fall eines inhomogenen Potentialschwanzes (3.125) mit den Parametern aus Tabelle 3.13 bis zur angegebenen Ordnung  $\lambda^{7-7/m}$  vollständig und der erste vernachlässigte Term von höherer Ordnung ist.

vgl. den Fall des homogenen Potentialschwanzes, (3.97). Um die Entwicklung (3.200) zu überprüfen, vollzieht man zudem einen Koordinatenwechsel:

$$1/(\kappa\beta_{\alpha_1}) = \lambda \cdot \cos(\omega) \quad \text{und} \quad \gamma = C' \lambda \cdot \sin(\omega). \quad (3.216)$$

Dieser Wechsel erlaubt es, sich auf unterschiedlichen Wegen – jeweils in gerader Linie – dem Ursprung der  $(1/(\kappa\beta_{\alpha_1}), \gamma)$ -Ebene zu nähern. Man variiert – bei festem Winkel  $\omega$  – nur mehr den Radius  $\lambda$ . Der Faktor  $C'$  dient der Skalierung, sollten  $1/(\kappa\beta_{\alpha_1})$  und  $\gamma$  in unterschiedlichen Wertebereichen untersucht werden.

Setzt man diese neuen Variablen (3.216) in die Entwicklung (3.200) ein, so zeigt sich eine klare Hierarchie in der einzigen Variable  $\lambda$  und dass der Term auf Basis von  $[\kappa r_{\text{out}}(E)]^7$  im Rahmen der neuen Variablen mit  $\lambda^{7-7/m}$  die höchste Ordnung besitzt. Man betrachtet daher  $\Delta_\phi(\lambda; \omega)$  dividiert durch  $\lambda^{7-7/m}$ , mit der angestrebten Eigenschaft:

$$\frac{\Delta_\phi(\lambda; \omega = \text{const.})}{\lambda^{7-7/m}} \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} 0, \quad (3.217)$$

falls eine korrekte Entwicklung bis zum Term  $\lambda^{7-7/m}$  vorliegt.

Die linke Seite von Abbildung 3.22 zeigt vier verschiedene geradlinige Wege (*i* bis *iv*) sich dem Ursprung der  $(1/(\kappa\beta_{\alpha_1}), \gamma)$ -Ebene zu nähern. Entlang jedem dieser Wege wurde bei  $m = 3$  die äußere Reflexionsphase numerisch berechnet und  $\Delta_\phi(\lambda; \omega)/\lambda^{7-7/m}$  betrachtet. Dies ist auf der rechten Seite zu erkennen (teilweise mit einem vergrößernden Faktor versehen). Für jeden der gewählten Pfade strebt die Kurve gegen Null und belegt daher, dass die Entwicklung (3.200) einschließlich aller angegebenen Ordnungen korrekt ist.

### 3.3.5 Nieder- und Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion

Nach diesen teils langwierigen, sehr technischen Rechnungen ist man nun in der Lage die Formeln für den Nieder- und Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E; \gamma)$  im inhomogenen Potentialschwanz (3.125) zusammenfügen. Die bekannten, allgemeinen Formeln (vgl. hier (3.26) und (3.53)) lauten:

$$F_{\text{tail}}(E; \gamma) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{b(\gamma)\kappa}{\pi} - \frac{[d(\gamma)\kappa]^2}{2\pi} \equiv F_{\text{tail}}^{\text{low}}(E; \gamma), \quad (3.218)$$

mit  $d(\gamma)^2/2 = b(\gamma)[\rho_{\text{eff}}(\gamma) - \bar{a}(\gamma)]$  und:

$$F_{\text{tail}}(E; \gamma) \stackrel{E \rightarrow -\infty}{\sim} \frac{S_{\text{tail}}(0; \gamma) - S_{\text{tail}}(E; \gamma)}{\pi\hbar} - \frac{\phi_0(\gamma)}{2\pi} + \frac{\phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E; \gamma)}{2\pi} \equiv F_{\text{tail}}^{\text{high}}(E; \gamma). \quad (3.219)$$

Tabelle 3.14 listet im Fall des inhomogenen Potentialschwanzes (3.125) alle entscheidenden Parameter, sowie ihre Besonderheiten und Formelnummern auf.

Der Niederenergie-Limes (3.218) kann im Wesentlichen zu beliebigem Mischparameter  $\gamma$  angegeben werden. Die Schwellenlänge  $b(\gamma)$  und die Mittlere Streulänge  $\bar{a}(\gamma)$  sind exakt gegeben, (3.132) und (3.133). Die Effektive Reichweite für Bindungszustände  $\rho_{\text{eff}}(\gamma)$  wird durch die Näherung (3.170) mit einer entsprechend hohe Wahl von  $M$  sehr gut approximiert. Der Hochenergie-Limes (3.219) ist im Gegenzug nur als Entwicklung in  $\gamma$  bekannt: einerseits die Differenz der Wirkungen bis  $\mathcal{O}(\gamma^2)$ , (3.152), andererseits der Hochenergie-Limes der Phase in einer gemischten Entwicklung nach  $\gamma$  und  $E$ , (3.200).

Man erkennt deutlich, dass der universelle Charakter der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$ , der im homogenen Potentialschwanz prägend war, nun verloren geht und  $F_{\text{tail}}$  eine spezielle Gestalt annimmt und dabei neben der Energie auch vom Mischparameter des inhomogenen Potentialschwanzes (3.125) abhängig ist.

Grenzfall	Parameter	Besonderheiten	Formel
$F_{\text{tail}}^{\text{low}}(E; \gamma)$	$b(\gamma)$	exakt in $\gamma$	(3.132)
	$\bar{a}(\gamma)$	exakt in $\gamma$	(3.133)
	$\rho_{\text{eff}}(\gamma)$	exakt in $\gamma$ (unendliche Summe) Näherung (endliche Summe)	(3.165) (3.170)
$F_{\text{tail}}^{\text{high}}(E; \gamma)$	$[S_{\text{tail}}(0; \gamma) - S_{\text{tail}}(E; \gamma)]/\hbar$	Entwicklung bis $\mathcal{O}(\gamma^2)$ exakt in $E$	(3.152)
	$\phi_0(\gamma)$	exakt in $\gamma$	(3.131)
	$\phi_{\text{out}}^{\text{high}}(E; \gamma)$	Entwicklung bis $\mathcal{O}(\lambda^{7-7/m})$ [ $\lambda$ definiert in (3.216)]	(3.200)

**Tabelle 3.14:** Diese Tabelle listet im kompakten Rahmen alle notwendigen Parameter auf, damit im Fall eines inhomogenen Potentialschwanzes (3.125) in drei Dimensionen sowohl der Nieder- als auch der Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$  angegeben werden kann. Die notwendigen Formeln finden sich für  $F_{\text{tail}}^{\text{low}}(E)$  bei (3.218) und für  $F_{\text{tail}}^{\text{high}}(E)$  bei (3.219). Für jeden einzelnen Parameter werden zudem Besonderheiten und die entsprechende Formelnummer aufgeführt.

### 3.4 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Dieses dritte und zentrale Kapitel behandelte die *Bestimmung des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion*  $F_{\text{tail}}(E)$  *in drei Dimensionen* und bestätigte anhand einer großen Anzahl von Beispielen den Wert und die Güte des Konzepts der Quantisierungsfunktion. Der erste Abschnitt 3.1 legte den *allgemeinen Formalismus bei Anwesenheit eines singulären Potentialschwanzes* dar. Neben der Bestimmung des *Niederenergie-Limes* von  $F_{\text{tail}}$  auf Basis der *Theorie der Effektiven Reichweite*, (3.26), und des *Hochenergie-Limes* von  $F_{\text{tail}}$  mittels *höherer WKB-Korrekturen*, (3.53), wurde auch die *schwollennahe Entwicklung der Streulänge*, (3.41), sowie der Gedanke der *Interpolation von  $F_{\text{tail}}$*  vorgestellt, Abschnitt 3.1.6. Für zwei Arten von singulären Potentialschwänzen wurden in den beiden folgenden Abschnitten 3.2 und 3.3 die allgemeinen Rechnungen konkretisiert. In Abschnitt 3.2 wurde die einfachste Gestalt eines singulären Potentialschwanzes betrachtet, das *homogene Potential* (3.56), welches es gestattet auf relativ einfache Art und Weise die entscheidenden Parameter des Nieder- und Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion zu bestimmen. Die Tabellen 3.1 und 3.3 geben diese für eine Auswahl von Potenzen in gesammelter Form wieder. Des Weiteren konnte die Quantisierungsfunktion mittels der asymptotischen Ausdrücke via des Schemas (3.100) interpoliert und eine geschlossene, für beliebige Energien gültige Form von  $F_{\text{tail}}$  angegeben werden. Tabelle 3.5 gibt für die beiden wichtigen Fälle  $\alpha = 4$  (Atom-Ion Wechselwirkung) und  $\alpha = 6$  (Atom-Atom Wechselwirkung) die entsprechende interpolierende Funktion  $A_\alpha(E)$  an. Unterschiedlichste *konkrete Anwendungen der Quantisierungsfunktion* wurden untersucht und konnten neben der Nützlichkeit des Konzepts der Quantisierungsfunktion auch die Güte gegenüber alternativen Modellen belegen. Das Augenmerk lag dabei sowohl auf *modellhaften*  $(12|\alpha)$  *Lennard-Jones Potentials*, bei denen die Quantisierungsfunktion u.a. die Vorhersage der Streulänge (Abschnitt 3.2.7.2) oder der Dissoziationsenergie (Abschnitt 3.2.7.4) mit hoher Genauigkeit gestattete, als auch auf der *Untersuchung experimenteller Daten*, Abschnitte 3.2.7.5 und 3.2.7.6. Hier stachen besonders die Anwendung auf das Ytterbium-Molekül und die Untersuchung am molekularen Ion  $\text{H}_2^+$  hervor. Die zweite Art von singulärem Potentialschwanz war das *spezielle inhomogene Potential*, (3.125), als Kombination zweier homogener Potentialschwänze, geregelt durch einen Mischparameter (Abschnitt 3.3). Die Bestimmung der verschiedenen Parameter war *technisch aufwendiger* als im homogenen Fall und diese konnten teilweise nur als *Entwicklung nach dem Mischparameter* angegeben werden. Die Entwicklungen und Ergebnisse wurden auf Basis eines modellhaften, erweiterten Lennard-Jones Potentials bestätigt und finden sich in Tabelle 3.14. Eine Interpolation zwischen dem Nieder- und dem Hochenergie-Limes ist eine Aufgabe für die Zukunft.



# Kapitel 4

## Quantisierungsfunktion in zwei Dimensionen

Das Interesse an zweidimensionaler Streutheorie wurde durch Experimente gefördert, welche sich mit der Adsorption von Atomen an Oberflächen beschäftigen, [86, 87]. Diese zweidimensionale Theorie ist aber nicht nur relevant für planare Probleme, sondern sie findet ebenso Anwendung bei der Beschreibung dreidimensionaler Fragestellungen mit Translationsinvarianz in eine der drei Raumrichtungen, wie z.B. im Fall der Streuung eines Atoms oder Moleküls an einem Draht oder Nanoröhrchen. Erhöhte Aufmerksamkeit wurde vor kurzem der Wechselwirkung eines neutralen Atoms oder Moleküls mit einem elektrisch geladenen Draht oder Nanoröhrchen zu Teil, [88, 89], bei der das Potential einen attraktiven, zylindersymmetrischen Potentialschwanz proportional zu  $-1/r^2$  besitzt. Im Fall eines neutralen Drahtes oder Nanoröhrchens ist das Wechselwirkungspotential kurzreichweitiger, [90, 91], aber die Stärke des Zentrifugalterms  $1/r^2$  in zwei Dimensionen ist durch  $m^2 - 1/4$ ,  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  gegeben – also in jedem Fall nicht-verschwindend, selbst bei  $s$ -Wellen ( $m = 0$ ). In letzterem Fall entsteht sogar die ungewohnte Situation eines attraktiven Zentrifugalpotentials der Stärke  $-1/4$ , [92, 93]. Dieses attraktive Zentrifugalpotential der  $s$ -Wellen als Bestandteil der freien radialen Wellengleichung ist alleine noch zu schwach um eine Dipolserie gebundener Zustände zu unterstützen,<sup>35</sup> aber bei Anwesenheit eines Potentials  $U(r)$  mit kurzreichweisem Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}(r)$  existieren gebundene Zustände und es ändert sich das Schwellenverhalten der Streuphysik sowie der gebundenen Zustände entscheidend gegenüber dem vertrauten Bild aus drei Raumdimensionen.

Wir werden in diesem Kapitel die Theorie der Effektiven Reichweite für gebundene Zustände (wie sie aus dem vorhergehenden dritten Kapitel, Abschnitt 3.1.1, bereits bekannt ist) zur Bestimmung des Schwellenverhaltens der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$  bei  $s$ -Wellen ( $m = 0$ ) verwenden und ebenso eine Verbindung zwischen der Streulänge  $a$  und den Bindungsenergien  $E_n$  formulieren, vgl. die dreidimensionale Version (3.39) und [11]. Die allgemeine Theorie wird in Abschnitt 4.3 auf homogene Potentialschwänze, (3.56) bzw. (4.52), angewendet.

---

<sup>35</sup>Würde man die Stärke  $\chi$  des  $1/r^2$ -Terms um einen Hauch nach  $\chi < -1/4$  verringern, so würde das Potential eine unendliche Dipolserie unterstützen.

## 4.1 Die zweidimensionale Schrödinger-Gleichung

Für ein Teilchen der Masse  $\mathcal{M}$ , welches sich, beschränkt auf eine Ebene, unter dem Einfluss eines zylindersymmetrischen Potentials  $U(r)$  bewegt, lautet der Ansatz der Wellenfunktion bei Energie  $E = -\hbar^2\kappa^2/(2\mathcal{M}) < 0$ :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{u_m(r)}{\sqrt{r}} e^{im\theta}, \quad (4.1)$$

wobei  $u_m$  die entsprechende, radiale Schrödinger-Gleichung löst:

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2\mathcal{M}}{\hbar^2} E - \frac{m^2 - 1/4}{r^2} - \frac{2\mathcal{M}}{\hbar^2} U(r) \right] u_m(r) = 0. \quad (4.2)$$

Diese Gleichung ist unabhängig vom Vorzeichen des Drehimpulses  $m$  und entspricht der Schrödinger-Gleichung, (3.1), aus drei Dimensionen, falls man  $m^2 - 1/4$  durch  $l(l+1)$  ersetzt, d.h.  $|m|$  als  $l + 1/2$  interpretiert.

An der Schwelle bei  $E = 0$  existieren zwei linear unabhängige Lösungen der freien Gleichung mit  $U(r) \equiv 0$ :  $r^{1/2+|m|}$  und  $r^{1/2-|m|}$  im Fall von  $|m| > 0$  und:

$$\sqrt{r} \quad \text{und} \quad \sqrt{r} \ln(r) \quad \text{im Fall von } m = 0. \quad (4.3)$$

## 4.2 Allgemeiner Formalismus

### 4.2.1 Asymptotik der Wellenfunktionen

Das Potential  $U(r)$  werde bei großen Abständen durch den Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  beschrieben und dieser sei singulärer als  $-1/r^2$ , vgl. Abschnitt 2.2.3. Alle Betrachtungen beziehen sich nun mehr ausschließlich auf den Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$ .

Die Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung (4.2) mit  $m = 0$  fällt bei  $r \rightarrow +\infty$  exponentiell ab:

$$u_\kappa(r) \underset{r \rightarrow +\infty}{\sim} \exp[-\kappa r] \quad (4.4)$$

und kann im WKB-Bereich in der WKB-Gestalt (2.17) geschrieben werden:

$$u_\kappa(r) = \frac{\mathcal{D}(\kappa)}{\sqrt{p_\kappa(r)}} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_r^{r_{\text{out}}(E)} p_\kappa(r') dr' - \frac{\phi_{\text{out}}(E)}{2} \right), \quad (4.5)$$

mit der bereits bekannten Reflexionsphase  $\phi_{\text{out}}(E)$ . Für den klassischen Impuls gilt der Ausdruck:

$$p_\kappa(r) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{4r^2} + 2\mathcal{M}[E - U_{\text{tail}}(r)]} \quad (4.6)$$

und dieser Impuls ist Bestandteil der Wirkungsintegrale  $S_{\text{tail}}(E)$ :

$$S_{\text{tail}}(E) = \int_{r_l}^{r_{\text{out}}(E)} p_\kappa(r') dr', \quad (4.7)$$

die ihrerseits in der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$ , (2.42), vorhanden sind:

$$F_{\text{tail}}(E) = \frac{S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)}{\pi\hbar} - \frac{\phi_{\text{out}}(0) - \phi_{\text{out}}(E)}{2\pi}. \quad (4.8)$$

Im Vergleich zur dreidimensionalen Theorie ist hier zu beachten, dass aufgrund des attraktiven Zentrifugalterms die Wirkungsintegrale im Limes  $E \rightarrow 0$  divergieren. Gleichzeitig divergiert jedoch auch die äußere Reflexionsphase und die Differenz  $S_{\text{tail}}(E)/\hbar - \phi_{\text{out}}(E)/2$  nimmt einen endlichen Wert an, der im Fall von  $E \rightarrow 0$  konsistenterweise als  $S_{\text{tail}}(0)/\hbar - \phi_{\text{out}}(0)/2$  geschrieben wird. Die untere Integrationsgrenze  $r_l$  des Wirkungsintegrals ist beliebig klein wählbar und trotz der Divergenz des Integrals bleibt die Differenz der beiden Wirkungsintegrale endlich, vgl. die dreidimensionale Diskussion bei Gleichung (3.8).

Um die volle Quantisierungsfunktion  $F(E)$  zu beschreiben, wird auch in zwei Dimensionen ein kurzreichweitiger Anteil  $F_{\text{sr}}(E)$  eingeführt, der analytisch in der Energie  $E$  ist, siehe (2.44).

Die Theorie der Effektiven Reichweite basiert auf den Wellenfunktionen, welche die radiale Schrödinger-Gleichung (4.2) bei  $m = 0$  lösen. Wir unterscheiden die Lösungen  $u_\kappa$  zum Potential  $U_{\text{tail}}$  bei Energie  $E = -\hbar^2\kappa^2/(2\mathcal{M})$  mit den Asymptotiken (4.4) und (4.5), und  $v_\kappa$  als freie Lösung, d.h. ohne  $U_{\text{tail}}$  zur Energie  $E$ . Beide besitzen eine identische Randbedingung:

$$v_\kappa(r) = i\sqrt{\frac{\pi\kappa r}{2}} H_0^{(1)}(i\kappa r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} e^{-\kappa r} \quad \text{und} \quad u_\kappa(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} v_\kappa(r). \quad (4.9)$$

$H_0^{(1)}(x) = J_0(x) + iY_0(x)$  ist die Hankel-Funktion, [26].

Der Limes  $E \rightarrow 0$  ist hier – im Vergleich zur dreidimensionalen Theorie – ein wenig komplizierter, da gilt:

$$H_0^{(1)}(i\kappa r) \stackrel{\kappa r \rightarrow 0}{\sim} \frac{2i}{\pi} L(\kappa r), \quad (4.10)$$

mit der logarithmischen Funktion  $L$ :

$$L(x) \equiv \ln\left(\frac{x}{2}\right) + \gamma_E \quad (4.11)$$

und der Euler-Zahl  $\gamma_E$ . Einige Größen der zweidimensionalen Theorie werden im Fall der  $s$ -Wellen ( $m = 0$ ) in Schwellennähe durch diese Funktion  $L(x)$  dominiert, da der Logarithmus bei kleinen Argumenten divergiert,  $L(x \rightarrow 0) \rightarrow -\infty$ . Jede positive Potenz  $x^p$  von  $x$  besitzt für  $x \rightarrow 0$  eine höhere Ordnung als  $L(x)$ . Für einen speziellen Wert  $x_0$  gilt jedoch  $L(x_0) = 0$  und dann ist  $x^p$  gegenüber  $L(x)$  nicht mehr länger vernachlässigbar. Diese dimensionslose Zahl  $x_0$  ist somit eine natürliche Obergrenze für die Dominanz der logarithmischen Funktion  $L(x)$ . Es gilt:

$$x_0 = 2e^{-\gamma_E} \approx 1.1229190, \quad \text{mit} \quad L(x_0) = 0. \quad (4.12)$$

Die Wellenfunktionen  $u_\kappa$  und  $v_\kappa$  müssen renormiert werden, um  $\kappa$ -unabhängige Wellenfunktionen im Fall von  $E \rightarrow 0$  zu erhalten. Daher wird eine Länge  $\lambda$  eingeführt, die später konkret bestimmt wird, und die Wellenfunktionen durch  $-\sqrt{2\kappa/\pi}L(\kappa\lambda)$  dividiert:

$$v_\lambda^{(\kappa)}(r) = \frac{\pi}{2i} \sqrt{r} \frac{H_0^{(1)}(i\kappa r)}{L(\kappa\lambda)} \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \sqrt{r}. \quad (4.13)$$

Es gilt nun:

$$u_\lambda^{(\kappa)}(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} v_\lambda^{(\kappa)}(r) \quad \text{und} \quad u_\lambda^{(\kappa)}(r) \xrightarrow{E \rightarrow 0} u^{(0)}(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} \sqrt{r}. \quad (4.14)$$

## 4.2.2 Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion

Aus der Schrödinger-Gleichung (4.2) mit Potential  $U_{\text{tail}}$  folgt:

$$\int_{r_l}^{r_u} \left( u^{(0)} u_\lambda^{(\kappa)\prime\prime} - u^{(0)\prime\prime} u_\lambda^{(\kappa)} \right) dr = \left[ u^{(0)} u_\lambda^{(\kappa)\prime} - u^{(0)\prime} u_\lambda^{(\kappa)} \right]_{r_l}^{r_u} = \kappa^2 \int_{r_l}^{r_u} u^{(0)} u_\lambda^{(\kappa)} dr, \quad (4.15)$$

mit beliebigen Ober- und Untergrenzen  $r_l$  und  $r_u$ . Der Beitrag der oberen Grenze zum mittleren Ausdruck von (4.15) verschwindet im Grenzfall  $r_u \rightarrow +\infty$ , da  $u_\lambda^{(\kappa)} \propto \exp(-\kappa r)$  und  $u_\lambda^{(\kappa)'} \propto -\kappa \exp(-\kappa r)$ . Den Anteil der Untergrenze  $r_l$  erhält man über eine Betrachtung der Wellenfunktion  $u_\lambda^{(\kappa)}$ , siehe (4.5), und ihrer Ableitungen:

$$u_\lambda^{(\kappa)'}(r) = \frac{\mathcal{D}_\lambda(\kappa)}{\sqrt{p_\kappa(r)}} \left[ -\frac{1}{2} \frac{p'_\kappa(r)}{p_\kappa(r)} \cos \left( \frac{1}{\hbar} \int_r^{r_{\text{out}}(E)} p_\kappa(r') dr' - \frac{\phi_{\text{out}}(E)}{2} \right) + \frac{p_\kappa(r)}{\hbar} \sin \left( \frac{1}{\hbar} \int_r^{r_{\text{out}}(E)} p_\kappa(r') dr' - \frac{\phi_{\text{out}}(E)}{2} \right) \right], \quad (4.16)$$

mit dem renormierten Vorfaktor:

$$\mathcal{D}_\lambda(\kappa) = -\sqrt{\frac{\pi}{2\kappa}} \frac{\mathcal{D}(\kappa)}{L(\kappa\lambda)}. \quad (4.17)$$

Da  $U_{\text{tail}}$  bei kleinen Abständen singulärer als  $-1/r^2$  ist, verschwindet  $1/p_\kappa(r)$  schneller als  $r$  und die Beiträge des Kosinus-Terms aus (4.16) zu Produkten wie z.B.  $u^{(0)}u_\lambda^{(\kappa)'}$  in (4.15) verschwinden bei  $r_l \rightarrow 0$ . Mit der Abkürzung:

$$I_{\text{tail}}^{(\kappa)} = \frac{S_{\text{tail}}(E)}{\hbar} - \frac{\phi_{\text{out}}(E)}{2} \quad (4.18)$$

folgt aus (4.5) und (4.16):

$$\left[ u^{(0)}u_\lambda^{(\kappa)'} - u^{(0)'}u_\lambda^{(\kappa)} \right]_{r_l \rightarrow 0} = \frac{\mathcal{D}_\lambda(\kappa)\mathcal{D}_\lambda(0)}{\hbar} \sin \left( I_{\text{tail}}^{(\kappa)} - I_{\text{tail}}^{(0)} \right). \quad (4.19)$$

Die Integrale divergieren bei  $r_l \rightarrow 0$ , die Differenz  $I_{\text{tail}}^{(\kappa)} - I_{\text{tail}}^{(0)}$  bleibt jedoch endlich. Aus der freien Schrödinger-Gleichung ohne Potential folgt:

$$\left[ \sqrt{r} v_\lambda^{(\kappa)'} - (\sqrt{r})' v_\lambda^{(\kappa)} \right]_{r_l}^{r_u} = \kappa^2 \int_{r_l}^{r_u} \sqrt{r} v_\lambda^{(\kappa)} dr. \quad (4.20)$$

Abermals verschwinden die Beiträge von  $r_u$  für  $r_u \rightarrow +\infty$ , während der Anteil von  $r_l$  lautet:

$$\left[ \sqrt{r} v_\lambda^{(\kappa)'} - (\sqrt{r})' v_\lambda^{(\kappa)} \right]_{r_l \rightarrow 0} = \frac{1}{L(\kappa\lambda)}. \quad (4.21)$$

Die Kombination aus (4.15), (4.19) und (4.20), (4.21) ergibt:

$$\frac{\mathcal{D}_\lambda(0)\mathcal{D}_\lambda(\kappa)}{\hbar} \sin \left( I_{\text{tail}}^{(0)} - I_{\text{tail}}^{(\kappa)} \right) = -\frac{1}{L(\kappa)} - \kappa^2 \int_0^{+\infty} \left[ \sqrt{r} v_\lambda^{(\kappa)}(r) - u^{(0)}(r)u_\lambda^{(\kappa)}(r) \right] dr. \quad (4.22)$$

Umstellung dieses Ausdrucks liefert einen exakten Ausdruck für den Schwanzanteil der Quantisierungsfunktion, (2.42):

$$\begin{aligned} \pi F_{\text{tail}}(E) &= \frac{S_{\text{tail}}(0)}{\hbar} - \frac{\phi_{\text{out}}(0)}{2} - \left( \frac{S_{\text{tail}}(E)}{\hbar} - \frac{\phi_{\text{out}}(E)}{2} \right) \\ &= \arcsin \left[ \frac{\hbar}{\mathcal{D}_\lambda(0)\mathcal{D}_\lambda(\kappa)} \left( -\frac{1}{L(\kappa\lambda)} - \frac{\kappa^2 \rho^2}{2} \right) \right], \end{aligned} \quad (4.23)$$

wobei  $\rho^2$  die Dimension einer Länge im Quadrat besitzt und gegeben ist durch:

$$\rho^2(E) = 2 \int_0^{+\infty} \left[ \sqrt{r} v_\lambda^{(\kappa)}(r) - u^{(0)}(r)u_\lambda^{(\kappa)}(r) \right] dr. \quad (4.24)$$

Das Schwellenverhalten von  $F_{\text{tail}}$  entsteht durch das Schwellenverhalten von  $\mathcal{D}_\lambda(\kappa)$  und die Effektive Reichweite für Bindungszustände,  $\rho_{\text{eff}}$ . Dies ist der Schwellenwert von (4.24):

$$\rho_{\text{eff}}^2 \equiv 2 \int_0^{+\infty} \left[ r - (u^{(0)}(r))^2 \right] dr. \quad (4.25)$$

Um das Schwellenverhalten von  $\mathcal{D}_\lambda(\kappa)$  verstehen zu können, untersucht man die Schwellenlösung  $u^{(0)}$ , die sich asymptotisch wie  $u^{(0)}(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} \sqrt{r}$ , (4.14), verhält, und eine zweite, linear unabhängige Lösung der Schrödinger-Gleichung (mit  $U_{\text{tail}}$ )  $w_\lambda^{(0)}$ , mit dem Verhalten:

$$w_\lambda^{(0)}(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} -\sqrt{r} \ln \left( \frac{r}{\lambda} \right), \quad (4.26)$$

vgl. (4.3).

- **Einschub zur Quantenreflexion:** Auch im Rahmen der Quantenreflexion wird im Zuge der Verwendung der Funktionen  $u^{(0)}(r)$  und  $w_\lambda^{(0)}(r)$  eine noch zu bestimmende Länge  $\lambda$  eingeführt und diese Wahl der Länge  $\lambda$  übernimmt man für den Bereich der Bindungszustände bzw. die Bestimmung der Quantisierungsfunktion. Diese Rechnung sei im Folgenden kurz ausgeführt. Eine ausführlichere Diskussion findet man in Abschnitt III von [11].

Quantenreflexion ist die klassisch verbotene Reflexion eines Teilchens in einem klassisch erlaubten Gebiet in Abwesenheit eines klassischen Umkehrpunktes. Ein Teil der einlaufenden Welle wird reflektiert, der andere Teil transmittiert. Um eine vollständige Absorption der transmittierten Welle im Innenraum zu beschreiben, setzt man für diesen Bereich ausschließlich eine einlaufende WKB-Welle an. Die Wellenfunktion  $\mathbf{u}$  ist daher komplex. An der Schwelle nimmt diese komplexe Lösung der Quantenreflexion eine Energie unabhängige Gestalt an:

$$\mathbf{u}^{(0)}(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} -\sqrt{r} \ln \left( \frac{r}{\mathbf{a}} \right) = -\sqrt{r} \ln \left( \frac{r}{|\mathbf{a}|} \right) + i \arg(\mathbf{a}) \sqrt{r}, \quad (4.27)$$

welche die komplexe Streulänge  $\mathbf{a}$  enthält, vgl. hier auch (4.42). Diese Streulänge kann mit den Amplituden und Phasen der beiden reellen, linear unabhängigen Lösungen  $u^{(0)}(r)$  und  $w_\lambda^{(0)}(r)$  verknüpft werden. Bei kleinen Abständen können sowohl  $u^{(0)}$  als auch  $w_\lambda^{(0)}$  in WKB-Gestalt mit Amplituden  $D_0$  und  $B_0$  geschrieben werden:

$$u^{(0)}(r) = \frac{D_0}{\sqrt{p_0(r)}} \cos \left[ I_{\text{tail}}^{(0)}(r) \right] \quad \text{und} \quad w_\lambda^{(0)}(r) = \frac{B_0}{\sqrt{p_0(r)}} \cos \left[ J_{\text{tail}}^{(0)}(r) \right]. \quad (4.28)$$

Hier entspricht  $I_{\text{tail}}^{(0)}(r)$  im Wesentlichen dem Wirkungsintegral mit dem lokalen, klassischen Impuls  $p_0$ , vgl. (4.6):

$$I_{\text{tail}}^{(0)}(r) = \frac{1}{\hbar} \int_r^{r_0} p_0(r') dr' - \Phi(r_0) \quad (4.29)$$

und ist eng mit dem Ausdruck (4.18) verwandt, der  $I_{\text{tail}}^{(0)}(r)$  in den Bereich der Bindungszustände erweitert. Das Integral kann ohne zu Divergieren lediglich bis zur einer endlichen Obergrenze  $r_0$  ausgewertet werden und durch den Zusatz der Phase  $\Phi(r_0)$  wird es regularisiert, da diese in ähnlicher Weise für  $r_0 \rightarrow +\infty$  divergiert. Für genügend große  $r_0$ , muss  $I_{\text{tail}}^{(0)}(r)$  unabhängig von  $r_0$  sein, und die Phase ist derartig definiert, dass die WKB-Darstellung (4.28) von  $u^{(0)}(r)$  für  $r \rightarrow 0$  mit der exakten Wellenfunktion übereinstimmt. Der Integrand  $J_{\text{tail}}^{(0)}(r)$  der die Ortsabhängigkeit von  $w_\lambda^{(0)}$  in

der WKB-Region beschreibt, unterscheidet sich von  $I_{\text{tail}}^{(0)}(r)$  durch eine  $r$ -unabhängige Phase, welche auf der Länge  $\lambda$  basiert.  $\lambda$  fixiert in  $w_{\lambda}^{(0)}$  die Gewichtung von  $\sqrt{r}$  und  $\sqrt{r} \ln(r)$ , (4.26). Eine einfache Möglichkeit die Länge  $\lambda$  festzulegen, besteht darin, dass  $w_{\lambda}^{(0)}(r)$  für  $r \rightarrow 0$  um  $\pi/2$  relativ zur eindeutig festgelegten Wellenfunktion  $u^{(0)}(r)$  (welche asymptotisch  $\sqrt{r}$  anstrebt) verschoben sein möge:

$$J_{\text{tail}}^{(0)}(r) \stackrel{r \rightarrow 0}{\sim} I_{\text{tail}}^{(0)}(r) - \frac{\pi}{2}, \quad \text{daher} \quad w_{\lambda}^{(0)}(r) \stackrel{r \rightarrow 0}{\sim} \frac{B_0}{\sqrt{p_0(r)}} \sin \left[ I_{\text{tail}}^{(0)}(r) \right]. \quad (4.30)$$

Die Linearkombination von  $u^{(0)}$  und  $w_{\lambda}^{(0)}$ , die für  $r \rightarrow 0$  einlaufende Randbedingungen beschreibt, lautet:

$$\mathbf{u}^{(0)}(r) \propto u^{(0)}(r) + i \frac{D_0}{B_0} w_{\lambda}^{(0)}(r) \stackrel{r \rightarrow 0}{\sim} \frac{D_0}{\sqrt{p_0(r)}} \exp \left[ \frac{i}{\hbar} \int_r^{r_0} p(r') dr' - \Phi(r_0) \right]. \quad (4.31)$$

Der Vergleich mit dem asymptotischen Verhalten ( $r \rightarrow +\infty$ ) von  $\mathbf{u}^{(0)}(r)$ , (4.27), offenbart die Wahl:

$$\lambda = |\mathbf{a}| \quad \text{und} \quad \arg(\mathbf{a}) = -\frac{B_0}{D_0}, \quad (4.32)$$

die nun zur Bestimmung der Quantisierungsfunktion übernommen wird.

Da die Energie linear in die Schrödinger-Gleichung eingeht, ist es möglich das Schwellenverhalten der asymptotisch abfallenden Lösung  $u_{\lambda=|\mathbf{a}|}^{(\kappa)}$ , bis zur Ordnung unter  $\kappa^2$ , als Superposition der beiden Lösungen  $u^{(0)}$  und  $w_{\lambda=|\mathbf{a}|}^{(0)}$  mit  $\kappa$ -abhängigen Koeffizienten zu konstruieren. Aus dem asymptotischen Verhalten (4.14) von  $u_{\lambda=|\mathbf{a}|}^{(\kappa)}$  und dem Schwellenverhalten (4.10) von  $H_0^{(1)}$  ergibt sich als korrekte Überlagerung:

$$u_{\lambda=|\mathbf{a}|}^{(\kappa)}(r) = u^{(0)}(r) - \frac{w_{\lambda=|\mathbf{a}|}^{(0)}(r)}{L(\kappa|\mathbf{a}|)} + \mathcal{O}(\kappa^2). \quad (4.33)$$

In der WKB-Region nützt man (4.28) und (4.30) aus und erhält:

$$\begin{aligned} u_{\lambda=|\mathbf{a}|}^{(\kappa)}(r) &= \frac{D_0}{\sqrt{p_0(r)}} \left[ \cos \left( I_{\text{tail}}^{(0)}(r) \right) + A(\kappa) \sin \left( I_{\text{tail}}^{(0)}(r) \right) \right] + \mathcal{O}(\kappa^2) \\ &= \frac{D_0 \sqrt{1 + A(\kappa)^2}}{\sqrt{p_0(r)}} \cos \left( I_{\text{tail}}^{(0)}(r) - \arctan [A(\kappa)] \right) + \mathcal{O}(\kappa^2), \end{aligned} \quad (4.34)$$

mit der Abkürzung:

$$A(\kappa) = -\frac{B_0}{D_0 L(\kappa|\mathbf{a}|)}. \quad (4.35)$$

Ein alternativer Ausdruck für  $u_{\lambda=|\mathbf{a}|}^{(\kappa)}$  entsteht durch (4.5) — dividiert durch  $-\sqrt{2\kappa/\pi} L(\kappa|\mathbf{a}|)$ . Ein Vergleich der Amplitude in (4.34) mit der Alternative (4.5) ergibt:

$$\mathcal{D}_{\lambda=|\mathbf{a}|}(\kappa) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} D_0 \left[ \sqrt{1 + A(\kappa)^2} + \frac{(\kappa\zeta)^2}{2} \right], \quad \text{mit} \quad \mathcal{D}_{\lambda=|\mathbf{a}|}(0) = D_0. \quad (4.36)$$

Es muss ein weiterer Term der Ordnung  $\kappa^2$  durch Beiträge der Ordnung  $\mathcal{O}(\kappa^2)$  auf der rechten Seite von (4.33) und (4.34) erwartet werden;  $\zeta$  entspricht einer Länge, welche diesen Term widerspiegelt.

Vergleicht man die Phase in (4.34) mit dem alternativen Ausdruck (4.5), so folgt:

$$\frac{1}{\hbar} \int_r^{r_{\text{out}}(E)} p_\kappa(r') dr' - \frac{\phi_{\text{out}}(E)}{2} = I_{\text{tail}}^{(E)}(r) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} I_{\text{tail}}^{(0)}(r) - \arctan[A(\kappa)] + \mathcal{O}(\kappa^2). \quad (4.37)$$

Ein Vergleich von (4.37) mit der führenden Ordnung von (4.23) zeigt den Zusammenhang  $\hbar/D_0^2 = B_0/D_0 = -\arg(\mathfrak{a})$ , also:

$$A(\kappa) = \frac{\arg(\mathfrak{a})}{L(\kappa|\mathfrak{a}|)}. \quad (4.38)$$

Zusammenfügen dieser Ergebnisse im Rahmen der Theorie der Effektiven Reichweite für Bindungszustände für die Quantisierungsfunktion (4.23) ergibt folgenden schwelennahen Ausdruck für  $F_{\text{tail}}$ :

$$\sin[\pi F_{\text{tail}}(E)] \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{A(\kappa)}{\sqrt{1+A(\kappa)^2}} \left( 1 + L(\kappa|\mathfrak{a}|) \frac{(\kappa\rho_{\text{eff}})^2}{2} - \frac{(\kappa\zeta)^2/2}{\sqrt{1+A(\kappa)^2}} \right). \quad (4.39)$$

Einschließlich der Ordnung  $\kappa^2$  ergibt sich damit:

$$F_{\text{tail}}(E) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{\pi} \arctan[A(\kappa)] + \frac{\arg(\mathfrak{a})}{\pi} \left[ \frac{(\kappa\rho_{\text{eff}})^2}{2} - \frac{(\kappa\zeta)^2/2}{\sqrt{\arg(\mathfrak{a})^2 + L(\kappa|\mathfrak{a}|)^2}} \right]. \quad (4.40)$$

Bei der Entwicklung von Funktionen, welche eine logarithmische Abhängigkeit im Argument besitzen, ist es wichtig festzuhalten, dass jede endliche Potenz eines Logarithmus dessen Ordnung nicht ändert. Das bedeutet, dass jede Potenz von  $A(\kappa)$  im Rahmen der Taylor-Entwicklung von  $\arctan[A(\kappa)]$  aus (4.40) im Wesentlichen die Ordnung  $\kappa^0$  besitzt. Unter den Termen der Ordnung  $\kappa^2$  ist  $\rho_{\text{eff}}^2$  der führende Anteil, jedoch ist die Ordnung des nächsten Terms in Gestalt des weniger zugänglichen Parameters  $\zeta$  nur um das Reziproke eines Logarithmus kleiner.

Die volle Quantisierungsfunktion lautet in Schwellennähe mit  $F_{\text{sr}}(E) \sim \gamma_{\text{sr}} E$ :

$$F(E) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{\pi} \arctan[A(\kappa)] + \frac{\arg(\mathfrak{a})}{\pi} \left[ \frac{(\kappa\rho_{\text{eff}})^2}{2} - \frac{(\kappa\zeta)^2/2}{\sqrt{\arg(\mathfrak{a})^2 + L(\kappa|\mathfrak{a}|)^2}} \right] + \gamma_{\text{sr}} E. \quad (4.41)$$

## 4.2.3 Streulänge und (schwelennahe) Bindungszustände

### 4.2.3.1 Streulänge in Abhängigkeit der Schwellenquantenzahl bzw. der Bindungsenergie

Die reelle Streulänge  $a$  zum vollen Potential ist von der gesamten Potentialmulde  $U$  und nicht nur vom singulären Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  abhängig. Das gleiche gilt für die Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$ , welche zusammen mit der Quantisierungsfunktion die Bindungsenergien bestimmt. Beide sind über eine Relation miteinander verbunden, welche lediglich Parameter des Potentialschwanzes  $U_{\text{tail}}$  als weiteren Zusatz benötigt. Um diesen Zusammenhang zu ermitteln, untersuchen wir die beiden Wellenfunktionen  $u^{(0)}$  und  $w_\lambda^{(0)}$ , welche die radiale Schrödinger-Gleichung (4.2) (für  $m = 0$ ) mit dem Potential  $U_{\text{tail}}$  lösen und sich asymptotisch wie  $\sqrt{r}$  und  $-\sqrt{r} \ln(r/\lambda)$  verhalten, vgl. (4.14) und (4.26). Abermals nehmen wir an, dass  $\lambda$

dem Betrag der komplexen Streulänge  $\mathbf{a}$  der Quantenreflexion entspricht, welche eine Größe ist, die nur auf dem Potentialschwanz basiert.

Die reguläre Schwellenlösung  $u_{\text{reg}}^{(0)}(r)$  der Schrödinger-Gleichung zum vollen Potential  $U$ , verläuft asymptotisch wie:

$$u_{\text{reg}}^{(0)}(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\propto} v_{\text{reg}}^{(0)} = -\sqrt{r} \ln\left(\frac{r}{a}\right) = -\sqrt{r} \left[ \ln\left(\frac{r}{|\mathbf{a}|}\right) - \ln\left(\frac{a}{|\mathbf{a}|}\right) \right]. \quad (4.42)$$

$a > 0$  ist für Potentialschwänze definiert, die schneller als  $1/r^2$  abfallen. Vergleiche mit (4.42) die Gestalt von (4.27) bzgl. der Definition der Streulänge  $a$  (bzw.  $\mathbf{a}$ ) als nicht-triviale Nullstelle von  $v_{\text{reg}}^{(0)}$  (bzw.  $\mathbf{v}^{(0)}$ ). In diesem Sinne ist auch die Streulösung aus drei Dimensionen zu sehen, (3.31) aus Abschnitt 3.1.3.1.

In dem Bereich, in dem  $U$  durch  $U_{\text{tail}}$  gut approximiert werden kann, stellt man die Schwellenlösung als Superposition der Lösungen  $u^{(0)}(r)$  und  $w_{\lambda=|\mathbf{a}|}^{(0)}(r)$  dar:

$$u_{\text{reg}}^{(0)}(r) = w_{\lambda=|\mathbf{a}|}^{(0)}(r) + \ln\left(\frac{a}{|\mathbf{a}|}\right) u^{(0)}(r). \quad (4.43)$$

In der WKB-Region nützt man (4.28) und (4.30) aus, um zu schreiben:

$$\begin{aligned} u_{\text{reg}}^{(0)}(r) &\propto \frac{B_0}{\sqrt{p_0(r)}} \left[ \sin\left(I_{\text{tail}}^{(0)}(r)\right) + \frac{D_0}{B_0} \ln\left(\frac{a}{|\mathbf{a}|}\right) \cos\left(I_{\text{tail}}^{(0)}(r)\right) \right] \\ &\propto \frac{1}{\sqrt{p_0(r)}} \cos\left(I_{\text{tail}}^{(0)}(r) - \eta\right), \end{aligned} \quad (4.44)$$

mit

$$\cot(\eta) = \frac{D_0}{B_0} \ln\left(\frac{a}{|\mathbf{a}|}\right). \quad (4.45)$$

Ebenso kann  $u_{\text{reg}}^{(0)}$  als WKB-Welle mit Bezug auf den inneren Umkehrpunkt  $r_{\text{in}}(0)$  des vollen Potentials geschrieben werden:

$$u_{\text{reg}}^{(0)}(r) \propto \frac{1}{\sqrt{p_0(r)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{r_{\text{in}}(0)}^r p_0(r') dr' - \frac{\phi_{\text{in}}(0)}{2}\right). \quad (4.46)$$

Das Argument des Kosinus aus (4.46) muss bis auf ein Vorzeichen und/oder einem ganzen Vielfachen von  $\pi$  mit dem Argument der unteren Zeile in (4.44) übereinstimmen, so dass folgende Bedingung nicht mehr länger vom Wert  $r$  abhängt, so lange  $r$  in der WKB-Region liegt:

$$\frac{1}{\hbar} \int_{r_{\text{in}}(0)}^r p_0(r') dr' - \frac{\phi_{\text{in}}(0)}{2} + I_{\text{tail}}^{(0)}(r) = \eta - n\pi + \mathcal{O}(\kappa^2). \quad (4.47)$$

Dies entspricht bis zur Ordnung unter  $\kappa^2$  der Schwellenversion der Quantisierungsbedingung (2.27). Die Tatsache, dass  $I_{\text{tail}}^{(0)}(r)$  lediglich über den Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  via (4.29) statt über das volle Potential  $U$  definiert ist, beeinflusst lediglich die Ordnung  $\kappa^2$ . Mit (4.32) folgt der Zusammenhang zwischen  $a$  und der Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$ :

$$n_{\text{th}} \equiv \frac{\eta}{\pi} = \frac{1}{\pi} \arctan\left(-\frac{\arg(\mathbf{a})}{\ln(a/|\mathbf{a}|)}\right) \quad (4.48)$$

und damit:

$$a = |\mathfrak{a}| \exp \left( -\frac{\arg(\mathfrak{a})}{\tan(n_{\text{th}}\pi)} \right). \quad (4.49)$$

Dies ist die zweidimensionale Version der Formel, die Gribakin und Flambaum für drei Dimensionen formulierten, (3.37). Für den Fall eines homogenen Potentialschwanzes mit Potenz  $\alpha = 6$  ist die Streulänge in Abbildung 4.1 dargestellt. Übersteigt  $n_{\text{th}}$  z.B. ein wenig einen ganzzahligen Wert  $n_0$ , so sinkt der Wert von  $a$  von  $+\infty$  zu endlichen Werten ab, vergleichbar der dreidimensionalen Situation. Bei  $n_{\text{th}} = n_0 + 1/2$  gilt  $a = |\mathfrak{a}| > 0$ . Jenseits von  $n_0 + 1/2$  verringert sich  $a$  gleichmäßig über eine längere Strecke (dabei nahezu linear) und erreicht dann bei  $n_0 + 1$  den Wert 0 mit sehr geringer Steigung, jedoch gilt immer  $a > 0$ . Unter Verwendung der Quantisierungsregel, (2.24), folgt analog den Überlegungen um (3.39) der Zusammenhang zwischen Bindungsenergien und der reellen Streulänge:

$$a = |\mathfrak{a}| \exp \left( -\frac{\arg(\mathfrak{a})}{\tan[\pi F(E_n)]} \right), \quad (4.50)$$

welcher es gestattet, bei vorhandener Bindungsenergie  $E_n$  und in diesem Energiebereich bekannter Quantisierungsfunktion  $F(E)$ , die Streulänge  $a$  zu ermitteln.

#### 4.2.3.2 Streulänge in Abhängigkeit von schwelennahen Bindungsenergien

Liegt direkt an der Schwelle ein gebundener Zustand, ist  $n_{\text{th}}$  eine ganze Zahl und die Streulänge  $a$  nicht definiert. Dies gilt sowohl in zwei als auch in drei Dimensionen. Im Gegensatz zu drei Dimensionen besitzt die Streulänge (4.49) immer einen positiven Wert – sofern sie definiert ist, d.h. für nicht-ganzzahlige  $n_{\text{th}}$ .

Existiert ein gebundener Zustand mit  $E = -\hbar^2 \kappa_n^2 / (2\mathcal{M})$  sehr nahe der Schwelle kann die Quantisierungsregel (2.24) verwendet werden, um mittels der Gestalt (4.40) die Streulänge (4.50) über die Wellenzahl  $\kappa_n$  auszudrücken:<sup>36</sup>

$$a \stackrel{E_n \rightarrow 0}{\sim} \frac{2e^{-\gamma E}}{\kappa_n} + \kappa_n e^{-\gamma E} \rho_{\text{eff}}^2 [\arg(\mathfrak{a})^2 + L(\kappa_n |\mathfrak{a}|)^2] - \kappa_n e^{-\gamma E} \zeta^2 \sqrt{\arg(\mathfrak{a})^2 + L(\kappa_n |\mathfrak{a}|)^2}. \quad (4.51)$$

Einen möglichen Beitrag kurzreichweitiger Effekte zur vollen Quantisierungsfunktion  $F(E)$  berücksichtigt man über den Zusatz  $F_{\text{sr}}(E)$ , (2.44), mittels der Relation (2.43). Dies bedeutet, dass man  $\rho_{\text{eff}}^2$  mit  $\rho_{\text{eff}}^2 - \gamma_{\text{sr}} \hbar^2 / [\mathcal{M} \arg(\mathfrak{a})]$  auf der rechten Seite von (4.51) ersetzt.  $\zeta^2$  spiegelt Korrekturen der Ordnung  $\mathcal{O}(\kappa^2)$  auf der rechten Seite von (4.33) und (4.34) wider, die in die Bestimmung des Vorfaktors  $\mathcal{D}_{\lambda=|\mathfrak{a}|}(\kappa)$  eingingen, (4.36). Man beachte, dass im Gegensatz zur analogen Entwicklung in drei Dimensionen, (3.41), die rechte Seite von (4.51) keinen Beitrag der Ordnung  $\kappa_n^0$  besitzt.

<sup>36</sup>Zur Erinnerung:  $2e^{-\gamma E} = x_0 \approx 1.1229190$ , (4.12).

## 4.3 Anwendung auf homogene Potentialschwänze

### 4.3.1 Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion

Als einfachstes Beispiel betrachten wir (wie in drei Dimensionen) das homogene, singuläre Potential, obgleich der Formalismus des vorherigen Abschnitts 4.2 allgemeinerer Natur ist. Das Potential besitzt die Gestalt:

$$U_{\text{tail}}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mathcal{M}} \frac{(\beta_\alpha)^{\alpha-2}}{r^\alpha}, \quad \text{mit } \alpha > 2. \quad (4.52)$$

Zunächst wenden wir uns aber der Quantenreflexion zu, da diese die Wahl des Längensparameters  $\lambda$  auch für die Bestimmung der Quantisierungsfunktion fixiert hat. Im Potentialschwanz der Gestalt (4.52) sind die passend normierten Nullenergie-Lösungen der Schrödinger-Gleichung (4.2) (mit  $m = 0$ ), die zudem einlaufende Randbedingungen erfüllen, durch Hankel-Funktionen mit dem Argument  $z = 2\nu(\beta_\alpha/r)^{1/(2\nu)}$ ,  $\nu = 1/(\alpha - 2)$ , gegeben:

$$\mathbf{u}^{(0)}(r) = -i\pi\nu\sqrt{r}H_0^{(1)}(z) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} -i\pi\nu\sqrt{r} - \sqrt{r} \left[ \ln\left(\frac{r}{\beta_\alpha}\right) - 2\nu[\gamma_E + \ln(\nu)] \right]. \quad (4.53)$$

Ein Vergleich mit dem asymptotischen Verhalten (4.27) mit der komplexen Streulänge  $\mathfrak{a}$  zeigt:

$$\frac{\lambda}{\beta_\alpha} = \frac{|\mathfrak{a}|}{\beta_\alpha} = \nu^{2\nu} \exp(2\nu\gamma_E) \quad \text{und} \quad \arg(\mathfrak{a}) = -\pi\nu. \quad (4.54)$$

Zahlenwerte für verschiedene Potenzen  $\alpha$  finden sich in Tabelle 4.1.

Der führende Beitrag zum Schwellenverhalten von  $F_{\text{tail}}$  bestimmt sich über (4.38) und (4.40), und durch den Betrag und die Phase der komplexen Streulänge  $\mathfrak{a}$ , (4.54). Aus Gleichung (4.40) wird daher:

$$F_{\text{tail}}(E) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{\pi} \arctan\left(-\frac{\pi\nu}{L(\kappa|\mathfrak{a}|)}\right) - \nu \frac{(\kappa\rho_{\text{eff}})^2}{2} + \frac{\nu(\kappa\zeta)^2/2}{\sqrt{(\pi\nu)^2 + L(\kappa|\mathfrak{a}|)^2}}, \quad (4.55)$$

und die logarithmische Funktion  $L$  folgt zu:

$$L(\kappa|\mathfrak{a}|) = \ln\left(\frac{\kappa\beta_\alpha}{2}\right) + \gamma_E + 2\nu[\ln(\nu) + \gamma_E]. \quad (4.56)$$

Der führende Beitrag zur rechten Seite von (4.55) entsteht dadurch, dass der Arcustangens durch sein Argument ersetzt wird, vgl. [94, 95]. Man beachte aber, dass *alle* Potenzen des logarithmischen Arguments des Arcustangens die Ordnung  $\kappa^0$  besitzen.

Die Effektive Reichweite für Bindungszustände ist  $\rho_{\text{eff}}^2$ , (4.25). Die Wellenfunktion  $u^{(0)}$ , die asymptotisch wie  $\sqrt{r}$  verläuft, ist:

$$u^{(0)}(r) = \sqrt{r}J_0(z), \quad (4.57)$$

mit  $z = 2\nu(\beta_\alpha/r)^{1/(2\nu)}$ . Gemäß (4.25) ist  $\rho_{\text{eff}}^2$  durch:

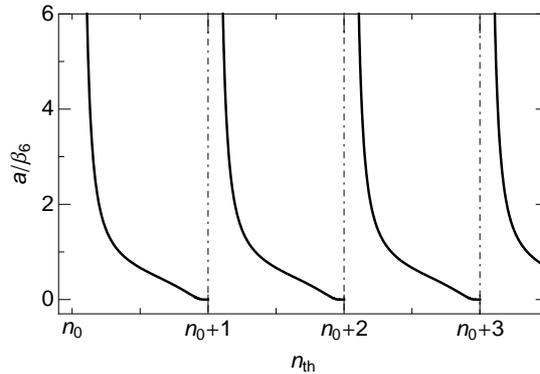
$$\frac{\rho_{\text{eff}}^2}{\beta_\alpha^2} = \frac{2}{\beta_\alpha^2} \int_0^{+\infty} r(1 - J_0(z)^2) dr = \frac{(2\nu)^{4\nu}\Gamma(1 - 2\nu)\Gamma(\frac{1}{2} + 2\nu)}{\sqrt{\pi}\Gamma(1 + 2\nu)^2} \quad (4.58)$$

gegeben.<sup>37</sup> Numerische Werte von  $\rho_{\text{eff}}^2$  finden sich in Tabelle 4.1.

<sup>37</sup>Rechnung analog zu (3.64).

$\alpha$	3	4	5	6	7	$\alpha \rightarrow +\infty$
$ \mathbf{a} /\beta_\alpha$	3.1722190	0.8905362	0.7063830	0.6672841	0.6617358	1
$\arg(\mathbf{a})/\pi$	-1	-1/2	-1/3	-1/4	-1/5	$-1/(\alpha - 2)$
$\rho_{\text{eff}}^2/\beta_\alpha^2$	-	-	1.0020413	0.6366198	0.5479553	1

**Tabelle 4.1:** Diese Tabelle gibt alle Werte der Parameter zur Bestimmung des Niederenergie-Limes des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$  in zwei Dimensionen an. Die Formeln für die komplexe Streulänge  $\mathbf{a}$  finden sich in (4.54) und für  $\rho_{\text{eff}}^2$  in (4.58). Es gilt  $\nu = 1/(\alpha - 2)$ .



**Abbildung 4.1:** Diese Abbildung zeigt die  $s$ -Wellen Streulänge  $a$  in zwei Dimensionen für eine Potentialmulde als Funktion der Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$  gemäß (4.59). Die Parameter wurden für einen Potentialschwanz (4.52) mit  $\alpha = 6$  gewählt:  $|\mathbf{a}|/\beta_6 \approx 0.667$  und  $\arg(\mathbf{a}) = -\pi/4$ .

## 4.3.2 Streulänge und schwelennahe Bindungszustände

### 4.3.2.1 Streulänge in Abhängigkeit von schwelennahen Bindungsenergien

Genauso wie für  $s$ -Wellen Streuung in drei Dimensionen ist die Streulänge  $a$  von der Lage der schwelennahen Bindungszustände abhängig und für ganzzahlige Werte der Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$  nicht definiert, (4.49):

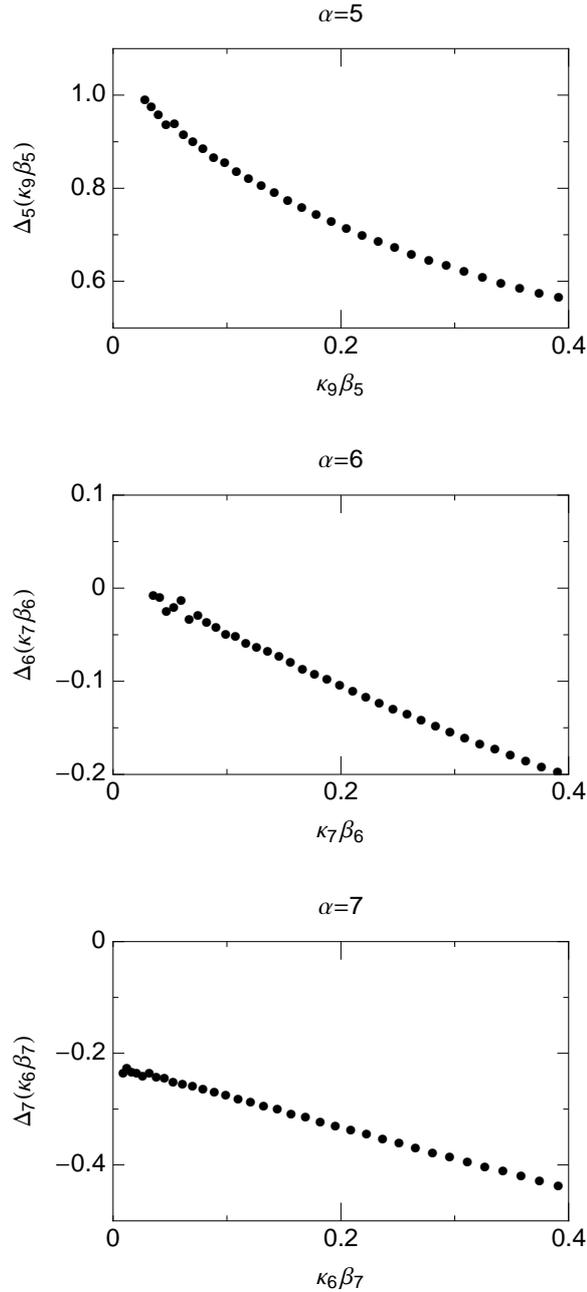
$$a = |\mathbf{a}| \exp\left(-\frac{\arg(\mathbf{a})}{\tan(n_{\text{th}}\pi)}\right). \quad (4.59)$$

Im Gegensatz zum dreidimensionalen Fall ist  $a$  jedoch immer positiv. Die Streulänge ist in Abbildung 4.1 gezeigt, mit den Parametern bezogen auf einen homogenen Potentialschwanz (4.52) mit  $\alpha = 6$ :  $|\mathbf{a}|/\beta_6 \approx 0.667$  und  $\arg(\mathbf{a}) = -\pi/4$ .

Für einen Bindungszustand nahe der Schwelle existiert die Entwicklung (4.51) der Streulänge  $a$  nach der Wellenzahl  $\kappa_n$ :

$$a \stackrel{\kappa_n \rightarrow 0}{\sim} \frac{2e^{-\gamma E}}{\kappa_n} + \kappa_n e^{-\gamma E} \left( \rho_{\text{eff}}^2 [(\pi\nu)^2 + L(\kappa_n|\mathbf{a}|)^2] - \zeta^2 \sqrt{(\pi\nu)^2 + L(\kappa_n|\mathbf{a}|)^2} \right). \quad (4.60)$$

Unter den Termen der Ordnung  $\kappa_n$  ist der führende Beitrag durch die Effektive Reichweite für Bindungszustände  $\rho_{\text{eff}}^2$  gegeben, vgl. Tabelle 4.1, und kurzreichweitige Effekte in Gestalt von  $F_{\text{sr}}(E)$  erweitern diesen Anteil, siehe die Diskussion nach (4.51). Der zweite Beitrag der Ordnung  $\kappa_n$  ist um  $1/\sqrt{(\pi\nu)^2 + L(\kappa_n|\mathbf{a}|)^2}$  schwächer und enthält den Koeffizienten  $\zeta^2$ , der prinzipiell schwerer zugänglich ist, vgl. Diskussion bei (4.36).



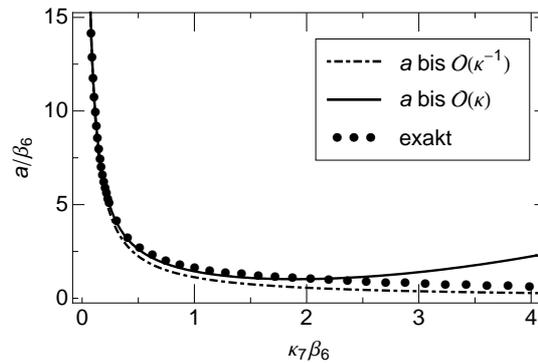
**Abbildung 4.2:** Im Rahmen einer Berechnung im Lennard-Jones Potential (4.61) stellt  $\Delta_\alpha(\kappa_n \beta_\alpha)$  die normierte Differenz (4.62) der numerisch berechneten Streulänge  $a$  in zwei Dimensionen und der bekannten Terme der rechten Seite von (4.60) dar. Auf der Abszisse ist  $\kappa_n \beta_\alpha$  aufgetragen, wobei  $\kappa_n$  der Wellenzahl des schwelennächsten Zustandes entspricht.

#### 4.3.2.2 $(2\alpha|\alpha)$ Lennard-Jones Potential: Einführung des Potentials und Bestimmung der Streulänge im schwelennahen Bereich

Um die Struktur (4.60) zu bestätigen, wurde die Schrödinger-Gleichung (4.2) mit einem  $(2\alpha|\alpha)$  Lennard-Jones Potential gelöst:

$$U_{\text{LJ}}(r) = \mathcal{E} \left[ \left( \frac{r_{\text{min}}}{r} \right)^{2\alpha} - 2 \left( \frac{r_{\text{min}}}{r} \right)^\alpha \right], \quad (4.61)$$

vgl. in Abschnitt 3.2.2.2 die in drei Dimensionen verwendete Gestalt. Der dimensionslose Stärkeparameter  $B_{\text{LJ}} = 2\mathcal{M}\mathcal{E}(r_{\text{min}})^2/\hbar^2$  wurde um den Wert 930 herum variiert bei  $\alpha = 5$ ,



**Abbildung 4.3:** Für ein Lennard-Jones Potential (4.61) mit  $\alpha = 6$  wurde bei  $B_{\text{LJ}} \approx 1020$  die  $s$ -Wellen Streulänge  $a$  in zwei Dimensionen berechnet. Auf der Abszisse erkennt man die Wellenzahl  $\kappa_7$  des schwelennächsten Zustandes mit Quantenzahl  $n = 7$ . Die Punkte stellen die numerisch berechneten Werte dar und die durchgezogene Linie ist die Vorhersage gemäß (4.60) mit  $\zeta^2/\beta_\alpha^2 = 0$ . Die gepunktstrichelte Linie ist lediglich die führende Ordnung  $a = 2e^{-\gamma_E}/\kappa_7$ .

um 1020 bei  $\alpha = 6$  und um 1175 bei  $\alpha = 7$ . Der schwelennächste Bindungszustand besitzt dabei die Quantenzahl  $n = 9$  bei  $\alpha = 5$ ,  $n = 7$  bei  $\alpha = 6$  und  $n = 6$  bei  $\alpha = 7$ . Der Wertebereich von  $\kappa_n\beta_\alpha$  wird durch eine passende Variation von  $B_{\text{LJ}}$  verändert. Dies gestattet es die Streulänge in Abhängigkeit von  $\kappa_n\beta_\alpha$  im schwelennahen Bereich zu studieren. Abbildung 4.2 zeigt die normierte Differenz:

$$\Delta_\alpha(\kappa_n\beta_\alpha) = -\frac{a - \frac{2e^{-\gamma_E}}{\kappa_n} - \kappa_n e^{-\gamma_E} (\rho_{\text{eff}}^2 [(\pi\nu)^2 + L(\kappa|\mathbf{a}|)^2])}{\kappa_n e^{-\gamma_E} \sqrt{(\pi\nu)^2 + L(\kappa|\mathbf{a}|)^2}} \quad (4.62)$$

der numerisch berechneten Streulänge  $a$  und der bekannten Terme der rechten Seite von (4.60) als Funktion von  $\kappa_n\beta_\alpha$ . Gemäß (4.60) strebt  $\Delta_\alpha(\kappa_n\beta_\alpha)$  den Wert  $\zeta^2/\beta_\alpha^2$  an, falls  $\kappa_n\beta_\alpha \rightarrow 0$ . Die numerischen Werte aus Abbildung 4.2 sind konsistent mit einer Erwartung, dass  $\zeta^2/\beta_\alpha^2$  nahe 1 bei  $\alpha = 5$  liegt, nahe  $-0.2$  bei  $\alpha = 7$  und nahe 0 bei  $\alpha = 6$ .

Abbildung 4.3 zeigt die Streulänge  $a$  eines Lennard-Jones Potentials (4.61) bei  $\alpha = 6$  als Funktion von  $\kappa_n\beta_6$  mit  $n = 7$ . Die numerischen Werte (Punkte) werden mit der Vorhersage durch Formel (4.60) mit  $\zeta^2/\beta_\alpha^2 = 0$  (durchgezogene Linie) bzw. der führenden Ordnung alleine, d.h.  $a = 2e^{-\gamma_E}/\kappa_7 = x_0/\kappa_7$  (gepunktstrichelte Linie) verglichen. Die Divergenz für  $\kappa_7\beta_6 \rightarrow 0$  wird passend durch den führenden Term alleine beschrieben, jedoch ist die Verbesserung durch den Anteil der Ordnung  $\mathcal{O}(\kappa_7)$  klar zu erkennen.

## 4.4 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse

Dieses vierte Kapitel behandelte die *Bestimmung des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$  in zwei Dimensionen*. Die Betrachtung von zwei Raumdimensionen ist nicht nur in rein zweidimensionalen Problemen interessant, sondern auch bei dreidimensionaler Fragestellung mit Translationsinvarianz. Allerdings ist zu beachten, dass die entsprechende zweidimensionale Schrödinger-Gleichung einen *nicht-verschwindenden Zentrifugalterm* besitzt, der im Fall von  $s$ -Wellen sogar attraktiv ist, siehe Abschnitt 4.1. Durch diesen Anteil, der zusätzlich zum singulären Potentialschwanz die Schrödinger-Gleichung bestimmt, ändert sich das Verhalten verglichen mit dem dreidimensionalen Fall in vielen Punkten – das Hauptmerkmal ist sicherlich, dass viele Formeln ein logarithmisches Schwellenverhalten besitzen. Dennoch wurde abermals mittels der *Theorie der Effektiven Reichweite* das *Schwellenverhalten von  $F_{\text{tail}}(E)$*  bestimmt, (4.40), Abschnitt 4.2.2. Auch konnte ein *Zusammenhang zwi-*

*schen Streulänge und Schwellenquantenzahl* in zwei Dimensionen bestimmt werden, (4.49), dies ist das Analogon zur dreidimensionalen Version nach Gribakin und Flambaum, (3.37). Gemeinsam mit der Schwellenversion der Quantisierungsfunktion folgte die *Abhängigkeit der Streulänge von schwelennahen Bindungsenergien*, (4.51). Diese zunächst allgemeinen Ergebnisse wurden auf ein *homogenes Potential* der bekannten Gestalt (4.52) angewandt, siehe Abschnitt 4.3. Tabelle 4.1 gibt für eine Auswahl von Potenzen numerische Werte der entscheidenden Parameter an, um den Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion aufstellen zu können und die Streulänge wurde abschließend in einem Lennard-Jones Potential überprüft.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die *Quantisierungsfunktion für attraktive, singuläre Potentialschwänze* bei  $s$ -Wellen bestimmt. Diese Quantisierungsfunktion  $F(E)$  gestattet es, über die einfache Quantisierungsregel, Formel (2.24):

$$n_{\text{th}} - n = F(E_n)$$

die Eigenenergien  $E_n$  zu einem Bindungszustand  $n$  des Potentials  $U$  zu bestimmen. Die zunächst rein formale Einführung der Quantisierungsfunktion in Abschnitt 2.2.1 wurde in einem ersten Schritt durch Anwendung der WKB-Theorie (Abschnitt 2.1) in Gestalt von Gleichung (2.30) konkretisiert. Die WKB-Theorie ist eine wohlbekannt Methode, die Lösungen der Schrödinger-Gleichung zu approximieren. Dabei werden so genannte innere und äußere *Reflexionsphasen*  $\phi_{\text{in/out}}$  eingeführt, die den Phasenverlust aufgrund von Reflexion am inneren und äußeren Umkehrpunkt darstellen. Indem man diese Phasen *energieabhängig* ansetzt, wird die WKB-Näherung zu einer exakten Darstellung. Eine erste Beispielrechnung wurde am endlichen tiefen Kastenpotential durchgeführt, Abschnitt 2.2.2.3. Diese Rechnung lieferte auf Grundlage der richtigen Phasen die exakten Eigenenergien und konnte das Konzept der Quantisierungsfunktion untermauern.

Die Betrachtung von molekularen Potentialen  $U$ , die einen singulären Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  besitzen, motivierte die Aufspaltung der Quantisierungsfunktion  $F$  in einen Anteil des Potentialschwanzes  $U_{\text{tail}}$  alleine,  $F_{\text{tail}}$ , und einen Beitrag kurzreichweitiger Effekte,  $F_{\text{sr}}$ , siehe (2.42), (2.43) und (2.44). Die singuläre Gestalt der Potentialschwänze ist typisch für die Wechselwirkung zwischen Atomen, Molekülen und Ionen, siehe Anhang A, und bezogen auf das gesamte molekulare Potential sind sie noch am ehesten experimentell und theoretisch zugänglich. Eine analytische Behandlung singulärer Potentialschwänze bietet somit zahlreiche Anwendungen. Das zweite Kapitel schloss in Abschnitt 2.2.4 mit einer Übersicht von Anwendungsmöglichkeiten der Quantisierungsfunktion neben der oben erwähnten Möglichkeit der Bestimmung von Eigenenergien, z.B. die Bestimmung der Streulänge anhand bekannter Eigenenergien.

Das dritte Kapitel ist nicht nur strukturell, sondern auch fachlich der zentrale Abschnitt dieser Dissertation. Es behandelte zunächst den allgemeinen Formalismus auf Basis der *Theorie der Effektiven Reichweite*, um den *Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  in drei Dimensionen* zu bestimmen, Abschnitt 3.1. Bis zur Ordnung linear in der Energie konnte die Schwellenversion der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$ , (3.26), bzw.  $F$ , (3.27), für Potentialschwänze, die schneller als  $-1/r^3$  abfallen, angegeben werden. Dieser Niederenergie-Limes gestattete es über den *Zusammenhang zwischen Streulänge  $a$  und Quantisierungsfunktion  $F$* , (3.39), das Schwellenverhalten von  $a$  in Abhängigkeit der Wellenzahl  $\kappa \propto \sqrt{-E}$  anzugeben, (3.41). Hier zeigte sich, dass der konstante Term dieser Entwicklung nach  $\kappa$  *nicht* durch die Mittlere Streulänge  $\bar{a}$  – dies ist ein Missverständnis, das noch weitläufig verbreitet ist

(siehe z.B. [17, 44]) – sondern durch die Effektive Reichweite für Bindungszustände  $\rho_{\text{eff}}$  gegeben ist. Durch die Bestimmung des *Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion* bei  $E \rightarrow -\infty$  anhand *höherer WKB-Korrekturen*, (3.53), konnte der Gedanke einer *Interpolation von  $F_{\text{tail}}$*  formuliert werden, (3.55). Mittels einer interpolierenden Funktion  $A(E)$ , die den glatten Übergang zwischen Nieder- und Hochenergie-Limes regelt, war es möglich, sowohl die äußere Reflexionsphase, als auch die Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  für beliebige Energien darzustellen. Ziel war die Synthese aus einfacher Gestalt dieser Funktion  $A(E)$  und möglichst akkurater Darstellung der Quantisierungsfunktion, Abschnitt 3.1.6. Siehe hier auch Tabelle 5.1 mit einer knappen Zusammenstellung der wichtigsten analytischen Ergebnisse.

Anschließend wurden zwei Arten von singulären Potentials betrachtet. Zunächst in Abschnitt 3.2 das *homogene, singuläre Potential*, (3.56). Durch die Wahl dieses Potentials waren die allgemeinen Rechnungen aus Abschnitt 3.1 ohne größeren Aufwand durchzuführen. Die entscheidenden Parameter des Nieder- und Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion finden sich in den Tabellen 3.1 und 3.3. Anhand des Interpolationsschemas (3.100) für die Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  wurden konkrete Gestalten der interpolierenden Funktion  $A(E)$  gesucht und Tabelle 3.5 listet für die beiden wichtigen Fälle  $\alpha = 4$  (Atom-Ion Wechselwirkung, Abschnitt A.1) und  $\alpha = 6$  (Atom-Atom Wechselwirkung, Abschnitt A.2) die entsprechende Funktion auf. Es existieren ebenso Alternativen zur interpolierten Quantisierungsfunktion, welche in Abschnitt 3.2.6.2 aufgeführt wurden, u.a. die LeRoy-Bernstein Formel. Eine *Vielzahl von Anwendungen* dienten dazu, die Güte unserer interpolierten Quantisierungsfunktion, auch im Vergleich mit den Alternativen, zu bewerten, Abschnitt 3.2.7. Im Rahmen der modellhaften  $(12|\alpha)$  Lennard-Jones Potentiale (zur Einführung siehe Abschnitt 3.2.2.2) wurde die Erstellung eines vollständigen Spektrums (Abschnitt 3.2.7.1), die Bestimmung der Streulänge auf Basis schwelennaher (nicht unbedingt des schwelennächsten) Zustände (Abschnitt 3.2.7.2), die Bestimmung der Schwellenquantenzahl  $n_{\text{th}}$ , der nicht notwendigerweise ganzzahligen Quantenzahl der Dissoziationsschwelle (Abschnitt 3.2.7.3), und die Bestimmung der Dissoziationsenergie  $D_{\text{diss}}$  (Abschnitt 3.2.7.4) untersucht. In allen diesen Beispielen konnte das Konzept der Quantisierungsfunktion bzw. die interpolierte Funktion  $F_{\text{tail}}$  im Vergleich mit den Alternativen vollständig überzeugen und die entsprechend gesuchten physikalischen Größen mit hoher Genauigkeit vorhersagen. Des Weiteren wurden *experimentelle Daten* untersucht. Hervorstechend ist dabei die Anwendung auf das Ytterbium-Molekül in Abschnitt 3.2.7.5, da hier ohne großen Aufwand im Vergleich zu komplizierteren, numerischen Rechnungen die Streulänge – selbst anhand des zweithöchsten Zustandes – mit hoher Genauigkeit vorhergesagt werden konnte. Auch die Untersuchung der Streulänge und der Bindungszustände des  $\text{H}_2^+$ -Moleküls mittels der interpolierten Quantisierungsfunktion in Abschnitt 3.2.7.6 konnte vor allem in Konkurrenz zu höchst aufwendigen numerischen ab initio Rechnungen überzeugen.

Die zweite Art von singulärem Potentialschwanz, die untersucht wurde, ist das *spezielle inhomogene Potential*, (3.125), als Kombination zweier homogener Terme, geregelt durch einen Mischparameter  $\gamma$ , siehe Abschnitt 3.3. Die Bestimmung der verschiedenen Parameter der Nieder- und Hochenergie-Grenzfälle war dabei *technisch aufwendiger* als im Fall eines homogenen Potentialschwanzes und teilweise konnten diese nur als *Entwicklung nach dem Mischparameter* angegeben werden. In Tabelle 3.14 werden alle Ergebnisse aufgelistet, die notwendig sind, um sowohl den Niederenergie-, als auch den Hochenergie-Limes der Quantisierungsfunktion angeben zu können. Diese Taylor-Entwicklungen und Ergebnisse wurden auf Basis eines modellhaften, erweiterten Lennard-Jones Potentials bestätigt. Eine Interpolation zwischen dem Nieder- und dem Hochenergie-Limes wurde jedoch noch nicht durchgeführt.

Das vierte Kapitel behandelte die *Bestimmung des Schwanzanteils der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}(E)$  in zwei Dimensionen* bei Anwesenheit eines zylindersymmetrischen Potentials. Die Betrachtung von zwei Raumdimensionen ist nicht nur in rein zweidimensionalen Pro-

blemen interessant, sondern auch bei dreidimensionalen Fragestellungen mit Translationsinvarianz. Allerdings ist zu beachten, dass die entsprechende zweidimensionale Schrödinger-Gleichung, (4.2), einen *nicht-verschwindenden Zentrifugalterm* besitzt, der im Fall von  $s$ -Wellen sogar attraktiv ist, siehe Abschnitt 4.1. Durch diesen Anteil, der zusätzlich zum singulären Potentialschwanz  $U_{\text{tail}}$  die Schrödinger-Gleichung bestimmt, ändert sich das Verhalten der Wellenfunktionen verglichen mit dem dreidimensionalen Fall in vielen Punkten. Dennoch wurde abermals mittels der *Theorie der Effektiven Reichweite* das *Schwellenverhalten von  $F_{\text{tail}}(E)$*  bestimmt, (4.40), Abschnitt 4.2.2. Auch konnte ein *Zusammenhang zwischen Streulänge und Schwellenquantenzahl* in zwei Dimensionen bestimmt werden, (4.49), dies ist das Analogon zur dreidimensionalen Version nach Gribakin und Flambaum, (3.37). Gemeinsam mit der Schwellenversion der Quantisierungsfunktion folgte dann die *Abhängigkeit der Streulänge von schwelennahen Bindungsenergien*, (4.51), die offenbarte, dass in zwei Raumdimensionen kein konstanter Term in der Entwicklung vorliegt. Diese zunächst allgemeinen Ergebnisse wurden auf ein *homogenes Potential* der bekannten Gestalt (4.52) angewandt (siehe Abschnitt 4.3). Tabelle 4.1 gibt für eine Auswahl von Potenzen numerische Werte der entscheidenden Parameter an, um den Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  aufstellen zu können. Des Weiteren wurde im Rahmen eines modellhaften Lennard-Jones Potentials die Streulänge berechnet und die Vorhersage der Schwellenversion der Streulänge überprüft.

Betrachtet man rückblickend die beiden Hauptkapitel der Arbeit, so gibt es mehrere Punkte, die für weiterführende Rechnungen lohnend sind. Die *Behandlung homogener Potentiale im Fall  $\alpha = 3$*  (3D) kann im Niederenergie-Limes noch weitergeführt werden, da die bisherigen Ergebnisse der Theorie der Effektiven Reichweite nur für  $\alpha > 3$  gelten.  $\alpha = 3$  beschreibt die klassische Dipol-Dipol Wechselwirkung, vgl. (A.8). Eine gesonderte Betrachtung dieses Falles sollte Aufschluss über die nach  $b\kappa$  nächsthöhere Ordnung in (3.28) geben. Der Wert einer Betrachtung von  $\alpha = 3$  liegt in der Universalität der Quantisierungsfunktionen bei homogenen Potentialschwänzen, vgl. die Diskussion um (3.106).

Um jedoch immer realistischere Potentiale zu betrachten, ist die *genauere Untersuchung inhomogener Potentialschwänze* ein unabdingbarer und notwendiger Schritt. Erste Ergebnisse wurden in Abschnitt 3.3 für einen speziellen Fall vorgestellt und zumindest der Niederenergie-Limes der Quantisierungsfunktion  $F_{\text{tail}}$  konnte in voller Abhängigkeit vom Mischparameter  $\gamma$  angegeben werden, vgl. Tabelle 3.14. Bereits aber der Hochenergie-Limes ist nur als Taylor-Entwicklung in  $\gamma$  bekannt. Hier ist eine geschlossene Form anstrebenswert. Ist dies erreicht, so wäre die *Bestimmung einer Interpolationsfunktion* der konsequente Folgeschritt. Deren Fitparameter werden aber nun vom Mischparameter abhängig sein. Zudem ist hier zu fordern, dass eine einzige Gestalt  $A(E)$  mit fixierter Anzahl von Fitparametern und festgehaltenen Potenzen für alle Werte des Mischparameters verwendet wird, damit die einzige Abhängigkeit von  $\gamma$  in den Fitparametern zu finden ist. Betrachtet man die Gestalt der Funktionen  $A_\alpha(E)$  für die Fälle  $\alpha = 4$  und  $\alpha = 6$ , Tabelle 3.5, so ist bereits hier ein Unterschied von  $A_4(E)$  und  $A_6(E)$  zu erkennen. Dies lässt erahnen, dass im Fall von  $m = 3$  ( $\alpha_1 = 6$  und  $\alpha_2 = 4$ ) die Suche nach einer universellen Fitfunktion  $A_{m=3}(E)$  (die zudem noch die bekannten Grenzfälle  $A_4(E)$  und  $A_6(E)$  beinhalten möge) sehr aufwendig ist und die angestrebte hohe Genauigkeit nur durch Erhöhung der Parameterzahl vollzogen werden kann. Die Anwendungen auf Modellpotentiale bzw. experimentelle Werte prüfen dann die Güte der Interpolation.

Die Anwendung des Schemas für singuläre Potentialschwänze kann natürlich auch auf weitere Potentialtypen ausgeweitet werden, da das spezielle, inhomogene Potential (3.125) zwar realistischer als das homogene Potential (3.56) ist, jedoch aber z.B. der Fall mit  $m = 5$  ( $\alpha_1 = 10$  und  $\alpha_2 = 6$ ) die zu  $-1/r^6$  nächst höhere Ordnung  $-1/r^8$  (vgl. Anhang A.2) nicht beinhaltet.

Allgemeiner Formalismus zur Quantisierungsfunktion $F(E)$ [ab Abschnitt 2.2.1, ab Seite 11]		
Quantisierungsregel	$n_{\text{th}} - n = F(E_n)$ (2.24)	$n_{\text{th}}$ : Schwellenquantenzahl der Dissoziationsschwelle $n$ : Quantenzahl ( $0 \leq n \leq n_{\text{max}} = \lfloor n_{\text{th}} \rfloor$ )
Aufspaltung (singulärer Potentialschwanz)	$F(E) = F_{\text{tail}}(E) + F_{\text{sr}}(E)$ (2.43)	wenn: $U(r) \stackrel{r \rightarrow +\infty}{\sim} U_{\text{tail}}(r)$ (singulärer als $-1/r^2$ )
WKB-Darstellung für $F_{\text{tail}}$	$F_{\text{tail}}(E) = \frac{S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)}{\pi \hbar} - \frac{\phi_{\text{out}}(0) - \phi_{\text{out}}(E)}{2\pi}$ (2.42)	$S_{\text{tail}}(E)$ : Wirkungsintegral zu $U_{\text{tail}}(r)$ bei Energie $E$ $\phi_{\text{out}}(E)$ : äußere Reflexionsphase zu $U_{\text{tail}}(r)$
kurzreichweitiger Anteil	$F_{\text{sr}}(E) = \gamma_{\text{sr}} E + \mathcal{O}(E^2)$ (2.44)	$\beta \gg \beta_{\text{sr}}$ $\beta$ : charakteristische Länge des Potentialschwanzes $\beta_{\text{sr}}$ : $\gamma_{\text{sr}} = 2\mathcal{M}\beta_{\text{sr}}^2/\hbar^2$
Größen	drei Dimensionen [Kapitel 3, ab Seite 21]	zwei Dimensionen [Kapitel 4, ab Seite 87]
$F_{\text{tail}}(E) \stackrel{E \rightarrow 0}{\sim} F_{\text{tail}}^{\text{low}}(E)$	$F_{\text{tail}}^{\text{low}}(E) \equiv \frac{b\kappa}{\pi} - \frac{(d\kappa)^2}{2\pi}, \quad E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2\mathcal{M}}$ (3.26)	$F_{\text{tail}}^{\text{low}}(E) \equiv \frac{1}{\pi} \arctan \left[ \frac{\arg(\mathfrak{a})}{\ln(\kappa \mathfrak{a} /2) + \gamma_E} \right] + \frac{\arg(\mathfrak{a})}{\pi} \times \left[ \frac{(\kappa\rho_{\text{eff}})^2}{2} - \frac{(\kappa\zeta)^2/2}{\sqrt{\arg(\mathfrak{a})^2 + [\ln(\kappa \mathfrak{a} /2) + \gamma_E]^2}} \right]$ (4.40)
$F_{\text{tail}}(E) \stackrel{E \rightarrow -\infty}{\sim} F_{\text{tail}}^{\text{high}}(E)$	$F_{\text{tail}}^{\text{high}}(E) \equiv \frac{S_{\text{tail}}(0) - S_{\text{tail}}(E)}{\pi \hbar} - \frac{\phi_0}{2\pi} + \frac{1}{4} + \sum_{j=1}^{+\infty} \frac{D_j}{2\pi [\kappa r_{\text{out}}(E)]^j}$ (3.53)	—
Streulänge $a$ und (schwellahe) Eigenenergien [dabei $F(E) \approx F_{\text{tail}}(E)$ ]	$a = \bar{a} + \frac{b}{\tan[\pi F(E_n)]}$ (3.39) $E_n \stackrel{E_n \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{\kappa_n} + \rho_{\text{eff}} + \mathcal{O}(\kappa_n), \quad \rho_{\text{eff}} \neq \bar{a}$ (3.41)	$a =  \mathfrak{a}  \exp \left( -\frac{\arg(\mathfrak{a})}{\tan[\pi F(E_n)]} \right)$ (4.50) $E_n \stackrel{E_n \rightarrow 0}{\sim} \frac{2e^{-\gamma_E}}{\kappa_n} + \kappa_n e^{-\gamma_E} \rho_{\text{eff}}^2 \left[ \arg(\mathfrak{a})^2 + [\ln(\kappa_n \mathfrak{a} /2) + \gamma_E]^2 \right] - \kappa_n e^{-\gamma_E} \zeta^2 \sqrt{\arg(\mathfrak{a})^2 + [\ln(\kappa_n \mathfrak{a} /2) + \gamma_E]^2}$ (4.51)

**Tabelle 5.1:** Zusammenfassung der wichtigsten analytischen Ergebnisse der Dissertation: Konzept der Quantisierungsfunktion, etc.

So existieren bereits Arbeiten für  $\alpha_1 = 5$  und  $\alpha_2 = 4$ , die Werte für die Parameter  $b$ ,  $\bar{a}$  und  $\phi_0$  enthalten, siehe [96].

Die Bestimmung einer *Interpolationsformel für den zweidimensionalen Fall* ist der nächste Schritt. Der Hochenergie-Limes von  $F_{\text{tail}}$  ist nicht mehr beeinflusst durch den nichtverschwindenden Zentrifugalterm im Fall von  $s$ -Wellen und eine Interpolation ist nur durch die (numerische) Berechnung der Reflexionsphase erschwert, deren Wert im Fall von  $E \rightarrow 0$  divergiert (vgl. hier auch die entsprechende Lücke in Tabelle 5.1). Die Untersuchung der zweidimensionalen Quantisierungsfunktion im Fall realistischer Situationen auf Basis experimenteller Ergebnisse bietet ein weiteres spannendes Feld, um die Güte und das Konzept der Quantisierungsfunktion zu überprüfen.

*“Eine neue wissenschaftliche Wahrheit pflegt sich nicht in der Weise durchzusetzen, dass ihre Gegner überzeugt werden und sich belehrt erklären, sondern vielmehr dadurch, dass die Gegner allmählich aussterben und die heranwachsende Generation von vornherein mit der (neuen) Wahrheit vertraut gemacht ist.”*

Max Planck (1858 – 1947)

So dramatisch ist es um das Konzept der Quantisierungsfunktion zum Glück *nicht* bestellt. Die Quantisierungsfunktion ist keine neue Wahrheit auf dem Gebiet der gebundenen Zustände, auch wenn die in dieser Arbeit vorgestellte Funktion – z.B. im Gegensatz zur LeRoy-Bernstein Formel – das korrekte Schwellenverhalten besitzt und dadurch gewisse Irrtümer beheben und die Anwendungen deutlich verbessern konnte. Es ist auch nicht notwendig, dass die Gegner aussterben müssen, denn im Vergleich zur fundamentalen Auseinandersetzung zwischen Befürwortern und Gegnern der Quantenmechanik (auf die Max Planck in seinem Zitat anspielt), ist die Relevanz der Quantisierungsfunktion sicherlich untergeordnet.

Gleichwohl wollen wir jedoch festhalten, dass das *Konzept der Quantisierungsfunktion* einen *eleganten Formalismus* bietet, um sowohl die Physik gebundener Zustände zu verstehen und zu untersuchen, als auch um Verbindungen mit Streuprozessen zu finden. Die Quantisierungsfunktion basiert auf der wohlbekanntem WKB-Approximation, die aber durch Einsatz energieabhängiger Phasen exakt wird und eine akkurate Behandlung der Physik schwelennaher Zustände gestattet und damit letztlich die Erzeugung *konkurrenzfähiger Ergebnisse* im Vergleich mit aufwendigeren, numerischen ab initio Rechnungen erlaubt. Insbesondere kommt sie im schwelennahen Bereich *ohne Kenntnis der Wechselwirkung bei kurzen Abständen* aus.



# Anhang A

## Atomare Wechselwirkungen

Dieses Kapitel beschreibt die Herleitung der (nicht-retardierten) molekularen Wechselwirkungspotentiale auf Basis induzierter Dipolmomente.

### A.1 Atom-Ion Wechselwirkung

Zunächst betrachten wir die Wechselwirkung (in Atomaren Einheiten) zwischen einem neutralen Atom ( $A$ ) und einem Ion ( $I$ ) im Abstand  $r$ , [24, 97, 98]. Das neutrale Atom besitzt kein permanentes Dipolmoment, aber durch die Anwesenheit des Ions wird über dessen elektrisches Feld  $\vec{E}_I$  an der Stelle des Atoms in diesem ein Dipolmoment induziert:

$$\vec{p}_A^{\text{ind}} = \alpha_A \vec{E}_I(\vec{r}). \quad (\text{A.1})$$

$\alpha_A$  ist die statische Dipol-Polarisierbarkeit des Atoms  $A$  ( $\alpha_A = \alpha_A(0)$ ) als Wert der frequenzabhängigen Dipol-Polarisierbarkeit  $\alpha_A(\omega)$  an der Stelle  $\omega = 0$ ). Das elektrische Feld des Ions der Ladung  $q$  lautet:

$$\vec{E}_I(\vec{r}) = q \frac{\vec{r}}{r^3}, \quad (\text{A.2})$$

wobei sich der Ortsvektor auf den Ursprung bei dem Ion bezieht. Die resultierende Kraft zwischen dem Atom als Dipol und dem Ion ist:

$$\vec{F}(\vec{r}) = \frac{q}{r^3} \left[ \vec{p}_A - 3\vec{r} \frac{(\vec{p}_A \cdot \vec{r})}{r^2} \right] = -2q^2 \alpha_A \frac{\vec{r}}{r^6}. \quad (\text{A.3})$$

Die Arbeit, die das Ion verrichten muss, um sich vom Unendlichen bis zum Abstand  $r$  nähern zu können ist damit gegeben durch:

$$W(r) = - \int_{+\infty}^r \vec{F}(\vec{r}') d\vec{r}' = -q^2 \frac{\alpha_A}{2r^4}, \quad (\text{A.4})$$

die zu verrichtende Arbeit ist negativ, da die Wechselwirkung zwischen Atom und Ion attraktiv ist. Diese Arbeit  $W(r)$  entspricht auch dem Wechselwirkungspotential  $U(r)$  – besser gesagt  $U_{\text{tail}}(r)$  – und somit folgt für das Potential zwischen einem neutralem Atom und einem Ion der Ausdruck:

$$U_{\text{Atom-Ion}}(r) = -q^2 \frac{\alpha_A}{2r^4} = -\frac{C_4}{r^4}, \quad \text{mit} \quad C_4 = q^2 \frac{\alpha_A}{2}. \quad (\text{A.5})$$

Hier wurde der Stärkeparameter  $C_4$  eingeführt. Der quantenmechanische Ausdruck der statischen Dipol-Polarisierbarkeit des Atoms  $A$  lautet:

$$\alpha_A = 2 \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m | \sum_{i=1}^N z_i | \psi_n \rangle|^2}{E_m - E_n}, \quad (\text{A.6})$$

falls das Atom  $A$  insgesamt  $N$  Elektronen besitzt. Der Term der nächsten Ordnung basiert auf der Quadrupol-Polarisierbarkeit und ist proportional zu  $-1/r^6$ . Daher ist bei inhomogenen Potentialen der Gestalt (3.125) der Fall  $m = 3$  mit  $\alpha_1 = 2m = 6$  und  $\alpha_2 = m + 1 = 4$  besonders interessant.

## A.2 Atom-Atom Wechselwirkung

Die Atom-Atom Wechselwirkung zwischen zwei Atomen  $A_1$  und  $A_2$  basiert auf induzierten Dipolmomenten  $\vec{d}_{A_1}$  und  $\vec{d}_{A_2}$ . Die beiden neutralen Atome besitzen selber kein permanentes Dipolmoment. Das Dipolmoment  $\vec{d}_{A_1}$  von  $A_1$  erzeugt am Ort des Atoms  $A_2$  ein elektrisches Feld der Stärke  $\vec{E}_{A_1} \propto \vec{d}_{A_1}/r^3$  und dieses Feld induziert das Dipolmoment im zweiten Atom:  $\vec{d}_{A_2} = \alpha_{A_2} \vec{E}_{A_1}$ . Die Wechselwirkungsenergie bzw. das Potential folgt somit qualitativ über  $E_{\text{Pot}} = -\vec{d}_{A_2} \cdot \vec{E}_{A_1}$  zu, [98, 99]:

$$U_{\text{Atom-Atom}}(r) = -\frac{C_6}{r^6}, \quad \text{mit } C_6 = C_6(\alpha_{A_1}, \alpha_{A_2}). \quad (\text{A.7})$$

dies entspricht der van der Waals-Wechselwirkung, die entscheidend für die Gestalt des Lennard-Jones Potentials ist, siehe Abschnitt 3.2.2.2.

Eine quantenmechanische Behandlung gestattet es, den Koeffizienten  $C_6$  konkret anzugeben. Dafür ist eine Störungsrechnung zweiter Ordnung notwendig, welche die beiden einzelnen, nicht-wechselwirkenden Atome (jeweils im  $s$ -Wellen Grundzustand  $|0\rangle$ , welcher kugelsymmetrisch ist) als das ungestörte System und die Wechselwirkung  $\tilde{U}(r)$  aufgrund der beiden Dipolanteile als Störung betrachtet, [100]. Für die Störung gilt der bekannte, klassische Ausdruck, [101]:

$$\tilde{U}(\vec{r}) = -\frac{3(\hat{e}_r \cdot \vec{d}_{A_1})(\hat{e}_r \cdot \vec{d}_{A_2}) - \vec{d}_{A_1} \cdot \vec{d}_{A_2}}{r^3}, \quad (\text{A.8})$$

mit dem Einheitsvektor  $\hat{e}_r = \vec{r}/r$  entlang der Verbindungslinie der beiden Atome. Die störungstechnische Korrektur der ersten Ordnung:

$$\Delta E^{(1)} = \langle 0 | \tilde{U}(r) | 0 \rangle \quad (\text{A.9})$$

verschwindet unter Annahme einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung. Die zweite Ordnung liefert einen endlichen Beitrag:

$$\Delta E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle 0 | \tilde{U}(r) | n \rangle|^2}{E_0 - E_n} = -\frac{C_6}{r^6}. \quad (\text{A.10})$$

Den Faktor  $C_6$  kann man umschreiben zu:

$$C_6 = \frac{3}{\pi} \int_0^{+\infty} \alpha_{A_1}(i\omega) \alpha_{A_2}(i\omega) d\omega, \quad (\text{A.11})$$

mit den frequenzabhängigen Dipol-Polarisierbarkeiten  $\alpha_{A_1, A_2}(i\omega)$  der beiden Atome, z.B. bei Atom 1:

$$\alpha_{A_1}(\omega) = 2 \sum_{E_n + \hbar\omega \neq E_0} \frac{|\langle 0 | \sum_{i=1}^N z_i | n \rangle|^2}{E_n - E_0 + \hbar\omega}, \quad (\text{A.12})$$

$\alpha_{A_2}(\omega)$  analog. Es gilt  $\alpha_{A_1}(0) = \alpha_{A_1}$ , d.h. mit  $\omega = 0$  wird der Wert der statischen Dipol-Polarisierbarkeit erreicht. Die nächsthöhere Korrektur basiert auf einer Dipol-Quadrupol-Wechselwirkung proportional zu  $-1/r^8$ . Eine Sammlung theoretischer  $C_6$ -Werte für Alkali- und Erdalkali-Atome finden sich bei Derevianko et al., [36–38], für höhere Korrekturen in [39, 40].

# Literaturverzeichnis

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik **79**, 361 (1926).
- [2] R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259 (1926).
- [3] L. Lessinger, J. Chem. Edu. **71**, 388 (1994).
- [4] R. J. LeRoy und R. R. Bernstein, J. Chem. Phys. **52**, 3869 (1970).
- [5] R. Paulsson, F. Karlsson und R. J. LeRoy, J. Chem. Phys. **79**, 4346 (1983).
- [6] R. Rydberg, Z. Phys. **73**, 326 (1931).
- [7] R. Rydberg, Z. Phys. **80**, 514 (1933).
- [8] O. Klein, Z. Phys. **76**, 226 (1932).
- [9] A. L. G. Rees, Proc. Phys. Soc. London **59**, 998 (1947).
- [10] P. Raab und H. Friedrich, Phys. Rev. A **78**, 022707 (2008).
- [11] F. Arnecke, H. Friedrich und P. Raab, Phys. Rev. A **78**, 052711 (2008).
- [12] P. Raab und H. Friedrich, Phys. Rev. A **80**, 052705 (2009).
- [13] E. G. M. van Kempen, S. J. J. M. F. Kokkelmanns, D. J. Heinzen und B. Verhaar, Phys. Rev. Lett. **88**, 093201 (2002).
- [14] M. Weidemüller und C. Zimmermann, *Interaction in Ultracold Gases: From Atoms to Molecules* (Wiley VCH, 2003).
- [15] A. Widera, F. Gerbier, S. Foelling, T. Gericke, O. Mandel und I. Bloch, New J. Phys. **8**, 152 (2006).
- [16] H. R. Thorsheim, J. Weiner und P. S. Julienne, Phys. Rev. Lett. **58**, 2420 (1987).
- [17] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett und P. S. Julienne, Rev. Mod. Phys. **78**, 483 (2006).
- [18] S. H. Autler und C. H. Townes, Phys. Rev. **100**, 703 (1955).
- [19] H. Goldstein, *Classical Mechanics (2nd Edition)* (Addison-Wesley, 1980).
- [20] G. Wentzel, Z. Physik **38**, 518 (1926).
- [21] H. A. Kramers, Z. Physik **39**, 828 (1926).
- [22] L. Brillouin, C. R. Hebd. Acad. Sci. **183**, 24 (1926).

- [23] H. Jeffreys, Proc. London Math. Soc. **23**, 428 (1924).
- [24] H. Friedrich, *Theoretical Atomic Physics* (Springer, 2005).
- [25] H. Friedrich und J. Trost, Phys. Rep. **397**, 359 (2004).
- [26] M. Abramowitz und I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover Publications, 1972).
- [27] H. Friedrich und J. Trost, Phys. Rev. Lett. **76**, 4869 (1996).
- [28] H. Friedrich und J. Trost, Phys. Rev. A **54**, 1136 (1996).
- [29] J. Trost, *Nicht-ganzzahlige Maslov-Indizes – Die Reflexionsphase in der WKB Wellenfunktion* (Dissertation, Technische Universität München, 1996).
- [30] M. R. Davies, J. C. Shelley und R. J. LeRoy, J. Chem. Phys. **94**, 3479 (1991).
- [31] O. Allard, C. Samuelis, A. Pashov, H. Knöckel und E. Tiemann, Eur. Phys. J. D **26**, 155 (2003).
- [32] N. Vanhaecke, C. Lisdat, B. T’Jampens, D. Comparat, A. Crubellier und P. Pillet, Eur. Phys. J. D **28**, 351 (2004).
- [33] R. J. LeRoy, Y. Huang und C. Jary, J. Chem. Phys. **125**, 164310 (2006).
- [34] A. Stein, A. Pashov, P. F. Staannum, H. Knöckel und E. Tiemann, Eur. Phys. J. D **48**, 177 (2008).
- [35] A. Shayesteh, R. D. E. Henderson, R. J. LeRoy und P. F. Bernath, J. Phys. Chem. A **111**, 12495 (2007).
- [36] A. Derevianko, W. R. Johnson, M. S. Safronova und J. F. Babb, Phys. Rev. Lett. **82**, 3589 (1999).
- [37] A. Derevianko, J. F. Babb und A. Dalgarno, Phys. Rev. A **63**, 052704 (2001).
- [38] S. G. Porsev und A. Derevianko, Phys. Rev. A **65**, 020701 (R) (2002).
- [39] S. G. Porsev und A. Derevianko, J. Chem. Phys. **119**, 844 (2003).
- [40] S. G. Porsev und A. Derevianko, J. Exp. Th. Phys. **102**, 195 (2006).
- [41] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Quantum Mechanics* (Pergamon, 1959).
- [42] F. Dalfovo, S. Giorgini, M. Guilleumas, L. Pitaevskii und S. Stringari, Phys. Rev. A **56**, 3840 (1997).
- [43] A. J. Leggett, Rev. Mod. Phys. **73**, 307 (2001).
- [44] G. F. Gribakin und V. V. Flambaum, Phys. Rev. A **48**, 546 (1993).
- [45] F. Arnecke, H. Friedrich und J. Madroñero, Phys. Rev. A **74**, 062702 (2006).
- [46] M. Lemeshko und B. Friedrich, Phys. Rev. A **79**, 050501 (R) (2009).
- [47] M. Lemeshko und B. Friedrich, in Vorbereitung (2010).

- [48] P. G. Burke, *Potential Scattering in Atomic Physics* (Plenum Press, 1977).
- [49] A. Jurisch und H. Friedrich, Phys. Rev. A **70**, 032711 (2004).
- [50] J. Trost, C. Eltschka und H. Friedrich, J. Phys. B **31**, 361 (1998).
- [51] J. Trost, C. Eltschka und H. Friedrich, Europhys. Lett. **43**, 230 (1998).
- [52] R. G. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles (2nd Edition)* (Springer, 1982).
- [53] B. R. Levy und J. B. Keller, J. Math. Phys. **4**, 54 (1963).
- [54] C. Eltschka, H. Friedrich und M. Moritz, Phys. Rev. Lett. **86**, 2693 (2001).
- [55] C. Boisseau, E. Audouard und J. P. Vigue, Phys. Rev. Lett. **86**, 2694 (2001).
- [56] C. Boisseau, E. Audouard, J. P. Vigue und V. V. Flambaum, Eur. Phys. J. D **12**, 199 (2000).
- [57] H. B. G. Casimir und D. Polder, Phys. Rev. **73**, 360 (1948).
- [58] F. Shimizu, Phys. Rev. Lett. **86**, 987 (2001).
- [59] H. Friedrich, G. Jacoby und C. G. Meister, Phys. Rev. A **65**, 032902 (2002).
- [60] W. C. Stwalley, Chem. Phys. Lett. **6**, 241 (1970).
- [61] B. Gao, Phys. Rev. A **64**, 010701 (R) (2001).
- [62] B. Gao, J. Phys. B **37**, 4273 (2004).
- [63] H. Jelassi, B. V. de Leseugno und L. Pruvost, Phys. Rev. A **73**, 032501 (2006).
- [64] H. Jelassi, B. V. de Leseugno und L. Pruvost, Phys. Rev. A **77**, 062515 (2008).
- [65] C. Eltschka, M. Moritz und H. Friedrich, J. Phys. B **33**, 4033 (2000).
- [66] R. Côté, H. Friedrich und J. Trost, Phys. Rev. A **56**, 1781 (1997).
- [67] A. Apelblatt, *Table of definite and indefinite integrals* (Elsevier Science Publishing Company Inc., 1983).
- [68] B. Gao, Phys. Rev. A **58**, 1728 (1998).
- [69] B. Gao, Phys. Rev. A **58**, 4222 (1998).
- [70] S. M. Kirschner und R. J. LeRoy, J. Chem. Phys. **68**, 3139 (1978).
- [71] H. Friedrich und P. Raab, Phys. Rev. A **77**, 012703 (2008).
- [72] P. Raab und H. Friedrich, J. Phys.: Conf. Ser. **99**, 012015 (2008).
- [73] R. Côté, E. I. Dashevskaya, E. E. Nikitin und J. Troe, Phys. Rev. A **69**, 012704 (2004).
- [74] A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, M. Elbs, H. Knöckel und E. Tiemann, Eur. Phys. J. D **6**, 211 (1999).

- [75] S. Moal, M. Portier, J. Kim, J. Dugué, U. D. Rapol, M. Leduc und C. Cohen-Tannoudji, Phys. Rev. Lett. **96**, 023203 (2006).
- [76] M. Przybytek und B. Jeziorski, J. Chem. Phys. **123**, 134315 (2005).
- [77] M. Kitagawa, K. Enomoto, K. Kasa, Y. Takahashi, R. Ciurylo, P. Naidon und P. S. Julienne, Phys. Rev. A **77**, 012719 (2008).
- [78] K. Enomoto, M. Kitagawa, K. Kasa, S. Tojo und Y. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **98**, 203201 (2007).
- [79] L. Hilico, N. Billy, B. Gremaud und D. Delande, Eur. Phys. J. D **12**, 449 (2000).
- [80] F. Schwabl, *Quantum Mechanics (2nd Edition)* (Springer, 1995).
- [81] J. Carbonell, R. Lazauskas, D. Delande, L. Hilico und S. Kiliç, Europhys. Lett. **64**, 316 (2003).
- [82] E. Bodo, P. Zhang und A. Dalgarno, New J. Phys. **10**, 033024 (2008).
- [83] C. Eltschka, *WKB im anticlassischen Grenzfall* (Dissertation, Technische Universität München, 2001).
- [84] A. D. Polyanin und V. F. Zaitsev, *Handbuch der linearen Differentialgleichungen* (Spektrum, 1996).
- [85] J. M. Ryzhik und I. S. Gradshteyn, *Table of integrals, series, and products* (Acad. Press, 2000).
- [86] Y. Kagan, G. V. Shlyapnikov, I. A. Vartan'yants und N. A. Glukhov, JTEP Lett. **35**, 477 (1982).
- [87] M. Papoular, J. Phys. B **18**, L821 (1983).
- [88] J. Denschlag, G. Umshaus und J. Schmiedmayer, Phys. Rev. Lett. **81**, 737 (1998).
- [89] M. Bawin und S. A. Coon, Phys. Rev. A **63**, 034701 (2001).
- [90] C. Eberlein und R. Zietal, Phys. Rev. A **75**, 032516 (2007).
- [91] C. Eberlein und R. Zietal, Phys. Rev. A **80**, 012504 (2009).
- [92] M. A. Cirone, K. Rzazewski, W. P. Schleich, F. Straub und A. Wheeler, Phys. Rev. A **65**, 022101 (2001).
- [93] K. Kowalski, K. Podlaski und J. Rembielinski, Phys. Rev. A **66**, 032118 (2002).
- [94] M. Moritz, C. Eltschka und H. Friedrich, Phys. Rev. A **63**, 042102 (2001).
- [95] M. Moritz, C. Eltschka und H. Friedrich, Phys. Rev. A **64**, 022101 (2001).
- [96] G. Jacoby und H. Friedrich, J. Phys. B **35**, 4839 (2002).
- [97] B. H. Bransden und C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules* (Longman, 1983).
- [98] W. Demtröder, *Atoms, Molecules and Photons* (Springer, 2006).
- [99] H. Margenau, Rev. Mod. Phys. **11**, 1 (1939).
- [100] T. Kihara, *Intermolecular Forces* (John Wiley & Sons, 1978).
- [101] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons, 1975).

# Danksagung

An erster und besonderer Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. **Harald Friedrich** danken. Als unmittelbaren Betreuer meiner Arbeit über die Quantisierungsfunktionen habe ich ihn ausschließlich als stets interessierten, offenen, unkomplizierten, gesprächsbereiten, motivierenden, aber auch lernbereiten Menschen kennen gelernt, der mir das richtige Maß an Führung und Freiheit im Rahmen der Rechnungen dieser Dissertation gelassen hat. Insbesondere beeindruckten mich die flachen Hierarchien, und zwar in dem Sinne, dass nicht auf die akademische Ausbildung bzw. auf den Titel geschaut wurde, sondern auf die Leistung und die Erfahrung des Einzelnen bei speziellen Fragestellungen.

Des Weiteren gilt mein Dank Dr. **Javier Madroñero**, Dr. **Florian Arnecke** und Dipl. Phys. **Johannes Eiglsperger**, die mit mir in den letzten Jahren den harten, aber auch lebendigen (Essen, Stadion-Besuche, Weißwurst-Frühstücke) Kern des Lehrstuhls T30a gebildet haben und mir in vielen Kleinigkeiten ( $\LaTeX$ -Tipps, Lösung von Mathematica-Problemen, Korrekturlesen) und Diskussionen (numerische Fehlersuche, kritisches Hinterfragen von Ergebnissen, schlichtes Zuhören bei Erklärungsversuchen) an etlichen Stellen weiterhelfen konnten und so ihren Anteil an dieser Arbeit geschaffen haben.

Die nächste Generation steht schon hinter uns und so hatte ich noch die Freude, die Bekanntschaft von **Martin Fink**, **Moritz Schönwetter** und den beiden Dipl. Phys. **Sebastian Schröter** und **Tim-Oliver Müller** zu machen, die allesamt den richtigen Geist und die Leidenschaft für die Atomphysik mitbringen und dafür sorgen werden, dass unser Lehrstuhl T30a würdig vertreten sein wird.

Für die richtige Atmosphäre neben der Physik haben meine Kollegen, Freunde und Bekannte in- und außerhalb der Universität gesorgt: genannt seien als Vertreter der Uni mein Betreuer der Diplomarbeit, Prof. Dr. **Manfred Kleber**, unsere Lehrstuhlsekretärin **Laura Darabas**, die Dipl. Phys. **Wolfgang Altmannshofer**, **Rainer Härtle** und **Michael Wick**. Außerhalb der Hochschule in München sind die Kath. Pfarreien **St. Margaret / Sendling** und **St. Philipp-Neri** zu nennen, sowie in Landshut meine alte Pfarrei **St. Nikola**. Aus dem beschaulichen Schöffau im Werdenfelser Land erhebe sich **Stefan Roßmann** (ein Verfechter der Heimschen ‘Quantenfeldtheorie’), aus Niedersonthofen im Oberallgäu **Maria Siegel**, aus Landshut **Wolfgang Grüner** (SpVgg Landshut) und aus Öd bei Landshut mein Sandkastenspezl seit den Tagen des Kindergartens, **Florian Schönreiter** (Insider-Zitat meinerseits aus der achten Klasse: “Wenn ich alle meine Noten zusammenrechne, komme ich auf 2.23, und bin immer noch besser als Du in Physik!"). Euch allen sei herzlichster Dank für zahlreiche, notwendige Ablenkungen von der Physik.

Nicht unerwähnt sollen meine Eltern **Ingrid** und **Klaus Raab** bleiben, die mich immer gefördert und mit gesundem Interesse meine Doktorarbeit verfolgt haben.

Abschließend danke ich meiner Frau **Bettina**, die mit mir die gesamte Doktorarbeit durchlebt und mir – trotz ihres nicht vorhandenen Physikstudiums – immer ein offenes Ohr geschenkt hat, falls ich mich bezüglich meiner Arbeit mitteilen wollte. Danke für Deine Liebe!