

MASTER

Exacte quantummechanische berekeningen aan strooi problemen

Heukels, W.F.

Award date:
1973

[Link to publication](#)

Disclaimer

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

Exacte Quantummechanische berekeningen aan strooi problemen.

W.F. Heukels

onder leiding van dr. J. van de Ree

Berekeningen zijn uitgevoerd aan de strooiing van He aan D_2 en aan HT om de invloed van de asymmetrie en de anisotropie in de potentiaal te vergelijken.

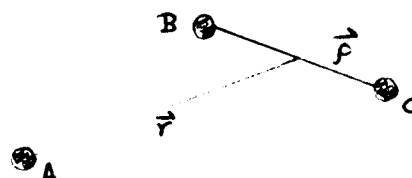
De oplosmethode van het stelsel gekoppelde vergelijkingen is uitgebreid voor complexe potentialen en voor geladen deeltjes.

INHOUD

1. Het strooi probleem, theorie en oplosmethode.	3
2. Een strooi probleem met behulp van de methode van Sams en Kouri; vergelijking tussen de systemen He-D ₂ en He-HT.	8
2.1. Inleiding	8
2.2. De potentiaalmodellen	9
2.3. Controleberekeningen	10
2.4. Vergelijking tussen de systemen	11
Tabellen	26
3. De Sams en Kouri methode voor complexe potentialen en geladen deeltjes	27
3.1. Inleiding	27
3.2. Complexe potentialen	27
3.3. De Coulombterm in de potentiaal	29
4. Conclusies	31
5. Referenties	32
Appendix	34

1. Het strooi probleem, theorie en oplosmethode.

Voor een systeem bestaande uit een deeltje A dat botst tegen een starre rotator BC, wordt de Schrödingervergelijking gegeven door:



$$-\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \nabla_r^2 + H_{BC} + V(\vec{r}, \vec{\beta}) - E \right] \Psi(\vec{r}, \vec{\beta}) = 0 \quad (1) \quad \text{fig. 1 De geometrie}$$

waarin E is de totale energie van het systeem, rotatie plus translatie-energie:

$$E = \frac{\hbar^2}{2I} \cdot j(j+1) + E_{\text{translatie}} \quad (2)$$

$V(\vec{r}, \vec{\beta})$ is de interactiepotentiaal tussen A en BC; H_{BC} is de hamiltoniaan voor het vrije systeem BC; μ is de gereduceerde massa; ∇_r^2 is de operator van Laplace in het massamiddelpunt-systeem; I is het traagheidsmoment van de rotator BC; $\vec{\beta} = \frac{\vec{p}}{|\vec{p}|}$ de richting van vector \vec{p} ; j is het rotatiequantumgetal met m_j zijn projectie op een vaste as in de ruimte; l is het baanimpulsmomentquantumgetal.

Aanloog aan Arthurs and Dalgarno¹ wordt de golf functie $\Psi(\vec{r}, \vec{\beta})$ ontwikkeld naar de eigenfuncties van het totale impulsmoment $J\hbar$ (met projectie $\hbar M$) van het systeem:

$$\Psi^M(\vec{r}, \vec{\beta}) = \sum_j \sum_l r^{-1} \cdot \psi_{j1j'1'}^J(r) \cdot \mathcal{Y}_{Jj'1'}^M(\vec{r}, \vec{\beta}) \quad (3)$$

Dit levert voor de radiële golf functies $\psi_{j1j'1'}^J(r)$ een gekoppeld stelsel:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \cdot \left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l'(l'+1)}{r^2} - k_{jj'}^2 \right] \cdot \psi_{j1j'1'}^J(r) + \sum_{j''} \sum_{l''} \langle j''l''; J | V | j'1'; J \rangle \psi_{j1j'1'}^J(r) = 0 \quad (4)$$

waarin: de grootheden met accenten slaan op eindtoestanden

$k_{jj'}$ het golfgetal is,

$$k_{jj'}^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E_{\text{transl}} + \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) - \frac{\hbar^2}{2I} j'(j'+1) \right] \quad (5)$$

$$\langle j''1''; J | v | j'1'; J \rangle = \iint \psi_{Jj''1''}^M(\vec{r}, \vec{\rho}) \cdot v(\vec{r}, \vec{\rho}) \cdot \psi_{Jj'1'}^M(\vec{r}, \vec{\rho}) \cdot d\vec{r} \cdot d\vec{\rho} \quad (6)$$

De eigenfuncties van het totale impulsmoment, ψ :

$$\psi_{Jj_1}^M(\vec{r}, \vec{\rho}) = \sum_{m_1=-1}^{+1} \sum_{m_j=-j}^{+j} (j_1 m_j m_1 | j_1 J M) \cdot Y_{1 m_1}(\vec{r}) \cdot Y_{j m_j}(\vec{\rho}) \quad (7)$$

waarin $(j_1 m_j m_1 | j_1 J M)$ vectorkoppelings- of Clebsch-Gordon² coëfficiënten zijn en $Y_{1 m_1}(\vec{r})$ en $Y_{j m_j}(\vec{\rho})$ bolfuncties.

De randvoorwaarden van stelsel (4) zijn:

$$\psi_{j_1 j_1}^J(0) = 0 \quad (8)$$

en asymptotisch:

voor $k_{j'j}^2 \gg 0$ (open kanalen):

$$\psi_{j_1 j_1}^J(r \rightarrow \infty) \sim r \cdot j_1(k_{j'j} r) \cdot \delta_{j'j} \cdot \delta_{11} - k_{j'j} \cdot r \cdot n_1(k_{j'j} r) \cdot R_{j'j 11}^J$$

en voor $k_{j'j}^2 < 0$ (gesloten kanalen):

$$\psi_{j_1 j_1}^J(r \rightarrow \infty) \sim i^{-1} \cdot r \cdot j_1(k_{j'j} r) \cdot \delta_{j'j} \cdot \delta_{11} - k_{j'j} \cdot r \cdot i \cdot h_1^+(k_{j'j} r) \cdot R_{j'j 11}^J \quad (9)$$

Hierbij zijn $j_1(kr)$, $n_1(kr)$ en $h_1^+(kr)$ sferische Besselfuncties volgens de definitie van Messiah³.

Uit de R-matrix is de T-matrix te bepalen volgens:

$$T_{j'j 11}^J + i \sum_{j''} \sum_{1''} T_{j'' j' 1''}^J \times k_{j'' j'} \cdot R_{j'' j' 1''}^J = R_{j'j 11}^J \quad (10a)$$

Het verband tussen de fase shift η_1 en een T-matrixelement (1 kanaal) wordt gegeven door:

$$\exp(2i\eta_1) - 1 = T_{j'j 11}^J \quad (10b)$$

Met de T-matrixelementen zijn de totale en differentiële botsingsdoorsneden eenduidig bepaald:

$$\text{totaal: } \sigma_{j'j} = \frac{\pi}{(2j+1)k_{j'j}^2} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{1=|J-j|}^{J+j} \sum_{1'=|J-j|}^{J+j'} (2J+1) \cdot |T_{j'j 11}^J|^2 \quad (11)$$

voor de overgang van de j naar de j' toestand;
differentieel:

$$\frac{d\sigma_{j',j}}{dr} = \frac{(-1)^{j'-j}}{4(2j+1)k_{jj}} \cdot \sum_{\lambda=0}^{\infty} A_{\lambda} P_{\lambda}(\vec{k}_{jj}, \vec{k}_{j',j'}) \quad (12)$$

waarin P_{λ} de Legendrepolynoom van orde λ is, en \vec{k}_{jj} en $\vec{k}_{j',j'}$ eenheidsvectoren zijn langs \vec{k}_{jj} en $\vec{k}_{j',j'}$; terwijl de A_{λ} -coëfficiënten worden gegeven door ⁴:

$$A_{\lambda} = \sum_{j_1=0}^{\infty} \sum_{j_2=0}^{\infty} \sum_{l_1=|j_1-j|}^{j_1+j} \sum_{l_2=|j_2-j|}^{j_2+j} \sum_{l_1'=|j_1-j'|}^{j_1+j'} \sum_{l_2'=|j_2-j'|}^{j_2+j'} Z(l_1 j_1 l_2 j_2; j \lambda) \times Z(l_1' j_1' l_2' j_2'; j' \lambda) \cdot \text{Re}(T_{jj}^{j_1 l_1 l_1'} \cdot T_{jj}^{j_2 l_2 l_2'}) \quad (13)$$

met $Z(abcd; ef) = (-1)^{\frac{1}{2}(f-a+c)} \cdot \left[(2a+1)(2b+1)(2c+1)(2d+1) \right]^{\frac{1}{2}}$
 $\times (ac00 | acf0) \cdot W(abcd; ef) \quad (14)$

waarin $W(abcd; ef)$ de Racah-W coëfficiënt is ⁵.

Oplosmethode.

Voor het oplossen van het stelsel gekoppelde differentiaalvergelijkingen (4) zijn normale methoden uit de numerieke analyse bruikbaar, zoals de Numerov-methode, Stürmermethode en Runge-Kutta-methode. Deze lossen de radiële golffuncties stapsgewijze vanuit de oorsprong ($r = 0$) op.

Recent zijn echter twee methoden ontwikkeld die volgens een ander principe werken: de golffunctie wordt geschreven als lineaire combinatie van bekende functies, waarbij bij een geschikte keuze van deze basisset van functies de coëfficiënten van de lineaire combinatie in de r afhankelijkheid "gladder" zijn dan de golffunctie. Dit "gladder" zijn maakt grotere stappen in het oplossen mogelijk.

Gordon ⁶ gaat uit van Airy functies, Bessel functies van de orde $1/3$ ²⁰. Deze Airy functies zijn exacte oplossing van de radiële schrödingervergelijking met een lineaire potentiaal.

$$\psi = a.Ai + b.Bi \quad (\text{de accenten betekenen hier}) \quad (15)$$

$$\psi' = a.Ai' + b.Bi' \quad (\text{differentiatie naar } r)$$

met $V(r) + \frac{1(1+1)}{r^2}$ gelineariseerd over een interval, geldt

$$\frac{da}{dr} = 0 \quad \text{en} \quad \frac{db}{dr} = 0.$$

De methode van Sams en Kouri ⁷ gaat uit van Ricatti-Besselfuncties en Ricatti-Neumannfuncties ²⁰. Deze functies zijn exacte oplossing van de radiale schrödingervergelijking met $V(r) = 0$.

$$\psi = a.j + b.n \quad (16)$$

in het klassiek toegankelijke gebied ($V(r) + l(l+1)/r^2 - E \leq 0$) is $\frac{da}{dr} \ll \frac{d\psi}{dr}$ en $\frac{db}{dr} \ll \frac{d\psi}{dr}$ ("glad").

De methode van Sams en Kouri is door ons gebruikt. Voor de beschrijving gaan we uit van de integro-differentiaalvergelijking voor $\psi(r)$:

$$\psi(r) = j(r) + \int_0^{\infty} j(r<).n(r>).V(r').\psi(r').dr' \quad (17)$$

waarin $r>$ aangeeft de grootste van r , r'

$r<$ aangeeft de kleinste van r , r' .

Vergelijking (17) is in matrixnotatie geschreven en is equivalent aan stelsel (4), met daarin opgenomen de randvoorwaarden (8) en (9).

Analoog aan Sams en Kouri ⁷ splitsen we het integratieinterval in twee stukken. De notatie en werkwijze is analoog aan Eastes and Secrest ⁸ gekozen.

$$\begin{aligned} \psi(r) &= j(r) + \int_0^r j(r').n(r).V(r').\psi(r').dr' \\ &\quad + \int_r^{\infty} j(r).n(r').V(r').\psi(r').dr' = \\ &= j(r) + \int_0^r [j(r').n(r) - j(r).n(r')] .V(r').\psi(r').dr' \\ &\quad + \int_0^{\infty} j(r).n(r').V(r').\psi(r').dr' \end{aligned} \quad (18)$$

Laat $\psi_0(r)$ oplossing zijn van de Volterra vergelijking

$$\psi_0(r) = j(r) + \int_0^r [j(r').n(r) - j(r).n(r')] .V(r').\psi_0(r').dr' \quad (19)$$

Vergelijken van (18) met (19) met $\psi(r) = \psi_0(r).Q$ waarbij Q onafhankelijk is van r , levert:

$$Q = 1 + \int_0^{\infty} n(r').V(r').\psi(r').dr' \quad (20)$$

ofwel:

$$Q^{-1} = 1 - \int_0^{\infty} n(r') \cdot V(r') \cdot \psi_0(r') \cdot dr' \quad (21)$$

Indien we vergelijking (19) voor $\psi_0(r)$ oplossen, vinden we met behulp van (21) dus $\psi(r)$.

Met de definities

$$\begin{aligned} R(r) &= \int_0^r j(r') \cdot V(r') \cdot \psi_0(r') \cdot dr' \\ \text{en } Q(r) &= 1 - \int_0^r n(r') \cdot V(r') \cdot \psi_0(r') \cdot dr' \end{aligned} \quad (22)$$

gaat nu (13) over in :

$$\psi_0(r) = n(r) \cdot R(r) + j(r) \cdot Q(r) \quad (23)$$

waarin $\psi_0(r)$ dus geschreven is als lineaire combinatie van (Ricatti-) Bessel en Neumannfuncties.

Vervangen we de integralen in (22) door numerieke quadratuurformules dan wordt een stapsgewijze oplosmethode gevonden. Een uitwerking hiervan wordt gegeven in de appendix.

2. Een strooi probleem met behulp van de methode van Sams en Kouri; vergelijking tussen de systemen He-D₂ en He-HT.

2.1. Inleiding.

Verstrooiingsproblemen, beschreven met vergelijking (1.1) zijn in principe numeriek oplosbaar, doch stellen zeer hoge eisen aan zelfs de modernste rekenapparatuur. De moeilijkheid ligt hier niet alleen in de capaciteit van de machine, doch vooral in de rekensnelheid. De methode van Sams en Kouri geldt met de methode van Gordon ⁶ op dit ogenblik als de snelste, ⁹ De eerste methode werd door ons gekozen.

De omvang van de berekeningen, de rekentijd, wordt bepaald door: - de snelheid van de beschikbare computer. De EL-X8 computer van de Technische Hogeschool Eindhoven was tot onze beschikking, een betrekkelijk trage machine; - het aantal kanalen. Het aantal rotatietoestanden dient beperkt te zijn; - het aantal waarden van het totale impulsmoment J waarvoor de berekeningen dienen te worden uitgevoerd. Dit beperkt ons tot lichte systemen en lage energieën.

Wij kregen de beschikking over een Fortran programma dat volgens de methode van Sams en Kouri de gekoppelde vergelijkingen oplost. Dit programma werd door ons vertaald in Algol 60 en aangepast voor verwerking op de EL-X8 computer. Tevens schreven wij randprogramma's voor de berekening van differentiële botsingsdoorsneden volgens de methode van Blatt en Biederharn. ⁴

Met deze werktuigen paktten wij het probleem aan van het strooien van He aan D₂ en aan HT. De moleculen D₂ en HT verschillen nauwelijks in massa, zodat hiervan geen effect te verwachten is in de botsingsdoorsneden. De verschillen zijn:

- a. het massamiddelpunt van HT is verschoven t.o.v. dat van D₂
- b. het traagheidsmoment van HT is groter dan dat van D₂, zodat de rotatie-energieniveauspectra verschillen.

De opzet van de berekeningen streefde ernaar de gevolgen van deze beide verschillen tussen HT en D2 in de botsingsdoorsneden (totaal en differentieel) te ontdekken en te analyseren, waarbij de nadruk viel op het eerste verschil, de verschuiving van het massamiddelpunt (asymmetrie).

2.2. De potentiaalmodellen.

Voor de door ons beschouwde systemen gebruiken wij de Lennard-Jones (12,6) potentiaal, met correcties voor de afwijkingen van sferische symmetrie. Deze potentiaal blijkt een redelijk goed model te zijn om thermische en sub-thermische verstrooiing van He-H₂ te beschrijven.¹⁰

Voor het systeem He-D₂ gebruiken wij:

$$V_{\text{aniso}} = V(r, \gamma) / \epsilon = x^{-12} \cdot [1 + q_{12} \cdot P_2(\cos \gamma)] - x^{-6} \cdot [1 + q_6 \cdot P_2(\cos \gamma)] \quad (1)$$

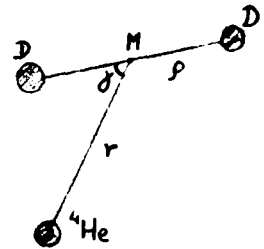


fig. 2 He-D₂ geometrie

waarbij q_6 en q_{12} de anisotropie ("eivorm") van D₂ beschrijven. $P_2(\cos \gamma)$ is de Legendre polynoom van de 2e orde; $x = r/r_m$. De numerieke waarden voor de potentiaalparameters zijn uit experimenten bepaald: $\epsilon = 3.785 \cdot 10^{-5}$ at.units = $0.165 \cdot 10^{-15}$ erg en $r_m = 6.5328$ at.units = 3.457 \AA .¹⁰ Voor de anisotropie parameters: $q_6 = 0.12$,¹¹ en $q_{12} = 0.38$.¹² Deze parameters zijn onafhankelijk van r en de waarde van q_{12} is experimenteel zeer onnauwkeurig bepaald.

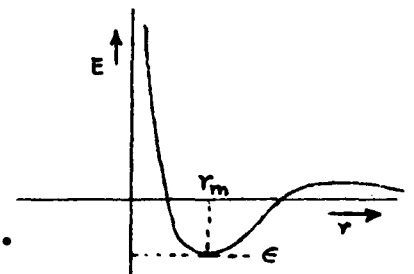


fig. 3 De potentiaalparameters

Voor het systeem He-HT:

$$V_{\text{asym}} = V(r, \gamma) / \epsilon = - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k+1)}{7680} \cdot \frac{r_m^{12}}{r^{6 \cdot 83}} \cdot Q_k^5(z) \cdot P_k(\cos \gamma) + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(2k+1)}{16} \cdot \frac{r_m^6}{r^{3 \cdot 83}} \cdot Q_k^2(z) \cdot P_k(\cos \gamma) \quad (2)$$

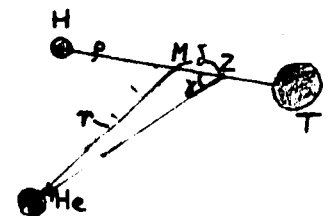


fig. 4 He-HT geometrie

waarin $z = (r^2 + \delta^2) / 2r\delta$; δ is de afstand tussen massamiddelpunt Z en geometrisch middelpunt M van HT, $\delta = 0.185 \text{ \AA} = 0.3496 a_0$; $Q_k^m(z)$ is $(z^2 - 1)^{-m/2}$ maal de Legendre functie van de 2e soort van orde k. Deze potentiaal is voorgesteld door Van de Ree en Van Montfort¹³ en uitgewerkt in artikel I¹⁴.

De beperking van deze ontwikkeling wordt gegeven door $r \gg \delta$. In dit asymmetriemodel is de anisotropie (1) verwaarloosd. De resultaten van de berekeningen tonen aan dat deze verwaarlozing gerechtvaardigd is.

2.3. Controle berekeningen.

Een groot aantal controleberekeningen dienden te worden uitgevoerd. Als criterium werd de botsingsdoorsnede genomen.

1. Numerieke nauwkeurigheid.

Vergelijking met enkel-kanaalsprogramma's (één waarde van j en l), oplopend met de Numerov-methode en met de Gordonmethode leerde dat de T-matrixelementen tot op 0,1% numerieke nauwkeurigheid bepaald kunnen worden, met een systematische fout van 0,5%, met integratiestappen $\Delta x = \Delta r / r_m = 0.01$.

2. Convergentie in r.

De repulsieve wal wordt vereenvoudigd door bij $r = r_{\text{hardcore}}$ is $V = \infty$ te kiezen. De waarde $x_0 = \frac{r_{\text{hard}}}{r_m} \leq 0.6 - \delta / r_m$ bleek goed te zijn. Voor de staart van de potentiaal bleek dat doorrekenen na $x=5$ geen veranderingen in de T-matrixelementen te weegbracht.

3. Aantal gesloten kanalen.

De bewering van Kouri¹⁶ dat slechts de gesloten kanalen van één rotatieniveau boven de energetisch toegankelijke meegenomen behoeven te worden, werd door onze berekeningen bevestigd. Het meenemen van twee niveau's gaf geen veranderingen in de botsingsdoorsneden groter dan 0.1%.

4. De convergentie van de potentiaalontwikkeling (2).

In tabel I worden voor een testgeval de resultaten gegeven bij het meenemen van 2,3 en 4 Legendrepolynomen in ontwikkeling (2).

Het meenemen van 4 polynomen blijkt noodzakelijk, voor de energieën waarbij deze berekeningen zijn uitgevoerd. Voor hogere energieën zal de convergentie slechter zijn.

5. De convergentie van de ontwikkeling der differentieële botsingsdoorsneden.

Evenals Hayes, Wells and Kouri¹⁷ kwamen wij tot de conclusie dat de convergentie in λ van de coëfficiënten Λ_λ in formule (1.13) voor de kleine hoekstrooïing slecht is, vooral voor hogere energieën.

Het algemene energie-afhankelijke gedrag van de systemen blijkt uit grafiek nr.1, waar de totale botsingsdoorsnede als functie van de translatiesnelheid is gegeven. De maxima zijn afkomstig van eigenwaarden van de potentiaal $V(r, \gamma) + \frac{l'(l'+1)}{r^2}$ en te interpreteren als metastabiel gebonden toestanden. De weergave van de fase shift η_l voor de verschillende partieelgolven, grafiek nr. 2, in dit gebied geeft duidelijk aan dat deze toestanden optreden. Er is een sprong in η_l van bijna $\pi/2$ te ontdekken bij de resonantiewaarden van de energie.

2.4. Vergelijking tussen de systemen.

In de berekeningen worden vier systemen beschouwd.

- He-D₂ met een sferisch-symmetrische potentiaal.

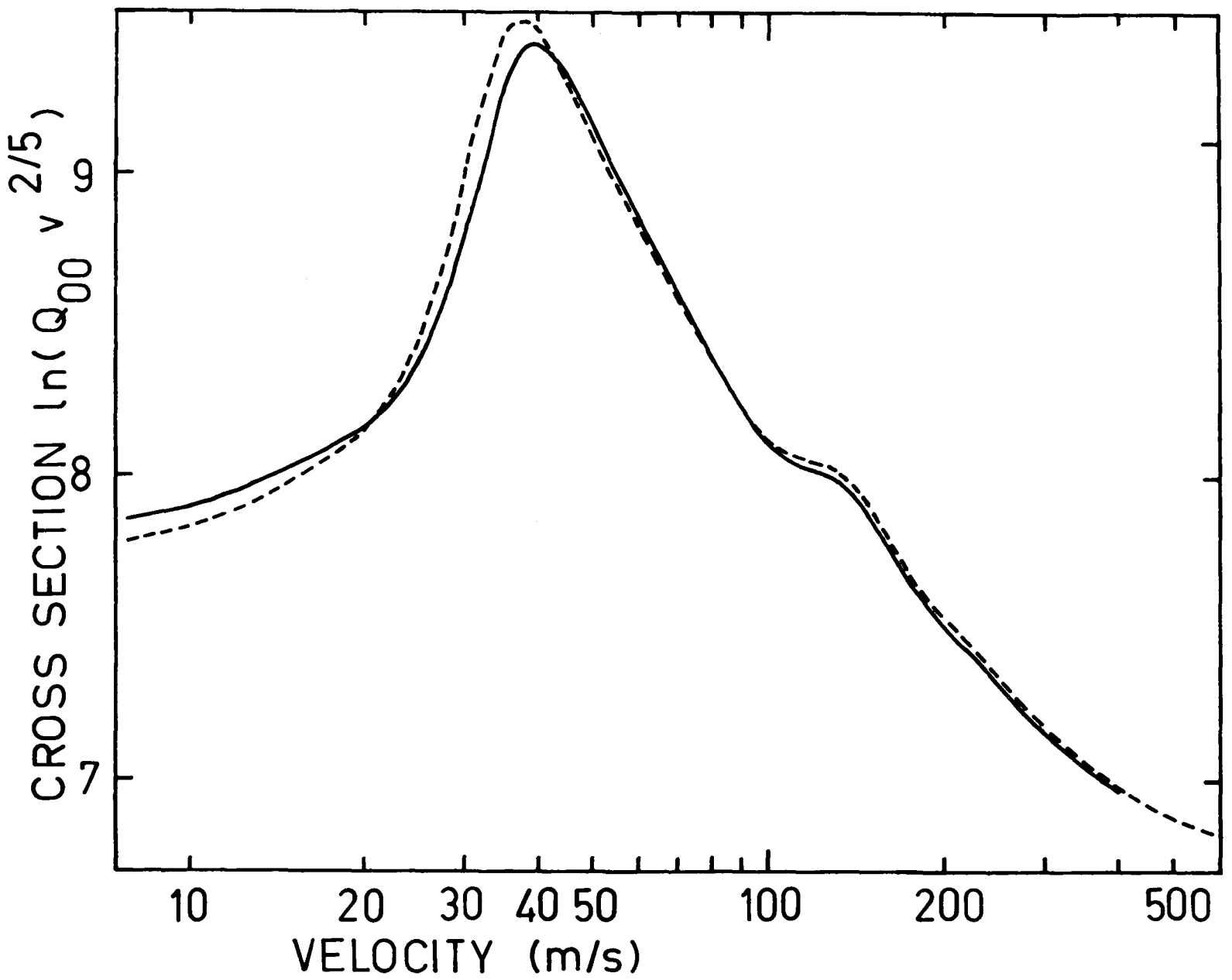
Dit geval dient als referentie. Het D₂ molecuul wordt als atoom beschouwd. De potentiaal is formule (1), V_{aniso} , met

$$q_6 = q_{12} = 0.$$

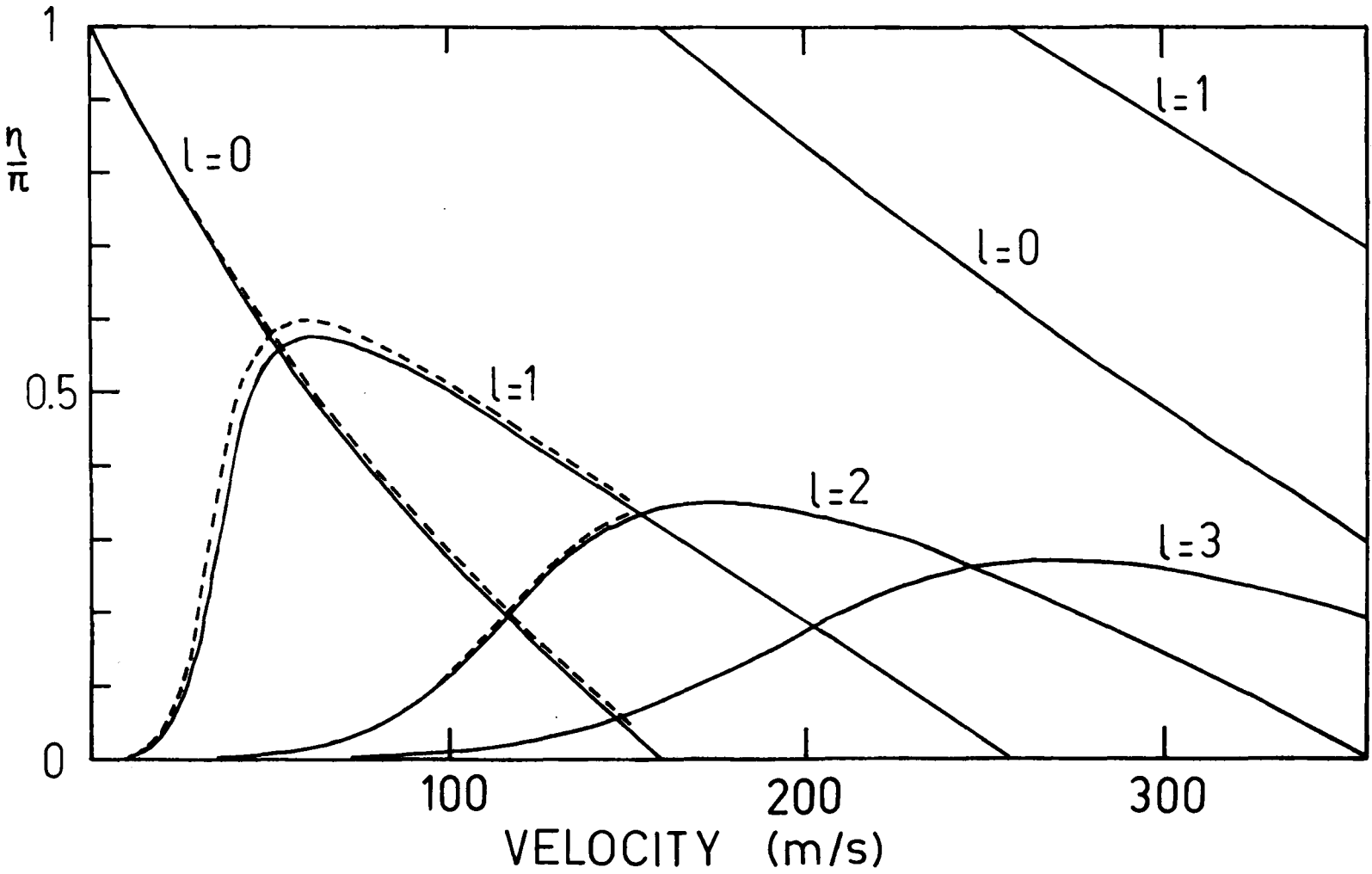
- He-D₂ met V_{aniso}
- He-HT met V_{asym}
- He-HT met V_{aniso}

Dit denkbeeldige geval wordt ingevoerd om een duidelijke scheiding te krijgen tussen de twee effecten in 2.1. vermeldt: het verschil in potentiaal en het verschil in traagheidsmoment tussen D₂ en HT.

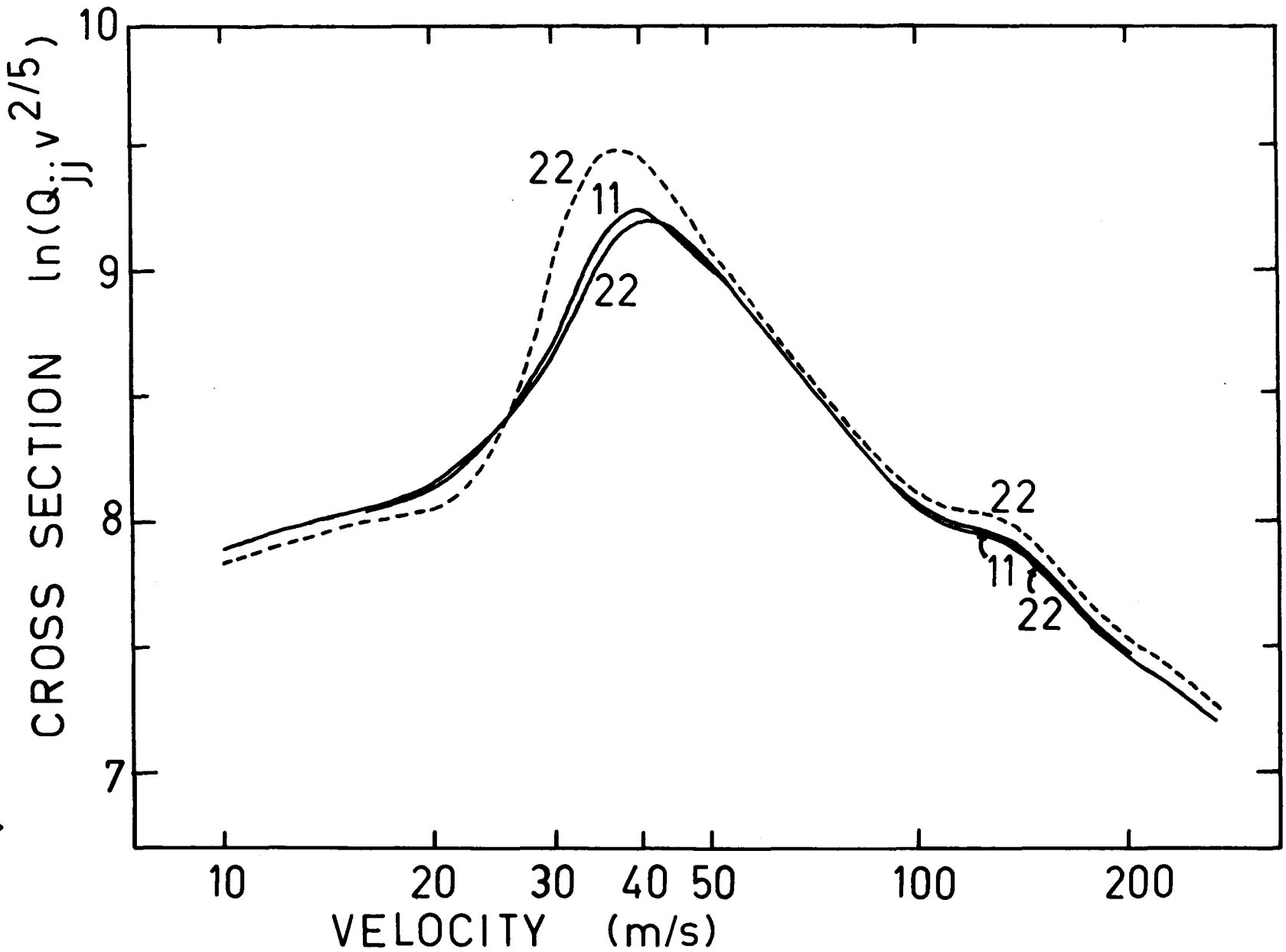
De berekeningen zijn voor deze vier gevallen gedaan voor translatieënergieën $v = 0 - 300$ m/sec voor de rotatieniveaus $j = 0, 1$ en 2.



Grafiek nr.1. Totale elastische botsingsdoorsnede $\sigma_{00}(R^2)$, als functie van de relatieve snelheid ν in m/sec.
(---) : He-D₂ met V_{aniso} en He-D₂ als atoom;
(—) : He-HT met V_{asym} .



Grafiek nr.2. De verschillende partiegelven η_l die aan Q_{∞} bijdragen.
(-----) : He-D₂ met V_{aniso} en He-D₂ als atoom
(————) : He-HT met V_{asym} .



Grafiek nr.3. Totale elastische botsingsdoorsneden Q_{11} en Q_{22} (\AA^2) tegen de relatieve snelheid v in m/sec.
(-----) : He-D₂ met V_{aniso} en He-D₂ als atoom;
(-----) : He-He met V_{asym} .

In tabel II worden de rotatieënergieniveaus van D_2 en HT gegeven.

De botsingsdoorsneden energie-afhankelijk.

De totale elastische botsingsdoorsneden, grafiek nr. 1 en 3, laten zien dat er geen verschil is tussen het enkelkanaalsgeval (D_2 als atoom opgevat) en He- D_2 met V_{aniso} . De anisotropie heeft geen invloed. Vergelijking met He-HT met V_{asym} laat zien dat er een kleine verschuiving en verzwakking van de orbitingmaxima optreedt tengevolge van de asymmetrie.

De totale inelastische botsingsdoorsneden, grafiek nr. 4, leveren meer informatie. Vergelijking tussen de kurven voor de $(j',j) = (0,2)$ overgang voor He-HT met V_{asym} (—) en He- D_2 met V_{aniso} (----) laat weer de verschuiving en verzwakking van het orbiting-maximum bij $v_{\text{final}} = 35$ m/sec zien. Doch nu is er ook een verticale verschuiving van de gehele kromme te constateren.

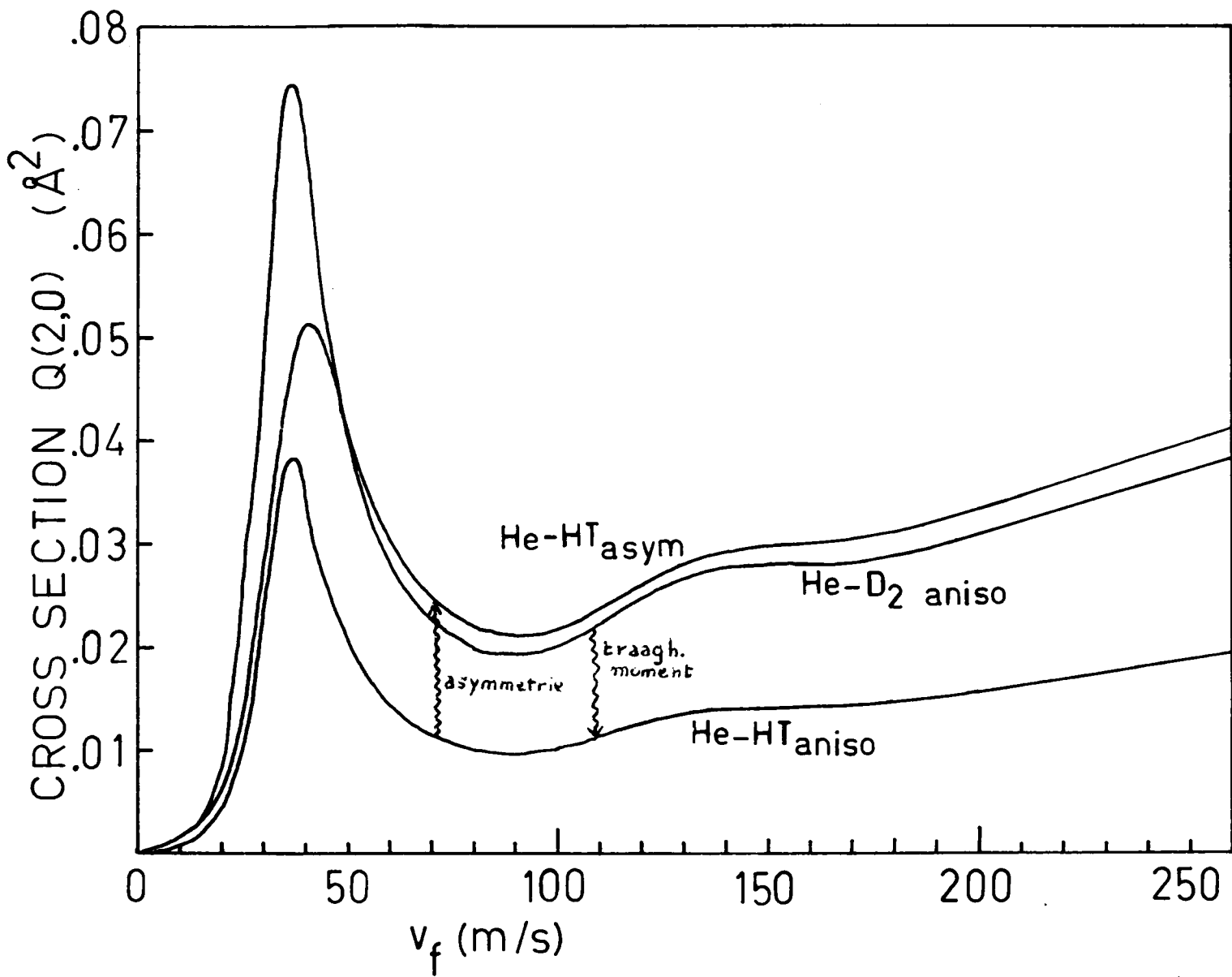
De verschillen zijn een gevolg van het asymmetrieëffect en van het verschil in traagheidsmoment. Deze beide worden gescheiden met behulp van het fictieve systeem He-HT met V_{aniso} (-.-.-).

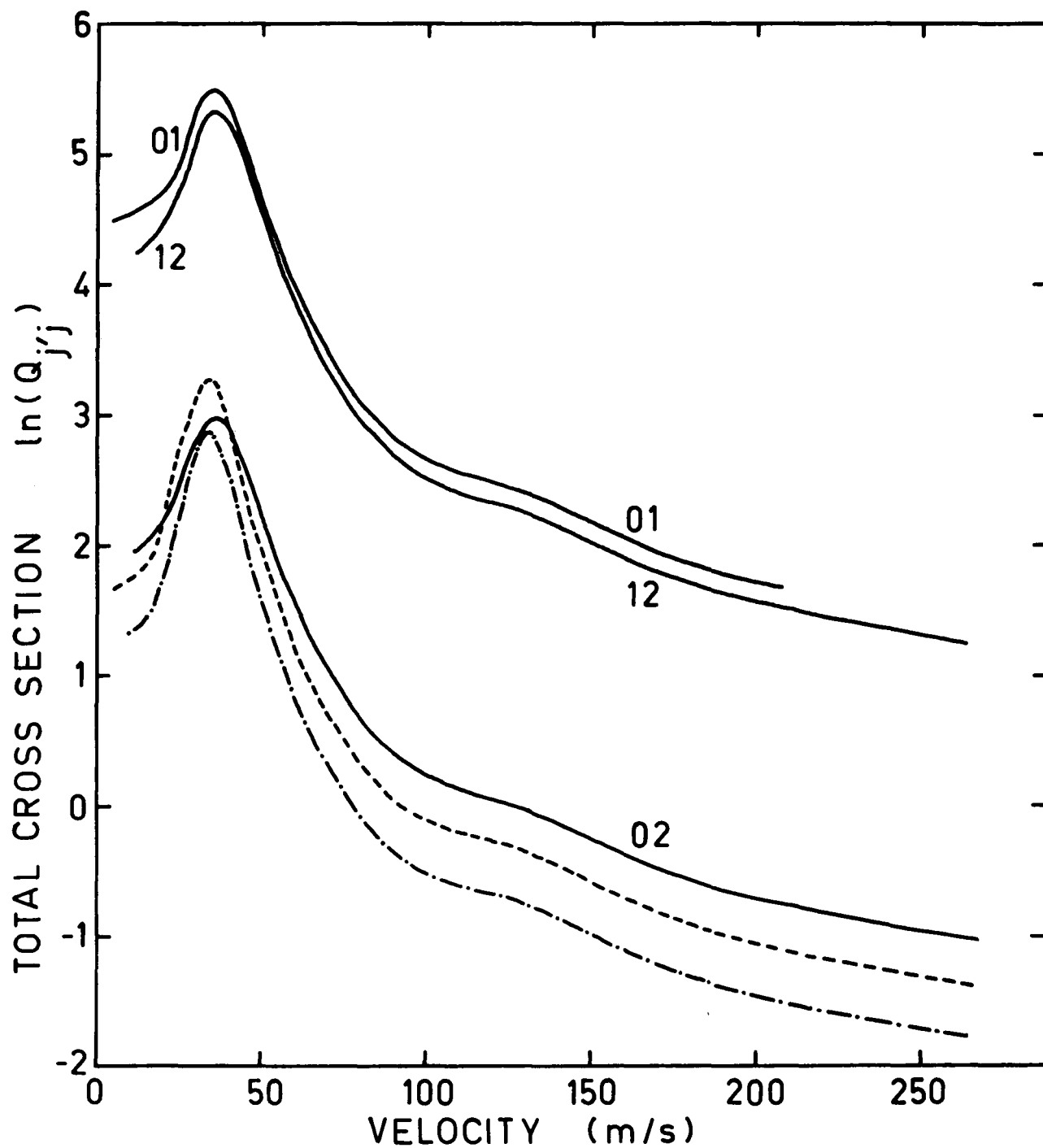
Het traagheidsmoment veroorzaakt een verschuiving van de gehele kromme naar beneden, waarbij opvalt dat de kromme niet vervormd wordt. Dit zien we door vergelijking van He- D_2 met V_{aniso} en He-HT met V_{aniso} .

Door vergelijken van de krommen voor He-HT met V_{aniso} en He-HT met V_{asym} is het asymmetrie-effekt te destilleren. De asymmetrie veroorzaakt een verschuiving van de gehele kromme naar boven, dus tegengesteld aan de verschuiving tengevolge van het traagheidsmoment. Beide effecten compenseren elkaar gedeeltelijk. Er zijn dus systemen te bedenken waarbij de doorsnede-verschillen groter zijn, door slechts één van de factoren asym. of traagheidsmoment te nemen (bv. Ne- CH_4 , Ne- CD_4 alleen traagheidsmoment). Bovendien veroorzaakt de asymmetrie een kleine verschuiving van de plaats van de piek naar hogere snelheden, en een lichte verzwakking ("quenching").

De asymmetrie laat overgangen toe naar de $j = 1$ toestand vanuit de $j = 0, 2$, doordat in de potentiaal een $P_1(\cos\gamma)$ -term voorkomt (formule(2)), terwijl de anisotropiepotentiaal (1) deze overgangen

Grafiek nr.4. Totale inelastische botsingsdoorsnede voor de $(j', j) = (2, 0)$ overgang, tegen de relatieve snelheid v in m/sec.





Grafiek nr. 5. Totale inelastische botsingsdoorsneden tegen de relatieve snelheid v_{final} in m/sec.
(---) : He-D₂ met V_{aniso} ; (—) : He-HT met V_{asym} ;
(-.-.-) : He-HT met V_{aniso} .

uitsluit. Het gehele totale inelastische beeld voor de beschouwde toestanden wordt gegeven in grafiek nr. 5.

De differentiële botsingsdoorsneden vertonen eenzelfde gedrag als de totale botsingsdoorsneden, zie grafieken 6,7,8 en 9.

Fysische rekenexperimenten.

De invloeden van potentiaalveranderingen worden duidelijk be- licht door berekeningen die zijn uitgevoerd voor variabele asymmetrieparameter δ . De totale en de differentiële botsings- doorsneden worden gegeven in grafieken 10 en 11. Het gedrag is regelmatig.

Ten aanzien van de differentiële botsingsdoorsneden kan wor- den opgemerkt dat de verschillen tussen de kurven het sterkst zijn voor grote hoeken ("backscattering"). De differentiële botsings- doorsnede voor grote hoeken wordt bepaald door de eerste termen A_λ in formule (1.13).

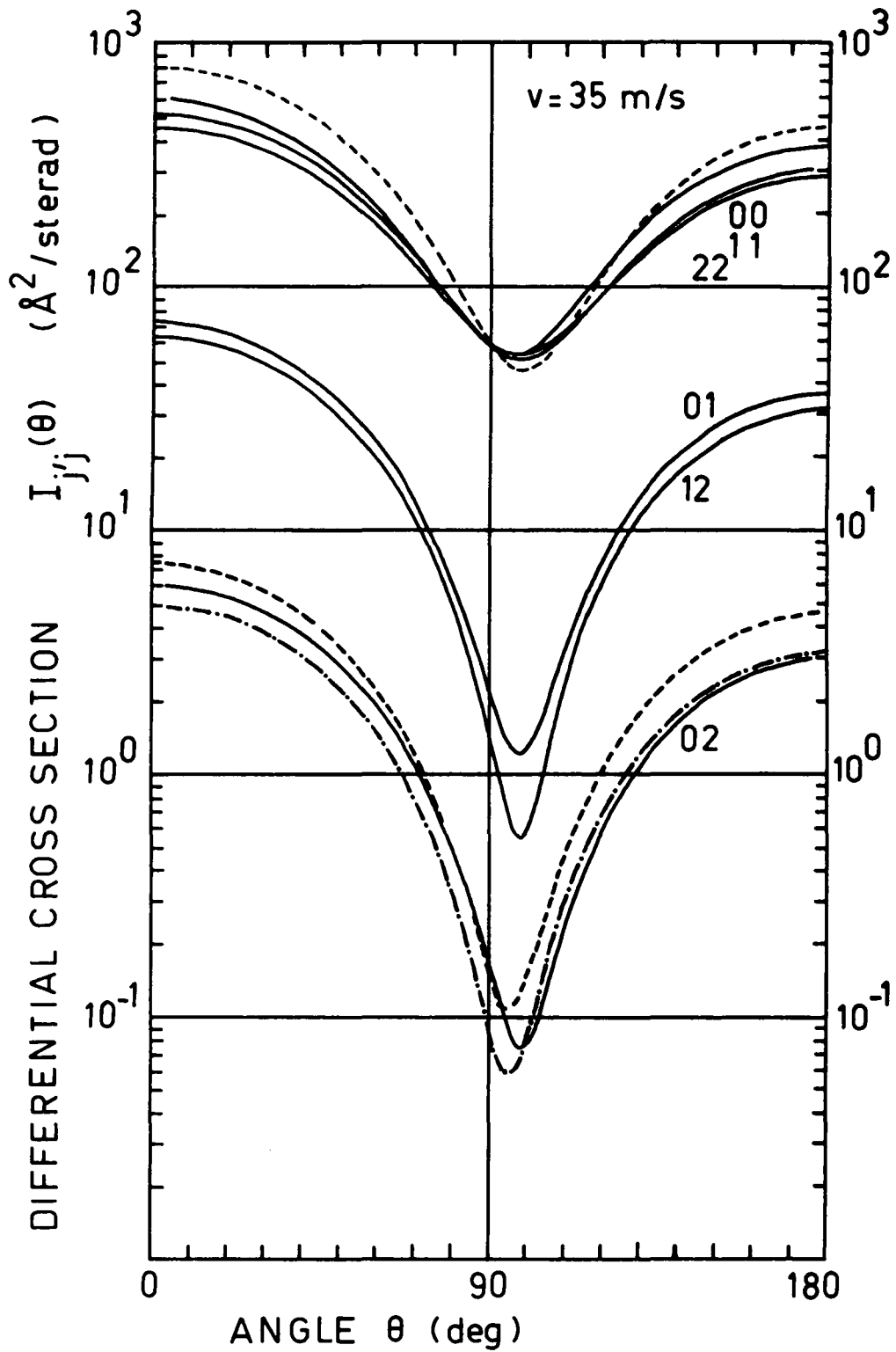
De elastische diffusie- en viscositeitsbotsingsdoorsneden wor- den gegeven door:

$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{\pi}{(2j+1) \cdot k_{jj}^2} \cdot (A_0 - 1/3A_1) \quad (3)$$

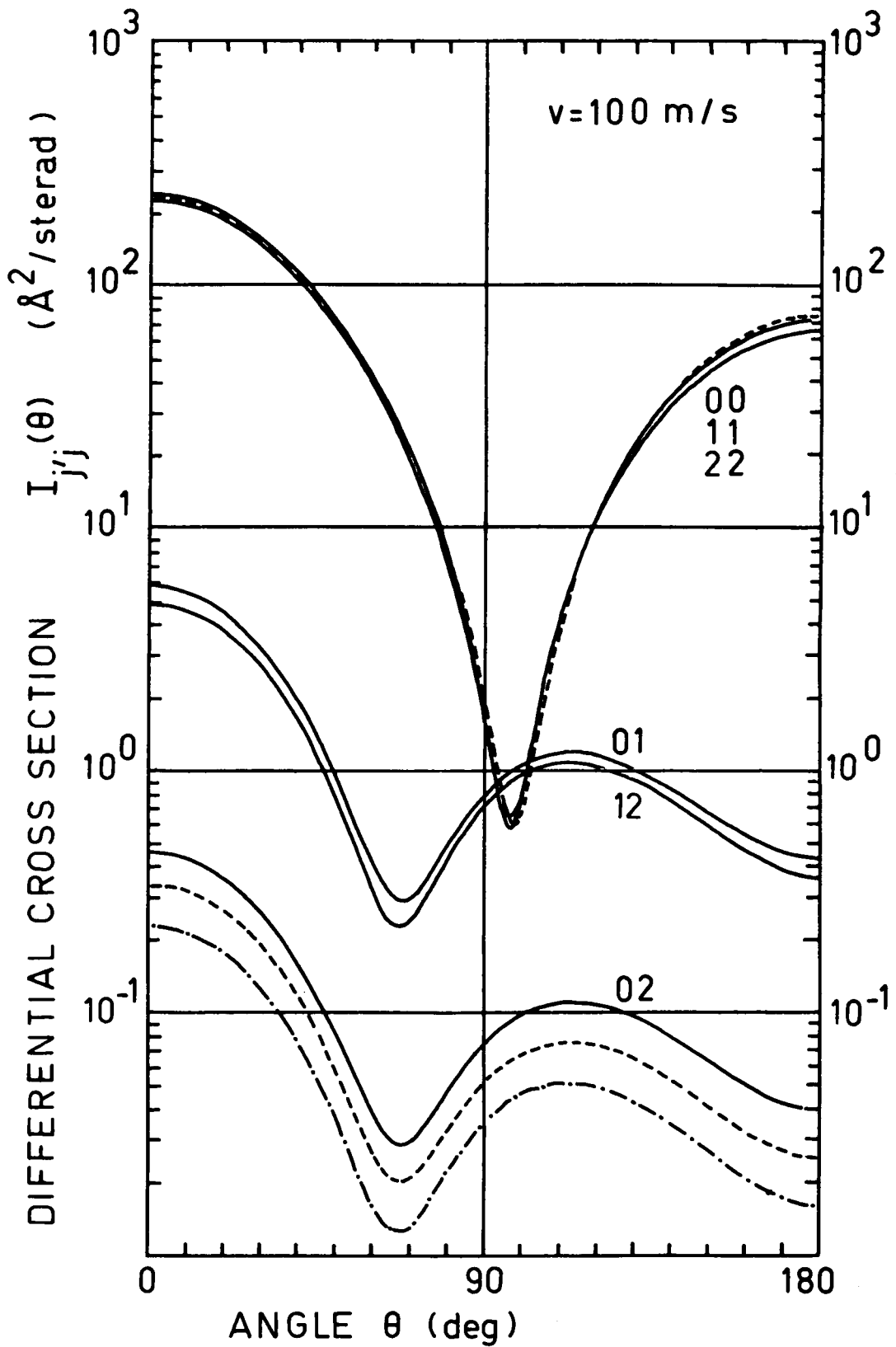
$$\text{en: } \sigma_{\text{visc}} = \frac{2\pi}{3(2j+1) \cdot k_{jj}^2} \cdot (A_0 - 1/5A_2) \quad (4)$$

volgens Arthurs and Dalgarno ¹, en worden dus bepaald door de eerste A_λ termen. Deze diffusiebotsingsdoorsneden zullen dus gevoelig zijn voor de potentiaalverschillen die wij hier op het oog hebben.

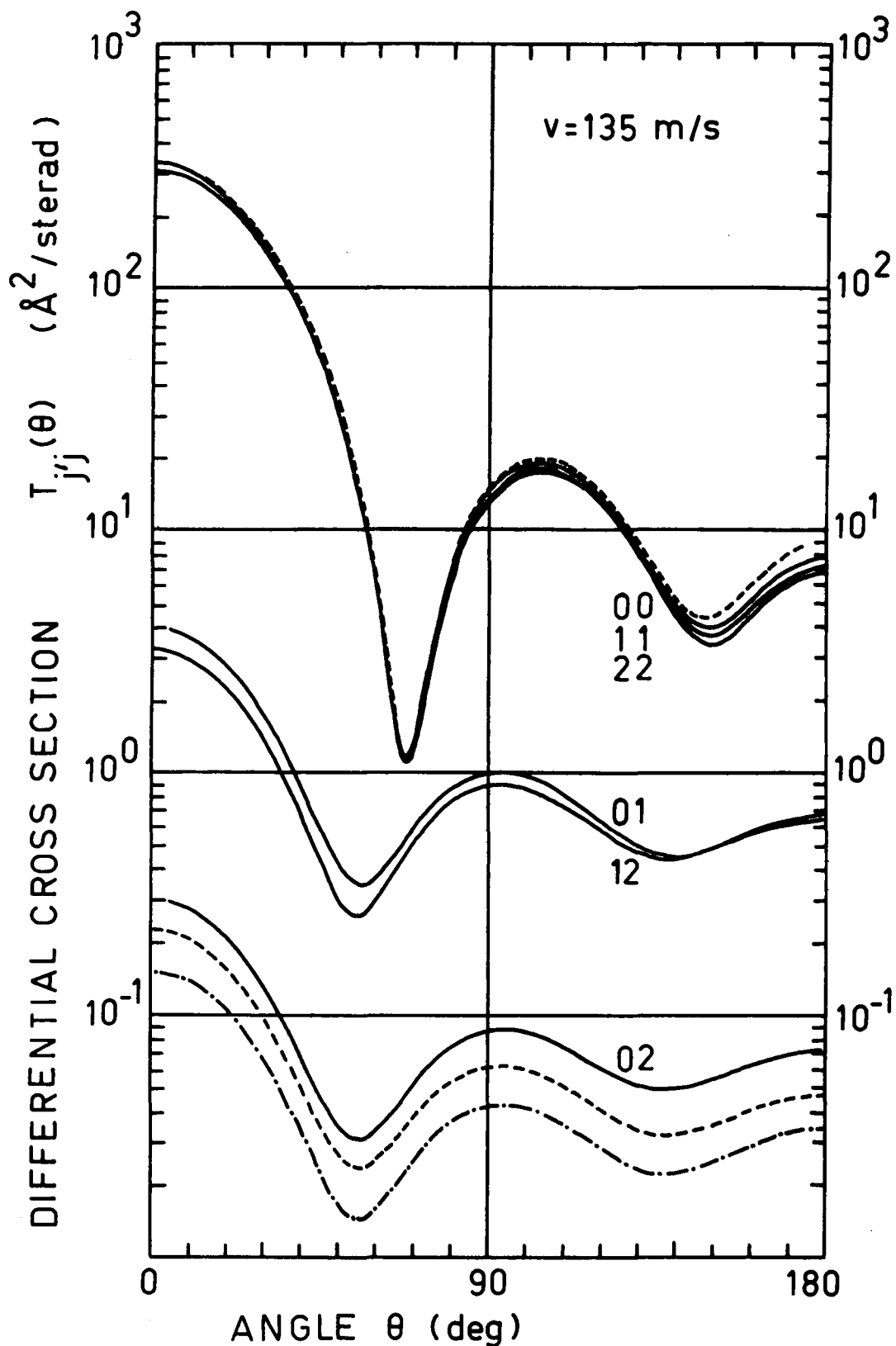
De anisotropieparameters q_6 en q_{12} in formule (1) die in onze berekeningen zijn gebruikt zijn afkomstig van experimenten. Wij wensen nu de vraag te beantwoorden of het mogelijk is de strooïng van asymmetrische moleculen te beschrijven met het anisotropiepotentiaalmodel (1), zoals in de literatuur gebruike- lijk is bij de analyse van experimenten. Hiertoe voerden wij berekeningen uit voor verschillende waarden van q_6 en q_{12} , zie tabel III.



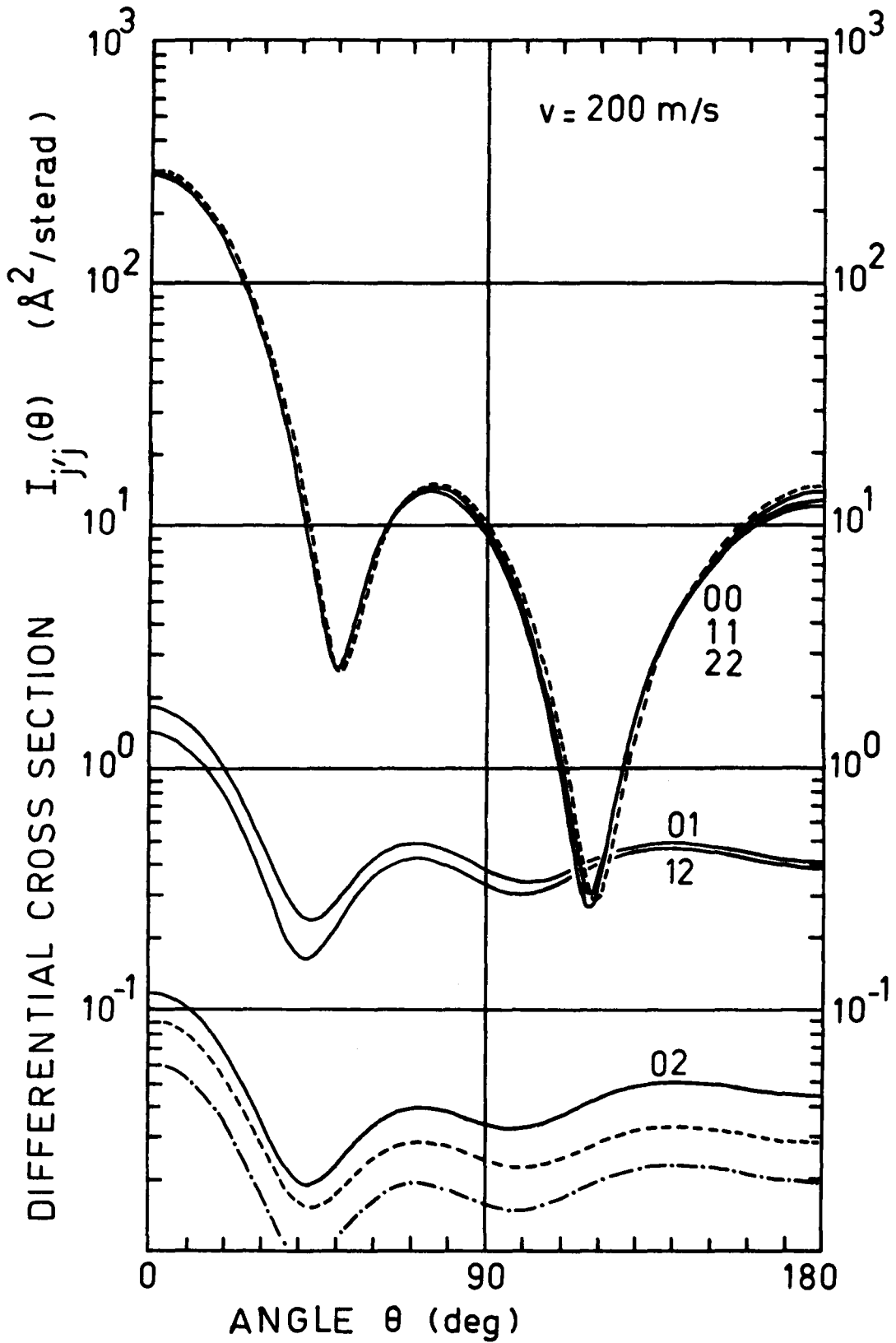
Grafiek nr.6. Differentiële botsingsdoorsneden als functie van de strooihoek θ (massamiddelpuntsysteem). Relatieve snelheid 35 m/sec.
 (-----) : He-D₂ met v_{aniso} ; (—) : He-HT met v_{asym} ;
 (-.-.-) : He-HT met v_{aniso} .



Grafiek nr.7. Differentiële botsingsdoorsneden als functie van de strooihoek θ (massamiddelpuntstelsel). Relatieve snelheid 100 m/sec.
(-----) : He-D₂ met v_{aniso} ; (——) : He-HeT met v_{asym}
(-.-.-) : He-HeT met v_{aniso} .

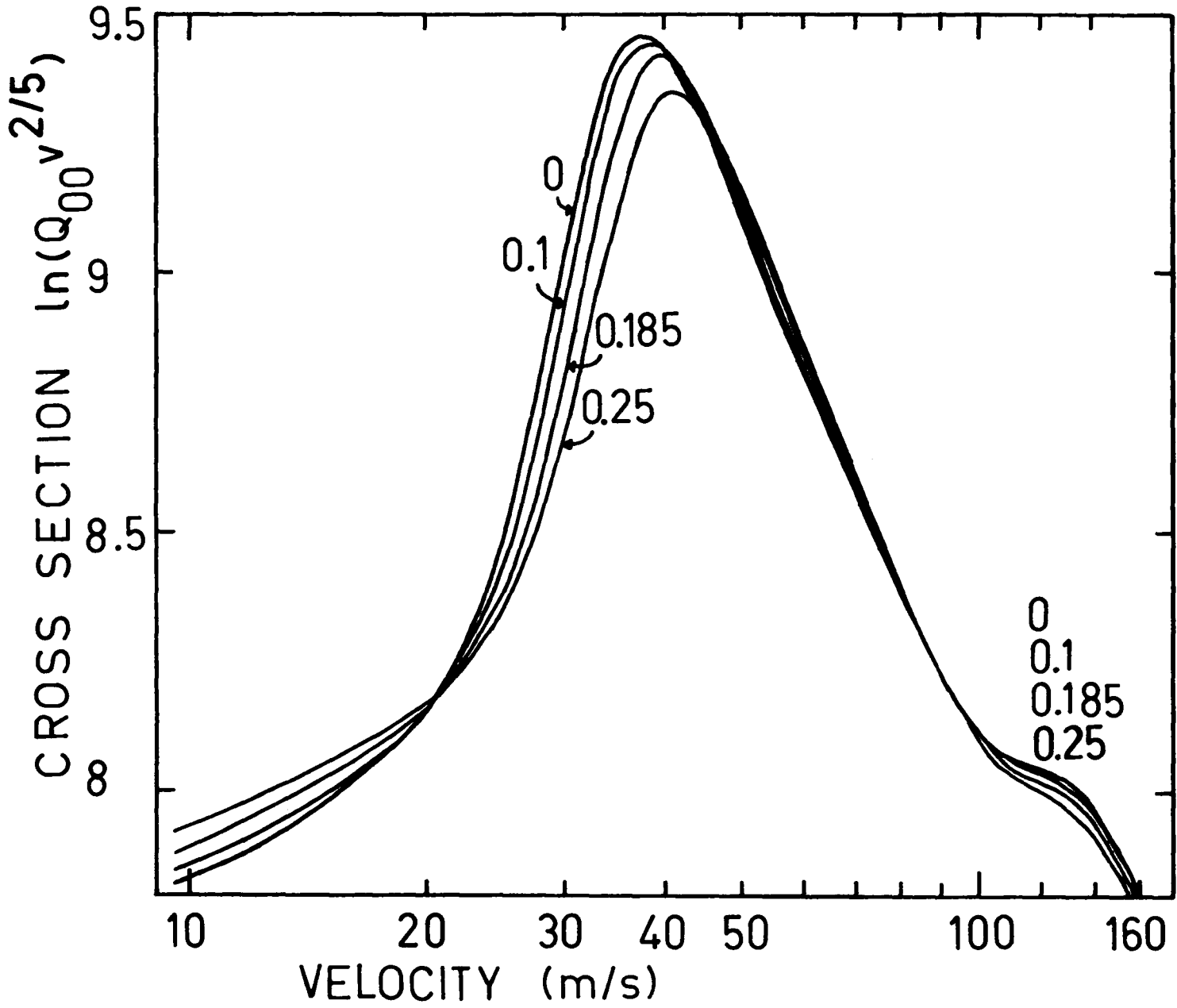


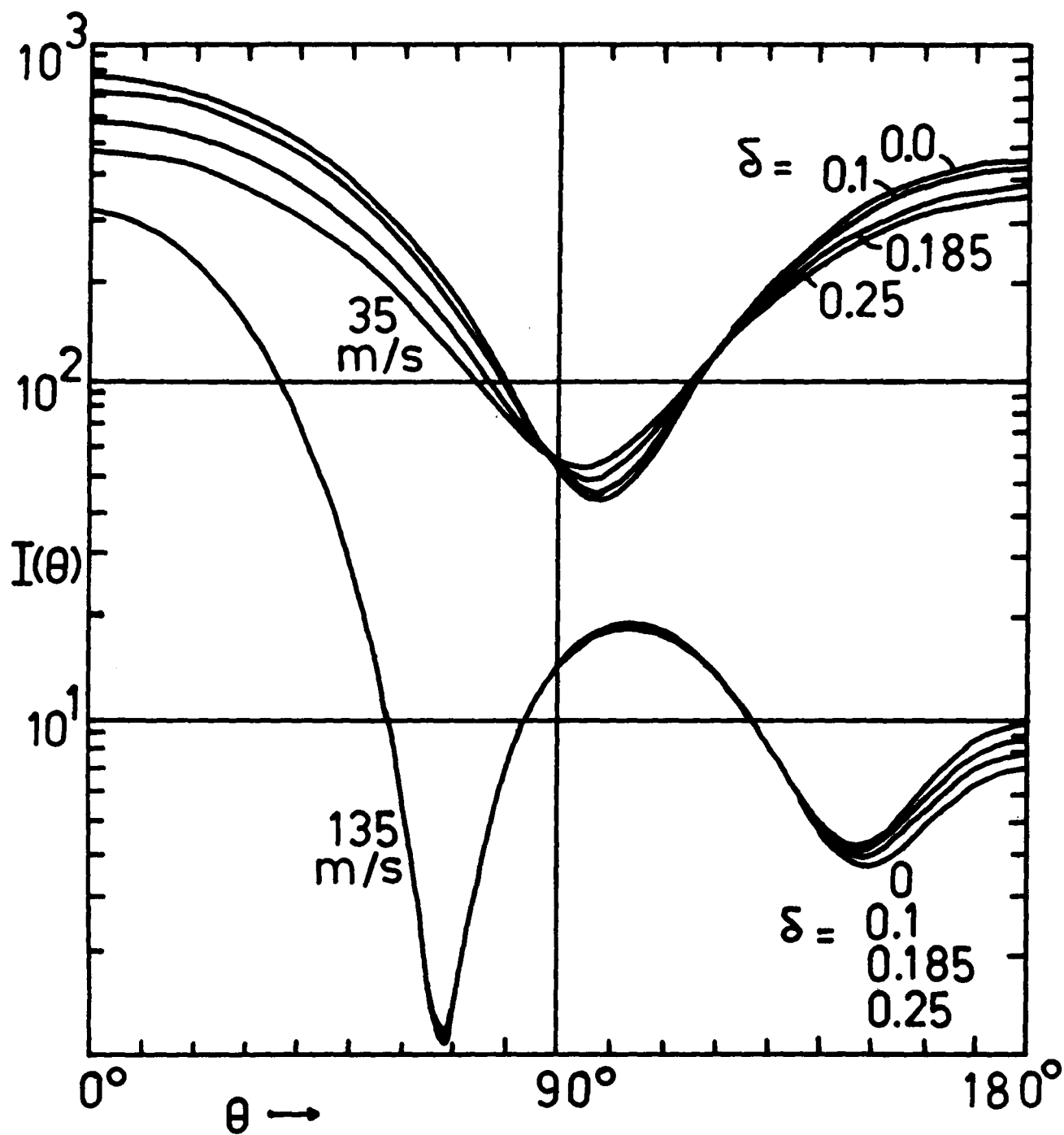
Grafiek nr.8. Differentiële botsingsdoorsneden als functie van de strooihoek θ (massamiddelpuntsysteem). Relatieve snelheid 135 m/sec.
 (—) : He-D₂ met V_{aniso} ; (—) : He-HT met V_{asym} ;
 (-.-.-) : He-HT met V_{aniso} .



Grafiek nr.9. Differentiële botsingsdoorsneden als functie van de strooihoek θ (massamiddelpuntsysteem). Relatieve snelheid 200 m/sec.
 (-----) : He-D₂ met V_{aniso} ; (——) : He-HT met V_{asym} ;
 (-.-.-) : He-HT met V_{aniso} .

Grafiek nr.10. De orbiting maxima voor verschillende waarden van de asymmetrie-parameter δ .





Grafiek nr.11. Differentiële botsingsdoorsneden voor verschillende waarden van de asymmetrie-parameter δ , bij de energieën waarvoor de orbitingmaxima optreden.

Het blijkt mogelijk te zijn ofwel de elastische botsingsdoorsnede ofwel de inelastische botsingsdoorsnede te beschrijven met het anisotropiemodel, door de parameters aan te passen. De daarbij noodzakelijke waarden van q_6 en q_{12} zijn bijzonder onwaarschijnlijk met het oog op het verband tussen deze parameters en de electronenpolariseerbaarheid¹⁸.

Er zijn geen waarden van q_6 en q_{12} die de resultaten van He-HT met V_{asym} zowel elastisch als inelastisch kunnen bereiken.

Experimentele verificatie.

De experimentele verificatie van de ontdekte verschillen in de botsingsdoorsneden van He-D₂ en He-HT wordt door verschillende factoren bemoeilijkt. De lichte systemen en lage energieën zijn experimenteel nauwelijks toegankelijk. In publicaties over moleculaire bundelexperimenten worden bovendien weinig gegevens over brontemperatuur en dergelijke vermeld, zodat sommatie over de distributie van rotatietoestanden, met het doel experimentele resultaten te voorspellen of na te rekenen, niet kan worden uitgevoerd.

Duidelijk blijkt uit de berekeningen dat effecten tengevolge van de anisotropie van He-D₂ te gering zijn om ze experimenteel te kunnen meten, als men geen scheiding kan maken tussen elastische en inelastische botsingsdoorsneden. Het verschil in de asymmetrie- en de anisotropieeffecten ligt voornamelijk in de absolute grootte van de botsingsdoorsnede-kurven en weinig in de vorm. De experimenten zijn echter juist in absolute schaling zeer onnauwkeurig (16% voor He en Ne totale botsingsdoorsnede¹⁹). Meer mogelijkheden bieden wellicht zwaardere, sterk asymmetrische en sterker gekoppelde systemen, alsmede diffusie-experimenten zoals hierboven reeds opgemerkt. Doch theoretische berekeningen voor dergelijke systemen wachten op snellere computers.

TABEL I. Convergentie van totale inelastische botsingsdoorsneden, voor overgang van de j naar de j' rotatietoestand van HT (\mathbb{R}^2), voor de ontwikkeling van de asymmetrische potentiaal in Legendre polynomen (2). De getallen boven de kolommen geven aan de hoogste meegenomen Legendre polynoom $P_k(y)$. De totale gereduceerde energie $E/\epsilon = K = 29.3205$ terwijl $\delta = 0.185 \mathbb{R}$.

j', j	k=2	k=3	k=4
2 0	0.0373122	0.0423818	0.0420451
2 1	0.223137	0.218858	0.219174
0 2	17.6807	20.0860	19.9238
1 2	211.516	207.458	207.761
2 2	2032.73	2033.40	2033.16

TABEL II. Rotatie-energieniveaus van D_2 en HT gegeven in eenheden van de diepte van de potentiaalput ϵ , $\epsilon = 0.165 \cdot 10^{-15}$ erg.

	HT	D_2
$j = 0$	0	0
$j = 1$	9.769359	7.404810
$j = 2$	29.308078	22.214429
$j = 3$	58.616156	44.428858
$j = 4$	97.693593	74.048097

TABEL III. Totale botsingsdoorsneden (\mathbb{R}^2) van He-HT voor verschillende waarden van de anisotropie-parameters q_6 en q_{12} in $V_{\text{aniso}}(1)$. De totale gereduceerde energie $K = E/\epsilon = 29.3205$.

j', j	$q_{12} = 0$	$q_6 = 0$	0	0.378	0.7	0.378	0.378	0.378	V_{asym}
2, 0			0.0007	0.0369	0.0697	0.0283	0.0369	0.0426	0.0421
0, 2			0.3318	17.495	34.303	13.431	17.495	20.947	19.924
2, 2	3050.4	3004.5	3113.2	2397.7	2569.9	3113.2	2884.8	2033.2	

3. De Sams en Kouri methode voor complexe potentialen en geladen deeltjes.

3.1. Inleiding.

Gekoppelde kanalenproblemen in de kernfysica en in de moleculfysica verschillen in hun potentiaalmodellen. De oplossingmethode, slechts afhankelijk van de structuur der vergelijkingen, is in principe gelijk. Wij wensen nu de methode van Sams en Kouri uit te breiden voor toepassingen in de kernfysica.

Het optische potentiaalmodel, dat in strooi problemen in de kernfysica vaak gebruikt wordt, heeft als belangrijke verschillen met een moleculaire potentiaal, bij voorbeeld de Lennard-Jones potentiaal:

- de potentiaal heeft een imaginair deel.

De vergelijkingen kunnen slechts reeel gemaakt worden door strikte scheiding van reële en imaginaire delen. Het aantal gekoppelde vergelijkingen wordt hierdoor twee maal zo groot.

- de potentiaal kan een Coulombterm bevatten.

De Coulombpotentiaal gaat voor grote afstand r slechts zeer langzaam naar nul. De berekeningen dienen zeer ver (in r) doorgevoerd te worden ofwel de golffunctie moet in termen van Coulombgolffuncties worden uitgedrukt.

3.2. Complexe potentialen.

De recursierelatie in de methode van Sams en Kouri is:

$$\Psi_0(r_i) = j(r_i) \cdot \left[1 - \sum_{k=1}^{i-1} n(r_k) \cdot V(r_k) \cdot \Psi_0(r_k) \cdot \Delta_k \right] + n(r_i) \cdot \sum_{k=1}^{i-1} j(r_k) \cdot V(r_k) \cdot \Psi_0(r_k) \cdot \Delta_k \quad (1)$$

Voor een complexe potentiaal, $V = V_{re} + iV_{im}$ krijgen we na scheiding van reële en imaginaire delen een verdubbeling van het stelsel :

$$\begin{cases} \Psi_{re}(r_i) = j(r_i) \cdot \left[1 - \sum_{k=1}^{i-1} n(r_k) \cdot F_{re}(r_k) \right] + n(r_i) \cdot \sum_{k=1}^{i-1} j(r_k) \cdot F_{re}(r_k) \\ \Psi_{im}(r_i) = -j(r_i) \cdot \sum_{k=1}^{i-1} n(r_k) \cdot F_{im}(r_k) + n(r_i) \cdot \sum_{k=1}^{i-1} j(r_k) \cdot F_{im}(r_k) \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{met } F_{re}(r_k) &= [V_{re}(r_k) \cdot \psi_{re}^0(r_k) - V_{im}(r_k) \cdot \psi_{im}^0(r_k)] \cdot \Delta_k \\ F_{im}(r_k) &= [V_{re}(r_k) \cdot \psi_{im}^0(r_k) + V_{im}(r_k) \cdot \psi_{re}^0(r_k)] \cdot \Delta_k \end{aligned} \quad (3)$$

We stellen het verband tussen $\psi_0(r)$ en de radiële golf functie $\psi(r)$

$\psi(r) = \psi_0(r) \cdot N$, ofwel :

$$\psi_{re} + i\psi_{im} = \psi_{re}^0 \cdot N_{re} - \psi_{im}^0 \cdot N_{im} + i[\psi_{re}^0 \cdot N_{im} + \psi_{im}^0 \cdot N_{re}] \quad (5)$$

substitutie in (2) en opnieuw groeperen geeft :

$$\begin{aligned} \psi_{re}(r_i) &= j(r_i) \cdot \left[1 - \sum_{k=1}^{i-1} n(r_k) \cdot F_{re}(r_k) \right] \cdot N_{re} + n(r_i) \cdot \sum_{k=1}^{i-1} j(r_k) \cdot F_{re}(r_k) \cdot N_{re} \\ &\quad + j(r_i) \cdot \sum_{k=1}^{i-1} n(r_k) \cdot F_{im}(r_k) \cdot N_{im} - n(r_i) \cdot \sum_{k=1}^{i-1} j(r_k) \cdot F_{im}(r_k) \cdot N_{im} \\ \psi_{im}(r_i) &= j(r_i) \cdot \left[1 - \sum_{k=1}^{i-1} n(r_k) \cdot F_{re}(r_k) \right] \cdot N_{im} + n(r_i) \cdot \sum_{k=1}^{i-1} j(r_k) \cdot F_{re}(r_k) \cdot N_{im} \\ &\quad - j(r_i) \cdot \sum_{k=1}^{i-1} n(r_k) \cdot F_{im}(r_k) \cdot N_{re} + n(r_i) \cdot \sum_{k=1}^{i-1} j(r_k) \cdot F_{im}(r_k) \cdot N_{re} \end{aligned} \quad (6)$$

De T-matrix definitie is gekoppeld aan de asymptotische randvoorwaarde : (k is het golfgetal)

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi(r) = j(kr) + \frac{1}{2} \cdot k^{-1} \cdot T \cdot j(kr) + i n(kr) \quad (7)$$

ofwel :

$$\begin{aligned} \psi_{re}(r) &= j(r) \left[1 + \frac{1}{2} k^{-1} \cdot T_{re} \right] - n(r) \cdot \frac{1}{2} \cdot T_{im} \\ \psi_{im}(r) &= j(r) \cdot \frac{1}{2} k^{-1} \cdot T_{im} + n(r) \cdot \frac{1}{2} \cdot T_{re} \end{aligned} \quad (8)$$

Gelijkstellen van de coëfficiënten van $n(r)$ en $j(r)$ in vergelijkingen (6) en (8) levert vier vergelijkingen met vier onbekenden: N_{re}, N_{im}, T_{re} en T_{im} .

$$\begin{aligned} \text{Met de definities } k \cdot \left[1 - \sum_{k=1}^{i-1} n(r_k) \cdot F_{re}(r_k) \right] &= a \\ k \cdot \left[- \sum_{k=1}^{i-1} n(r_k) \cdot F_{im}(r_k) \right] &= b \\ \sum_{k=1}^{i-1} j(r_k) \cdot F_{re}(r_k) &= c \quad , \quad \sum_{k=1}^{i-1} j(r_k) \cdot F_{im}(r_k) = d \end{aligned}$$

en $a - d = A$, $b + c = B$

is de oplossing kort te schrijven:

$$\begin{aligned} N_{re} &= [B^{-1} \cdot A + A^{-1} \cdot B]^{-1} \cdot B^{-1} \cdot k \\ N_{im} &= [B^{-1} \cdot A + A^{-1} \cdot B]^{-1} \cdot A^{-1} \cdot k \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} T_{re} &= 2(d \cdot N_{re} + c \cdot N_{im}) \\ T_{im} &= 2(-c \cdot N_{re} + d \cdot N_{im}) \end{aligned} \quad (11)$$

Zo is dus uit de coëfficiënten van de (Ricatti-) Bessel en Neumann functies $j(r)$ en $n(r)$ in vergelijkingen (2) de T-matrix te vinden.

Hoewel de afleiding hier voor het enkel-kanaalsprobleem is gegeven, is geen gebruik gemaakt van commutatieve eigenschappen, zodat voor de matrixformulering van het veel-kanaalsprobleem geen wijzigingen behoeven te worden aangebracht.

3.3. De Coulombterm in de potentiaal.

Voor grote afstanden r tussen de deeltjes is, behalve de Coulomb-potentiaal, de interactie nul en de vergelijkingen in stelsel (1.4) zijn ontkoppeld met als oplossing

$$\psi_1 = \alpha \cdot F_1 + \beta \cdot G_1 \quad (1)$$

waarbij F_1 en G_1 respectievelijk de reguliere en de irreguliere Coulombgolffunctie^{20,21} is, en α en β constanten.

Voor de T-matrix geldt dan²² :

$$\psi = F - T \cdot [G + iF] \quad (2)$$

$$\text{Met de definitie } H = G + iF : \quad \psi = F - T \cdot H = F - H \cdot T \quad (3)$$

Laat het verband tussen ψ en ψ_0 gegeven worden door

$$\psi = \psi_0 \cdot N \quad (4)$$

$$\text{dan wordt (3):} \quad \psi_0 \cdot N = F - H \cdot T \quad (5)$$

Indien we oplossen analoog aan Gordon⁶ :

$$\text{voor een stelsel} \quad \psi_n = F \cdot X - H \cdot Y \quad (6)$$

met X en Y matrices die alleen constanten bevatten, dus

$\psi_n' = F' \cdot X - H' \cdot Y$ waarbij de accenten slaan op differentiatie naar r , geldt :

$$\begin{aligned} X &= [F' \cdot H - F \cdot H']^{-1} \cdot [H' \cdot \psi_n - H \cdot \psi_n'] = W^{-1} \cdot [H' \cdot \psi_n - H \cdot \psi_n'] \\ Y &= [F' \cdot H - F \cdot H']^{-1} \cdot [F' \cdot \psi_n - F \cdot \psi_n'] = W^{-1} \cdot [F' \cdot \psi_n - F \cdot \psi_n'] \end{aligned} \quad (7)$$

Vergelijking van (6) en (5) levert door gelijkstellen der coëfficiënten :

$$\Psi_n = \Psi_o \cdot N \cdot X \quad \text{en} \quad T \cdot X = Y \quad (8)$$

$$\text{zodat:} \quad T \cdot [H' \cdot \Psi_o - H \cdot \Psi_o'] = [F' \cdot \Psi_o - F \cdot \Psi_o'] \quad (9)$$

De vergelijking $T \cdot A = B$, met T, A en B complexe matrices ($T = T_{re} + iT_{im}$) heeft als oplossing, met scheiding van reële en imaginaire delen :

$$\begin{aligned} T_{re} &= \begin{bmatrix} B_{re} \cdot A_{im}^{-1} + B_{im} \cdot A_{re}^{-1} \\ B_{im} \cdot A_{im}^{-1} - B_{re} \cdot A_{re}^{-1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_{re} \cdot A_{im}^{-1} + A_{im} \cdot A_{re}^{-1} \\ A_{re} \cdot A_{im}^{-1} + A_{im} \cdot A_{re}^{-1} \end{bmatrix}^{-1} \\ T_{im} &= \begin{bmatrix} B_{re} \cdot A_{im}^{-1} + B_{im} \cdot A_{re}^{-1} \\ B_{im} \cdot A_{im}^{-1} - B_{re} \cdot A_{re}^{-1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} A_{re} \cdot A_{im}^{-1} + A_{im} \cdot A_{re}^{-1} \\ A_{re} \cdot A_{im}^{-1} + A_{im} \cdot A_{re}^{-1} \end{bmatrix}^{-1} \end{aligned} \quad (10)$$

met :

$$\begin{aligned} B_{re} &= F' \cdot \Psi_{re}^o - F \cdot \Psi_{re}^o \\ B_{im} &= F' \cdot \Psi_{im}^o - F \cdot \Psi_{im}^o \\ A_{re} &= G' \cdot \Psi_{re}^o - G \cdot \Psi_{re}^o - B_{im} \\ A_{im} &= G' \cdot \Psi_{im}^o - G \cdot \Psi_{im}^o + B_{re} \end{aligned} \quad (11)$$

Met betrekkelijk weinig bewerkingen (matrix-vermenigvuldigingen en -inversies) kan zo de T -matrix gevonden worden, indien de ongenormeerde radiële golffuncties Ψ_o en hun afgeleiden bekend zijn in een punt r waar de potentiaal, uitgezonderd de Coulombpotentiaal, uitgestorven is.

4. Conclusies.

Gekoppelde kanalenberekeningen voor de strooiing He-D₂ en He-HT zijn uitgevoerd voor verschillende potentiaalmodellen. Zij leveren duidelijke informatie over de effecten van de asymmetrieën van de anisotropie in de potentiaal op de botsingsdoorsneden. De invloed van het traagheidsmoment, de koppeling tussen de verschillende rotatietoestanden tijdens de strooiing heeft in de botsingsdoorsneden een duidelijk effect.

Het effect van de asymmetrie is een orde groter dan dat van de anisotropie en duidelijk verschillend. Anisotropieparameters die het gedrag van asymmetrische moleculen in experimenten beschrijven hebben daarom een onduidelijke fysische betekenis.

De resultaten van dit onderzoek zijn neergelegd in twee artikelen ^{14,15}.

De methode van Sams en Kouri voor het oplossen van een stelsel gekoppelde differentiaalvergelijkingen blijkt eenvoudig uitgebreid te kunnen worden voor toepassingen in de kernfysica, in het bijzonder voor het optische potentiaalmodel, en voor geladen deeltjes.

5. Referenties.

1. A.M. Arthurs and A. Dalgarno, Proc. Roy. Soc. A256, 540 (1960).
2. A.R. Edmonds, Angular momentum in quantum mechanics, Prins.Un. Press. (1957).
3. A. Messiah, Quantum Mechanics (Wiley, New York 1966), Vol I App.B.
4. J.M. Blatt and L.C. Biedernarn, Rev.Mod.Phys. 24, 258 (1952).
5. G. Raccah, Phys.Rev. 62, 438 (1942).
6. R.G. Gordon, J.Chem.Phys. 51, 14 (1969).
7. W.N. Sams and D.J. Kouri, J.Chem.Phys. 51, 4809 (1969); 51, 4815 (1969); 52, 4144 (1970); 53, 496 (1970).
8. N. Fastes and D. Secretst, J.Chem.Phys. 56, 640 (1972).
9. A.C. Allison, J.Computational Phys. 6, 378 (1970).
10. R. Gengenbach, Ch. Hahn, J.P. Toennies and W. Welz, Abstracts of the VII th. International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions (North Holland, Amsterdam 1971), 653.
11. C. Victor and A. Dalgarno, J.Chem Phys. 53, 1316 (1970).
12. H.C.A.M. Moerkerken and J. Reuss, in ref 10, p. 663.
13. J. van de Ree and J.Th. van Montfort, in ref. 10, p. 958.
14. J.Th. van Montfort, W.F. Heukels and J. van de Ree, J.Chem.Phys. 57, 947 (1972).
15. W.F. Heukels and J. van de Ree, J.Chem.Phys. 57, 1393 (1972).
16. D.J. Kouri, J.Chem.Phys. 45, 154 (1966).
17. E.F. Hayes, C.A. Wells and D.J. Kouri, Phys.Rev. A4, 1017 (1971).
18. H.G. Bennowitz, K.H. Kramer, W. Paul and J.P. Toennies, Z.Physik 177, 84 (1964).
19. H.P. Butz, R. Feltgen, H. Pauly, H. Vehmeyer and R.M. Yelland, Z.Physik 247, 60 (1971); R. Helbing, W. Gaide and H. Pauly, Z.Physik 208, 215 (1968).
20. M. Abramowitz and I.A. Stegun(Eds.), Natl.Bur.Std.(U.S.), Appl. Math.Ser. 55 (1964), 332, 538.
21. C. Fröberg, Rev.Mod.Phys. 27, 399 (1955).
22. N.K. Glendenning, Proc.Intern.School of Physics "Enrico Fermi", Vol. 40 (1967) 332.

23. E.F. Hayes and D.J. Kouri, *J.Chem.Phys.* 54, 878 (1971).
24. J.H. Wilkinson, *The algebraic eigenvalue problem*, London, Oxf.Un.Press 1965.

APPENDIX

Sams en Kouri integratie met trapeziumregel.

Evenals in hoofdstuk 1. wordt hier de notatie van Eastes and Secrest ⁸ gevolgd:

$$R(x) = \int_0^x j(x') \cdot V(x') \cdot \psi_0(x') \cdot dx' \quad (1)$$

$$Q(x) = 1 - \int_0^x n(x') \cdot V(x') \cdot \psi_0(x') \cdot dx' \quad (2)$$

$$\psi_0(x) = n(x) \cdot R(x) + j(x) \cdot Q(x) \quad (3)$$

Vervangen van de integralen door sommaties levert:

$$R(x_n) = \sum_{k=0}^n j(x_k) \cdot V(x_k) \cdot \psi_0(x_k) \cdot \Delta_k \quad (4)$$

$$Q(x_n) = 1 - \sum_{k=0}^n n(x_k) \cdot V(x_k) \cdot \psi_0(x_k) \cdot \Delta_k$$

$$r(x_k) = j(x_k) \cdot V(x_k) \cdot \psi_0(x_k) \quad R(x_n) = R(x_{n-1}) + r(x_n) \cdot \Delta_1 + r(x_{n-1}) \cdot \Delta_0 \quad (5)$$

$$q(x_k) = -n(x_k) \cdot V(x_k) \cdot \psi_0(x_k) \quad Q(x_n) = Q(x_{n-1}) + q(x_n) \cdot \Delta_1 + q(x_{n-1}) \cdot \Delta_0$$

waarbij Δ_k de quadratuurgewichten zijn, in het geval van de trapeziumregel geldt $\Delta_k = 1/2 \cdot h$, h is de staplengte in x : $h = x_n - x_{n-1}$.

We definiëren nu $R'(x)$ en $Q'(x)$:

$$\begin{aligned} R'(x_{n-1}) &= R(x_{n-1}) + r(x_{n-1}) \cdot \Delta_0 & R(x_n) &= R'(x_{n-1}) + r(x_n) \cdot \Delta_1 \\ Q'(x_{n-1}) &= Q(x_{n-1}) + q(x_{n-1}) \cdot \Delta_1 & Q(x_n) &= Q'(x_{n-1}) + q(x_n) \cdot \Delta_1 \end{aligned} \quad (6)$$

Met de hulprelatie $n(x_k) \cdot r(x_k) + j(x_k) \cdot q(x_k) = 0$ vallen in vergelijking (3) de n^e termen weg:

$$\underline{\underline{\psi_0(x_n) = n(x_n) \cdot R'(x_{n-1}) + j(x_n) \cdot Q'(x_{n-1})}} \quad (7)$$

Het uitschrijven voor de volgende stap levert de recursierelatie voor $R'(x_n)$ en $Q'(x_n)$:

$$\begin{aligned} R'(x_n) &= R'(x_{n-1}) + r(x_n) \cdot [\Delta_0 + \Delta_1] \\ Q'(x_n) &= Q'(x_{n-1}) + q(x_n) \cdot [\Delta_0 + \Delta_1] \end{aligned} \quad (8)$$

We gebruiken deze $R'(x)$ en $Q'(x)$ om stapsgewijze de golffuncties $\psi_0(x)$ te berekenen. Bij stapvergroting en bij het beëindigen van de integratie (x zo groot dat $V(x) \approx 0$) gaan we over op $R(x)$ en $Q(x)$. Niet uit het oog verloren mag gaan, dat de berekening van de golffuncties $\psi_0(x)$ in feite een hulpberekening is. $\psi_0(x)$ is niet de echte radiële golffunctie, zie vergelijking (1.19). Daarentegen leveren R en $Q(x \rightarrow \infty)$ rechtsstreeks de T-matrix.

Het schema voor de computerberekening ziet er als volgt uit:

- a. Initialiseer $R'(x_0) = 0$, $Q'(x_0) = 1$ in een punt x_0 (hardcore).
- b. Eerste stap: $\psi_0(x_1) = 0$ met (7);
 $R'(x_1) = 0$ en $Q'(x_1) = 1$ met (8); zet $n = 2$.
- c. Gegeven $R'(x_{n-1})$ en $Q'(x_{n-1})$, genereer de functies $n(x_n)$ en $j(x_n)$ en bereken $V(x_n)$. Bereken $\psi_0(x_n)$ met (7).
- d. Bereken $r(x_n)$ en $q(x_n)$ met (5);
bereken $R'(x_n)$ en $Q'(x_n)$ met (8).
- e. Zet $n := n+1$. Indien $V(x_n) \approx 0$ dan ga naar f., anders naar c.
- f. Bereken $R(x_n)$ en $Q(x_n)$ met (6).
Bereken de S- of T-matrix elementen.

Het integreren met de Simpson-regel in plaats van met de trapeziumregel, leverde Hayes and Kouri²³ een tijdwinst op van ongeveer 20%.

De berekeningen verlopen wat ingewikkelder door het volgende probleem: de matrices die de golffuncties $\psi_0(x)$ en de coëfficiënten $R'(x)$ en $Q'(x)$ bevatten worden tijdens de integratie "slecht", dat wil zeggen niet diagonaaldominant. De niet-diagonaaltermen groeien met name in klassiek verboden gebieden vaak sterk. Dit geeft licht aanleiding tot getalverlies waardoor de vergelijkingen afhankelijk kunnen worden. De moeilijkheden worden voorkomen door regelmatig te stabiliseren: de matrices door een transformatie minder "slecht" te maken. Wij gebruiken de methode van Householder²⁴, waarbij de matrix $\psi_0(x)$ in bovendriehoekvorm wordt gebracht.

Door koppeling van de stabilisatie aan een verandering van de stapgrootte (Het criterium voor stapvergroting is de tweede

afgeleide van $R'(x)$ en $Q'(x)$), zijn wij in staat een tijdwinst te boeken van ruim 50% ten opzichte van het oorspronkelijke programma van Kouri.