

Einblicke in die atomare Vielteilchendynamik von Streuprozessen durch ab-initio-Rechnungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Phys. Myroslav Zapukhlyak

aus Ivano-Frankivsk, Ukraine

genehmigt von der
Fakultät für Material- und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
5. Dezember 2008

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Material- und Naturwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Clausthal, 21.10.2008

Myroslav Zapukhlyak

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zu Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat, und dass ich noch kein Promotionsversuch unternommen habe.

Clausthal, 21.10.2008

Myroslav Zapukhlyak

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. W. Daum

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. T. Kirchner

Berichterstatter: Prof. Dr. P. E. Blöchl

Berichterstatter: Prof. Dr. H. J. Lüdde

Für meine Familie

Kurzfassung:

Die Beschreibung der Zeitentwicklung von Vielteilchensystemen bleibt trotz der beträchtlichen Fortschritte eines der grundlegenden Probleme in der theoretischen Physik und Chemie. Die vorliegende Arbeit leistet einen theoretischen Beitrag zum Verständnis der Vielteilchendynamik in inelastischen Ion-Atom-Stößen. Für die Erforschung der Vielteilchendynamik von Ion-Atom-Streusystemen sind die Streuexperimente mit Recoil-Ion Momentum Spectroscopy (RIMS) heutzutage leistungsfähige und präzise experimentelle Methoden. In ähnlicher Weise bieten die mit dem Rechner modellierten Ion-Atom-Streuprozesse eine gute Gelegenheit, viele fundamentale Aspekte der zugrundeliegenden Mechanismen in den Vielteilchensystemen theoretisch zu untersuchen.

In dieser Arbeit wurde Vielelektronendynamik in Ion-Helium-Stößen und Proton-Natrium-Stößen theoretisch untersucht. Die Beschreibung basiert auf der semiklassischen Näherung mit der geraden Bahn für die Projektilbewegung. Das Ion-Atom-Stoßproblem wird damit auf ein zeitabhängiges Vielelektronenproblem reduziert und in der nichtrelativistischen Näherung mit der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung beschrieben.

Die Lösung des Vielelektronenproblems erfolgt im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für das wechselwirkende Vielelektronenproblem wird auf das System der zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen transformiert und mit der Zwei-Zentren-Basis-Generator-Methode gelöst. Das unbekannte zeitabhängige Austausch-Korrelations-Einteilchenpotential erzwingt verschiedene Näherungen in dem zeitabhängigen Kohn-Sham-Schema. In dieser Arbeit wurde das Modell der unabhängigen Elektronen als Grundmodell verwendet, in dem die Elektron-Elektron-Korrelation in allen Teilen und in allen Schritten konsistent vernachlässigt wird. Auf dieser Grundlage ist es möglich geworden, quantitative Vergleiche mit aktuellen RIMS-Messdaten durchzuführen. Differentielle Wirkungsquerschnitte für verschiedene Ein- und Zweielektronenprozesse wurden in der sogenannten Eikonalnäherung für die Stoßsysteme $p - \text{He}$, $\text{He}^{2+} - \text{He}$ und $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$ ($q=15-18$) berechnet und mit experimentellen RIMS-Daten und anderen Theorien verglichen. Die experimentell beobachtete komplizierte Vielelektronendynamik, an der die Elektronen aus der äußeren Schale und den inneren Schalen des Natrium-Atoms beteiligt sind, wurde im Stoßsystem $p - \text{Na}$ durch die quantenmechanische Rechnung theoretisch bestätigt.

Die Einsetzbarkeit des Modells unabhängiger Elektronen wurde hiermit aus verschiedenen Richtungen kritisch abgetastet. Aufgrund der erzielten Ergebnisse wurde eine gute Leistung des verwendeten theoretischen Modells in der Beschreibung der experimentellen Daten bei den betrachteten Stoßsystemen festgestellt. Es wurden jedoch einzelne Bereiche identifiziert, in denen die korrelierte Dynamik möglicherweise eine wichtige Rolle spielt, und die als zukunftssträchtig für die weitere Forschung betrachtet werden können.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
1.1	Ion-Atom-Streuproblem und Stand der Forschung	5
1.2	Aufgabenstellung für diese Arbeit	10
2	Theoretische Beschreibung von Ion-Atom-Stößen	13
2.1	Übersicht	13
2.2	Semiklassische Näherung der Ion-Atom-Stöße	16
2.3	Vielelektronenproblem	22
2.4	Basisentwicklungsverfahren für die Ion-Atom-Stöße	26
2.5	Andere theoretische Modelle für das Ion-Atom-Stoßproblem	30
3	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie und Basis-Generator-Methode	38
3.1	Einführung in die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	38
3.2	Abbildung des Vielelektronenproblems auf ein Einteilchenproblem . . .	41
3.3	Basis-Generator-Methode	49
3.3.1	Optisches Potential	50
3.3.2	Gekoppelte Kanalgleichungen	51
3.3.3	Konstruktion des optimierten Darstellungsraums	52
3.3.4	Konzept der Basis-Generator-Methode	54
3.3.5	Implementierung der Basis-Generator-Methode	56
3.4	Zwei-Zentren-Basis-Generator-Methode	60
4	Auswertung der TCBGM-Ausgangsdaten und Berechnung von Ob-	64
	servablen	
4.1	Amplituden und Wahrscheinlichkeiten des Streuprozesses	65
4.2	Berechnung der TCS für Ein- und Vielelektronenprozesse	69
4.3	Berechnung der DCS für Ein- und Vielelektronenprozesse	71
4.3.1	DCS in der klassischen Streutheorie	72
4.3.2	DCS in der quantenmechanischen Streutheorie	74
4.3.3	Eikonalnäherung	75
4.3.4	Modelle für Amplituden von Vielelektronenprozessen	79
5	Testrechnungen für das Stoßsystem $p - H$	84
6	Ionenstöße an Helium	96
6.1	Elektronendynamik im Stoßsystem $p - He$	97

6.1.1	Differentielle Wirkungsquerschnitte für inelastische Ein- und Zweielektronenprozesse	100
6.1.1.1	Einfacheinfang	101
6.1.1.2	Transferanregung	112
6.1.2	Relative Wirkungsquerschnitte	115
6.2	Elektronendynamik im Stoßsystem $\text{He}^{2+} - \text{He}$	119
6.2.1	Totale Wirkungsquerschnitte für Einfach- und Doppeleinfang . .	120
6.2.2	Differentielle Wirkungsquerschnitte für Ein- und Zweielektronenprozesse	122
6.3	Elektronendynamik im Stoßsystem $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$ ($q=15-18$)	127
6.3.1	Einfacheinfang	129
6.3.2	Doppeleinfang	138
7	Elektronendynamik in p – Na Stößen	143
7.1	Quasi-Einelektronensystem oder Vielelektronensystem?	144
7.2	Anregung	147
7.3	Ionisation und Einfang	147
7.4	Einfachverlust, Doppelverlust und Transferionisation	153
7.5	Einelektroneneinfang aus den inneren Schalen mit Targetanregung . . .	157
8	Zusammenfassung und Ausblick	159
9	Anhang	163
9.1	Physikalische Größen im atomaren Einheitensystem	163
9.2	Schwerpunkt- und Relativkoordinaten	163
9.3	Klassische Trajektorie und die Ablenkungsfunktion	164
9.4	Matrixelemente in BGM	167
9.5	Matrixelemente in TCBGM	169
9.6	Eikonalstreuamplitude	172
9.7	Eikonalphasen für verschiedene Potentiale	175
	Literaturverzeichnis	187

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
BGM	Basis Generator Method
CDW	Continuum Distorted Wave
COLTRIMS	Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy
CTMC	Classical Trajectory Monte-Carlo Method
DCS	Differential Cross Section
DFT	Density Functional Theory
FCA	Frozen Correlation Approximation
FEM	Finite Element Method
FIM	Forced Impulse Method
IEM	Independent Electron Model
IEV	Independent Event Model
IPM	Independent Particle Model
ISC	Inner Shell Capture
MOTRIMS	Magneto-Optical Trap Recoil Ion Momentum Spectroscopy
OBK	Oppenheimer-Brinkman-Kramers approximation
OPM	Optimized Potential Method
OSC	Outer Shell Capture
RIMS	Recoil Ion Momentum Spectroscopy
SCA	Semiclassical Approximation
TCBGM	Two Center Basis Generator Method
TCS	Total Cross Section
TDDFT	Time Dependent Density Functional Theory
TDHF	Time Dependent Hartree Fock
TDOPM	Time Dependent Optimized Potential Method
TDSE	Time Dependent Schrödinger Equation
XTCBGM	Extended Two Center Basis Generator Method

Kapitel 1

Einleitung

Wir leben in einer aus Atomen aufgebauten Welt. Die extrem begrenzten Möglichkeiten der Wissenschaft des klassischen Altertums (nur Beobachtung und fast keine Experimente) in Verbindung mit der scharfen philosophischen Neugier haben zur Geburt vieler Hypothesen und Erklärungen der Welt geführt. Die Existenz der Atome und dass diese die Bauteilchen der Materie sind, konnten sich in der Antike aber nur wenige Weise mit Weitblick vorstellen.¹

Erst im vorletzten Jahrhundert wurde die Existenz der Atome experimentell nachgewiesen und die wissenschaftliche Auffassung ist dazu gelangt, dass die Welt eher als eine dynamische Konstruktion von sich bewegenden Partikeln betrachtet wird und dass diese Partikel durch einige fundamentale Kräfte angetrieben werden. Nur solch eine Kombination schafft die Grundlage für die reiche Vielfalt von Phänomenen in unserer Welt: von Sternexplosionen bis zur Evolution des Lebens.

Eins der grundlegendsten Probleme in der theoretischen Physik und Chemie ist die Beschreibung der Struktur und der Dynamik der Vielelektronensysteme. Der Begriff der Vielelektronensysteme umfasst die einzelnen Atome als die grundlegendsten Bausteine der gewöhnlichen Materie, enthält alle Arten von molekularen Systemen und erstreckt sich auf die Oberflächen der Festkörper und die Festkörper selbst.

Für die Erforschung der atomaren Struktur und der dynamischen Eigenschaften der Atome und Moleküle gibt es für uns einen besonders aufschlussreichen Weg – die Teilchen miteinander zusammenstoßen zu lassen und die Verteilung der Teilchen und der Produkte nach dem Stoß zu untersuchen. Streuexperimente sind heutzutage leistungsfähige Versuchsmethoden für die Erforschung des Aufbaus der subatomaren Teilchen, Atomkerne, Atome, Moleküle und Festkörper.

In der Kernphysik und in der Elementarteilchenphysik interessiert man sich für die Struktur der Teilchen. Diese Information lässt sich auch aus dem Streuproblem theoretisch und experimentell ableiten. Im Stoß werden die Teilchen von der Anfangsrichtung abgelenkt und dabei kann sich natürlich auch der innere Zustand der Teilchen ändern. Aus der Vermessung dieser Ablenkung und der Änderung des inneren Zustandes der Teilchen ergeben sich weitgehende Folgerungen über den Charakter der zwischen den

¹Als Begründer der Atomistik werden Leukipp (500-440 v. u. Z.) und sein Nachfolger Demokrit aus Abdera (470-360 v. u. Z.) genannt. Nach Befinden dieser Philosophen bestehen alle Dinge aus den kleinsten unteilbaren Atomen. Demokrit sprach über die Atome: „Scheinbar ist Farbe, scheinbar ist Süßigkeit, scheinbar ist Bitterkeit, - wirklich sind nur Atome und Leere“. Der Anfang des Universums sind Atome und Leere; die Atome werden in dem Leeren umhergeschleudert.

Teilchen bestehenden Wechselwirkungen, die dreidimensionale Struktur der Teilchen und auch über die Struktur des energetischen Spektrums. Die Existenz der Atomkerne wurde von E. Rutherford im Jahr 1911 durch das Streuexperiment von α -Teilchen an einer Goldplatte bewiesen [1]. Die modernen Vorstellungen über die Kernstruktur gehen auch auf die experimentellen Daten der Neutronenstreuung an Kernen zurück. Streuexperimente sind die eigentliche Hauptquelle der Kenntnisse über die Eigenschaften der Kernkräfte und der Elementarteilchen. Aus diesen Grundbeispielen ist sehr einfach die Bedeutung und Wichtigkeit der Streutheorie einzuschätzen, die als eines der wichtigsten Kapitel der Quantenmechanik betrachtet wird.

Für etliche Jahrzehnte beanspruchten fundamentale Ionisations-, Transfer- und Anregungsprozesse in den interatomaren Stößen die Aufmerksamkeit, da diese Prozesse eine wichtige Rolle in diversen Gebieten der angewandten Physik, wie etwa Plasmaphysik, Astrophysik, oder Physik der Strahlung, sowie in anderen Zweigen der Wissenschaft (Quantenchemie, Biophysik, Medizin²) spielen. Das Verständnis dieser grundlegenden atomaren Mechanismen zeigt sich also als wichtig, nicht nur auf fundamentaler Seite, sondern bekommt gleichfalls eine praktische Bedeutung. Die Dynamik des Vielteilchenproblems (und auch unter anderem die Dynamik der Ion-Atom-Streuung) ist ein höchst kompliziertes Phänomen und schließt während des Stoßes die am Anfang am Target gebundenen Elektronen, die Atomkerne von Projektil und Target und die Wechselwirkung zwischen allen Teilchen in diesem System ein. Das gründliche Studium der von dem Ion induzierten Prozesse versorgt uns mit detaillierter Information über die Dynamik der Streumechanismen.

Ein Plasma, oft der vierte Zustand der Materie genannt, repräsentiert eine andere Situation, bei der Ion-Atom-Stöße eine äußerst wichtige Rolle spielen können. Ein Plasma, als ein Gemisch aus verschiedenen Teilchen – positiv und negativ geladenen Ionen, Elektronen, neutralen Teilchen – bildet sich durch die Wirkung einer Strahlquelle (Photonen, Elektronen, Ionen) auf das aus neutralen Atomen oder Molekülen bestehende Gas. Es entsteht z. B. bei elektrischen Entladungen in der Ionosphäre der planetaren Atmosphären und überdies ist das Plasma ein nativer Zustand der Materie in allen normalen Sternen und entsprechend auch in zukünftigen denkbaren Energiequellen: den Fusionsreaktoren. Plasmaphysik beschäftigt sich meistens mit geladenen Teilchen in äußeren elektrischen oder magnetischen Feldern. Die Grundwechselwirkung zwischen den Teilchen ist die Coulomb-Kraft, die wegen ihrer Reichweite sehr viele spezielle Eigenschaften des Plasmas verursacht. Wenn man sich für sehr verschiedene Prozesse im Plasma interessiert, kommt man sofort an die Frage der Berechnung von Wirkungsquerschnitten für entsprechende Reaktionen.

1.1 Ion-Atom-Streuproblem und Stand der Forschung

In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts kam das statistische Verhalten der Strahlen, die aus atomaren, molekularen oder anderen Teilchen der Mikrowelt bestehen, eindeu-

²Der Erfolg der Strahlentherapie mit geladenen Partikeln hängt z. B. kritisch von den zuverlässigen Datenbanken für die Wirkungsquerschnitte von nichtelastischen Phänomenen in energiereichen Stößen ab.

tig zum Vorschein. Dieses statistische Verhalten zeigte aber Besonderheiten, die sich nur bei Wellenphänomenen (Interferenz und Diffraktion) nachweisen lassen. Es existiert eine auffallende Ähnlichkeit zwischen dem Partikel- oder Flugbahnmodell (d. h. klassisch) von Atomstößen einerseits und der geometrischen Optik für die Beschreibung der Wechselwirkung des Lichtes mit der Materie. Die Kriterien für die Gültigkeit des Flugbahnmodells und der Strahlnäherung zu den jeweiligen Teilchen-Wellenphänomenen sind analog. Wenn die Wellenlänge des Lichtes (der Materiewellen von de Broglie) verglichen mit der charakteristischen Länge im Material klein ist, dann kann der Durchgang des Lichtes (des Teilchens) durch das Material mit den Strahlen (oder als klassisches Teilchen) ziemlich genau beschrieben werden.

Die klassischen Modelle für die Ion-Atom-Streuung nutzen wohldefinierte Flugbahnen des Projektils aus, um den Ort des Teilchens im Raum als Funktion der Zeit zu beschreiben. Derartige Modelle können modifiziert werden, um der statistischen Natur eines Prozesses zu entsprechen, indem man jede Trajektorie mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeit des Prozesses wichtet und mit einem bestimmten Stoßparameter assoziiert. Trotzdem bleibt das Modell klassisch.

Die Welleneigenschaften der elektromagnetischen Strahlung werden häufig mit einer Form des Young-Apparates für die Doppelschlitzebeugung veranschaulicht, in dem das Interferenzbild sich durch die verschiedenen optischen Weglängen der Strahlen bildet. Die Wellennatur der Materie wird häufig mit dem Elektronenbeugungsbild illustriert. Obgleich die Gleichungen, die die Ausbreitung der elektromagnetischen Strahlung (Maxwell-Gleichungen) und der nichtrelativistischen Materiewellen (Schrödinger-Gleichung) regeln, nicht dieselben sind, sind viele von den grundlegenden wellenähnlichen Eigenschaften der EM-Wellen und Materiewellen ziemlich ähnlich. Das sich in den letzten Jahrzehnten schnell entwickelnde Feld der Atom-Interferometrie, infolge der bedeutenden Fortschritte in der Atomoptik, ist ein gutes Beispiel dafür [2, 3].

Die Entwicklung der Atominterferometer wurde durch die Entwicklung optischer Elemente für die Manipulation der atomaren und molekularen de-Broglie-Wellen deutlich beschleunigt. Auch die Technologie für die Produktion und die Detektion der Atom- und der Molekülstrahlen von vielen verschiedenen Arten hat dazu merklich beigetragen. Sogar hoch entwickelte Überschallgeräte zur Erzeugung von Atom- und Molekülstrahlen können heutzutage mit mäßigen Kosten aus handelsüblichen Bestandteilen gebaut werden.

Die Messung der Wirkungsquerschnitte in den Ion-Atom-Stößen bleibt trotzdem experimentell sehr schwierig. Die Intensität nimmt zu größeren Streuwinkeln sehr schnell ab. Um eine ausreichende Statistik für die experimentell auswertbaren Daten zu sammeln, wird eine sehr lange Messzeit benötigt, was zusätzlich einen beträchtlichen technischen Aufwand für eine gute Winkelauflösung und Trennung der Ionen nach dem Streuvorgang erfordert. Auch die Erzeugung der Atom- und Ionenstrahlen fordert eine beträchtliche Sorgfalt. In Wirklichkeit werden die Experimente nicht mit einem monochromatischen Strahl durchgeführt, da moderne Atomquellen auch verhältnismäßig breite Geschwindigkeitsverteilungen haben. Die Geschwindigkeitsverteilung muss in der Analyse des Experiments, bei der die Interferenz der Materiewellen eine Rolle spielt, beachtet werden.

Recoil-Ion Momentum Spectroscopy (RIMS) bzw. Cold Target Recoil-Ion Momentum Spectroscopy (COLTRIMS) wurden vor mehr als einem Jahrzehnt (1994) [4, 5, 6, 7]

entwickelt, um die grundlegenden experimentellen Probleme zu überwinden und ein leistungsfähiges und präzises experimentelles Werkzeug zur Verfügung zu stellen, das die korrelierte Dynamik der bei Ion-Atom- und interatomaren Stößen verursachten Reaktionen zu erforschen erlaubt. Diese Technologie erlaubt es den Impulsvektor des Rückstoßions und der anderen Stoßprodukte nach dem Zusammenstoß im gesamten Raum-Winkelbereich zu ermitteln. Die besondere Idee ist hier die „inverse Kinematik“ nutzbar zu machen. Die Impulse der Produkte, die nach dem Stoß verschiedene Ladungen und Geschwindigkeiten haben, werden gemessen und die Dynamik der Wechselwirkung wird aus diesen Vektoren vollständig rekonstruiert. Eine sehr umfassende Übersicht über RIMS ist im Sammelwerk „Ten Years of COLTRIMS and Reaction Microscopes“ zu finden [8]. Dem Rückstoßion wird typischerweise ein Impuls übertragen, dessen Größe bestenfalls in der Ordnung von einigen a.u. liegt. Es wird eine sehr enge Impulsverteilung von Target und Projektilstrahl vor dem Stoß benötigt, damit die Messung überhaupt durchführbar wird. Das wird mit verschiedenen Verfahren und Techniken wie Überschallausbreitung, Kollimation der Strahlen oder Kreuzstrahlen gesichert.

Die Konzepte von COLTRIMS wurden bei den sogenannten MOTRIMS Experimenten [9, 10, 11] weiterentwickelt. Die entscheidende Änderung ist, dass die Targetatome nicht mit der Überschallausbreitungstechnik, sondern mit der sogenannten MOT (magneto-optical trap) gekühlt werden. Mit Hilfe der Laserkühlung und eines speziell geformten inhomogenen Magnetfeldes werden die Atome in der MOT gefangen. Dabei wird eine deutlich niedrigere Temperatur der Targetatome als in COLTRIMS erreicht. Auch die Begrenzung der Targetatome bei COLTRIMS auf leichte Edelgase (He, Ne, Ar- für die Hochauflösung) wird aufgehoben und als Target wird alles verwendet, was „sich in der MOT fangen lässt“.

Alle Alkali-Atome und Erdalkalimetalle können in einer MOT eingefangen werden, sie werden aber kaum in einen COLTRIMS-Überschall-Jet produziert und abgekühlt (da dort sehr schnell die Molekül- oder Clusterbildung beginnt). Insbesondere Alkali-Atome sind von besonderem Interesse, da sie ein aktives Elektron in der äußeren Schale haben und folglich gewisse Ähnlichkeiten mit atomarem Wasserstoff zeigen. Eine weitere interessante Möglichkeit, die die MOT anbietet, ist die mit den Einfangreaktionen zeitaufgelöste Überwachung von Laser-angeregten Atomen und die Besetzung der vom Laser angeregten Zustände.

In den letzten Jahrzehnten ist auch die theoretische Beschreibung von Ion-Atom-Stößen beträchtlich fortgeschritten. Zusammen mit der modernen Experimentalmethode werden jetzt sehr oft Effekte und Phänomene in den Mittelpunkt der Theorie gestellt, die früher nur als kleine Störungen oder Sonderfälle im Experiment betrachtet wurden. Schon in scheinbar einfachen atomaren Systemen mit wenigen Freiheitsgraden werden interessante und vielfältige Effekte (wie z. B. Projektil-Elektron-Target-Thomas-Streuung oder Projektil-Elektron-Elektron-Thomas-Streuung [12]) beobachtet.

Drei allgemeine Gruppen von theoretischen Verfahren werden zurzeit zum Studium von Ion-Atom-Stößen verwendet. Der ersten Gruppe liegt eine vollständige quantenmechanische Behandlung aller Teilchen (Elektronen und Kerne), die an dem Zusammenstoß beteiligt sind, zugrunde. Diese theoretische Behandlung kann die grundlegendste und detaillierteste Information über die Stoßdynamik erbringen. Da jedoch jeder mögliche Ion-Atom-Stoß mindestens drei Teilchen (zwei Kerne und ein Elektron)

miteinbezieht, stellt eine komplette quantenmechanische Beschreibung im Allgemeinen eine äußerst komplizierte Aufgabe dar. Die zweite Gruppe basiert auf der sogenannten semiklassischen Näherung. Innerhalb dieser Näherung werden die schweren Kerne des Ions und des Atoms als klassische Teilchen beschrieben, die sich entlang definierter Flugbahnen bewegen und nur die Elektronenbewegung im Feld der Kerne wird quantenmechanisch behandelt. In der letzten Gruppe werden alle Teilchen (Elektronen und Kerne) klassisch beschrieben. Die quantenmechanischen Eigenschaften der Elektronen in den gebundenen Zuständen des Targetatoms werden mit Hilfe einer speziellen statistischen Verteilungsfunktion simuliert.

Das Ion-Atom-Streuproblem ist ein echtes Vielteilchenproblem mit Wechselwirkung, das bei näherer theoretischer Betrachtung weder mit klassischer noch mit quantenmechanischer Beschreibung analytisch vollständig gelöst werden kann. Sogar für das einfachste Stoßsystem $p - H$ (Dreikörperproblem), sind einige Aspekte in den Ionisationsprozessen nicht vollständig verstanden.

„[...] This is to be done by improving the accuracy of calculations and by calculating and measuring ionization process in greater detail. In particular, the experimental data on energy distribution of electrons ejected in $p - H$ collisions are urgently needed.” [13]

Eine ähnliche Situation besteht bei dem Elektroneneinfang im Stoßsystem $p - H$ [14]. Die differentiellen Daten bezüglich des Projektils für den Einfang der Elektronen im keV-Energiebereich stammen noch aus der „vor-COLTRIMS“-Ära, da das Experiment mit atomarem Wasserstoff technologisch sehr kompliziert ist (man muss für eine Dissoziation des H_2 -Moleküls sorgen). Für einen stringenten Test der Theorie ist dies zusammen mit der unbekanntem Auflösungsfunktion des Apparates nicht ausreichend. Die experimentelle Auflösungsfunktion kann, wie ähnliche Beispiele von dem Stoßsystem $He^{2+} - He^+$ zeigen [15], sehr wichtig werden.

Nichtsdestoweniger ist das Stoßsystem $p - H$ das einfachste, was uns die Natur zur Verfügung stellt. Alle Theorien, die für die Erforschung der Elektronendynamik in einem Vielelektronenstoßsystem gedacht sind und diese Herausforderung annehmen (auch diese Arbeit ist keine Ausnahme) benutzen das System $p - H$ als einen Test für die Konvergenz der Theorie. Ein theoretisches Modell wird im Einsatz für das Dreikörperproblem geprüft, und mit den Ergebnissen können die Grundsätze getestet werden, auf denen das Modell basiert. Das bedeutet aber nicht sofort, dass dieses Modell auch für Systeme mit vielen Elektronen direkt anwendbar ist.

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in den Vielelektronensystemen erzeugt eine weitere Herausforderung für die Theorie. Der Übergang zu Streusystemen mit mehreren Elektronen ist ein qualitativer Sprung für die Komplexität des Problems. An dieser Stelle sind verschiedene Wege und Ansätze möglich, wie z. B. Time Dependent Hartree Fock (TDHF), Time Dependent Density Functional Theory (TDDFT), Störungstheorie oder direkte numerische Grid-Methoden. Eine detaillierte Beschreibung dieser Ansätze wird in den Abschnitten 2.3 und 2.5 gegeben.

Für die Erforschung der Korrelationseffekte (Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Anfangs- oder Endzustand (Grundzustandskorrelation) und in der Zeitentwicklung des Stoßsystems (dynamische Korrelation)) eignet sich in besonderer Weise das Heliumatom, da es das einfachste atomare System ist, das zwei gebundene Elektronen besitzt und der relative Anteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung an der gesamten Bindungsenergie für Helium am größten ist (abgesehen von dem etwas exotischen H^- -

Ion). Die Grundzustandskorrelation oder Korrelation in der Bewegung der Elektronen im Atom (die Überlagerung von verschiedenen Zweielektronenkonfigurationen) wird von Löwdin [16] als die Differenz zwischen den Ergebnissen der exakten Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung und den Ergebnissen von dem „besten IPM“ (Independent Particle Model)-Hartree-Fock-Modell definiert. Die Korrelationsenergie wird dann als $E_c = E_{\text{exakt}} - E_{\text{IPM-HF}}$ definiert. Beachtet werden muss aber, dass E_{exakt} nicht die in der Natur beobachtete Energie ist. Es ist die genaue numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung, die selbst auf einigen Näherungen und Annahmen basiert.

Die „exakte“ Grundzustandswellenfunktion des Heliums ist numerisch schon sehr lange bekannt [17]. Die Benchmarkergebnisse der kürzlich erschienenen „free iterative complement interaction (ICI) method“ für das Heliumatom sehen auch vielversprechend aus, und diese Methode kann im Prinzip die Wellenfunktionen für die weiteren Vielelektronenatome liefern [18]. Auch im Sinne der DFT ist es im Prinzip möglich die Grundzustandskorrelation im Rahmen des sogenannten Kohn-Sham-Schemas ausreichend präzise zu modellieren. Die Benutzung von exakten Anfangswellenfunktionen kann die Theorien für nichtelastische Prozesse in den Stößen von Vielelektronenatomen deutlich erweitern. Zurzeit sind solche Rechnungen eher die Ausnahme, doch bald wird sich diese Situation bestimmt ändern. Es wird nicht das Problem der zeitabhängigen Korrelation in der Atomphysik (vom Standpunkt der Dynamik aus) komplett lösen, kann aber helfen, die Frage zu der Grundzustandskorrelation und ihrer Auswirkung auf die Zeitentwicklung des Systems zu beantworten. Einige subtile theorieabhängige Unterschiede könnten hier auch erwähnt werden. Zum Beispiel sind die Hartree-Fock- und die Kohn-Sham-Slater-Determinanten nicht identisch, da sie aus verschiedenen Einteilchenorbitalen bestehen, was aus der Lokalität des Kohn-Sham-Potentials folgt. Folglich unterscheiden sich die Definitionen von Austausch- und Korrelationsenergie in DFT von denen, die in der Quantenchemie verwendet werden [19]. Das sind sehr feine Unterschiede, da in schwach korrelierten Systemen E_c um einige Größenordnungen kleiner ist als die Hartree-Energie E_H .

Das endgültige Ziel physikalischer Forschung ist die Aufstellung einer Theorie, die die Naturphänomene mathematisch möglichst präzise beschreibt. Diese Aussage darf nicht so interpretiert werden, dass jedes Modell für die Ion-Atom-Dynamik die Korrelation in der einen oder anderen Form enthalten muss. In vielen Fällen ist es wirklich erwünscht. Wenn die Korrelation im Modell abwesend ist, können die Ergebnisse des Modells dennoch aussagekräftige Hinweise zu der Rolle der Korrelation liefern. Das Modell wird am häufigsten durch die Computersimulation erprobt.

Computersimulationen werden häufig als Computerexperimente bezeichnet, da sie viele Gemeinsamkeiten mit Laborexperimenten aufweisen. Der Ausgangspunkt einer Computersimulation ist die Entwicklung eines idealisierten Modells des Systems. Man muss dann einen Algorithmus für die Implementierung des Modells auf einem Rechner spezifizieren. Das Programm simuliert das System und definiert das Rechnerexperiment. Solch ein Rechnerexperiment dient als Brücke zwischen Laborexperimenten und theoretischen Modellen. Insbesondere kann eine gute Näherung für die exakte Lösung erzielt werden, indem ein idealisiertes (vereinfachtes) Modell des physikalischen Systems simuliert wird, das kein Laboräquivalent hat und trotzdem benutzt werden kann, um komplizierte Phänomene verstehen zu können.

In der vorliegenden Arbeit werden alle Stoßsysteme im Rechnerexperiment mit Hilfe

von ab-initio-Rechnungen simuliert, wie es schon aus dem Titel dieser Arbeit zu ersehen ist. Ein ab-initio-Verfahren bezeichnet dementsprechend nicht ein näherungsfreies Verfahren, sondern eines, in dem keine angepassten physikalischen oder experimentellen Parameter eingeführt werden. Der Gebrauch des Ausdrucks „ab-initio-Rechnungen“ sollte deshalb nicht missverstanden werden und nicht als ein Indiz für genaue Berechnung, komplette Basissätze oder als die einzige rigorose Beschreibung zur Studie der Ion-Atom-Stöße angenommen werden. In der Praxis ist der Einsatz von begrenzten Basissätzen und approximierten Entwicklungen unvermeidlich. Sehr viele verschiedene theoretische Aspekte wie Konvergenzeigenschaften, mögliche Instabilitäten in den Resultaten und Kriterien für die Entwicklung von Methoden müssen dabei berücksichtigt werden. Ein ab-initio-Ansatz für das Ion-Atom-Stoßproblem hebt sich aber vorteilhaft von anderen dadurch ab, dass der zutreffende, fundamentale Hamiltonian des Systems meistens bekannt ist. Er kann, im Gegensatz zum Hamiltonian in der Kernphysik, direkt in das Modell eingesetzt werden. Als Folge wird die Lösung der resultierenden Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung ein extrem kompliziertes Problem – damit sind Näherungen unvermeidbar. Jedoch sind alle Näherungen, die in diesem Zusammenhang verwendet werden, von technischer Natur und sie werden bewusst und kontrollierbar eingesetzt. Zum Beispiel kann die Determinanten-Form der Vielteilchenwellenfunktion im Hartree-Fock-Verfahren die korrelierte Bewegung der Elektronen nicht vollständig beschreiben. Wie ein Wolkenkratzer wird der Hamiltonian des Systems in diesem Verfahren von Anfang an mit elementaren Bauelementen präzise aufgebaut. Bei Bedarf kann er weiterhin mit neuen und modernen Teilen modifiziert, vertieft und erhöht werden, um eine weitere Wissensstufe zu erreichen. Nur so ein Verfahren sichert unser tiefes Verständnis der Naturphänomene, gleich, ob die theoretischen Ergebnisse mit dem Experiment übereinstimmen oder nicht.

Wie der Hamiltonian des Systems zusammengesetzt wird und welche Näherungen dabei eingesetzt werden, definiert insgesamt ein theoretisches physikalisches Modell, mit dem das Naturproblem mathematisch formuliert wird. Seit der Geburt der Quantenmechanik wurden mehrere derartige Modelle für die Beschreibung der interatomaren Stöße in Vielelektronensystemen vorgeschlagen und intensiv eingesetzt. Die Entwicklung und Komplexität dieser Modelle ging immer parallel mit der Entwicklung der Quantenphysik selbst. Auch die Entwicklung von effizienten mathematischen (analytischen und numerischen) Lösungsmethoden und Algorithmen treibt den Fortschritt in der Modellierung der interatomaren Stöße voran. Genauer gesagt sind Quantenmechanik und Mathematik zwei Räder an einer Achse, die den Fortschritt in diesem Bereich ermöglichen.

1.2 Aufgabenstellung für diese Arbeit

Die Forschung der Ion-Atom-Stöße in der Atomphysik zeigt eine allgemeine Tendenz – es werden immer kompliziertere Phänomene mit einer größeren Zahl von Elektronen, die daran beteiligt sind, untersucht. Die letzten Jahre waren Zeugen einer der großartigsten Fortschritte (COLTRIMS/MOTRIMS) in den experimentellen Techniken auf diesem Gebiet. Dieser Fortschritt hat einen Reichtum neuer Information zur Verfügung gestellt, und die Menge von Daten erfordert theoretische Erklärung und Einschätzung. In der folgenden Arbeit werden mehrere Stoßsysteme theoretisch betrachtet, die mit

COLTRIMS/MOTRIMS experimentell untersucht wurden. Dabei werden mehrere Aufgaben formuliert und gelöst. Das Ziel der Arbeit bleibt jedoch dabei nur eines – die theoretische Erklärung der Elektronendynamik in den Streuprozessen.

Das Ion-Helium-Stoßsystem ist ein Grundsystem in der Klasse von Zweielektronenstoßsystemen und gibt eine wichtige Gelegenheit die zugrundeliegende Physik in den Ion-Atom-Stößen zu erforschen. Diese Auslegung bestätigen die zahlreichen existierenden experimentellen und theoretischen Studien, die allen möglichen Prozessen in diesem System gewidmet worden sind. Die Erforschung von elastischen und nichtelastischen Prozessen in diesem System gibt Informationen, die für eine allgemeine Theorie von Streuprozessen in den Vielteilchensystemen angewendet werden können.

Das Proton-Natrium-Stoßsystem ist ein anderes Beispiel eines Vielelektronenstoßsystems, das die vielseitige Problematik der Elektronendynamik in den Ion-Atom-Stößen ans Licht bringt. Die sehr spezifische Schalenstruktur des Natriumatoms mit dem schwach gebundenen äußeren 3s-Elektron und den tiefer liegenden 2p-Elektronen verursacht sehr interessante Eigenschaften der Wirkungsquerschnitte für nichtelastische Vielteilchenprozesse. Eine ganze Weile hat dieses System als ein Modell für fast „ideale“ Quasi-Eielektronenstoßsysteme in sehr vielen theoretischen Arbeiten gedient. Viele Indizien in den experimentellen Wirkungsquerschnitten zeigten jedoch, dass dies in einem sehr breiten Energiebereich nicht unbedingt richtig ist. Eine quantenmechanische Rechnung, in der alle Elektronen des Natriumatoms als aktiv behandelt werden, ist damit sehr erwünscht, da nur sie mehrere Unklarheiten in den Wirkungsquerschnitten klären kann.

Die Aufgaben, die in dieser Arbeit theoretisch behandelt werden, lauten wie folgt:

- Anwendung und Testen der TCBGM für Vielelektronenstoßsysteme. TCBGM als eine Zweizentrenenerweiterung der Basis-Generator-Methode (BGM) wird in dieser Arbeit für alle Ion-Atom-Stoßsysteme verwendet.
- Berechnung der differentiellen Wirkungsquerschnitte für verschiedene Ein- und Zweielektronenprozesse in Stoßsystemen $p - \text{He}$, $\text{He}^{2+} - \text{He}$ und $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$ ($q=15-18$) bei kleinen Streuwinkeln. Dabei sollte die Modellierung der Ein- und Zweielektronenprozesse für DCS im Rahmen des IEM³s und SAE⁴-Modells durchgeführt werden und die TCBGM-DCS mit den anderen theoretischen Methoden und mit den neuen COLTRIMS-Experimenten verglichen werden.
- Beschreibung von $p - \text{Na}$ Stößen als Vielelektronenstoßsystem und Erklärung der MOTRIMS-Experimente. Dabei ist die Elektronendynamik in den inneren und der äußeren Schale(n) zu berücksichtigen.

Die Arbeit hat acht Kapitel und ist wie folgt gegliedert:

Kapitel 1 ist diese Einleitung.

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen für die Beschreibung des Ion-Atom-Stoßproblems eingeführt, die zum Verständnis und Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit notwendig sind. Vor allem konzentriert sich Kapitel 2 auf die Beschreibung der Ion-Atom-Stöße mit verschiedenen theoretischen Ansätzen. Der Schwerpunkt wird

³Independent Electron Model

⁴Single Active Electron

auf die semiklassische Näherung für das Vielelektronensystem und auf die Basisentwicklungsmethoden gelegt. Außerdem wird eine ganze Reihe von verschiedenen Methoden (TDHF, FIM, CDW, CTMC) angesprochen, die für die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung in dem betrachteten Energiebereich von einigen keV bis zu einigen MeV geeignet sind.

Eine kurze Einführung und ein möglichst aktueller Überblick über die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie sowie eine detaillierte Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Basisentwicklungsmethoden (BGM, TCBGM), die auf TDDFT basieren, wird in Kapitel 3 gegeben.

Kapitel 4 erläutert das Prinzip der Auswertung von Ausgangsdaten aus der TCBGM-Rechnung (Einteilchenübergangsamplituden und Einteilchenwahrscheinlichkeiten) und die Berechnung der Observablen im Experiment. Insbesondere die Berechnung von totalen und winkeldifferentiellen Wirkungsquerschnitten für Ein- und Vielelektronenprozesse wird in diesem Kapitel ausführlich dargestellt. Die Eikonalnäherung und Modelle für Vielelektronenübergangsamplituden werden betrachtet und miteinander verglichen.

TCBGM-Testrechnungen und Vergleiche mit anderen repräsentativen Theorien für differentielle Wirkungsquerschnitte für den Elektroneneinfang im Stoßsystem $p - H$ werden im Kapitel 5 gezeigt.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in Kapitel 6 und 7, in denen die Elektronendynamik in Ionenstößen am Heliumatom und in Stößen von Protonen am Natriumatom betrachtet und diskutiert wird. Kapitel 6 konzentriert sich vor allem auf die differentielle Wirkungsquerschnitte für die Projektilablenkung in den Elektronentransferprozessen. Vergleiche der TCBGM-Rechnungen mit den neuesten COLTRIMS-Messungen und mit Wirkungsquerschnitten aus störungstheoretischen Rechnungen werden dokumentiert und die vielseitige Problematik der Beschreibung wird ausführlich diskutiert. In Kapitel 7 wird das Stoßsystem $p - Na$ zum ersten Mal theoretisch als Vielelektronenstreusystem betrachtet, und die TCBGM-Rechnungen, in denen alle Elektronen als aktiv behandelt werden, werden mit verschiedenen experimentellen Daten verglichen. Das Gesamtbild der Dynamik von Elektronen aus den inneren und der äußeren Schale(n) wird anhand der TCBGM und experimentellen Daten rekonstruiert und die Rolle der Elektronen aus den inneren Schalen in diesem System für Elektronentransferprozesse und Ionisationsprozesse erläutert.

Abschließend folgt eine Zusammenfassung der Ergebnisse und ein Ausblick auf zukünftige Möglichkeiten für die Weiterentwicklung der Theorie in Kapitel 8.

Kapitel 2

Theoretische Beschreibung von Ion-Atom-Stößen

2.1 Übersicht

Das Verständnis der Streuung von Atomen und Ionen verlangt eine sichere Theorie für die Beschreibung der Bewegung von Kernen und Elektronen, die durch Coulomb-Kräfte miteinander wechselwirken. Das Mehrteilchenstreuproblem bleibt eine äußerst schwierige und wichtige Aufgabe der Atomphysik, größtenteils wegen der sehr langen Reichweite der Coulomb-Kräfte. Trotz zahlreicher Anstrengungen, ist selbst das einfachste Problem – die Streuung von Protonen an einem Wasserstoffatom – nicht ganz vollständig verstanden und aufgelöst. Insbesondere wenn Elektronentransfer oder ungebundene Endzustände in das Problem einbezogen sind. Die Komplexität des Problems (z. B. bei der Betrachtung des Stoßproblems $p - \text{He}$) wird mit der zunehmenden Zahl von Elektronen darüberhinaus nur steigen. Eine Vielzahl von verschiedenen Methoden zur Lösung des Problems sind vorgeschlagen und angewendet worden und fast alle diese Methoden sind nur in eingeschränkten Bereichen (der Energie, der Reaktionskanäle usw.) sinnvoll. Aus diesem Grund konzentriert sich die Theorieentwicklung weiterhin auf die Methoden und Näherungen für die diversen Typen der Atomstöße, in denen mehrere Elektronen involviert sind, um diese korrekt beschreiben zu können.

Im folgenden Kapitel wird eine Übersicht der theoretischen Behandlung von interatomaren Stößen und Ion-Atom-Stößen gegeben. Die verschiedensten klassischen, semiklassischen und quantenmechanischen Näherungsverfahren stehen heute zur Verfügung, welche, je nach Problem, mit wechselndem Erfolg angewendet werden können. Eines der Ziele dieses Kapitels ist es, eine kritische Einschätzung der verschiedenen theoretischen Modelle vorzunehmen und ihre Vor- und Nachteile aufzuzeigen. Unter interatomaren Stößen werden hier nur Stöße zwischen zwei Atomsystemen betrachtet. Es werden also die Stöße zwischen Molekülen oder drei Atomen nicht behandelt.

Mit Rücksicht auf den sehr breiten Forschungsbereich werden hier nur einige Theorien detailliert beschrieben, die für den mittleren Stoßenergiebereich (der in dieser Arbeit betrachtet wird) anwendbar und vergleichbar sind und nur ein Überblick wird für die Theorien bei niedrigen und hohen Stoßenergien gegeben. Um diesen mittleren Energiebereich etwas deutlicher zu definieren, wird die relative Stoßgeschwindigkeit zwischen dem Projektil und dem Target oft mit der klassischen Orbitalgeschwindig-

keit des aktiven Elektrons im Atom verglichen. Als mittlere Stoßenergie ist die Energie gemeint, bei der die relative Geschwindigkeit zwischen dem Projektil und dem Target näherungsweise gleich der Orbitalgeschwindigkeit des aktiven Elektrons ist. In der allgemeinen atomphysikalischen Terminologie haben sich auch die Begriffe „schnelle und langsame Stöße“ bzw. „niedrige und hohe Stoßgeschwindigkeiten“ etabliert. Diese Beschreibung von den mittleren Stoßgeschwindigkeiten bezieht sich im Wesentlichen auf die Stoßprozesse im keV-Bereich, was außerdem noch die elementaren Vorgänge stärker herauszustellen hilft.

Die Kinematik der interatomaren Stöße wird entweder in einem ruhenden Laborreferenzsystem oder in einem bewegten Referenzsystem betrachtet. Das sich bewegende Referenzsystem verknüpft man oft mit dem Schwerpunkt des Systems.

Die wichtigsten Größen, für die man sich interessiert, sind die Wirkungsquerschnitte für die Erzeugung von verschiedenen Endzuständen des Systems für gegebene Anfangszustände von Target und Projektil. Zur Messung der differentiellen Streuquerschnitte (DCS – Differential Cross Section) werden Teilchen detektiert, die um einen Winkel θ im Bereich $\theta \pm \frac{1}{2}\Delta\theta$ abgelenkt werden. Sogenannte totale Wirkungsquerschnitte (TCS – Total Cross Section) hängen nur von den Anfangs- und Endzuständen des Targets und Projektils, sowie von der Stoßenergie ab.

Die interatomaren Stöße sind oft in zwei breite Klassen eingeordnet. In der ersten Klasse werden elastische Stöße eingruppiert. Bei ihnen bleiben die inneren Zustände der Atome unverändert, die Partikel werden aber während des Stoßes abgelenkt.

In der inelastischen Streuung von Partikeln geht der anfangs vorhandene innere Zustand des beschossenen Atoms (oder Ions) durch den Stoß des Projektils in einen anderen inneren Zustand über. In diesen Stößen können die Zustandsänderungen in Target und Projektil auch gleichzeitig geschehen. Zum Beispiel nach der Streuung der Ionen an Atomen werden im Atom gebundene Elektronen in höhere Zustände angeregt, von dem Ion eingefangen oder ionisiert.

Sogar im Stoß von zwei Einelektronenatomen finden sehr verschiedene Prozesse statt. Man unterscheidet vor allem Anregung, Ionisation und Transfer (des Target- und Projektilelektrons). In Mehrelektronenstoßsystemen geschehen auch Kombinationen von diesen Prozessen an jedem von beiden Stoßatomen. Repräsentative Beispiele sind Doppelionisation, Anregungionisation, Transferanregung und Transferionisation. Dabei unterscheidet man auch die Prozesse die am Target und am Projektil stattfinden. Auch für jeden von diesen Prozessen können sich Target und Projektil in einem angeregten Anfangszustand befinden.

Die Ion-Atom-Stöße wurden theoretisch viel gründlicher als die interatomaren Stöße untersucht. Das geschah aus vielen Gründen, wobei der wichtigste die einfachere Beschreibung des Systems ist und auch eine konkrete Einschränkung der möglichen Prozesse im System vorgenommen werden kann. Bei kleiner Projektilenergie E_P ist der Einfang der dominante Prozess im Ion-Atom-Stoß. Dabei findet auch seine Konkurrenz – die Anregung des Targets – statt. Zu höheren Projektilenergien fällt dann der Einfang schnell ab und die Ionisation übernimmt hier die dominante Rolle, wobei die Anregung weiterhin ein wichtiger Prozess in diesem Energiebereich ist. Der Transferprozess hat seit den frühen Jahren der Quantenmechanik eine beträchtliche Aufmerksamkeit der Wissenschaftler auf sich gezogen. Der Hauptgrund dafür ist nicht nur seine Bedeutung in einer breiten Vielzahl von natürlichen Phänomenen, sondern

auch die Herausforderung in der theoretischen Beschreibung. Tatsächlich ist der nicht-strahlende Einfang eines freien Elektrons in ein Ion durch das Erhaltungsgesetz der Energie und des Drehimpulses untersagt, und es ist ein drittes Teilchen während der Entstehung eines gebundenen Zustandes erforderlich, um die Energie und den Drehimpuls im System auszugleichen. Damit unterscheidet sich der Einfangmechanismus von der direkten Anregung und teilweise von der Ionisation. Teilweise, da der Einfang in sehr hoch angeregte Zustände mit dem Ionisationsprozess mehr Ähnlichkeit als Unterschiede hat. Der Einfangprozess in den Ion-Atom-Stößen findet über einen sehr breiten Energiebereich statt und reicht von thermischen bis zu extrem-relativistischen Energien.

Die relativistischen Effekte in der Theorie von Ion-Atom-Stößen kommen von zwei verschiedenen Quellen. Erstens kann die durchschnittliche Geschwindigkeit der gebundenen Elektronen die Lichtgeschwindigkeit annähernd erreichen, wenn die Kernladung Z groß ist. In diesem Fall wird die Dirac-Gleichung für die Elektronenbewegung im Atom benötigt, um die relativistischen Effekte in den gebundenen Elektronenzuständen korrekt zu beschreiben. Zweitens muss auch die relativistische Kinematik für die Kernbewegung verwendet werden, wenn sich die Stoßgeschwindigkeit der Lichtgeschwindigkeit annähert.

Die Vernachlässigung aller relativistischen Korrekturen zur elektronischen Energie (die wichtigste davon ist die Spin-Bahn-Kopplung) ist nicht immer berechtigt, da für schwere Atome die relativistischen Effekte die elektronische Struktur dermaßen ändern, dass diese Änderungen sogar in den molekularen Bindungen sichtbar sind. Die relativistischen Ion-Atom-Stöße bleiben deshalb außerhalb des Bereichs dieser Arbeit. Die Behandlung dieser Effekte für die Ion-Atom-Stöße kann man aber in [20, 21] sehen. Die Vernachlässigung der relativistischen Effekte hat den Vorteil, dass die einfachere Schrödinger-Gleichung statt der Dirac-Gleichung verwendet werden kann und dass relativistische Korrekturen wie z. B. die Spin-Bahn-Kopplung nicht berücksichtigt werden müssen. Für nichtrelativistische Ion-Atom-Stöße werden Geschwindigkeiten des Projektils und der Elektronen angenommen, die deutlich kleiner im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit sind. Die Theorie, die in dieser Arbeit beschrieben wird, sollte für eine Stoßenergie bis zu 10 MeV pro Nukleon und für eine Kernladung $Z < 30$ gültig sein. In der Praxis kann die nichtrelativistische Behandlung auch für höhere Stoßenergie und Kernladungen anwendbar sein und signifikante Ergebnisse liefern.

Zusammengefasst sind die relativistischen Effekte im Rahmen der Beschreibung des Ion-Atom-Stoßes vernachlässigbar, wenn

- die Stoßgeschwindigkeit klein im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit ist
- die Kernladungen beider Zentren klein gegenüber der Inversen der Feinstrukturkonstanten sind.

Um das Ion-Atom-Streuproblem formal zu definieren, betrachten wir ein Mehrteilchensystem, das in sich zwei schwere Partikel enthält – Projektil P mit der Ladung Z_P und der Masse M_P und Target T mit der Ladung Z_T und der Masse M_T ; und außerdem N_T am Targetatom gebundene Elektronen mit den Koordinaten $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, $i = 1, \dots, N_T$ (wo \mathbf{x}_i sowohl die Raumkoordinate \mathbf{r}_i als auch den Spin σ_i des i -ten Elektrons bezeichnet). Mit Vernachlässigung aller relativistischen Effekte

wird der Ausgangspunkt dieses Problems eine stationäre Schrödinger-Gleichung sein, mit welcher alle sich im System befindlichen Teilchen beschrieben werden,

$$\hat{H}\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_P, \mathbf{R}_T) = E\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_P, \mathbf{R}_T) \quad (2.1)$$

wobei der Hamiltonian des Systems mit folgendem Ausdruck definiert wird:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2M_T}\Delta_{\mathbf{R}_T} - \frac{1}{2M_P}\Delta_{\mathbf{R}_P} - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^N\Delta_{\mathbf{r}_i} \\ & + \frac{Z_P Z_T}{|\mathbf{R}_T - \mathbf{R}_P|} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_P}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_P|} + \frac{Z_T}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_T|} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} . \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die Wellenfunktion Φ enthält die gesamte Information über alle Teilchen (Kerne, Elektronen) und Prozesse im System. Man interessiert sich vor allem für einen asymptotischen Ausdruck der Wellenfunktion, der das System nach dem Stoß beschreibt:

$$\lim_{|\mathbf{R}_T - \mathbf{R}_P| \rightarrow \infty} \Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}_P, \mathbf{R}_T) \quad (2.3)$$

Die Vielteilchenwellenfunktion ist von den Koordinaten aller Teilchen im System abhängig und die Schrödinger-Gleichung (2.1) kann nicht direkt gelöst werden. Einige Näherungen sind für die Wellenfunktion und (oder) für den Hamiltonian des Systems notwendig, um diese Gleichung lösen zu können.

Für Ion-Atom-Stöße können zwei extreme Situationen in Betracht gezogen werden:

1. Die Störungstheorie ist anwendbar, wenn die relative Stärke von zwei Kernfeldern sehr verschieden oder die Zeit der Wechselwirkung zu kurz im Vergleich zur Elektronenrelaxationszeit ist.
2. Der Stoß ist so langsam, dass selbst die Kernbewegung als Störung betrachtet wird. Aus dieser Sicht kann die Theorie für ein solches Stoßproblem auf Kenntnisse von stationären Zuständen der Elektronen und Kerne gegründet werden.

Die in dieser Arbeit betrachteten Stoßsysteme im Energiebereich mit $E_P = 1 - 1000$ keV/amu befinden sich eher in der Nähe von Punkt 1. von diesen zwei limitierten Situationen. Im Prinzip müssen alle Teilchen (Elektronen und Kerne), die in dem Stoß involviert sind, quantenmechanisch beschrieben werden. Da aber das Verhältnis von Kernmasse zu Elektronenmasse sehr groß ist, können die Kerne klassisch behandelt werden und nur die Elektronen werden als quantenmechanische Teilchen in dieser Näherung betrachtet. Die Kerne werden also nur als die bewegten Quellen der zeitabhängigen elektromagnetischen Felder betrachtet. Diese Näherung wird Semiklassische Näherung (SCA) genannt und ausführlich im nächsten Abschnitt behandelt.

2.2 Semiklassische Näherung der Ion-Atom-Stöße

Die semiklassische Näherung in der Quantenmechanik ist eine ziemlich allgemeine Methode, die zahlreiche rechenintensive Probleme anzugehen erlaubt und ist in vielen

fortgeschrittenen Lehrbüchern für Quantenmechanik behandelt worden. Unter semiklassischen Näherungen im Ganzen versteht man die Näherungen, die die Elemente und Ideen aus der klassischen Mechanik und Quantenmechanik in verschiedenen Verhältnissen beinhalten. Durch ständige Entwicklung von effizienten und schnellen numerischen Methoden verliert diese Näherung allmählich ihre Bedeutung als einzige Methode, die zuverlässige, theoretische Ergebnisse liefern kann, behält aber trotzdem noch ihre Rolle als ein einfaches und durchsichtiges Mittel für die Interpretation der zugrundeliegenden Physik.

In der Theorie von interatomaren Stößen wurde die semiklassische Näherung in verschiedenen Formen und Formulierungen ausgiebig und sehr erfolgreich benutzt. Die semiklassische Näherung (SCA) als die Methode für das Elektronenemissionsproblem in der Ion-Atom-Streuung im Stoßparameterformalismus ist in [22] beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Kombination der semiklassischen Näherung zusammen mit der Basisentwicklung und der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie für die Streuprobleme eingesetzt. Die Formulierung des Streuproblems im Sinne der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie zusammen mit der Basis-Generator-Methode erlaubt es, einige Effekte zu erfassen, die für normale AO-Basisentwicklungsmethoden anscheinend schwieriger sind.

Trotz der scheinbaren Einfachheit der semiklassischen Näherung ist in der Praxis auch hier die Rechnerleistung ein signifikanter Faktor in der Erforschung der Ion-Atom-Stöße. In vielen Fällen, sogar nach dem Einsatz der semiklassischen Näherung für das zu erforschende System, bleiben am Ende Gleichungen, die man nur numerisch lösen kann.

Im Allgemeinen sind die semiklassischen Näherungen in Anbetracht der Ion-Atom-Stöße (in dem nichtrelativistischen Bereich) effektiv, wenn schwere Teilchen (Atome und Ionen) am Stoß beteiligt sind, und wenn die Stoßgeschwindigkeiten nicht zu klein sind.

Das folgt aus der Tatsache, dass die de-Broglie-Wellenlänge der Kerne kleiner wird, wenn die Stoßenergie zunimmt. In diesem Fall werden die Quanteneffekte in der Kernbewegung vernachlässigbar und die Kerne bekommen eine wohldefinierte Trajektorie.

Die Grundidee der SCA liegt darin, die Kerne klassisch zu behandeln. Die internukleare Bewegung wird klassisch dargestellt, indem die Koordinate des Projektils, unabhängig von den elektronischen Prozessen im System, eine Funktion der Zeit wird. Die „Bewegung“ der Elektronen folgt der Quantenmechanik. Die SCA ist im Prinzip in dieser Formulierung nicht nur für das Streuproblem einsetzbar. Unter der Bedingung, dass die klassische Umgebung ausreichend groß ist und damit die Änderungen im Quantensystem keinen beträchtlichen Effekt auf ihre Dynamik haben, kann die SCA für die Beschreibung des Quantensystems und klassischer Umgebung immer in analoger Weise angewendet werden [23, 24]. Das entspricht der Entkopplung der Gleichungen für die Umgebung und für das Quantensystem in der SCA.

Die Standardprozedur für das Ion-Atom-Stoßsystem beruht auf den verschiedenen Zeitskalen von zwei Arten von Teilchen, die das System bilden. Implizit geht man auch davon aus, dass das Massenverhältnis von Kernen und Elektronen M_P/m_e und M_T/m_e sehr groß ist und das gilt auch für Impulse und kinetische Energien der Kerne und Elektronen. Partielle Entkopplung der elektronischen Bewegung und der Bewegung

der Kerne wird mit der Born-Oppenheimer-Näherung erreicht.

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}) = F(\mathbf{R}) \tilde{\Psi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}) \quad (2.4)$$

Mit dem Ansatz für die gesamte Wellenfunktion des Systems $\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R})$ im Ion-Atom-Stoß (\mathbf{R} - ist die klassische Relativkoordinate zwischen T- und P-Kern) zur stationären Schrödinger-Gleichung (2.1)

$$\hat{H}\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}) = E\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}) \quad (2.5)$$

mit dem Hamilton-Operator in dem P-T-Schwerpunktkoordinatensystem (CM) ($\mu = \frac{M_T M_P}{M_T + M_P}$ ist die reduzierte Masse für das System mit der Vernachlässigung der Masse der Elektronen; \mathbf{r}_i ist der Abstandsvektor des i -ten Elektrons bezüglich des Schwerpunktes; \mathbf{r}_i^T ist der Abstandsvektor des i -ten Elektrons bezüglich des Targets; $\mathbf{r}_i^P = \mathbf{r}_i^T - \mathbf{R}$ ist der Abstandsvektor des i -ten Elektrons bezüglich des Projektils; der Schwerpunkt bewegt sich in sehr guter Näherung kräftefrei)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu}\Delta_{\mathbf{R}} + \frac{Z_P Z_T}{|\mathbf{R}|} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}_i}\right) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{-Z_T}{|\mathbf{r}_i^T|} + \frac{-Z_P}{|\mathbf{r}_i^P|}\right) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.6)$$

wird die Wellenfunktion nach dem elektronischen Anteil und Kernanteil separiert.

Mit folgendem Ansatz für die Funktion $F(\mathbf{R})$

$$F(\mathbf{R}) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{R})\right)$$

wird die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (2.5)

$$\left(\frac{1}{2\mu}(\nabla_{\mathbf{R}}S)^2 - \frac{i}{2\mu}(\Delta_{\mathbf{R}}S) - \frac{i}{\mu}(\nabla_{\mathbf{R}}S)\nabla_{\mathbf{R}} - \frac{1}{2\mu}\Delta_{\mathbf{R}}\right)\tilde{\Psi} = (E - \hat{H}'_{el})\tilde{\Psi} \quad (2.7)$$

umgeschrieben, wobei der Hamiltonian \hat{H}'_{el} als

$$\hat{H}'_{el} = \hat{H} - \left(-\frac{1}{2\mu}\Delta_{\mathbf{R}}\right) \quad (2.8)$$

definiert wird.

Gleichung (2.7) erhält nun die Form

$$\left(\frac{1}{2\mu}(\nabla_{\mathbf{R}}S)^2 - \frac{i}{2\mu}(\Delta_{\mathbf{R}}S) - (E - W(\mathbf{R}))\right)\tilde{\Psi} = \left(\frac{i}{\mu}(\nabla_{\mathbf{R}}S)\nabla_{\mathbf{R}} + \frac{1}{2\mu}\Delta_{\mathbf{R}} + W(\mathbf{R}) - \hat{H}'_{el}\right)\tilde{\Psi} \quad (2.9)$$

Nun wird gefordert, dass die Funktion $F(\mathbf{R})$ folgende Schrödinger-Gleichung erfüllt:

$$\left(\frac{1}{2\mu}(\nabla_{\mathbf{R}}S)^2 + W(\mathbf{R})\right)F(\mathbf{R}) = EF(\mathbf{R}) \quad (2.10)$$

Im klassischen Grenzfall bedeutet dies, dass die Gleichung für S in der ersten Näherung betrachtet wird, wobei alle Terme mit zweiter Ableitung im Bezug auf \mathbf{R} ignoriert werden.

Hiermit bekommt man die bekannte Hamilton-Jacobi-Gleichung der klassischen Mechanik

$$(\nabla_{\mathbf{R}} S)^2 = 2\mu (E - W(\mathbf{R})) = \mathbf{P}^2(\mathbf{R}) = \mu^2 \dot{\mathbf{R}}^2 \quad (2.11)$$

Diese Gleichung definiert alle Trajektorien für das Projektil im klassischen Potential W des Targets.

Die elektronische Wellenfunktion $\tilde{\Psi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}) \rightarrow \tilde{\Psi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t)$ hängt von den Kernpositionen \mathbf{R} nur parametrisch ab und erfüllt eine explizit zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\partial_t \tilde{\Psi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) = (\hat{H}'_{el} - W(\mathbf{R})) \tilde{\Psi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) \quad (2.12)$$

Jetzt werden nur elektronische Koordinaten als dynamische Variablen betrachtet.

Die Wellenfunktion $\tilde{\Psi}$ zeigt sehr starke Oszillationen. Man kann einen Teil dieser Oszillation extrahieren, in dem man den Kern-Kern-Phasenfaktor

$$\frac{Z_P Z_T}{|\mathbf{R}|} = \frac{Z_P Z_T}{R(t)} \quad (2.13)$$

für die relative Bewegung der Kerne aus der Gesamtwellenfunktion durch die Phasentransformation

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}) = \tilde{\Psi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) \quad (2.14)$$

$$= \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) \exp\left(-i \int_{t_0}^t \frac{Z_P Z_T}{R(t')} dt'\right) \quad (2.15)$$

heraustransformiert.

Es bleibt also nun die zeitabhängige elektronische Schrödinger-Gleichung

$$i\partial_t \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) = (\hat{H}_{el} - W(\mathbf{R})) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) \quad (2.16)$$

mit dem Hamiltonian

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}'_{el} - \frac{Z_P Z_T}{|\mathbf{R}|} . \quad (2.17)$$

An dieser Stelle muss entschieden werden, ob die Ablenkung des klassischen Teilchens (Projektil) in einem Potential W modelliert wird oder eine zusätzliche, sogenannte Gerade-Bahn-Näherung (straight line approximation) eingeführt wird, in der die Geschwindigkeit des Projektils $\mathbf{v}_{\mathbf{P}} = \mathbf{v} = \frac{\mathbf{k}_i}{\mu}$ als konstant angenommen wird ($W(R) = 0$). Mit dieser Näherung bewegt sich das Projektil entlang einer geraden Flugbahn mit $\mathbf{R} = \mathbf{b} + \mathbf{v}t$, wobei \mathbf{b} der sogenannte Stoßparameter ist (die laterale Versetzung der asymptotischen Flugbahn zur Zeit $t \rightarrow -\infty$ (Anfangsbedingung) von der Symmetrieachse).

Es zeigt sich, dass diese Näherung, außer für sehr langsame Stöße (bei denen sowieso die Grenzen für die SCA-Anwendung liegen), sehr geeignet ist. Der sogenannte Abstand

der nächsten Annäherung R_0 (s. Anhang 9.3) für das Projektil in einem klassischen Targetpotential W bei gegebener Projektilgeschwindigkeit \mathbf{v}_P kann (näherungsweise) die Ablenkung der Trajektorie des Projektils von der geraden Flugbahn in dem Zeitpunkt charakterisieren, in dem per Annahme die elektronischen Übergänge meist stattfinden.

Die Berechnung von R_0 für alle studierten Systeme zeigt deutlich, dass die Abweichung $R_0 - b$ für alle in dieser Arbeit verwendeten Systeme bei allen studierten Projektilgeschwindigkeiten im Bereich von 10^{-3} a.u. liegt¹. Die Abweichung steigt nur in Stößen mit Stoßparametern $b \lesssim 0.01$ a.u., die sowieso in den auf dem Stoßparameterformalismus basierenden Rechnungen nicht betrachtet werden können. Für die Berechnung der totalen Wirkungsquerschnitte müssen solch kleine Stoßparameter nicht betrachtet werden, da die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten effektiv durch die Multiplikation mit dem Stoßparameter beseitigt werden (siehe Kapitel 4).

In dieser Arbeit wird tatsächlich eine Gerade-Bahn-Näherung für die Projektilionen in allen betrachteten Stoßsystemen angenommen. Für energiereiche Stöße bleibt die Ablenkung des Projektils von der Geraden insgesamt fast immer im mrad-Winkelbereich. Für strukturlose Teilchen (Punktladungen) wird die Geometrie um die z -Achse symmetrisch sein, damit werden z. B. differentielle Wirkungsquerschnitte vom azimuthalen Winkel unabhängig sein. Die z -Achse und der Stoßparameter \mathbf{b} definieren die Streuebene in der SCA. In dem Stoß wird der Stoßparameter angenommen, ausreichend groß zu sein (Stoßparameter ist größer als die Summe von Kernradien des Targets und Projektils), und damit werden die Kerne sich nicht direkt abstoßen oder einander durchdringen. Diese Voraussetzung ist notwendig, um Kernreaktionen im Stoß auszuschließen.

Aus der Annahme der vorbestimmten Flugbahn für Kerne folgt, dass Energie und Impuls formal in dem Stoßparameterformalismus *nicht erhalten werden*. Diese Verletzung kann aber akzeptiert werden, wenn die Elektronendynamik und nicht die Kernbewegung interessant ist. Eine angenehme Konsequenz der Geraden-Bahn-Näherung ist dabei, dass sowohl das P-T-Schwerpunktsystem (mit Vernachlässigung der Masse der Elektronen), als auch das Targetsystem (mit der Annahme, dass das Target vor dem Stoß ruht, kann es als Laborsystem betrachtet werden) als inertielle Koordinatensysteme betrachtet werden können.

Eine kräftefreie Bewegung für das Projektil in der Geraden-Bahn-Näherung entspricht dem Ansatz für $F(\mathbf{R}) = A \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{R})$, wo \mathbf{k}_i der Anfangswert des Wellenvektors der relativen Kernbewegung ist. Die Kernbewegung wird also in SCA mit ebenen Wellen charakterisiert. Das stimmt mit der sogenannten Eikonalnäherung überein. Die Eikonalnäherung wird in Abschnitt 4.3 betrachtet, in dem die Berechnung der differentiellen Wirkungsquerschnitte im Rahmen dieser Näherung beschrieben wird.

Im Allgemeinen bewegen sich die klassisch beschriebenen Kerne entlang einer Flugbahn, die durch ein bestimmtes klassisches Potenzial W gesteuert wird (common trajectory approximation). In diesem Bild werden die elektronischen Zustände des Quasimoleküls gemäß der *nichtstationären* Schrödinger-Gleichung entwickelt, deren Zeitabhängigkeit durch die Bewegung von Kernen bestimmt wird. Diese Näherung, die völlig den Effekt der elektronischen Bewegung auf die Bewegung der Kerne vernachlässigt, bringt für langsame aber nicht zu langsame Stöße gute Ergebnisse, falls die kinetische

¹Selbstverständlich werden die Abweichungen in der Trajektorie $\mathbf{R}(t)$ von der geraden Bahn für den Endzeitpunkt (bei dem die Zeitpropagation des Systems gestoppt wird) größer.

Energie der Kerne deutlich den Energieabstand zwischen den verschiedenen Potentialen des Quasimoleküls überschreitet.

Für sehr langsame Stöße, bei denen die kinetische Energie des Stoßes vergleichbar oder kleiner ist als die nichtelastische Energie des elektronischen Übergangs in der Wechselwirkungsregion (sogenannte nichtelastische Schwelle), sollte man die Beschreibung mit einer Flugbahn der Kerne aufgeben und eine noch allgemeinere Behandlung verwenden. In sehr langsamen Zusammenstößen, bei denen die Orbitalgeschwindigkeit der anfangs gebundenen Elektronen viel höher als die relative Geschwindigkeit der Kerne ist, befindet sich jedes Elektron in der Wechselwirkungsregion und in den Coulomb-Feldern beider Kerne für jeden Kern-Kern-Abstand \mathbf{R} . Für die Entwicklung der exakten Streuwellenfunktion ist dann eine Basis aus molekularen Wellenfunktionen am besten geeignet. Diese Funktionen sind die Lösungen des zweizentrierten Hamiltonians für fixierte internukleare Abstände \mathbf{R} , d.h. für das stationäre Molekül. Diese Beschreibung kann korrekt die Tatsache darstellen, dass die Bewegung der Kerne in verschiedenen elektronischen Zuständen durch verschiedene Potentiale geregelt wird. Außerdem wird die Bewegung der Kerne auch durch die Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen beeinflusst. Hier kommt z. B. die „perturbed stationary state“ (PSS) Methode [25] zur Anwendung, bei der eine quantenmechanische Behandlung der Kernbewegung notwendig wird (eine Übersicht hierfür findet sich in [26]). Das ist der Bereich der Dynamik der chemischen Reaktionen.

Unter Einbeziehung der nichtrelativistischen Näherung und der SCA wird das quantenmechanische Vielteilchenproblem der Ion-Atom-Streuung auf eine zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (TDSE) für die quantenmechanische Bewegung der Elektronen in den Coulomb-Feldern der klassisch bewegten Kerne (mit der zusätzlichen Geraden-Bahn-Näherung) reduziert, die zu einer gegebenen Anfangsbedingung $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_0) = \Psi_0(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ zu lösen ist.

$$i\partial_t \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) = \hat{H}_{el}(t) \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) \quad (2.18)$$

Für das Ion-Atom-Stoßsystem wird der reduzierte nichtrelativistische Hamiltonoperator des N -Elektronensystems dann als Summe des kinetischen Energieoperators der Elektronen \hat{K} , der Wechselwirkungen innerhalb des Systems (Elektron-Elektron-Wechselwirkung) \hat{V}_{int} und des externen explizit zeitabhängigen Potentials $\hat{V}_{ext}(t)$ dargestellt.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{el}(t) &= \hat{K} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext}(t) \\ &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}_i} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{-Z_T}{|\mathbf{r}_i^T|} + \frac{-Z_P}{|\mathbf{r}_i^T - \mathbf{R}|} \right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Die Beschreibung des wechselwirkenden Vielelektronensystems in den Coulomb-Feldern der klassisch bewegten Kerne zeigt sich auch als äußerst kompliziertes Problem, und eine direkte Lösung ist in der Praxis sogar mit heutigen Rechnerleistungen nicht möglich. Der Ortsanteil der Wellenfunktion für ein Vielelektronenproblem ist eine sehr komplizierte mathematische Funktion in einem $3N$ -dimensionalen Raum, wobei N die Zahl der Elektronen im System ist. Durch die elektrostatische Abstoßung der

Elektronen

$$\hat{V}_{int} = \hat{V}_{ee} = \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.20)$$

ist der Hamilton-Operator nicht separabel in den Teilchenkoordinaten.

2.3 Vielelektronenproblem

Für viele Prozesse ist es möglich ein einzelnes aktives Elektron in der sogenannten *Single Active Electron*-Näherung (SAE) zu betrachten. Das trifft besonders zu, wenn man ein Elektron in der äußeren Schale eines Mehrelektronenatoms betrachtet, und alle anderen Elektronen sich in den inneren Schalen befinden, da für diese die Elektron-Kern-Wechselwirkung viel stärker als die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist. Besonders gut ist dieses Modell für eine Behandlung von Alkalimetallen mit einem Elektron in der äußeren Schale geeignet.

Die exakte Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird in diesem Modell ignoriert und nur gemittelt mit einem effektiven Potential dargestellt. Es wird folglich angenommen, dass das aktive Elektron sich in einem von den passiven Elektronen abgeschirmten effektiven Potential des Targetkernes und im Potential des Projektils während des Stoßes befindet. Das Targetpotential, das von diesem aktiven Elektron gespürt wird, hängt von der Ladungsdichte aller anderen Elektronen ab und kann ein einfaches Coulomb-Potential mit einem Abschirmfaktor sein, oder ein parametrisiertes Modellpotential, das mit einem Hartree-Fock-Verfahren angepasst wird. Die Parameter des Potentials werden so festgesetzt, dass die stationäre Schrödinger-Gleichung das Energiespektrum des Targetatoms möglichst genau reproduziert. Das Streuproblem wird dann auf ein zeitabhängiges Dreikörperproblem, das aus zwei Kernen und einem aktiven Elektron besteht, reduziert. Die elektronische Wellenfunktion Ψ kann dann als eine einfache Funktion der Elektronenkoordinate (und des Spins), sowie der Zeit geschrieben werden

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) \Rightarrow \psi(\mathbf{x}, t) \quad . \quad (2.21)$$

Wie in Kapitel 7 gezeigt wird, funktioniert so ein Modell insbesondere für das Stoßsystem p – Na für Projektilenergien $E_P \lesssim 20$ keV, wenn man sich zum Beispiel für Elektronentransfer oder Ionisation interessiert.

Falls aber mehrere Elektronen im System aktiv sind, werden andere Modelle benötigt, um diese spezifischen Prozesse korrekt zu beschreiben. Im *Independent Particle Model* (IPM) oder genauer im *Independent Electron Model* (IEM) wird angenommen, dass alle Elektronen unabhängig voneinander an der Dynamik der Prozesse beteiligt sind und jedes Elektron sich in einem effektiven Potential der Kerne und der anderen Elektronen bewegt.

Zu dieser Vorstellung korrespondiert ein nicht-wechselwirkender Hamilton-Operator

$$\hat{H}(t) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i(t) \quad , \quad (2.22)$$

wobei

$$\hat{h}_i(t) = -\frac{1}{2}\Delta_i + v_{ext}(\mathbf{r}_i, t) + u_{eff}(\mathbf{r}_i, t) \quad (2.23)$$

$$= -\frac{1}{2}\Delta_i + \left(-\frac{Z_T}{r_i^T} - \frac{Z_P}{r_i^P} \right) + u_{eff}(\mathbf{r}_i, t) \quad (2.24)$$

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird näherungsweise durch ein Potential u_{eff} beschrieben.

Die Wellenfunktion Ψ als die Lösung der TDSE (2.18) zum Hamiltonian (2.22) ist eine Slater-Determinante von Einteilchenwellenfunktionen (Einteilchenorbitalen)

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1, t) & \dots & \psi_1(\mathbf{x}_N, t) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{x}_1, t) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N, t) \end{vmatrix}, \quad (2.25)$$

wobei hier $\psi_i(\mathbf{x}, t) = \psi_i(\mathbf{r}, t)\chi_\sigma(s)$ als Produkt der Einteilchenfunktion $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ mit der Spinfunktion $\chi_\sigma(s)$ zu verstehen ist.

$$\chi_{1/2}(s) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \chi_{-1/2}(s) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

Die Determinante sichert die Antisymmetrie der Vielteilchenwellenfunktion. Diese elementare Korrelation zwischen den Elektronen wird oft Pauli-Korrelation genannt.

Die Vielteilchenwellenfunktion im IEM kann nicht die echte Coulomb-Korrelation, die aus der Interaktion zwischen den Elektronen besteht, korrekt beschreiben.

Das zeitabhängige Hartree-Fock-Verfahren (*Time Dependent Hartree-Fock*: TDHF) ist ein repräsentatives Beispiel des IEMs für zeitabhängige Systeme. Die erste Formulierung der zeitabhängigen Hartree-Fock Näherung wurde von Dirac [27] noch im Jahr 1930 entwickelt. Zur numerischen Implementierung kam es erst etwa 40 Jahre später, als die Methode zuerst in der Kernphysik getestet wurde und ein paar Jahre später zum ersten Mal für den Elektroneneinfang im Ion-Atom-Stoßsystem $\text{He}^{2+} - \text{He}$ mit einer Projektilenergie im keV-Bereich eingesetzt wurde [28].

Die TDHF-Gleichungen können aus einem zeitabhängigen Variationsprinzip abgeleitet werden [29, 30, 31, 32]

$$\delta A[\Psi] = \delta \left(\int_{t_0}^t L dt \right) = \delta \left(\int_{t_0}^t dt \langle \Psi(t) | \hat{H}(t) - i\partial_t | \Psi(t) \rangle \right) = 0 \quad (2.27)$$

Für eine vollständig allgemeine Wellenfunktion $\Psi(t)$, die im gesamten Hilbert-Raum variieren darf, liefert das zeitabhängige Variationsprinzip eine zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ($\delta A[\Psi] = 0 \Leftrightarrow TDSE$). Wenn, jedoch die möglichen Änderungen der Wellenfunktion eingeschränkt werden, wie es z. B. für die Wellenfunktion in einer begrenzten Basis der Fall ist, erzeugt der entsprechende Lagrangian in der Wirkung eine Näherung für die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung.

Um genau zu sein, stammen die TDHF-Gleichungen aus der Betrachtung von \hat{H} als vollständigen Vielteilchenhamiltonian, mit der Zusatzbedingung, dass die Vielteilchenwellenfunktion Ψ auf den Teilraum der Slater-Determinanten eingeschränkt wird. Mit dem antisymmetrisierten Anfangszustand $\Psi(t_0) = \Psi_0$ – d.h. Darstellung $\Psi(t_0)$

als eine Slater-Determinante aus den Testorbitalen $\psi_i(\mathbf{x}, t_0) = \varphi_i(\mathbf{x})$ in der Form von (2.25) – bekommt man die TDHF-Gleichungen für die Einteilchenorbitale ψ_i :

$$i\partial_t \psi_i(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2}\Delta + v_{ext}(\mathbf{r}, t) \right) \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.28)$$

$$+ \sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{|\psi_j(\mathbf{r}', t)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i(\mathbf{r}, t) \quad (2.29)$$

$$- \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3r' \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}', t) \psi_i(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j(\mathbf{r}, t) \quad (2.30)$$

Abgesehen vom dritten Term (dem sogenannten Austauschterm, der aus dem Pauli-Prinzip folgt und die unphysikalische Selbstwechselwirkung der Elektronen im Hartree-Term ausschließt), werden alle Einteilchenwellenfunktionen mit der Schrödinger-Gleichung in der Zeit propagiert, in der das mittlere Potential durch die momentane Ladungsdichte generiert wird. Die TDHF-Gleichungen sind nichtlinear, weil das zeitabhängige mittlere Potential selbst von den Orbitalen $\psi_i(\mathbf{r}, t)$ abhängig ist. Eine weitere unangenehme Besonderheit ist, dass der Austauschterm ein nichtlokales Potential in der Form eines Integraloperators ist. Die Gleichung für das Spin-Singulett-System mit zwei Elektronen hat keinen nichtlokalen Austausch (der Austauschterm ist exakt die Hälfte des Hartree-Terms) und kann folglich ohne zusätzliche Schwierigkeiten behandelt werden. Die Determinante aus den Einteilchenorbitalen stellt nach der Zeitpropagation eine Wellenfunktion dar, die – in Anbetracht der verwendeten Einschränkung auf die Form dieser Funktion (eine Determinante, d.h. keine Korrelation) – einen maximalen Überlapp mit der exakten Wellenfunktion des Systems besitzt.

Das System der Einteilchengleichungen kann direkt in Koordinatendarstellung [28, 31, 33, 34] oder mit Basisentwicklungsmethoden [35] gelöst werden. Mit einer lokalen Näherung für den Austauschterm wurden die TDHF-Gleichungen auch für das Stoßsystem $F^{9+} - Ne$ mit $N = 10$ Elektronen gelöst [36].

Im Allgemeinen wird die Wellenfunktion eine Multikonfigurationsform (MC) haben, d.h. die Wellenfunktion des N -Elektronensystems wird als die Summe von Slater-Determinanten geschrieben und kann folglich auch die Korrelation beschreiben. Die entsprechenden MCTDHF-Gleichungen sind von Jorgensen und Mitarbeitern [37, 38, 39, 40] und auch von Dalgaard [41] formuliert worden. Die Formulierung der MCTDHF-Gleichungen für das Ion-Atom-System ist in [42] zu finden und es ist klar, dass die Rechnerleistung für die Lösung der MCTDHF-Gleichungen die wichtigste Rolle spielt.

Trotz einiger Erfolge in der Beschreibung der Zweielektronenprozesse – insbesondere des Doppeleinfangs in den $He^{2+} - He$ Stößen – hat sich die Weiterentwicklung der TDHF-Methode in den letzten Jahren verlangsamt. Sehr hohe Anforderungen an die Rechnerleistung können mit der Entwicklung der schnellen Multicore-Prozessoren und nachfolgender Supercomputerrevolutionen ausgeglichen werden, es wurden aber einige konzeptionelle Probleme – z. B. die Oszillationen der Übergangswahrscheinlichkeiten, als Konsequenz des nichtlinearen Charakters der TDHF-Gleichungen – entdeckt [35], die nicht einfach überwindbar sind. Auch die Interpretation der Ergebnisse – die Identifizierung der Kanäle – in der TDHF-Methode ist problematisch, da der Hamilton-Operator sich vor und nach dem Stoß unterscheidet. Der Rückgang des Interesses an

der TDHF-Methode kann auch teilweise durch die Entstehung und Anwendung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie erklärt werden.

Die Schwierigkeiten, die bei dem Versuch, die dynamische Korrelation zu behandeln, auftreten, haben zur Entwicklung der Methoden geführt, die das Problem der wechselwirkenden Elektronen im Ion-Atom-Stoßsystem indirekt zu lösen versuchen.

Die *Forced Impulse Method* (FIM) ist im Grunde eine IEM-TDHF Methode. Die Elektronen werden für kleine Distanzen als frei betrachtet und der Einfluss des Targetpotentials auf die Bewegung der Elektronen wird für diese Distanzen vernachlässigt. In der FIM wird der Hamilton-Operator für das Target als Summe der einzelnen Einteilchen-Hamilton-Operatoren (2.22) mit einem effektiven mittleren TDHF-Potential für jedes Elektron geschrieben. Als Wellenfunktion für den Anfangszustand wird normalerweise eine vollständig korrelierte N - Teilchenwellenfunktion genommen, die der Grundzustand des Targetatoms ist. Diese Wellenfunktion wird auf die unkorrelierte N -Teilchenwellenfunktion in der Form einer Slater-Determinante projiziert. Während der Zeitpropagation des Systems teilt FIM den Stoßprozess in einzelne Zeitsegmente, innerhalb derer das System als IEM-System betrachtet wird und durch das Projektilpotential beeinflusst wird. Am Ende jedes Segments wird die Schlüsselprozedur der FIM durchgeführt – es wird dem System erlaubt, in den korrelierten Zustand zu relaxieren. Praktisch realisiert wird dies durch die Projektion der unkorrelierten Wellenfunktion für den ausgewählten Zeitpunkt auf die Grundzustandswellenfunktion. Dieses Verfahren wird am Ende jedes Segments bis zum Endzeitpunkt der Propagation weitergeführt. Wenn die Projektilgeschwindigkeit ausreichend hoch ist, ist das Intervall der Wechselwirkung entsprechend sehr kurz und es werden nur wenige Zeitsegmente benötigt, um das System zu „entspannen“. Die Zahl und die Länge der benutzten Zeitsegmente, die für Konvergenz der Ergebnisse verwendet werden, charakterisieren die Rolle der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und werden durch die gewünschten Genauigkeitskriterien definiert. FIM war die erste Theorie, die die experimentelle Doppelionisation für den Antiproton-Helium-Stoß im Bereich 10 – 1000 keV sehr gut reproduzieren konnte [43]. Mittlerweile gibt es auch eine direkte Lösung der Zwei-Elektronen-Schrödinger-Gleichung mit einer Gitter-Technik [44], welche auch sehr gut mit dem Experiment für diesen Prozess [45, 46] übereinstimmt. Die neusten und genaueren experimentellen Daten für dieses Stoßsystem zeigen jedoch einen anderen Verlauf bei niedrigen Energien [47]. Der Vergleich mit der Rechnungen gibt keine klare Auskunft darüber, welche Rechnung als die leistungsfähigste angesehen werden kann.

Die *Frozen Correlation Approximation* (FCA) basiert auf einem ähnlichen Konzept. Die Grundzustandskorrelation der Vielteilchenwellenfunktion wird während der Zeitpropagation eingefroren. Die Übergangsamplituden werden nach der Zeitpropagation durch die Projektion der Einteilchenorbitale auf wiederum korrelierte Zustände berechnet. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird folglich akkurat im Anfangs- und Endzustand berücksichtigt, die Zeitpropagation des Systems wird im Sinne des IEMs durchgeführt. Im Vergleich mit den Ergebnissen aus der FIM-Rechnung wurden Hinweise auf eine wichtigere Rolle der dynamischen Korrelation in der Ionisation gefunden. Die bekannten Anwendungen von FCA und FIM beschränken sich nur auf Zweielektronensysteme.

2.4 Basisentwicklungsverfahren für die Ion-Atom-Stöße

In diesem Abschnitt wird eine kurze Übersicht der Arten der Basissätze dargestellt, die sehr häufig für die Lösung der elektronischen TDSE² (2.18) der Ion-Atom-Stöße benutzt werden. Die Beschreibung im Sinne der Basisentwicklung geht davon aus, dass die Anfangskonfiguration des Stoßsystems in nicht hinreichend schnellen Zusammenstößen sich durch sehr starke Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen beträchtlich ändert. Die Beschreibung muss die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Zuständen in Betracht ziehen, d.h. die Elektronen bewegen sich zwischen einigen Konfigurationen, welche eine „Basis“ der Beschreibung eines Zusammenstoßes bilden. Am häufigsten aber nicht notwendigerweise wird das SAE-Modell oder IEM dabei als die Näherung für die elektronische Wellenfunktion des Vielelektronensystems angenommen. Dann wird die Wellenfunktion eines Elektrons (ψ aus (2.21) oder ψ_i in (2.25)) mit Hilfe von bestimmten Basisfunktionen $\{\phi_j(\mathbf{r}, t), j = 1, \dots, M\}$ in eine endliche Reihe entwickelt:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^M a_j(t) \phi_j(\mathbf{r}, t) \quad , \quad (2.31)$$

und die Schrödinger-Gleichung wird in der Projektion auf diese Basis gelöst. Die Zahl M definiert hier die Größe der Basis. Alle Funktionen, die als Kandidaten für die Basis betrachtet werden, müssen mindestens folgende allgemeine Bedingungen erfüllen:

- Die Basis muss elektronische Anfangszustände und Endzustände (im Idealfall alle relevanten Anfangs- und Endzustände) enthalten oder in guter Näherung diese Zustände repräsentieren. Eine minimale Basis, die zum Beispiel einen Elektroneneinfang in einen gebundenen Zustand des Projektils beschreiben soll, muss mindestens das gebundene Orbital des Elektrons im Target und im Projektil für $t \rightarrow \pm\infty$ enthalten.
- Die Basis soll auch einige Zwischenzustände enthalten, die eine mehrstufige „Wechselwirkung“ zwischen den Anfangs- und Endzuständen bei bestimmten internuklearen Abständen \mathbf{R} zulassen.
- Die Basisfunktionen müssen numerisch flexibel sein, damit alle benötigten Matrixelemente mit diesen Funktionen relativ einfach berechnet werden können.

Basisentwicklungsmethoden liefern typischerweise akkurate Ergebnisse für Anregungs- und Transferwirkungsquerschnitte und sind vergleichsweise sparsam in der Rechenzeit. Das erklärt sich vor allem dadurch, dass die relevanten angeregten Zustände am Target und auch alle wichtigen Zustände des Projektils, die für den Einfang verantwortlich sind, meist in einer fortgeschrittenen Basis bereits eingeschlossen sind. Die Ionisation kann dagegen nicht ohne Erweiterung der Basis mit speziellen Zuständen richtig beschrieben werden. Aus praktischer Sicht können die Basissätze nicht beliebig erweitert

²Es wird folglich vorausgesetzt, dass SCA gilt und sich die Kerne entlang einer definierten klassischen Trajektorie bewegen.

werden, ohne auf Schwierigkeiten, verursacht durch numerische lineare Quasiabhängigkeiten, zu stoßen. Folglich muss der begrenzte Basissatz, der in einer Rechnung benutzt wird, sehr sorgfältig gewählt werden.

Die ersten Basisentwicklungsmethoden waren rein adiabatische Modelle für langsame Stöße, die auf der Idee beruhen, dass die Potentialänderung ausreichend langsam stattfindet und sich die räumliche Verteilung der Elektronen zu jedem Zeitpunkt fast blitzartig an diese Potentialverhältnisse anpasst. Die elektronischen Wellenfunktionen und Energien sind folglich Funktionen der Zeit entsprechend der Kernpositionen.

Die theoretische Beschreibung der Bildung eines Quasi-Moleküls während des Stoßes wurde im Jahr 1933 von Massey und Smith gegeben, die eine auf der Entwicklung der elektronischen Wellenfunktion in einer Reihe von molekularen Orbitalen basierende Theorie entwickelt haben. In der ursprünglichen Form enthielt dieses Modell einige Schwierigkeiten, welche erst etwa fünfundzwanzig Jahre später durch Bates und McCarroll [48] mit der Einführung der sogenannten *Electron Translation Factors* (ETF) behoben wurden. Dadurch wurde die Theorie in ihrer modernen Form vorgestellt. Die ETF sichern die Galilei-Invarianz für die Orbitale, wenn sie im inertialen Koordinatensystem bezüglich des Targets oder des Projektils betrachtet werden. Eine genauere Beschreibung folgt später im Kapitel 3.4. Jetzt bleibt noch anzumerken, dass die ETF für die Basisentwicklung mit atomaren Orbitalen eindeutig definiert sind und für MO nur eine asymptotische Form (s. jedoch [49])

$$\lim_{R \rightarrow \infty} f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{v}_{P,T}\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

angegeben werden kann. Für endliche \mathbf{R} müssen die ETF in der MO-Entwicklung mit einer zusätzlichen Schalterfunktion modelliert werden (s. [50]).

Die Basisfunktionen einer adiabatischen Basis $\{|\varphi_n(t)\rangle\}$ für jeden gegebenen Zeitpunkt t (entsprechend für jedes $\mathbf{R}(t)$) sind die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators des Zweizentren-Moleküls

$$\left(\hat{H}_0 + V(R)\right) |\varphi_n(R)\rangle = E_n(R) |\varphi_n(R)\rangle \quad (2.33)$$

mit dem atomaren Target-Hamilton-Operator \hat{H}_0 und der Coulomb-Wechselwirkung $V(R)$ zwischen den Elektronen und dem Projektil.

Im Zeitpunkt t_0 vor dem Stoß ($t \rightarrow -\infty$) entspricht die Wellenfunktion asymptotisch den atomaren Wellenfunktionen des Targets.

$$|\Psi(t \rightarrow -\infty)\rangle = |\varphi_0\rangle \quad (2.34)$$

$$\hat{H}_0 |\varphi_0\rangle = E_0 |\varphi_0\rangle \quad (2.35)$$

Ein allgemeiner Ansatz für die MO-Basisentwicklung sieht dann folgendermaßen aus

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{j=1}^M c_j(t) |\varphi_j(t)\rangle f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \exp\left(-i \int_{t_0}^t E_j(t') dt'\right) . \quad (2.36)$$

Nach dem Einsetzen in die TDSE (2.18) unter Beachtung von (2.33) folgt ein System gekoppelter Kanalgleichungen für die Koeffizienten $c_j(t)$.

Die Entwicklung der Wellenfunktion $\Psi(t)$ nach adiabatischen MO setzt die Bedingung voraus, dass V sich nur langsam mit der Zeit ändert und es ist folglich zu erwarten, dass diese Näherung nur für langsame Stöße erfolgreich sein wird. Anhand eines Korrelationsdiagramms für das Quasi-Molekül können dominante Reaktionskanäle identifiziert werden und diese dann später als Orientierung oder direkt als Einsatz für die MO-Basisentwicklung verwendet werden. Auf diese Weise können stark betonte Anregungs- oder Einfangprozesse beschrieben werden. Mit steigender Rechnerleistung konnten die Basissätze immer weiter vergrößert werden und mittlerweile sind Basen mit mehr als 100 Funktionen keine Seltenheit. Tatsächlich ist die Beschreibung des Ion-Atom-Stoßes im Sinne der MO-Basisentwicklung bis zu $E_P = 15 - 20$ keV sehr erfolgreich.

Die gebundenen molekularen Orbitale können die Ionisation bei mittleren und kleinen Kernabständen R relativ gut beschreiben, da die Erwartungswerte der atomaren Hamilton-Operatoren bezüglich MO auch positive Werte annehmen können [51]. Bei größeren Abständen zwischen Projektil- und Targetzentrum wird der Ionisationsanteil in die asymptotischen gebundenen Kanäle am Target oder Projektil (Transfer und Anregung) eingefangen. Zusätzliche spezielle Pseudozustände sind vorgeschlagen worden mit deren Hilfe die Ionisationsverteilung in $p - H$ und $He^{2+} - H$ Stößen sogar bis zu 100 keV gut beschrieben werden kann [52].

Als energetische Obergrenze der reinen MO-Entwicklung (d.h. ohne spezielle Pseudozustände) kann die Gleichheit der Projektilgeschwindigkeit und der klassischen Geschwindigkeit des aktiven Elektrons im gebundenen Zustand des Targets betrachtet werden. Mit weiterer Steigerung der kinetischen Projektilenergie muss das MO-Bild aufgegeben und stattdessen eine AO-Basisentwicklung eingesetzt werden. AO-Entwicklungen unterscheiden sich untereinander vor allem bezüglich der Frage, ob die Eigenfunktionen von einem Zentrum (sogenannte Einzentrenentwicklungen) oder die von beiden Zentren (Target und Projektil) für die Basisentwicklung verwendet werden (Zweizentrenentwicklung). Weitere Modifikationen können auch einige bestimmte MO-ähnliche Pseudozustände für die bessere Beschreibung der MO-Effekte bei niedrigen Stoßenergien und (oder) Pseudozustände für die Repräsentation des diskretisierten Elektronenkontinuum in Ionisationsprozessen bei höheren Energien enthalten. Entsprechend wird dieses Schema als AO-MO oder AO+ bezeichnet.

Einzentrenentwicklungen brauchen keine Translationsfaktoren und mit der Ergänzung durch Pseudozustände können solche Basen relativ gut Anregung und auch den gesamten Elektronenverlust beschreiben. Die Pseudozustände mit positiver Eigenenergie werden direkt durch die Diagonalisierung des atomaren Hamiltonians in der Basis von targetzentrierten Orbitalen gewonnen [53, 54, 55].

Im Prinzip können sie auch durch die Anwendung des Schrödinger-Operators auf die atomaren Eigenzustände gewonnen werden [56, 57, 58]. Man ist aber bei dieser Prozedur mit dem erheblichen numerischen Aufwand für die Generierung von solchen Zuständen konfrontiert. Es wurde auch gezeigt, dass die Konvergenz der Rechnungen für Einfangprozesse in der Einzentrenentwicklung durch die Aufnahme von Zuständen mit höheren Drehimpulszahlen in die Basis verbessert werden kann [59].

Die Pseudozustände können einer Basis aus atomaren Orbitalen hinzugefügt werden, oder auch in der Form einer selbstständigen Basis verwendet werden und damit auch die mathematische Flexibilität der Basisfunktionen erhöhen. Viele verschiedene

Funktionen, wie Gauß-, Slater- oder Sturmsche Funktionen, wurden für diese Zwecke vorgeschlagen. Gallaher and Wilets [60] haben die Basisentwicklung in einen vollständig diskreten Satz der Sturmschen Funktionen untersucht. Diese Funktionen haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den Wasserstofforbitalen, können aber sowohl die gebundenen Zustände, als auch die Kontinuumszustände effektiv darstellen. Sie werden entweder als Pseudozustände in den AO+ -Entwicklungen oder als selbständige Basisfunktionen verwendet [61].

Die Zweizentrenentwicklungen können als traditionelle AO-Methode betrachtet werden, welche auch für zahlreiche Stoßsysteme mit Erfolg angewendet wurden [62, 63, 64]. Die zwischenzeitlich aufgetauchte Frage über rätselhafte unphysikalische oszillatorische Strukturen in den Anregungs- und Einfangkanälen [65, 66, 64] in der Zweizentrenentwicklung wurde entweder mit der begrenzten Ausdehnung der Pseudozustände [66, 67, 64] oder mit nicht ausreichender Dichte von diesen Pseudozuständen im Kontinuum erklärt [68]. Diese Strukturen verschwinden in Rechnungen mit ausreichend großer Basis. Für die Zweizentrenentwicklung kann eine bessere Darstellung der molekularen Natur des Streuproblems bei kleinen Kernabständen erreicht werden, falls die wasserstoffartigen Orbitale des „vereinigten“ Atoms mit der Ladung $Z_P + Z_T$ zusätzlich zu den atomaren Orbitalen als Pseudozustände gewählt werden.

Slater-Orbitale sind vereinfachte Wasserstofforbitale im Radialteil

$$R_{nl}(r) \longrightarrow \chi_i(r) = \frac{(2\eta_i)^{n_i+1/2}}{[\Gamma(2n_i+1)]^{1/2}} r^{n_i} \exp(-\eta_i r) \quad (2.37)$$

und können auch zur Beschleunigung der Basiskonvergenz in der Zweizentrenentwicklung als Pseudozustände verwendet werden.

Für symmetrische Stoßsysteme, wie $H^+ - H$ wurde auch eine Dreizentrenentwicklung formuliert [69, 70, 71, 72], in der zusätzlich zu den AO an beiden Zentren die AO vom He^+ in der Mitte zentriert in die Basis aufgenommen werden, was sich für die Beschreibung der molekularen Effekte, oder im Fall, bei dem das dritte Zentrum im Sattelpunkt des zweizentrierten Coulomb-Potentials gewählt wird, auch für die Ionisation durch den Sattelpunktmechanismus günstig erwiesen hat [73, 74]. Einerseits braucht eine solche Platzierung insgesamt eine kleinere Zahl von Basiszuständen, andererseits sind die Matrixelemente schwieriger auszurechnen, als in einer traditionellen Zweizentrenentwicklung.

Die Entwicklung der Methoden zur Lösung der zeitabhängigen Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung mit einem gegebenen zeitabhängigen Hamiltonian ist sehr stark von seinen spezifischen Eigenschaften abhängig. Bei allen Basismethoden geht es darum, die Zeitentwicklung der Anfangswellenfunktion innerhalb eines begrenzten Basisraums möglichst exakt zu beschreiben. Wie schon erwähnt, sind hier sehr viele Ansätze möglich. In der Praxis bleibt die Größe jeder Basis endlich. Dieses muss nicht notwendigerweise ein Nachteil sein. Es kann sogar eine gewünschte Eigenschaft sein, wenn man sich z. B. nur für einige Aspekte des Streuproblems interessiert. Nichtsdestoweniger muss man die Kopplung zwischen dem Basisraum und seinem unendlichdimensionalen Komplement im Hilbert-Raum beachten. In vielen Fällen ist es nur mit einem Konvergenztest realisierbar, in dem eine ausgewählte Basis mit einigen Funktionen des Basismodells ausgedehnt wird. Unveränderlichkeit und Reproduktion der Ergebnisse in der Rechnung mit einer größeren Basis versichert im Rahmen des ausgewählten Basismodells die Konvergenz der Lösung. Nachteile von solchen Prozeduren sind jedoch

nicht zu übersehen, trotzdem ist die Basisentwicklungsmethode sehr konkurrenzfähig im Vergleich zu anderen Lösungsmethoden.

2.5 Andere theoretische Modelle für das Ion-Atom-Stoßproblem

Die Methoden für die Behandlung der TDSE werden ständig weiterentwickelt und eine ganze Reihe von Theorien und Ansätzen existiert gegenwärtig, die wertvolle Einblicke und auch genaue Beschreibungen vieler Prozesse anbieten können. Die zeitabhängigen Methoden basieren auf vielen verschiedenen Niveaus und Annahmen.

Eine Methode, die von der quantenmechanischen Beschreibung der Elektronendynamik auf den ersten Blick etwas entfernt ist, ist die Classical-Trajectory-Monte-Carlo Method. Die Theorie ist (fast) vollständig klassisch, ist aber schon seit Jahren ein robustes Instrument, mit dem im Rahmen einer klassischen Näherung eine „echte“ Vielteilchenrechnung durchgeführt werden kann. In CTMC folgen Elektronen und Ionen durch die aufeinander wirkenden Coulomb-Potentiale klassischen Flugbahnen [75, 76]. Das Anfangsensemble (mikrokanonische Verteilung) der am Targetatom gebundenen Elektronen wird so ausgewählt und konstruiert, dass die Eigenschaften des quantenmechanischen Anfangszustandes des Targets mit diesem Ensemble nachgebildet werden³. Diese Prozedur ist nicht eindeutig und im Grunde genommen ist das der erste kritische (und komplizierteste) Punkt in der CTMC-Methode. Vom Anfangsensemble wird ein Elektron nach dem Monte-Carlo-Zufallsgenerator und ebenfalls ein Stoßparameter des Projektils aus einem vorgegebenen Bereich ausgewählt.

Für das System mit einem aktiven Elektron wird der klassische Hamiltonian als

$$H = \frac{P_P^2}{2M_P} + \frac{P_T^2}{2M_T} + \frac{p_e^2}{2} + \frac{Z_T Z_P}{R} - \frac{Z_P}{r_P} - \frac{Z_T}{r_T} \quad (2.38)$$

geschrieben.

Für die numerische Lösung in kartesischen Koordinaten für jedes Teilchen ergeben sich 18 gekoppelte Differentialgleichungen 1. Ordnung. Dies sind die klassischen Hamilton-Bewegungsgleichungen für die drei aufeinander wirkenden Teilchen.

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_i} \quad (2.39)$$

$$\frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial c_i} \quad (2.40)$$

Nach der Wechselwirkung der aktiven Elektronen mit dem Projektil und dem Targetion durch Modellpotentiale (Coulomb-Potential für das Projektil und z. B. Hartree-Fock-Modellpotential für das Targetion) werden sie gegebenenfalls vom Projektil eingefangen oder in das Kontinuum ionisiert. Für jede Stoßenergie werden die gekoppelten Bewegungsgleichungen für $10^5 - 10^6$ einzelne Flugbahnen gelöst, um eine ausreichende Statistik für die Ermittlung des Endzustands des Elektrons zu erhalten. Nach der Zeitentwicklung des Ensembles wird mit Hilfe von Ort und Impuls jedes Teilchens getestet,

³CTMC wird dann oft auch als semiklassische Methode betrachtet.

ob ein Elektron eingefangen oder ionisiert wurde. Danach wird für ein eingefangenes Elektron ein klassisches Niveau $n_c = Z_P / (-2E_P)^{1/2}$ definiert und mit der Bedingung [77]

$$\left[\left(n - \frac{1}{2} \right) (n - 1) n \right]^{1/3} \leq n_c < \left[n \left(n + \frac{1}{2} \right) (n + 1) \right]^{1/3} \quad (2.41)$$

zu einer Hauptquantenzahl n zugeordnet. Der Orbitaldrehimpuls wird von einem normierten klassischen Drehimpuls $L_c = \frac{n}{n_c} (\mathbf{r} \times \mathbf{p})$ festgelegt und die l -Quantenzahl wird danach aus der Relation $l \leq L < l + 1$ ermittelt [78].

Im Jahr 1987 wurde von Olson et al. [79] ein Modell entwickelt, bei dem alle Elektronen im Targetatom direkt involviert werden, jedoch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung nicht explizit als Teil des Hamiltonians berücksichtigt wird. Innerhalb dieser nCTMC-Methode wird der klassische Hamiltonian für das System als

$$H = \frac{P_P^2}{2M_P} + \frac{P_T^2}{2M_T} + \sum_{i=1}^N \frac{p_{e_i}^2}{2} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_P}{r_i^P} \right) + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z_T}{r_i^T} \right) + \frac{Z_T Z_P}{R} \quad (2.42)$$

geschrieben. Es ist notwendig, $6 \cdot (N + 2)$ gekoppelte Differentialgleichungen erster Ordnung numerisch zu lösen (wobei N die Zahl der Elektronen im System ist). Die Elektronen befinden sich am Anfang in einer mikrokanonischen Verteilung (z. B. Wigner-Verteilung [80, 81]) über dem Targetkern mit der für jedes Elektron effektiven Ladung Z_{e_i} , die sequentiell mit den Bindungsenergien des Targetatoms festgelegt wird, um die Gesamtenergie des Targets korrekt nachzubilden.

Die CTMC-Methode wurde erfolgreich für Elektroneneinfang- und Elektronenionisationsprozesse bei Energien eingesetzt, bei denen molekulare Effekte noch nicht sehr wichtig sind. Elektron-Projektil- und Elektron-Target-Wechselwirkungen (und auch die quantenmechanische Verteilung der Elektronen) werden hier explizit klassisch berücksichtigt. Trotzdem hat es die CTMC-Methode ermöglicht, die totalen, einfach- und doppelt-differentiellen Wirkungsquerschnitte zur Verfügung zu stellen. In der CTMC-Rechnung werden die langreichweitige Wechselwirkung der Teilchen über das Coulomb-Potential nach dem Stoß (post-collision-interaction) und die dynamischen Polarisations-effekte berücksichtigt. Die Leistungsfähigkeit der Methode basiert auf der Ausnutzung der modernen Rechnergeneration.

Der Gültigkeitsbereich der CTMC-Methode ist schwierig eindeutig zu formulieren, aber die Nachteile der CTMC-Methode zeigen sich bei der Generation eines Anfangszustandes, in dem quantenmechanische Effekte nur teilweise im Rahmen der klassischen Statistik eingebunden werden können. Die Mehrelektronensysteme werden nur teilweise beschrieben, da die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Grundzustand nicht ganz korrekt mit einbezogen werden kann. Die CTMC-Methode enthält keine Molekulareffekte und hat damit Grenzen bei niedrigen Projektilenergien, mit Ausnahme von hochgeladenen Projektilen, bei denen ein Einfang in Rydberg-Zustände stattfindet. Diese Zustände können sehr gut klassisch beschrieben werden. In dem perturbativen Bereich ist die Methode nur auf hochgeladene Projektilen (Stoßsysteme mit starker Kopplung) begrenzt [82].

Bei höheren Projektilenergien sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für nichtelastische Prozesse viel kleiner als 1 und die nichtrelativistische Störungstheorie kann für

quantenmechanische Rechnungen eingesetzt werden. Als allgemeine Bedingung für die Begründung der Anwendung der störungstheoretischen Methoden wird $Z_P/v_P \ll 1$ angesehen. Die Störung des Gesamtsystems durch das Projektil während des Zusammenstoßes entlang des Streuwegs muss klein bleiben, und dieser Parameter beurteilt die Stärke oder Schwäche der Störung im Stoßsystem. Der Ausgangspunkt der Störungstheorie ist stationärer Hamilton-Operator (2.6). Nach der Aufspaltung des Hamilton-Operators \hat{H} des gesamten Systems

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \underbrace{\hat{H}_\alpha + \hat{V}_\alpha}_{\text{vor dem Stoß}} = \underbrace{\hat{H}_\beta + \hat{V}_\beta}_{\text{nach dem Stoß}} \quad (2.43)$$

in einen ungestörten Hamiltonian \hat{H}_0 und die Störung \hat{V} mit:

\hat{H}_α – Summe der Hamilton-Operatoren des Projektils und des ungestörten Targets vor dem Stoß in der Anordnung α

\hat{H}_β – Summe der Hamilton-Operatoren des Projektils und des Targets nach dem Stoß in der Anordnung β

kann der Übergang von dem Anfangszustand Φ_i^α vor dem Stoß in den Endzustand Φ_f^β mit dem entsprechenden Übergangsoperator \hat{T} im Rahmen der quantenmechanischen Streutheorie beschrieben werden. Für das System mit drei Teilchen (wie z. B. $p-H(1s)$) können die Anordnungen α und β in dem Hamiltonian $\hat{H} = \hat{K}' + \hat{V}_{Te} + \hat{V}_{Pe} + \hat{V}_{PT}$ für den Elektroneneinfangprozess sehr einfach⁴ als

$$\hat{H}_\alpha = -\frac{1}{2\mu}\Delta_R - \frac{1}{2}\Delta_{r_T} - \frac{Z_T}{r_T} = \hat{K}' + \hat{V}_{Te} \quad (2.44)$$

$$\hat{V}_\alpha = -\frac{Z_P}{r_P} + \frac{Z_P Z_T}{R} = \hat{V}_{Pe} + \hat{V}_{PT} \quad (2.45)$$

$$\hat{H}_\beta = -\frac{1}{2\mu}\Delta_R - \frac{1}{2}\Delta_{r_P} - \frac{Z_P}{r_P} = \hat{K}' + \hat{V}_{Pe} \quad (2.46)$$

$$\hat{V}_\beta = -\frac{Z_T}{r_T} + \frac{Z_P Z_T}{R} = \hat{V}_{Te} + \hat{V}_{PT} \quad (2.47)$$

identifiziert werden.

Das T-Matrixelement für die Übergangsamplitude in dem nichtelastischen Streuprozess (Post-Form)

$$T_{if}^{\alpha\beta+} = \langle \Phi_f^\beta | \hat{T} | \Phi_i^\alpha \rangle = \langle \Phi_f^\beta | \hat{V}_\beta | \mathfrak{F}_{i,\alpha}^+ \rangle \quad (2.48)$$

ist eine exakte Übergangsamplitude von dem ungestörten Eigenzustand Φ_i^α (für die Systemanordnung α vor dem Stoß) zu dem ungestörten Kanalzustand f in der Anordnung

⁴Hier wird die Masse des Elektrons für die Berechnung der Schwerpunktmasse $\mu_i \approx \mu_f = \mu$ vernachlässigt. Für die exakte Beschreibung s. z. B. [83].

β , wobei der Zustand $\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+$ die Lösung der Lippmann-Schwinger-Gleichung [84]

$$|\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+\rangle = |\Phi_i^\alpha\rangle + \hat{G}_\alpha^+ \hat{V}_\alpha |\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+\rangle \quad (2.49)$$

$$= |\Phi_i^\alpha\rangle + \frac{1}{E - \hat{H}_\alpha + i\epsilon} \hat{V}_\alpha |\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+\rangle \quad (2.50)$$

$$= |\Phi_f^\beta\rangle + \hat{G}_\beta^+ \hat{V}_\beta |\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+\rangle \quad (2.51)$$

$$= |\Phi_f^\beta\rangle + \frac{1}{E - \hat{H}_\beta + i\epsilon} \hat{V}_\beta |\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+\rangle \quad (2.52)$$

und damit ein exakter Streuzustand ist.

Das T-Matrixelement kann auch in der sogenannten Prior-Form geschrieben werden

$$T_{if}^{\alpha\beta-} = \langle \mathfrak{F}_{i,\beta}^- | \hat{V}_\alpha | \Phi_i^\alpha \rangle \quad (2.53)$$

Für exakte Zustände sind beide Ausdrücke identisch

$$T_{if}^{\alpha\beta} = T_{if}^{\alpha\beta+} = T_{if}^{\alpha\beta-} \quad (2.54)$$

Durch die Verwendung approximativer Wellenfunktionen entsteht oft eine Post-Prior Diskrepanz zwischen den $T_{if}^{\alpha\beta+}$ und $T_{if}^{\alpha\beta-}$ -Amplituden.

Die Wellenfunktion $\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+$ kann im Allgemeinen durch sukzessive Anwendung der Lippmann-Schwinger-Gleichung in der Form einer Reihe geschrieben werden

$$|\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+\rangle = |\Phi_i^\alpha\rangle + \sum_{k=1}^{N-1} (\hat{G}_\alpha^+ \hat{V}_\alpha)^k |\Phi_i^\alpha\rangle + (\hat{G}_\alpha^+ \hat{V}_\alpha)^N |\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+\rangle \quad (2.55)$$

und entsprechend lässt sich auch das T-Matrixelement als

$$T_{if}^{\alpha\beta+} = \langle \Phi_f^\beta | \hat{V}_\beta | \Phi_i^\alpha \rangle + \sum_{k=1}^{N-1} \langle \Phi_f^\beta | \hat{V}_\beta (\hat{G}_\alpha^+ \hat{V}_\alpha)^k | \Phi_i^\alpha \rangle + \langle \Phi_f^\beta | \hat{V}_\beta (\hat{G}_\alpha^+ \hat{V}_\alpha)^N | \mathfrak{F}_{i,\alpha}^+ \rangle \quad (2.56)$$

darstellen.

Diese Reihe, die als Bornsche Reihe bekannt ist, entspricht einer Entwicklung nach Potenzen der Störung Z_P/v_P und sollte für $N \rightarrow \infty$ exakt sein.

Mit der Ausnutzung der Tatsache, dass die mit der relativen Bewegung der schweren Partikel verknüpfte Wellenlänge bei ausreichend schnellen Stößen klein im Vergleich zu dem charakteristischen Bereich der Wechselwirkung ist, kann die Bewegung der Kerne mit ebenen Wellen beschrieben werden. Die gesamte Wellenfunktion in erster Bornscher Näherung (FBA – First Born Approximation, oder B1) wird als Produkt der im Impulsraum normierten ebenen Welle mit der elektronischen Zustandsfunktion (die ungestörten atomaren Eigenfunktionen für i und f Zustand in den entsprechenden Anordnungen) angesetzt.

$$(\Phi_i^\alpha)_{B1} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{R}) \Phi_{i,\alpha}^{el} \quad (2.57)$$

$$(\Phi_f^\beta)_{B1} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp(i\mathbf{k}_f \mathbf{R}) \Phi_{f,\beta}^{el} \quad (2.58)$$

In der ersten Bornschen Näherung wird der exakte Anfangszustand $\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+$ in (2.48) mit dem Eigenzustand (i, α) des Hamiltonians \hat{H}_α ersetzt. Das entspricht dem ersten Term der Bornschen Reihe für das T-Matrixelement:

$$(T_{if}^{\alpha\beta+})_{B1} = \langle \Phi_f^\beta | \hat{V}_\beta | \Phi_i^\alpha \rangle \quad (2.59)$$

Die Berechnung des T-Matrixelements mit zwei Termen der Bornschen Reihe wird als zweite Bornsche Näherung (B2) bezeichnet, mit drei Termen B3 genannt, usw. In praktischen Ansätzen muss die Konvergenz der Reihe für das T-Matrixelement und die Zahl der benötigten signifikanten Terme sorgfältig geprüft werden.

Die störungstheoretische OBK-Näherung von Oppenheimer, Brinkman und Kramers [85, 86] war der erste Ansatz der Bornschen Näherung B1 für Elektronentransferprozess für das System p – H(1s). Allerdings wurde für \hat{V}_β nur das Potential der Wechselwirkung des Elektrons mit dem Target genommen $\hat{V}_\beta = -Z_T/r_T$ und nur etwas später wurde in [87] und [88] das Potential $\hat{V}_\beta = -Z_T/r_T + Z_P Z_T/R$ verwendet.

Zur Zeit existieren sehr viele störungstheoretische Ansätze von verschiedener Ordnung. In allen werden die exakten Lösungen $\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+$ bzw. $\mathfrak{F}_{i,\beta}^-$ und die Kanalfunktionen im T-Matrixelement durch geeignete Funktionen $\chi_{i,f}^\pm$ ersetzt, und das Übergangintegral für die Restwechselwirkung wird mit der Kanalfunktion im Zustand f oder i berechnet. Das wichtigste, worauf dabei geachtet wird, ist die Erfüllung der korrekten Randbedingungen des Streuproblems von $\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+$ bzw. $\mathfrak{F}_{i,\beta}^-$ und die möglichst genaue Berücksichtigung des Coulomb-Feldes beider atomarer Zentren, das durch seine Langreichweitigkeit die gebundenen Zustände vor und nach dem Stoß beeinflusst. Eine wichtige Verfeinerung des Störpotentials durch die Absorption eines Teils der Wechselwirkung zwischen Projektil und Target in die Zustandswellenfunktionen reduziert die Stärke des Störoperators und ermöglicht eine adäquate Beschreibung des Prozesses auch im Bereich starker Störungen im Vergleich zur Bornschen Näherung.

In der Continuum-Distorted-Wave-Methode (CDW) [89] werden als elektronische Kanalfunktionen die ungestörten atomaren Orbitale mit einem Störterm (Coulomb-Welle in Form der hypergeometrischen Funktion ${}_1F_1$) multipliziert und damit die korrekten Randbedingungen des Streuproblems mit dem langreichweitigen Coulomb-Potential in dem Anfangs- und (oder) Endzustand erfüllt. Das Coulomb-Potential der Kern-Kern-Wechselwirkung in \hat{V}_β wird damit teilweise in die Zustände absorbiert, und es wird ein kurzreichweitiges Störpotential \hat{U}_β statt \hat{V}_β verwendet. Die Prozedur der Auswahl der Störterme ist nicht ganz eindeutig und eine ganze Reihe von Varianten (CDW-EIS⁵, CDW-EFS⁶, CDW-EIS II) existiert zurzeit. Im CDW-EIS-Modell [90] wird die Wechselwirkung zwischen dem aktiven Elektron und dem Projektil in Form einer Eikonalphase als Störterm für den Anfangszustand genommen und in CDW-EFS wird dasselbe für den Endzustand durchgeführt. Die CDW-EIS-II-Methode [91] ist eine Weiterentwicklung der CDW-EIS-Methode für Mehrelektronensysteme, in der die Wechselwirkung des aktiven Elektrons mit dem abgeschirmten Kern in der SAE-Näherung durch das Hartree-Fock-Slater-Modellpotential beschrieben wird.

Die Entwicklung der CDW-Methoden wird jetzt zu niedrigeren Energien hin und für echte Vielelektronensysteme durchgeführt, da bei den höheren Projektilenergien

⁵Continuum Distorted Wave - Eikonal Initial State

⁶Continuum Distorted Wave - Eikonal Final State

schon im Wesentlichen eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht wurde. Diese Verbesserungen kommen jedoch auf Kosten von beträchtlicher Komplexität der Übergangsmatrixelemente.

Die CDW-4B- und BDW-4B-Modelle, als eine Verallgemeinerung der CDW-Methode für ein System mit vier Teilchen, wurden in [92] und [93] vorgeschlagen. In diesen Näherungen werden beide Elektronen als aktiv behandelt und es wird eine korrelierte Zwei-Elektronen-Grundzustandswellenfunktion im Eingangskanal verwendet, was die Rolle der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in dem Prozess ans Licht bringen könnte. Sehr viele Details und eine umfangreiche Literaturliste für diese Methoden ist in [94] zu finden.

Die Fortschritte der modernen Rechnergeneration haben es ermöglicht, die zeitabhängige elektronische Schrödinger-Gleichung auch direkt zu lösen. Formal folgt die Lösung der Zeitentwicklung der elektronischen Wellenfunktion auf einem Gitter mit sehr kleinen Zeitschritten. Falls die Anfangswellenfunktion und der gesamte Hamiltonian des Systems bekannt sind, kann die elektronische Wellenfunktion $\Psi(t)$ mit Hilfe der Anfangswellenfunktion $\Psi_i = \Psi(t = t_i)$ und ihrer Ableitung durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (2.18) mit verschiedenen Techniken (die einfachste und zuverlässigste Technik für die Lösung der partiellen Differentialgleichungen ist z. B. die Methode der finiten Differenzen) zum Zeitpunkt t propagiert werden. Sukzessive Anwendung dieser Prozedur bestimmt die Wellenfunktion des Systems für alle Zeitpunkte. Die Gitterlösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung ist eine diskrete Darstellung der elektronischen Wellenfunktion, ihrer Ableitung und aller Operatoren des Hamiltonians in dem Koordinaten- oder Impulsraum. Die Schwierigkeit der Methode ist die Größe des Raums, der benutzt werden kann. Er darf nicht zu klein gewählt werden, sonst führt es zu numerischen Ungenauigkeiten, da die Wellenfunktion an den Grenzen unphysikalisch reflektiert wird. Die Methode wurde für Systeme mit einem (aktiven) Elektron [95, 96] oder für zwei Elektronen im Raum mit reduzierter Dimensionszahl [97] verwendet, und eine vollständige Rechnung für das Zweielektronensystem ist erst vor kurzem realisiert worden [44]. Die Berechnungen werden sowohl in dem Konfigurationsraum [98] als auch im Impulsraum [99] durchgeführt.

Die Einordnung von sehr verschiedenen Theorien ist eine schwierige Aufgabe, da die Klassifizierung nach der Theorieeffizienz sehr stark von der Energie und dem Prozess (und Kernladungen) abhängig ist. Dazu kann man auch zwischen analytischen und numerischen Methoden, Methoden für Ein- oder Vielelektronensysteme, der Einbeziehung von Korrelation oder der Verwendung der Methode der unabhängigen Teilchen unterscheiden. Einige haben eine phänomenologische Basis; andere Methoden, wie TDHF, werden von einem Variationsprinzip abgeleitet oder sind genaue numerische Lösungen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung auf einem Gitter im diskretisierten Orts- oder Impulsraum. Einige Techniken erlauben nur einen qualitativen Einblick, während andere auch einige genaue Werte für Wirkungsquerschnitte und Übergangswahrscheinlichkeiten zur Verfügung stellen. Einige Methoden benötigen bescheidene Rechenleistung und können für ziemlich allgemeine Systeme angewendet werden, andere verlangen eine enorme Rechenleistung und können nur für Probleme, die auf drei oder weniger Freiheitsgrade reduzierbar sind, verwendet werden. Die Zusammenfassung der wichtigsten Theorien und Modelle für die Beschreibung der interatomaren Stöße gibt uns die Möglichkeit die Basisentwicklungsmethoden – insbesondere die BGM (TCBGM),

die in dieser Arbeit verwendet wurde – anhand der Energieskala einzuordnen.

In Abbildung 2.1 sind qualitativ die energetischen Grenzen der verschiedenen Theorien für den Einfangprozess in Ion-Atom-Stößen dargestellt. Wie schon in Abschnitt 2.2 erwähnt wurde, darf bei sehr langsamen Stößen die Dynamik der Elektronen und Kerne nicht getrennt betrachtet werden und die PSS-Methode liegt hier gut im Rennen. Mit steigender Geschwindigkeit des Projektils ändert sich das Verhältnis zu Gunsten der MO- oder AO-Entwicklung, da den Kernen eine klassische Trajektorie schon zugewiesen werden kann, und die Dynamik der Elektronen von dem zeitabhängigen Feld der bewegenden Kerne bestimmt wird.

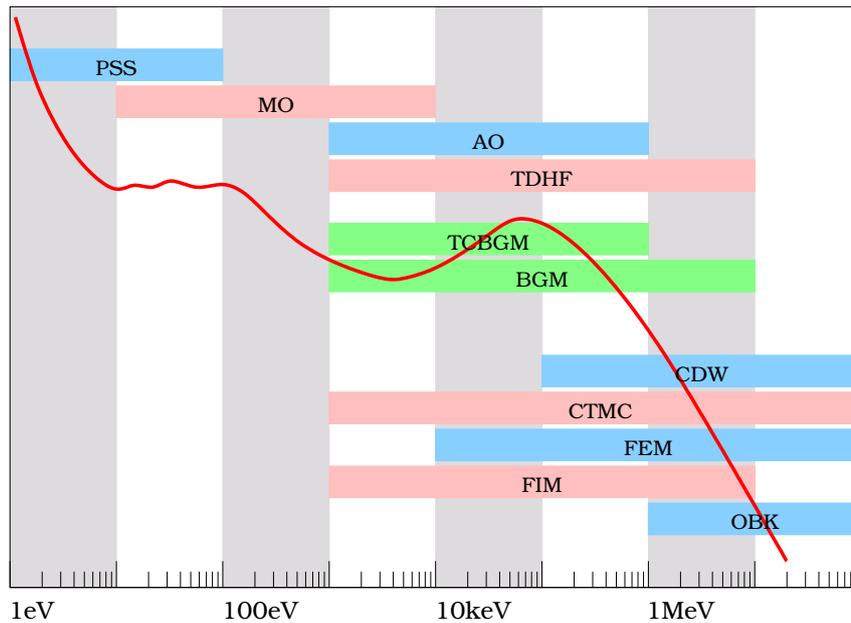


Abbildung 2.1: Einsatzbereiche der verschiedenen Theorien für das Ion-Atom-Stoßproblem am Beispiel der Abhängigkeit des totalen Wirkungsquerschnittes für Einfacheinfangprozess im Stoßsystem p – H in willkürlichen Einheiten als Funktion der kinetischen Energie des Projektils.

BGM und TCBGM sind die Methoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, und werden in den nächsten Kapiteln genauer beschrieben. Da sie zur Klasse der Basisentwicklungsmethoden gehören, stimmt der Energiebereich einigermaßen mit AO-Entwicklungen überein. Die BGM ist eine Basisentwicklungsmethode mit Pseudozuständen, die den zweizentrierten Charakter des Stoßproblems beschreiben. Sie beruht aber auf einer Einzentrenbasisentwicklung und kann für Ion-Atom-Stöße mit relativ hohen Projektilgeschwindigkeiten eingesetzt werden. Zweizentrenentwicklungen können bis zu $E_P = 500$ keV pro Nukleon noch zuverlässige Ergebnisse liefern und mit weiterer Steigerung der Projektilenergie treten numerische Genauigkeitsprobleme auf. TCBGM ist in diesem Sinne eine fortgeschrittene Zweizentrenentwicklung mit einer optimierten Basis und kann für Projektilenergien bis zu 2 MeV/amu verwendet werden.

Einen Überblick über den allgemeineren Gültigkeitsbereich von repräsentativen Theorien in der Anwendung zum Ion-Atom-Stoßproblem kann Abbildung 2.2 geben. Hier ist Z_P/Z_{Teff} das Verhältnis der Projektilladung zur effektiven Targetladung und v_P/v_e ist das Verhältnis der Projektilgeschwindigkeit zur klassischen mittleren Ge-

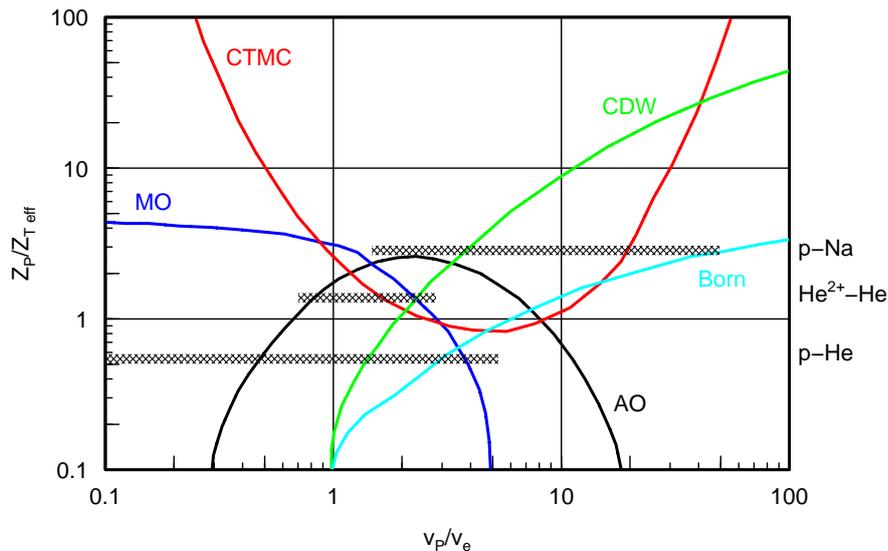


Abbildung 2.2: Allgemeine Grenzen der Gültigkeit von verschiedenen theoretischen Methoden für das Ion-Atom-Stoßproblem (nach [82]) und Einsatzbereiche von TCBGM für Stoßsysteme in dieser Arbeit.

schwindigkeit des aktiven Elektrons. Anhand dieser Abbildung bekommt man wichtige Information über die Überlappgebiete von verschiedenen theoretischen Methoden. Mit gestrichelten Zonen sind die Bereiche der Verhältnisse von Ladungen und Geschwindigkeiten in den in dieser Arbeit studierten Stoßsystemen gezeigt. Es lässt sich deutlich erkennen, dass diese Einordnung von verschiedenen Theorien nur der groben Orientierung dienen kann.

Kapitel 3

Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie und Basis-Generator-Methode

3.1 Einführung in die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Die stationäre Dichtefunktionaltheorie nimmt ihren Anfang mit dem berühmten Hohenberg-Kohn-Theorem [100] im Jahr 1964 und trotz ihres *ad hoc* Ursprungs ist sie zurzeit eine der erfolgreichsten und populärsten quantenmechanischen Verfahren für die Beschreibung des Grundzustands von Materie. Als eine Routinemethode wird das Verfahren heute in allen Gebieten der Physik und Chemie ausgiebig und sehr erfolgreich angewandt, wo auch immer die Eigenschaften von Systemen mit vielen Elektronen berechnet werden müssen. Das Anwendungsgebiet der Theorie ist schon seit Jahrzehnten verblüffend umfangreich: von der Energiestruktur der Atome und Moleküle in der Quantenchemie, oder der Bandstruktur in der Festkörperphysik, bis zu Anwendungen in Biologie oder Mineralogie. Das Hohenberg-Kohn-Theorem garantiert, dass sich alle Observablen eines wechselwirkenden Vielteilchensystems im Grundzustand¹ als Funktional der Einteilchendichte $n(\mathbf{r})$ vollständig bestimmen lassen, wenn die Wechselwirkung fest ist. Das ist eine sehr starke Aussage und bedeutet nichts anderes, als dass diese Einteilchendichte, ebenso wie die Wellenfunktion, das System vollständig beschreibt.

Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) ist eine Erweiterung und Verallgemeinerung der konventionellen Dichtefunktionaltheorie und erlaubt eine theoretische Behandlung des zeitabhängigen Vielelektronenproblems. Die exakte numerische Lösung eines zeitabhängigen Vielteilchenproblems ist unmöglich. Wenn es aber möglich wäre, die genaue Wellenfunktion des Systems herauszufinden, würde diese Funktion eine solche Informationsmenge enthalten, dass sie ohne weitere Analyse und Vereinfachung kaum verstanden werden könnte.

¹In der nichtrelativistischen Formulierung, wenn der Grundzustand entartet ist, werden mehrere entartete Grundzustandswellenfunktionen Ψ_i die gleiche Dichte n_0 reproduzieren und entsprechend existiert ein eindeutiges Funktional $\Psi[n]$ nicht. Da aber diese Wellenfunktionen die gleiche Grundzustandsenergie E_0 ergeben, wird das Funktional $E[n]$ existieren und kann mit n_0 minimiert werden.

Nach dem allgemeinen Schema der Modellentwicklung in der Physik wird das Problem von Anfang an so formuliert, dass die Lösung eines vereinfachten Problems gesucht wird und diese Lösung nur eine begrenzte Menge an Information in sich trägt. Die Grundidee der DFT und entsprechend auch der TDDFT ist die Auswahl der fundamentalen Variablen. Im Gegensatz zur Quantenmechanik, die sich auf die Wellenfunktion und die Schrödinger- (Dirac-) Gleichung stützt, beruht die Dichtefunktionaltheorie auf der Einteilchendichte $n(\mathbf{r}, t)$ der Elektronen. Die genaue Definition der Einteilchendichte für das nichtstationäre Vielelektronensystem wird durch die gesamte Wellenfunktion des Systems mit folgender Formel gegeben

$$n(\mathbf{x}_1, t) = N \int d^4x_2 \dots d^4x_N |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t)|^2, \quad (3.1)$$

wobei d^4x_i hier für die Summation über die Spinkoordinate und eine Integration über die entsprechenden Raumkoordinaten steht.

Mit dieser Definition beschreibt der Ausdruck $n(\mathbf{x}_1, t)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte, irgendeines der möglichen Elektronen an bestimmter Position des Konfigurationsraums $\mathbf{x}_1 = (\mathbf{r}_1, \sigma_1)$ zu beobachten, und Gleichung

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{x}, t) \quad (3.2)$$

beschreibt die Ortsraumdichte $n(\mathbf{r}, t)$. Die Dichte wird auf die Zahl der Elektronen N normiert und ist, mathematisch gesehen, eine vergleichsweise einfache Funktion. Für das Ion-Atom-Stoßsystem (\mathbf{r}_i ist die Koordinate bezüglich des Targets) ist das externe Potential definiert als:

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\mathbf{r}_i, t) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{-Z_T}{|\mathbf{r}_i|} + \frac{-Z_P}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|} \right). \quad (3.3)$$

Wichtig ist es zu betonen, dass nur $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ und die Zahl der Elektronen sich ändern, falls verschiedene Stoßsysteme betrachtet werden. Die Zweiteilchenabstoßung (2.20) bleibt in derselben Form.

Der Übergang von der Wellenfunktion des zeitabhängigen Systems zur Einteilchendichte wäre nur eine triviale Auffassungsänderung, wenn nicht ein Weg existieren würde, der diese Dichte mit deutlich kleinerem Aufwand auszurechnen erlaubte, ohne direkt die Schrödinger-Gleichung für das N -Elektronensystem zu lösen.

Glücklicherweise, kann man zeigen, dass unter recht allgemeinen Bedingungen eine eindeutige Zuordnung zwischen zeitabhängiger Einteilchendichte $n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{x}, t)$ und zeitabhängigem Einteilchenpotential $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ für einen gegebenen Anfangszustand existiert. Diese Aussage als Theorem wurde von Runge und Gross im Jahr 1984 bewiesen und ist tatsächlich eine Verallgemeinerung des Hohenberg-Kohn-Theorems für zeitabhängige Vielteilchensysteme [101].

Das Runge-Gross-Theorem besagt folgendes: zwei äußere Potentiale, die sich um mehr als eine rein zeitabhängige Funktion $c(t)$ unterscheiden, und die um den Anfangszeitpunkt t_0 , zu dem sich die Systeme in einem gemeinsamen Zustand $|\Psi_0\rangle$ befinden, in Taylor-Reihen entwickelbar sind, haben für alle Zeiten $t > t_0$ voneinander verschiedene Einteilchendichten zur Folge. Damit ist die Abbildung der Potentiale auf die Menge der v -darstellbaren Dichten injektiv und folglich umkehrbar. Dabei wird

die Dichte als v -darstellbar bezeichnet, wenn es ein externes Potential gibt, das über die Schrödinger-Gleichung und die entsprechende Integration auf eben diese Dichte führt. Die Einschränkung der Bildmenge auf v -darstellbare Dichten sichert gerade die Surjektivität² der Abbildung.

Das bedeutet, dass auch das externe Potential \hat{V}_{ext} bis auf eine rein zeitabhängige Funktion $c(t)$ ein eindeutiges Funktional der Dichte ist.

$$\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{ext}[n(\mathbf{r}, t)] + c(t) \quad (3.4)$$

Die TDSE vermittelt selbst eine Abbildung des externen Potentials auf die Vielteilchenwellenfunktion $|\Psi\rangle$. Diese Funktion kann dann entsprechend auch als Funktional von n (bis auf eine zeitabhängige Phase $e^{i\varphi(t)} = \exp\left(i \int^t c(t') dt'\right)$) ausgedrückt werden.

$$|\Psi(t)\rangle = |\Psi[n](t)\rangle e^{i\varphi(t)} \quad (3.5)$$

Erwartungswerte von Operatoren, die keine Zeitableitungen enthalten, sind folglich eindeutige Dichtefunktionale, da sich die Phasen im Bra- und Ketvektor herausheben.

$$\mathcal{A}(t) = \langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi[n](t) e^{i\varphi(t)} | \hat{A} | \Psi[n](t) e^{i\varphi(t)} \rangle = \mathcal{A}[n] \quad (3.6)$$

Da diese Aussagen nur für einen festen Anfangszustand $|\Psi_i(t=0)\rangle = |\Psi_0\rangle$ bewiesen werden können, hängen alle Größen zusätzlich implizit von diesem Zustand ab. Wenn der Anfangszustand jedoch ein nicht entarteter Grundzustand ist, dann ist seine Wellenfunktion aufgrund des Hohenberg-Kohn-Theorems ein Funktional der Grundzustandsdichte. Und damit wird das zeitabhängige Potential ausschließlich ein Funktional der zeitabhängigen Dichte. In dieser Arbeit befinden sich die betrachteten Systeme zum Zeitpunkt t_0 immer im Grundzustand und deshalb ist keine explizite Abhängigkeit von dem Anfangszustand gegeben. Das Problem kann aber auftauchen, wenn man sich zum Beispiel für ein Ion-Atom-Stoßsystem interessiert, in dem das Targetatom sich vor der Streuung in einem angeregten Zustand befindet (was zurzeit experimentell kein Problem ist und solche Systeme wurden tatsächlich in den MOTRIMS-Experimenten studiert [102]). Im Prinzip definiert die Grundzustandsdichte aber eindeutig das zeitunabhängige externe Potential und entsprechend den gesamten Hamiltonian des stationären Vielteilchensystems. Folglich ist die Information über die Eigenschaften der angeregten Zustände auch in der Grundzustandsdichte enthalten. Nach der Lösung der Schrödinger-Gleichung mit diesem Potential kann also Information über angeregte Zustände gewonnen werden. Jeder angeregter Zustand kann als ein Funktional der Grundzustandsdichte betrachtet werden. Die Frage, die zu klären bleibt, besteht darin, wie diese Aussage in eine konkrete Funktionalform umgewandelt werden kann. Es ist keine explizite Formel für diese Funktionale bekannt. Es existieren trotzdem zahlreiche Verallgemeinerungen für die DFT, die das Konzept von angeregten Zuständen theoretisch behandeln können: 1) im Sinne der auf der DFT basierten Störungstheorie, die einen Kohn-Sham-Zustand mit jedem Zustand des realen Systems assoziiert [103, 104] 2) Ensemble-DFT, die auf der Basis des Rayleigh-Ritz-Prinzips für Ensembles entwickelt wurde und auch sehr nah dem Hohenberg-Kohn-Formalismus folgt [105]. Auch ist

²Eine Abbildung $f : A \mapsto B$ heißt surjektiv, wenn $f(A) = B$, d.h., wenn es zu jedem $y \in B$ (mindestens) ein $x \in A$ gibt, so daß $f(x) = y$ ist.

es im Prinzip möglich, die Energieeigenwerte für angeregte Zustände aus dem Funktional der Grundzustandsenergie auszurechnen [106]. Im Gegensatz zur DFT kann das Problem der Berechnung der angeregten Zustände im Rahmen der TDDFT relativ einfach und präzise gelöst werden. Die ersten Versuche der Anwendung der TDDFT für angeregte Zustände waren erfolgreich, ungeachtet der Verwendung ziemlich einfacher Funktionale [107, 108, 109, 110].

Die zeitabhängige DFT ist eine Anwendung der DFT-Philosophie auf die Welt der nichtstationären Systeme und ist im Allgemeinen nicht eine einfache Erweiterung der DFT. Viele Aussagen über Funktionale, die ähnlich aussehen, enthalten in sich oft unterschiedliche Physik. Es muss betont werden, dass die Kohn-Sham-Eigenwerte (sowie die Kohn-Sham-Orbitale) keine direkte physikalische Bedeutung in der DFT haben³ und in der TDDFT sind diese eine Näherung 0. Ordnung für optische Anregungsenergien [114].

Das algorithmische Schema der Lösung der TDSE im Rahmen der TDDFT für zeitabhängige Systeme wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

3.2 Abbildung des Vielelektronenproblems auf ein Einteilchenproblem

Das Runge-Gross-Theorem besagt, dass alle Observablen des Systems mit Hilfe der Einteilchendichte berechnet werden können. Es wird aber kein Rezept für diese Berechnung mitgeteilt. Die Berechnung der Einteilchendichte des wechselwirkenden Systems mit (3.1) ist eine äußerst schwierige Aufgabe und fordert die Kenntnis der gesamten Wellenfunktion. Runge und Gross haben einen Umweg vorgeschlagen, indem man das Runge-Gross-Theorem auf ein fiktives nichtwechselwirkendes System anwendet. Es ist eine direkte Übertragung des Kohn-Sham-Prinzips [115] der stationären DFT für die Ableitung der Kohn-Sham-Gleichungen. Dieses nichtwechselwirkende System wird durch exakt dieselbe Dichte wie das wechselwirkende System charakterisiert. Die Zeitentwicklung von diesem System wird durch das externe Potential $v_{TDKS}([n]; \mathbf{r}, t)$ bestimmt, das ein Funktional der exakten Dichte $n(\mathbf{r}, t)$ des wechselwirkenden Systems ist und zeitabhängiges Kohn-Sham-Potential genannt wird. Die funktionale Abhängigkeit von der Dichte ist nicht lokal und das Funktional hängt von der Dichte in allen Punkten und Zeitpunkten in der Vergangenheit ab⁴. Ob so ein Potential für eine gegebene Dichte $n(\mathbf{r}, t)$ immer existiert, wird aber noch diskutiert. Wenn es existiert, dann

³Mit einer gewissen Vorsicht können die Kohn-Sham-Orbitale und Eigenwerte als Eielektronenorbitale und Eielektronenenergien interpretiert werden, da diese oft in sehr genauer Übereinstimmung mit anderen Rechnungen liegen [111, 112, 113]. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend enthält das KS-Potential die gesamte Korrelation des Systems und folglich sind die KS-Orbitale bezüglich der Dichte optimiert, genauso wie HF-Orbitale bezüglich der Energie optimiert sind.

⁴Die nichtlokale Abhängigkeit des *Funktional*s des Potentials von der zeitabhängigen Dichte darf nicht mit der Frage verwechselt werden, ob das *Potential* in der TDDFT als Funktion der Koordinate \mathbf{r} lokal oder nichtlokal ist. Das Potential ist in der DFT und der TDDFT in diesem Sinne immer *als lokal definiert*. Das Funktional des Potentials von der Dichte ist aber nichtlokal sowohl im Raum als auch in der Zeit: kleine Änderungen der Dichte führen unter Umständen zu massiven Änderungen des Funktional (hängt von der Form von $\hat{V}_{\text{ext}}[n(\mathbf{r}, t)]$ ab) und eine kleine Änderung der Dichte in einem Punkt \mathbf{r} führt unter Umständen zu erheblichen Änderungen des Funktional in einem weit entfernten Punkt \mathbf{r}' .

garantiert das Runge-Gross-Theorem bis auf eine zeitabhängige Funktion seine Eindeutigkeit. Van Leeuwen hat eine wichtige Ergänzung für das Runge-Gross-Theorem bewiesen, in der er gezeigt hat, dass ein effektives lokales Potential mit den gewünschten Eigenschaften immer existiert, wenn man eine stationäre Wellenfunktion finden kann, die die Anfangsdichte $n(\mathbf{r}, t_0)$ liefert und eine echte Wellenfunktion des Grundzustands eines nichtwechselwirkenden Systems ist [116]. Das Problem, ob diese stationäre Wellenfunktion eine echte Wellenfunktion des Grundzustands eines nichtwechselwirkenden Systems ist, wird folglich auf die Frage der nichtwechselwirkenden v -Darstellbarkeit⁵ dieser zeitunabhängigen Wellenfunktion in der zeitunabhängigen Dichtefunktionaltheorie reduziert [117, 118, 119, 120].

Dieses Problem ist aber noch ungelöst und bleibt weiterhin die Achillesferse in der stationären Dichtefunktionaltheorie (und folglich auch in der TDDFT). Dichten, die nicht dem Grundzustand eines nichtwechselwirkenden Systems entsprechen, sind bekannt, die theoretischen Folgerungen dieser Entdeckung bleiben jedoch unklar.⁶

Alle Potentiale (auch eindimensionale Modellpotentiale), die als Beispiele [122, 123] vorgeschlagen wurden und zu nicht wechselwirkenden, nicht darstellbaren Dichten führen, ziehen Teilchen stärker als das Coulomb-Potential an und sehen damit nicht sehr realistisch aus. Es bleibt eine kleine Hoffnung, dass in der Zukunft ein definierendes exaktes Kohn-Sham-Potential für das Vielteilchenproblem gefunden wird, und die v -Darstellbarkeit nicht mehr zur Disposition stehen wird.

Mit der Akzeptanz der nichtwechselwirkenden v -Darstellbarkeit ist $v_{TDKS}([n]; \mathbf{r}, t)$ jedoch im Rahmen des Runge-Gross-Theorems eindeutig⁷ festgelegt. Die Schrödinger-Gleichung für das nichtwechselwirkende System zerfällt dann in einen Satz von zeitabhängigen N Kohn-Sham-Einteilchengleichungen (TDKSE)

$$i\partial_t\psi_i(\mathbf{r}, t) = \hat{h}(t)\psi_i(\mathbf{r}, t), \quad i = 1, \dots, N \quad (3.7)$$

mit dem Einteilchen-Hamilton-Operator

$$\hat{h}(t) = -\frac{1}{2}\Delta + v_{TDKS}([n]; \mathbf{r}, t) \quad . \quad (3.8)$$

Da wir jetzt mit einem nichtwechselwirkenden System zu tun haben, wird die Lösungsprozedur relativ einfach aussehen. Die TDKS-Gleichungen sind eine Art Anfangswertproblem und die Zeitentwicklung der Orbitale wird mit der zeitabhängigen Dichte

⁵Das Problem der nichtwechselwirkenden v -Darstellbarkeit kann folgendermaßen formuliert werden: Gegeben ist eine Dichte $n(\mathbf{r})$, die als die Dichte der beiden (wechselwirkenden und nichtwechselwirkenden) Systeme betrachtet wird. Wie kann festgestellt werden, ob ein zeitunabhängiges Kohn-Sham-Einteilchenpotential $v_{KS}(\mathbf{r})$ des nichtwechselwirkenden Systems existiert, das diese Grundzustandsdichte liefern kann? Das HK-Theorem garantiert nur, dass nicht mehr als ein Potential für jede gegebene Dichte n existieren kann (bis auf eine Konstante), schließt aber nicht die Möglichkeit aus, dass es überhaupt kein Potential gibt, das diese Dichte reproduzieren kann. Für praktische Rechnungen ist die wichtigste Konsequenz dieser Tatsache, dass die selbstkonsistente Kohn-Sham-Schleife nicht garantiert konvergiert.

⁶„The topology of the regions of v -representability in the abstract space of all $n(\mathbf{r})$ continues to be studied. But this issue has so far not appeared as a limitation in practical applications of DFT.“ W. Kohn, Nobel Lecture, 1998 [121].

⁷bis auf eine Funktion $c(t)$ (3.4). Die Folge ist, dass die Wellenfunktionen sich bis auf eine zeitabhängige Phase unterscheiden können. Diese Phasen werden aber bei der Berechnung der Dichte oder anderer Observablen aufgehoben (s. (3.6)).

des Systems (durch das v_{TDKS}) propagiert.

Als Anfangsorbitale werden solche Funktionen (Kohn-Sham Orbitale) $\{\psi_i(\mathbf{r}, t = t_0)\}$ gewählt, die die Anfangsdichte $n(t_0)$ des Systems liefern. Diese Orbitale werden im Allgemeinen aus der Lösung der zeitunabhängigen KS-Gleichungen genommen. Mehrere Varianten zur Wahl solcher Orbitale existieren und welche Wahl die beste ist, ist eigentlich die Frage der DFT-Näherung, die für die Berechnung von diesen Orbitalen verwendet wird. Dies wird später genauer beleuchtet.

Die in der Zeit propagierten Kohn-Sham-Orbitale $\{\psi_i\}$ erlauben dann die Dichte des wechselwirkenden Systems wiederherzustellen.

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (3.9)$$

Theoretisch gesehen, bilden die Kohn-Sham-Gleichungen das wechselwirkende zeitabhängige Vielteilchenproblem exakt auf ein Einteilchenproblem ab und rein formal ist diese Abbildung frei von Näherungen. In der Praxis sieht die Sache nicht so eindeutig aus. Da die genaue Form des Funktionals $v_{TDKS}([n]; \mathbf{r}, t)$ nicht bekannt ist, werden für echte Probleme genäherte Ausdrücke für dieses Funktional eingesetzt. Trotzdem ist dieses Schema dem TDHF überlegen, weil die Korrelationseffekte kontrollierbar einbezogen werden können. Und wie in dieser und früheren Arbeiten gezeigt wurde, bringt schon eine einfache Näherung zusammen mit der BGM erfolgsträchtige Ergebnisse für energiereiche Ion-Atom-Stöße.

Mit einem Standardansatz wird $v_{TDKS}([n]; \mathbf{r}, t)$ in zwei Beiträge zerlegt:

$$v_{TDKS}([n]; \mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + v_{ee}([n]; \mathbf{r}, t) \quad (3.10)$$

$v_{ext}(\mathbf{r}, t)$ ist das externe Coulomb-Potential von beiden nuklearen Zentren (s. (3.3)).

$v_{ee}([n]; \mathbf{r}, t)$ ist ein effektives Elektron-Elektron-Wechselwirkungspotential, das üblicherweise in folgende Terme separiert wird:

$$v_{ee}([n]; \mathbf{r}, t) = v_{Hartree}([n]; \mathbf{r}, t) + v_{xc}([n]; \mathbf{r}, t) \quad (3.11)$$

Dabei ist $v_{Hartree}([n]; \mathbf{r}, t)$ das zeitabhängige Hartree-Potential, das die Abschirmung des externen Potentials durch die zeitabhängige elektronische Dichte $n(\mathbf{r}, t)$ beschreibt

$$v_{Hartree}([n]; \mathbf{r}, t) = \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.12)$$

und $v_{xc}([n]; \mathbf{r}, t)$ ist das quantenmechanische zeitabhängige Austausch-Korrelations-Potential, das alle nichttrivialen Vielteilcheneffekte beinhaltet. Die Suche nach einer geeigneten Näherung für dieses Funktional wird als die Hauptaufgabe für die Weiterentwicklung der TDDFT betrachtet.

In der DFT wird das v_{xc} üblicherweise als Funktionalableitung der statischen Austausch-Korrelations-Energie E_{xc} definiert. Direkt ist diese Definition aber für das zeitabhängige $v_{xc}([n]; \mathbf{r}, t)$ nicht übertragbar. Die Rolle, die in der zeitunabhängigen Dichtefunktionaltheorie die Energie spielt, wird in der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie von dem quantenmechanischen Wirkungsfunktional A übernommen. Die

Standardform des Wirkungsfunktional, die auch in der Arbeit von Runge und Gross [101] verwendet wurde, wird als

$$A[\Psi] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi \rangle \quad (3.13)$$

formuliert, wobei die Wellenfunktion $\Psi = \Psi[n]$ ein Funktional der zeitabhängigen Dichte ist und von dem Anfangszustand Ψ_0 in der Zeit entwickelt wird. Offensichtlich ist $A[\Psi] = 0$ für die exakte Lösung der TDSE. Viel wichtiger ist, dass die Variation des Funktional für die exakte Wellenfunktion des Systems Ψ einen stationären Punkt annimmt, d.h. $\delta A[\Psi] = 0$. Der Übergang von der Variation $\delta A[\Psi]$ zur $\delta A[n]$, also unter welchen Bedingungen die Aussage

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi[n] \\ A[\Psi] &= A[n] \quad \iff \quad \delta A[n] = 0 \\ \delta A[\Psi] &= 0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

gültig bleibt, ist ein nicht endgültig gelöstes Problem in TDDFT.

Runge und Gross sind davon ausgegangen, dass (3.14) basierend auf (3.13) gültig ist. Nach der Aufteilung des Wirkungsfunktional A in die Teile, die physikalisch interpretierbar sind, kann $v_{xc}([n]; \mathbf{r}, t)$ als funktionale Ableitung des Austausch-Korrelations-Wirkungsfunktional $A_{xc}[n]$ nach der Dichte festgelegt werden.

$$v_{xc}([n]; \mathbf{r}, t) = \frac{\delta A_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t)} \quad (3.15)$$

Später wurde entdeckt, dass diese Form auf ein Kausalitätsproblem führt, da für die zweite Ableitung

$$\frac{\delta^2 A_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r}, t) \delta n(\mathbf{r}', t')} \quad (3.16)$$

Kausalitäts- und Symmetriebedingung nicht zusammen erfüllt werden können, was dann der Aussage entspricht, dass ein differenzierbares Wirkungsfunktional A_{xc} mit der Ableitung (3.15), nicht existiert [124, 125].

Die formal korrekte Form des Wirkungsfunktional erscheint erst im Rahmen des Keldysh-Formalismus in Arbeiten von van Leeuwen [126, 127]. Dabei wird $v_{xc}([n]; \mathbf{r}, t)$ als eine funktionale Ableitung des xc-Teils des Wirkungsfunktional in einer Pseudozeitdomäne definiert und die physikalische Zeit wird erst nach der Ableitung in das Spiel gebracht. Dieses Schema erlaubt dann formal das Kausalitätsproblem zu umgehen.

Die Arbeit von Vignale [128] bietet möglicherweise eine noch elegantere Lösung des Kausalitätsproblems und auch einige wichtige Aussagen für die gesamte TDDFT. Die Variation des Wirkungsfunktional wird hier nicht als $\delta A[n] = 0$ betrachtet, sondern muss einem anderen Funktional der Dichte gleich sein (vgl. mit [129], S. 197 und auch [126]). Das TDKS-Potential (und entsprechend auch xc-Potential) wird dann als eine Funktionalableitung des quantenmechanischen Wirkungsfunktional *plus einen realen Randterm*, der die Eigenschaft hat, dass die nichtkausale Abhängigkeit von Zeiten $t' > t$ bei der Kombination der beiden Terme sich exakt eliminiert und damit die Kausalität des Potentials gesichert wird. Die Diskussion über die Grundlagen der TDDFT und

die Existenz des Variationsprinzips für das Wirkungsfunktional [130, 131] scheint aber nicht endgültig beendet zu sein [132].

Ein damit zusammenhängendes Problem, das schon bei der Entstehung der TDDFT erkannt wurde, ist mit der zeitlichen Nichtlokalität des TDKS-Potentials verbunden. Das exakte xc-Potential $v_{xc}([n]; \mathbf{r}, t)$ kann eine nichtlokale Funktionalabhängigkeit in der Zeit enthalten, die auf die Information über die gesamte Geschichte des Systems einschließlich des Anfangszustands zurückgeführt werden kann [133]. Die Arbeit von R. Baer [134] hat einige neue Besonderheiten dieses Problems der TDDFT ans Licht gebracht, die mit Chaos und Stabilität der Abbildung der zeitabhängigen Dichten auf die Potentiale zu tun haben.

Fast alle praktischen TDDFT-Rechnungen werden im Rahmen der *adiabatischen Näherung* durchgeführt. Dort ist das xc-Potential in einem gewählten Zeitpunkt nur von der Dichte in diesem Zeitpunkt abhängig und nicht von der Vorgeschichte der Dichte. Die Zeitabhängigkeit des xc-Potentials wird allein durch die Zeitabhängigkeit der Dichte vorgegeben und die funktionalen Eigenschaften der Dichte der stationären DFT werden auf den zeitabhängigen Fall übertragen. Das heißt, die *Nichtlokalität in der Zeit* des exakten xc-Potentials wird aufgegeben. Asymptotisch ist es exakt für sehr langsame Änderungen der Dichte in der Zeit. Leider ist das in den meisten Einsatzgebieten der TDDFT nicht der Fall. Diese fundamentale Näherung wird mit der Absicht gemacht, da im Rahmen der DFT (im Gegensatz zur TDDFT) schon sehr gute xc-Funktionale existieren und man diese gerne weiter benutzen möchte. Die über adiabatische Näherung herausgehenden Funktionale in der TDDFT werden aber auch weiter entwickelt [135, 136, 137, 138, 139, 119, 140, 141, 142, 143, 144]. Einen Vergleich der wichtigsten, auf Quantenhydrodynamik und Elastizitätstheorie basierenden, nicht adiabatischen Näherungen findet man in [145]. In der Arbeit von Thiele et al. [146] wurde aber gezeigt, dass ein adiabatisches und trotzdem exaktes Potential (in einem eingeschränkten Parameterbereich) auf Kosten der Nichtlokalität im Raum konstruiert werden kann.

In der adiabatischen Näherung kann man für das lokale Potential $v_{xc}([n]; \mathbf{r}, t)$ auch einen verwendbaren Ausdruck z. B. durch eine Reihenentwicklung von Potenzen der Coulomb-Wechselwirkung finden. So ein TDOPM Verfahren (Time Dependent Optimized Potential Method, oder time-dependent exact-exchange (EXX) functional) ist im Rahmen der sogenannten KLI-ähnlichen Näherung [147] tatsächlich durchgeführt worden [148], jedoch bisher nur für das Laser-Atom-Problem, da der Einsatz von TDOPM für Ion-Atom-Streuung äußerst schwierig ist.

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit eine etwas andere Strategie im Rahmen der adiabatischen Näherung und der DFT verwendet. Um die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu modellieren und zu untersuchen, wird $v_{ee}([n]; \mathbf{r}, t)$ wiederum in zwei Teile zerlegt (vgl. mit (3.11)):

$$v_{ee}([n]; \mathbf{r}, t) = v_{ee}^0([n_0]; \mathbf{r}) + \delta v_{ee}([n]; \mathbf{r}, t) \quad (3.17)$$

und zwar, einen stationären Anteil $v_{ee}^0([n_0]; \mathbf{r})$ und einen zeitabhängigen Responseanteil $\delta v_{ee}([n]; \mathbf{r}, t)$.

Der stationäre Anteil beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen im Grundzustand des Targets vor dem Stoß. Die Änderung (Antwort) der Dichte auf die Störung durch das Projektil während des Stoßes wird im $\delta v_{ee}([n]; \mathbf{r}, t)$ akkumuliert.

Das exakte Funktional $v_{ee}^0([n_0]; \mathbf{r})$ ist weiterhin nicht bekannt, es gibt aber im Rahmen der stationären DFT entsprechende Ansätze für die Form dieses Potentials. Dabei teilt man das Wechselwirkungspotential weiter in zwei Teile auf

$$v_{ee}^0([n_0]; \mathbf{r}) = v_{Hartree}([n_0]; \mathbf{r}) + v_{xc}([n_0]; \mathbf{r}) . \quad (3.18)$$

Die Bestandteile sind:

- das elektrostatische Hartree-Potential $v_{Hartree}([n_0]; \mathbf{r})$, das die Abschirmung des externen Potentials durch die elektronische Dichte beschreibt;
- das zeitunabhängige Austausch-Korrelations-Potential $v_{xc}([n_0]; \mathbf{r})$.

Man kann noch einen weiteren wichtigen Schritt machen und von dem Austausch-Korrelations-Potential einen Austauschterm extrahieren:

$$v_{xc}([n_0]; \mathbf{r}) = v_x([n_0]; \mathbf{r}) + v_c([n_0]; \mathbf{r}) . \quad (3.19)$$

Die Existenz eines solchen Austauschpotentials garantiert das Hohenberg-Kohn-Theorem, das auch im Austausch-Limes gültig bleibt [149].

Die Optimized Effektive Potential (OEP) method (oder manchmal als Optimized Potential Method (OPM) bezeichnet) [150, 151, 152, 153] ermöglicht es (in der x-only Näherung) im Rahmen des KS-DFT ein lokales rigoros multiplikatives effektives Austauschpotential $v_x([n_0]; \mathbf{r})$ zu finden [154]. Dies ist nicht möglich bei einem nicht lokalen Hartree-Fock-Austausch-Integraloperator in der TDHF-Methode. Heute wird der Ausdruck OEP in einem allgemeineren Sinne verwendet, um das Austausch-Korrelationspotential von irgendeinem Funktional der KS-Orbitale zu bezeichnen. In [155] ist ein Überblick über die Entwicklung der Methode gegeben. Zuerst wurde OEP nur für die exakte Austauschenergie E_x formuliert. Sie ist aber nicht nur in diesen Rahmen eingeschränkt, sondern kann direkt auf die DFT-Korrelationsenergie erweitert werden. In dieser Näherung wird die xc-Energie E_{xc} nicht als ein explizites Funktional der Dichte dargestellt, sondern als implizites Dichtefunktional definiert und mit den Kohn-Sham-Einteilchenorbitalen (und mit den KS-Eigenwerten) ausgedrückt.

$$E_{xc} = E_{xc}[\varphi_1, \dots, \epsilon_1, \dots] \quad (3.20)$$

Als Folge wird die selbstkonsistente Lösungsprozedur komplizierter und erfordert eine simultane Lösung der Einteilchengleichungen (Kohn-Sham-Gleichungen) und der Integralgleichung, die das multiplikative Potential definiert [156].

Die Funktionalableitung von E_{xc} nach n_0 gibt uns das Potential $v_{xc}([n_0]; \mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} v_{xc}([n_0]; \mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}}{\delta n_0} \\ &= \int d^3r' \frac{\delta v_{KS}(\mathbf{r}')}{\delta n_0(\mathbf{r})} \int d^3r'' \sum_k \left\{ \left[\frac{\delta \varphi_k^*(\mathbf{r}'')}{\delta v_{KS}(\mathbf{r}')} \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varphi_k^*(\mathbf{r}'')} + c.c. \right] + \frac{\delta \epsilon_k}{\delta v_{KS}(\mathbf{r}')} \frac{\delta E_{xc}}{\delta \epsilon_k} \right\} , \quad (3.21) \end{aligned}$$

wobei hier die Kettenregel beachtet werden muss (c.c. bezeichnet hier den komplex konjugierten Term).

Alle Terme, die in dieser Gleichung vorkommen, müssen explizite Ausdrücke haben, um einige weitergehende Ansätze zu erlauben. In erster Ordnung Störungstheorie, wo $\delta v_{KS}(\mathbf{r})$ und $\delta \epsilon_k$ als Störungen in die zeitunabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen eingeführt werden und die lineare Antwort der Orbitale $\delta \varphi_k(\mathbf{r})$ berechnet wird, werden die Ableitungen

$$\frac{\delta \epsilon_k}{\delta v_{KS}(\mathbf{r})} = \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) \quad (3.22)$$

berechnet und die Greensche Funktion G_k entsteht nach der Berechnung der Ableitungen

$$\frac{\delta \varphi_k^*(\mathbf{r})}{\delta v_{KS}(\mathbf{r}')} = -\varphi_k^*(\mathbf{r}') G_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\varphi_k^*(\mathbf{r}') \sum_{l \neq k} \frac{\varphi_l(\mathbf{r}) \varphi_l^*(\mathbf{r}')}{\epsilon_l - \epsilon_k}. \quad (3.23)$$

Die inverse Ableitung für $\frac{\delta v_{KS}(\mathbf{r}')}{\delta n_0(\mathbf{r})}$ in (3.21) kann als eine Antwortfunktion des nicht-wechselwirkenden Kohn-Sham-Systems

$$\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta n_0(\mathbf{r})}{\delta v_{KS}(\mathbf{r}')} \quad (3.24)$$

identifiziert werden.

Wenn jetzt die Gleichung (3.21) mit $\chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ multipliziert wird, und danach eine Integration über \mathbf{r} durchgeführt wird (mit entsprechender Umbenennung der Koordinaten), so entsteht am Ende eine inhomogene Fredholmsche Integralgleichung 1. Art

$$\int d^3 r' \chi_{KS}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v_{xc}([n_0]; \mathbf{r}') = \Lambda_{xc}(\mathbf{r}) \quad , \quad (3.25)$$

die als *OPM-Integralgleichung* bezeichnet wird, mit der Inhomogenität

$$\Lambda_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_k \left\{ - \int d^3 r' \left[\varphi_k^*(\mathbf{r}) G_k(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varphi_k^*(\mathbf{r}')} + c.c. \right] + |\varphi_k(\mathbf{r})|^2 \frac{\delta E_{xc}}{\delta e_k} \right\}. \quad (3.26)$$

Diese Gleichung erlaubt die Berechnung des multiplikativen xc-Potentials $v_{xc}([n_0]; \mathbf{r})$ für ein gegebenes orbital- und eigenwertabhängiges Funktional E_{xc} . Es bleibt noch zu betonen, dass die OPM-Gleichung für E_{xc} linear ist und damit jeder Teil des Funktionals E_{xc} einzeln behandelt werden kann. Zum Beispiel ist es möglich einen Fock-Ausdruck bezogen auf die KS-Orbitale für den Austauschbeitrag E_x zu verwenden und damit das Austauschpotential $v_x([n_0]; \mathbf{r})$ *exakt* im Rahmen der OPM auszurechnen.

Das lokale Austauschpotential, das von der OEP-Methode ermittelt wird, besitzt viele analytische Eigenschaften des exakten KS-Potentials. Es hat das korrekte asymptotische Verhalten $-1/r$ [151], beseitigt genau den Selbstwechselwirkungsbeitrag des Hartree-Potentials und erfüllt das Austausch-Virial-Theorem [157, 158].

In [159] wurde bestätigt, dass die OPM-Gleichung in einer unendlichen Basis eindeutig das Austauschpotential im Raum definiert. Auch mit einer vernünftigen Wahl von möglichen endlichen Basissätzen können relativ genaue Austauschpotentiale für Atome erlangt werden [160]. Die KLI-Näherung scheint für Atome im Vergleich mit der OEP Methode genauso exakt und robust zu sein [156].

In der DFT im Rahmen der OPM, die als Vorläufer der TDOPM gesehen wird (zusammen mit der KLI-Näherung [147] für Systeme mit mehr als 2 Elektronen), wird

$v_x([n_0]; \mathbf{r})$ asymptotisch exakt erhalten. Für Spin-Singulett-Zweielektronensysteme geben OPM, OPM+KLI und Hartree-Fock-Näherungen identische Ergebnisse für die Grundzustandsenergie, da hier der Austauschterm

$$v_x^{He}([n_0]; \mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.27)$$

nur die Selbstwechselwirkung im Hartree-Term beseitigt und auch Hartree-Fock-Gleichungen als Kohn-Sham-Gleichungen mit Austauschpotential betrachtet werden können. Dennoch sind die Spektren der angeregten Zustände, die von der multiplikativen OPM und vom nicht lokalen Hartree-Fock-Potential bekommen werden, ziemlich unterschiedlich.

Im Rahmen der TDDFT werden im Fall des zeitabhängigen Ion-Atom-Streuproblems drei verbundene und trotzdem verschiedene Terme, die der Korrelation entsprechen, unterschieden: erstens die Grundzustandskorrelation $v_c([n_0]; \mathbf{r})$, der dynamische Term, der in dem zeitabhängigen Responseanteil $\delta v_{ee}([n]; \mathbf{r}, t)$ versteckt ist, und die Korrelation im Endzustand. Die gesamte Auswirkung von diesen Termen ist abschätzbar, falls die anderen Näherungen für das ausgewählte Problem kontrollierbar und vorsichtig eingesetzt werden, da „nur“ die summierte Wirkung von diesen Termen einen Unterschied zwischen IEM und dem wahren korrelierten Problem verursacht. Die Frage, welcher Anteil größere Bedeutung (Korrelation im Grund- oder Endzustand oder dynamische Korrelation) hat, ist nicht möglich im Rahmen des IEM-Modells zu beantworten. Trotzdem ist sie in allen Vielelektronensystemen da und bleibt eine Grundfrage der modernen Atomphysik.

Akzeptiert man aber die Vernachlässigung dynamischer Änderungen im effektiven Elektron-Elektron-Potential $v_{ee}([n]; \mathbf{r}, t)$ (sogenannte frozen core approximation, oder no-response approximation) und der Grundzustandskorrelation $v_c([n_0]; \mathbf{r}) = 0$ in der OPM-Version des stationären Potentialteils $v_{ee}^0([n_0]; \mathbf{r})$ (exchange-only approximation), so kann man den Einteilchen-Hamilton-Operator als

$$\hat{h} = \hat{h}_0 + v(t) = \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z_T}{r} + v_{ee(x)}^0([n_0]; \mathbf{r}) \right) - \frac{Z_P}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (3.28)$$

mit

$$v_{ee(x)}^0([n_0]; \mathbf{r}) = v_{ee}^0([n_0]; \mathbf{r}) - v_c([n_0]; \mathbf{r}) \quad (3.29)$$

schreiben.

In dieser Näherung werden alle dynamischen Effekte (Response-Effekte) vernachlässigt. Es existieren aber Modelle für globale Response, in denen die Änderung der elektronischen Dichte vom Target mit einer Funktion

$$\delta v_{ee}([n]; \mathbf{r}, t) \approx \delta v_{ee}([n_0]; r, t) = -\alpha(t) v_{ee(x)}^0([n_0]; r) \quad (3.30)$$

gemittelt beschrieben wird. Falls während des Stoßes elektronische Dichte vom Target durch Ionisation oder Einfang entfernt wird, werden die verbleibenden Elektronen aufgrund der schwächer werdenden Abschirmung stärker am Target gebunden und mit entsprechendem Ansatz für $\alpha(t)$ wird dieser Effekt modelliert [161, 162].

In gleicher Weise kann ein globales Modell für Response-Effekte im Projektil formuliert werden. So ein Modell beschreibt die Situation, in der nach dem Einfang das

Kernpotential des Projektils zunehmend abgeschirmt wird und folglich seine Ladung vermindert wird. Solche Effekte spielen für kleine und mittlere Energien aber nur eine unbedeutende Rolle [163].

Durch die globale Darstellung des Responsepotentials können keine lokalen dynamischen Effekte berücksichtigt werden. Diese Möglichkeit bietet das lokale (mikroskopische) Responsemodell [164]. Allerdings, wurde dieses Modell bisher nur für Zweielektronensysteme eingesetzt, in denen sich das effektive Elektron-Elektron-Potential deutlich vereinfacht und als Lösung der Poisson-Gleichung beschrieben werden kann. Es wird folglich in jedem Zeitschritt die Antwort der Dichte berechnet und damit für den nächsten Zeitschritt die neue korrigierte Form des Potentials verwendet. Dieses Modell erlaubt es Situationen zu behandeln, in denen das globale Responsemodell aufgrund seiner speziellen Konstruktion fast wirkungslos ist, und verbessert im Vergleich zur „no-response“-Rechnung deutlich die Asymptotik der totalen Wirkungsquerschnitte für Ionisation und für Doppeleinfang [164]. Es muss aber zugegeben werden, dass dieses Modell das Problem der dynamischen Korrelation nicht behandelt hat, da Korrelation vollständig vernachlässigt wurde.

In dieser Arbeit werden alle dynamischen Effekte und die Grundzustandskorrelation im Potential vernachlässigt. Es ist ein reines IEM-Modell, das komplett von den Korrelationseffekten befreit ist. Nach dem Einsatz für ein Stoßsystem kann also nur die Frage beantwortet werden, wann und wo die Korrelationseffekte für dieses System wichtig werden, falls alle anderen Näherungen kontrolliert werden.

3.3 Basis-Generator-Methode

Die Lösung der zeitabhängigen KS-Einteilchengleichungen ist, trotz einer riesigen Vereinfachung des Vielteilchenproblems, mühsam und nur numerisch durchführbar. Viele Methoden wurden entwickelt und mit unterschiedlichem Erfolg eingesetzt. Wie es schon im Abschnitt 2.4 gesagt wurde, sind die Basisentwicklungsmethoden für mittlere Stoßenergien ausreichend präzise und stabil. Mit ihnen kann die elektronische Dichte während des Stoßprozesses über eine weite Zeitskala propagiert werden. Alle konventionelle Basisentwicklungsmethoden verfolgen das Ziel, den kompletten Hilbert-Raum \mathcal{H} möglichst vollständig darzustellen. Das ist aber nur mit einer unendlichen Basisgröße erreichbar. In der Praxis bleibt jede Basis endlich und damit die Darstellung des \mathcal{H} -Raums unvollständig.

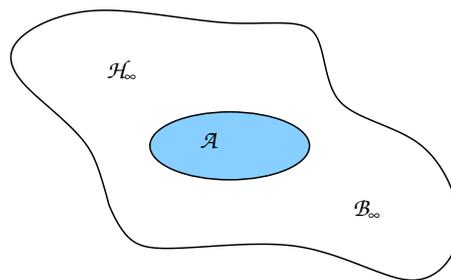


Abbildung 3.1: Hilbert-Raum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_\infty$ und Teilräume \mathcal{A} und $\mathcal{B} = \mathcal{B}_\infty$

In dieser Arbeit wird eine konzeptionell andere Methode der Basisentwicklung benutzt. Für einen gegebenen zeitabhängigen Einteilchenzustand $|\psi_i(t)\rangle$ ist die Vollständigkeit des Hilbert-Raums eigentlich gar nicht so wichtig. Alles, wonach man streben soll, ist eine möglichst vollständige Darstellung eines endlichdimensionalen Unterraums $\mathcal{A} \subset \mathcal{H}$, der die dynamische Entwicklung des exakten Einteilchenzustands $|\psi_i(t)\rangle$

enthält. Die Existenz von so einem Raum ist offenbar. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung ist per Definition ein endlichdimensionaler Teilraum des Hilbert-Raums, der in der Zeit propagiert wird. Man braucht nur die Vorschrift für den Aufbau von einer Basis, die diesen dynamischen Raum aufspannt. Wenn es gelingt, so eine Basis zu finden, dann wird der Rechenaufwand für die Lösung der KS-Einteilchengleichungen deutlich reduziert. Die Philosophie der Basis-Generator-Methode (BGM) stützt sich auf diese eben geschilderten Prinzipien und liefert einige Rezepte für die Konstruktion des Unterraums \mathcal{A} . Anschaulich sind der Teilraum \mathcal{A} und sein durch die Basis nicht dargestelltes Komplement $\mathcal{B}_\infty \subset \mathcal{H}$ in Abbildung 3.1 skizziert. Es ist sehr wichtig die Kopplung zwischen beiden Räumen \mathcal{A} und \mathcal{B}_∞ in allen praktischen Rechnungen zu minimieren. Diese Kopplung spielt also eine entscheidende Rolle für die Qualität der Basis und muss auch genauer betrachtet werden. Die Beschreibung stützt sich auf den Projektionsformalismus von Feshbach, der für das zeitabhängige Problem angewendet wird [165, 166, 167].

3.3.1 Optisches Potential

Betrachtet wird der Einteilchenhamiltonian $\hat{h} = \hat{h}_0 + \hat{V}(t)$ (3.28) des Systems mit dem zeitabhängigen externen Potential

$$\hat{V}(t) = -\frac{Z_P}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}(t)|} . \quad (3.31)$$

Mit dem Schrödinger-Operator

$$\hat{O} = \hat{h}_0 + \hat{V}(t) - i\partial_t \quad (3.32)$$

bezüglich des ungestörten, stationären Einteilchenhamiltonians

$$\hat{h}_0 = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_T}{r} + v_{ee}^0([n_0]; \mathbf{r}) \quad (3.33)$$

wird die Zeitentwicklung des Systems der Einteilchengleichungen (3.7) als

$$\hat{O} |\psi_i(t)\rangle = 0 \quad (3.34)$$

geschrieben.

Diese Formulierung ist aber nicht auf Einteilchengleichungen eingeschränkt, sondern erlaubt eine allgemeine Beschreibung zeitabhängiger Quantensysteme.

Für einen Zustand $|\psi_i(t)\rangle \in \mathcal{H}$ existiert eine Projektion $|\psi_i^{\mathcal{A}}(t)\rangle$ auf den Teilraum \mathcal{A} und $|\psi_i^{\mathcal{B}}(t)\rangle$ auf das Komplement \mathcal{B}_∞ . Diese zwei Vektoren

$$|\psi_i(t)\rangle = \hat{A} |\psi_i(t)\rangle + \hat{B} |\psi_i(t)\rangle = |\psi_i^{\mathcal{A}}(t)\rangle + |\psi_i^{\mathcal{B}}(t)\rangle \quad (3.35)$$

sind eindeutig definiert.

Die Projektoren \hat{A} und \hat{B} projizieren den Zustand $|\psi_i(t)\rangle$ auf diese Teilräume \mathcal{A} und \mathcal{B} und haben Standardeigenschaften:

$$\hat{B} = \hat{1} - \hat{A} \quad , \quad \hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} = 0 . \quad (3.36)$$

Die Schrödinger-Gleichung (3.34) wird dann in zwei gekoppelte Gleichungen

$$\hat{A}\hat{O}\hat{A}|\psi_i^{\mathcal{A}}(t)\rangle = -\hat{A}\hat{O}\hat{B}|\psi_i^{\mathcal{B}}(t)\rangle \quad (3.37)$$

$$\hat{B}\hat{O}\hat{B}|\psi_i^{\mathcal{B}}(t)\rangle = -\hat{B}\hat{O}\hat{A}|\psi_i^{\mathcal{A}}(t)\rangle \quad (3.38)$$

für die Teilraumlösungen $|\psi_i^{\mathcal{A}}(t)\rangle$ und $|\psi_i^{\mathcal{B}}(t)\rangle$ umformuliert.

Formal wird die Lösung der Gleichung (3.38) für den Komplementärraum \mathcal{B} durch die Ausnutzung der Definition für $\hat{B}(t, t')$ hergeleitet

$$|\psi_i^{\mathcal{B}}(t)\rangle = -i \int_{t_0}^t \hat{B}(t, t') \hat{O}(t') |\psi_i^{\mathcal{A}}(t')\rangle dt' , \quad (3.39)$$

wobei $\hat{B}(t, t')$ der Entwicklungsoperator (Propagator von einem Zeitpunkt t' nach einem Zeitpunkt t) der Zustände in diesem Teilraum ist und $\hat{B} = \hat{B}_t$ der Projektor auf den Teilraum $\mathcal{B}_\infty = \mathcal{B}$ für einen Zeitpunkt t ist.

$$\hat{B}_t \hat{O}(t) \hat{B}(t, t'') = 0 \quad (3.40)$$

$$\hat{B}(t, t) = \hat{B}_t \quad (3.41)$$

$$\hat{B}(t, t') \hat{B}(t', t'') = \hat{B}(t, t'') \quad (3.42)$$

Um Formel (3.39) herzuleiten, muss in (3.38) die Idempotenz des Projektors und Eigenschaften (3.40), (3.41), (3.42) ausgenutzt werden.

Als nächster Schritt wird das Einsetzen dieser Lösung in die Gleichung für Teilraum \mathcal{A} durchgeführt. Auf diese Weise ist es möglich die gewünschte Darstellung der Lösung in \mathcal{A} , die über einen nicht-hermiteschen Operator \hat{V}_{opt} an \mathcal{B} gekoppelt ist, anzugeben.

$$\hat{A}\hat{O}\hat{A}|\psi_i^{\mathcal{A}}(t)\rangle = \hat{V}_{opt}|\psi_i^{\mathcal{A}}(t)\rangle \quad (3.43)$$

$$\hat{V}_{opt}|\psi_i^{\mathcal{A}}(t)\rangle = i\hat{A}(t)\hat{O}(t)\int_{t_0}^t \hat{B}(t, t')\hat{O}(t')|\psi_i^{\mathcal{A}}(t')\rangle dt' \quad (3.44)$$

Der Operator \hat{V}_{opt} in dieser Gleichung wird als *das optische Potential* bezeichnet und erfasst global die Kopplung zwischen \mathcal{A} und \mathcal{B} . Er ist nicht lokal in der Zeit und folglich von der Vorgeschichte des dynamischen Systems abhängig.

3.3.2 Gekoppelte Kanalgleichungen

Um noch konkreter im Sinne der Basisentwicklungsmethode zu werden, nehmen wir an, der Projektor \hat{A} sei durch den endlichen Satz von den orthonormalen Funktionen $\{|\varsigma_j(t)\rangle\} j = 1, \dots, J$ definiert:

$$\hat{A} = \sum_{j=1}^J |\varsigma_j(t)\rangle \langle \varsigma_j(t)| . \quad (3.45)$$

Nach der Anwendung von \hat{A} auf $|\psi_i(t)\rangle$ sind die Entwicklungskoeffizienten $c_j(t)$ als $\langle \varsigma_j(t) | \psi_i(t) \rangle$ festgelegt:

$$|\psi_i^A(t)\rangle = \sum_{j=1}^J |\varsigma_j(t)\rangle \langle \varsigma_j(t) | \psi_i(t) \rangle \quad (3.46)$$

$$= \sum_{j=1}^J c_j^i(t) |\varsigma_j(t)\rangle . \quad (3.47)$$

Die Schrödinger-Gleichung im Raum \mathcal{A} (3.43) kann in die sogenannten gekoppelten Kanalgleichungen transformiert werden:

$$\begin{aligned} i\dot{c}_k^i(t) &= \sum_{j=1}^J c_j^i(t) \langle \varsigma_k(t) | \hat{O}(t) | \varsigma_j(t) \rangle \\ &\quad - i \sum_{j=1}^J \int_{t_0}^t c_j^i(t') \langle \varsigma_k(t) | \hat{O}(t) \hat{B}(t, t') \hat{O}(t') | \varsigma_j(t) \rangle dt' . \end{aligned} \quad (3.48)$$

Diese Gleichungen entsprechen noch vollständig der Schrödinger-Gleichung (3.34). Im Allgemeinen koppelt das optische Potential an jeden Kanal $|\varsigma_j(t)\rangle$ im Raum \mathcal{A} mit dem \mathcal{B} -Raum und macht das System (3.48) nicht lösbar. Die konventionelle Basisentwicklungsmethode vernachlässigt den Einfluss des optischen Potentials und entsprechend wird nur die Gleichung

$$\hat{A}\hat{O}\hat{A}|\psi_i^A(t)\rangle = 0 \quad (3.49)$$

im vorgegebenen endlichen Raum \mathcal{A} gelöst.

3.3.3 Konstruktion des optimierten Darstellungsraums

In der Praxis wird die Stabilität und Konvergenz der Lösung nur mit einer weiteren Vergrößerung der Basis geprüft. Es ist plausibel, aber kein gutes Kriterium der Konvergenz der Rechnung, da die „Stärke“ der vernachlässigten Kopplung im Raum \mathcal{B} unbekannt bleibt. Einen Ausweg kann man aber durch die optimale Darstellung der Lösung der zeitabhängigen Gleichung (3.34) formulieren. Der Modellraum \mathcal{A} muss so konstruiert werden, dass die Kopplung über das optische Potential an den Raum \mathcal{B} minimiert wird. Einen möglichen Ansatz bietet der Schrödinger-Operator \hat{O} . Als Ausgangspunkt werden die gebundenen Eigenfunktionen $\{|\phi_v^0\rangle\}$ des ungestörten Hamilton-Operators \hat{h}_0 verwendet:

$$\hat{h}_0 |\phi_v^0\rangle = \varepsilon_v |\phi_v^0\rangle \quad v = 1, \dots, V . \quad (3.50)$$

Durch sukzessive Anwendung des Operators \hat{O} auf die Eigenfunktionen $\{|\phi_v^0\rangle\}$ wird ein nicht orthonormiertes, aber linear unabhängiges Funktionssystem konstruiert [168], das einen $(U + 1)V$ dimensionalen Teilraum \mathcal{A}^{UV} des Hilbert-Raumes aufspannt.

$$|\phi_v^u\rangle = \hat{O}(t) |\phi_v^{u-1}\rangle \quad (3.51)$$

$$= (\hat{O}(t))^u |\phi_v^0\rangle, \quad u = 1, \dots, U, \quad v = 1, \dots, V \quad (3.52)$$

Raum \mathcal{A}^{UV} wird in diesem Sinne dynamisch an den Lösungsraum der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung adaptiert. Wenn ein Projektor \hat{A}^{UV} auf den Raum \mathcal{A}^{UV} , bezüglich der nicht orthonormierten Basis $\{|\phi_v^u(t)\rangle\}$, definiert wird

$$\hat{A}^{UV} = \sum_{uu'=0}^U \sum_{vv'=1}^V |\phi_v^u\rangle \langle \phi_v^u | \phi_{v'}^{u'}\rangle^{-1} \langle \phi_{v'}^{u'} | , \quad (3.53)$$

und in die Gleichung für den Teilraum \mathcal{A} (3.43) eingesetzt wird, werden die gekoppelten Kanalgleichungen im Raum \mathcal{A}^{UV} hergeleitet. Für gegebenes i haben diese Gleichungen folgende Form:

$$\begin{aligned} i \sum_{u=0}^U \sum_{v=1}^V \dot{c}_v^u(t) \langle \phi_{v'}^{u'} | \phi_v^u \rangle &= \sum_{u=0}^U \sum_{v=1}^V c_v^u(t) \langle \phi_{v'}^{u'} | \hat{O}(t) | \phi_v^u \rangle \\ &- i \sum_{u=0}^U \sum_{v=1}^V \int_{t_0}^t c_v^u(t') \langle \phi_{v'}^{u'+1}(t) | \hat{B}^{UV}(t, t') | \phi_v^{u+1}(t') \rangle dt' \end{aligned} \quad (3.54)$$

Es zeigt sich, dass nur die Zustände der Ordnung $u = U$ über das optische Potential $\hat{V}_{opt}(t)$ mit dem Raum \mathcal{B}^{UV} koppeln können [168].

$$\hat{B}^{UV} |\phi_v^{u+1}\rangle = (\hat{1} - \hat{A}^{UV}) |\phi_v^{u+1}\rangle = \begin{cases} 0 & u \leq U - 1 \\ |\phi_v^{u+1}\rangle & u \geq U \end{cases} \quad (3.55)$$

Alle anderen Zustände mit $u < U$ können nur innerhalb des \mathcal{A}^{UV} -Raums koppeln. Eine unmittelbare Folge ist das Verschwinden der Kopplung an den Raum \mathcal{B}^{UV} , falls während der Zeitentwicklung des zu betrachtenden Systems die Zustände der Ordnung $u = U$ nicht besetzt werden. Entsprechend ist dann die gesamte Lösung der Schrödinger-Gleichung im Raum \mathcal{A}^{UV} exakt enthalten. Die Besetzung der Basiszustände mit der Ordnung $u = U$ kann folglich als Indiz für nicht ausreichende Konvergenz der Basis angesehen werden.

Die Besetzung der Zustände reduziert sich mit der steigenden Ordnung u wegen der Tatsache, dass eine zunehmende Zahl von sukzessiven Wechselwirkungen benötigt wird, um einen höheren Teilraum in der Hierarchie zu erreichen. Auf diese Art wird die Auswirkung des optischen Potentials auf die Zustände des Raums \mathcal{A}^{UV} minimiert. Diese Minimierung ist unabhängig vom zeitabhängigen Wechselwirkungsoperator $\hat{V}(t)$. Der Raum \mathcal{A}^{UV} kann folglich als eine *optimierte Darstellung der Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung* betrachtet werden.

Mindestens zwei Probleme erschweren den Einsatz dieses Modells für Ion-Atom-Stoßprobleme:

- Obwohl die Basiszustände linear unabhängig sind, verursacht die Nichtorthogonalität der Basis Verwicklungen technischer Art bei der numerischen Umsetzung.
- Die Komplexität der Struktur der Basiszustände steigt mit der Ordnung u schon nach der 2. Ordnung dramatisch an [169].

Während die Nichtorthogonalität gerade noch erträglich ist, macht der zweite Punkt den Einsatz sehr schwierig. In [169] wurde gezeigt, dass die Basiszustände $|\phi_v^u(t)\rangle$ dann

von allen möglichen Eigenschaften des zeitabhängigen Systems abhängig sind. Es sind die ungestörten Eigenzustände $|\phi_\nu^0\rangle$, ihre Raumableitungen, das Potential \hat{V}_0 des ungestörten Systems und seine Raumableitungen und die Struktur der zeitabhängigen Wechselwirkung $\hat{V}(t)$ usw.

Eine explizite Rechnung nach diesem Schema wurde nur für die Ordnung $U = 1$ (sogenannte Doorway Approximation [167] für das System p – H) tatsächlich durchgeführt [170].

Mit eingeschränktem Erfolg konnte diese Basis die relevanten Streukanäle darstellen. Es war klar, dass man ohne praktische Erweiterung der Idee von dem optimierten Darstellungsraum an diesem Punkt fast am Ende ist. Einige Erkenntnisse aus dieser Rechnung zeigten aber schon einen Ausweg. Zuerst wurde eine Basis ausprobiert, bei der zur Konstruktion der Hierarchie von höheren Ordnungen nur die Potenzen des Potentials $(\hat{V}(t))^u$ berücksichtigt wurden und alle anderen Terme mit der Ableitungen des Potentials vernachlässigt wurden. Dieses Schema war ein Erfolg. Insbesondere die Korrelationsdiagramme des adiabatischen Zweizentren-Hamilton-Operators für das Quasimolekül $(\text{CH})^{6+}$ wurde für die wichtigsten Zustände erfolgreich berechnet [168]. Eine systematische theoretische Untersuchung dieses Aufbauprinzips hat die Methode erbracht, die im nächsten Abschnitt beschrieben ist.

3.3.4 Konzept der Basis-Generator-Methode

Ein direkter Aufbau des optimierten Darstellungsraums erweist sich also als sehr kompliziert und in der Praxis nur mit sehr groben Näherungen realisierbar. Im Rahmen der *Basis-Generator-Methode* wird aber die Definition eines anderen Raums \mathcal{R}^{MN} gegeben, der in sich komplett den optimierten Raum \mathcal{A}^{UV} enthält und folglich auch ein optimierter Darstellungsraum für das zeitabhängige System ist.

$$\mathcal{A}^{UV} \subseteq \mathcal{R}^{MN} \quad (3.56)$$

Der BGM-Ansatz für eine solche Basis $\{|\chi_\nu^\mu(t)\rangle, \nu = 1, \dots, N, \mu = 1, \dots, M\}$, die den Raum \mathcal{R}^{MN} bildet, ist deutlich einfacher als die explizite Erzeugung der Basis $\{|\phi_\nu^\mu(t)\rangle\}$ von \mathcal{A}^{UV} :

$$|\chi_\nu^\mu(t)\rangle = X(\hat{V}(t))^\mu |\chi_\nu^0\rangle \quad (3.57)$$

In [171] wurde gezeigt, dass die Abbildung X , die nur Potenzen des externen Potentials $\hat{V}(t)$ enthält, eine Basis $\{|\chi_\nu^\mu(t)\rangle\}$ erzeugt, die einen Raum \mathcal{R}^{MN} aufspannt, der die Bedingung (3.56) erfüllt. Zwei Anforderungen an die Basis $\{|\chi_\nu^\mu(t)\rangle\}$ werden dabei gestellt:

- Die Basis $\{|\chi_\nu^0(t)\rangle\}$ muss die Eigenzustände $|\phi_\nu^0\rangle$ des ungestörten Hamilton-Operators \hat{h}_0 enthalten, weil diese die physikalische Anfangsbedingung darstellen.

$$|\psi_0\rangle = |\psi(t_0)\rangle \in \mathcal{A}^{0V} \subseteq \mathcal{R}^{0N} \quad (3.58)$$

- Die Anwendung von $\hat{O} = \hat{h}(t) - i\partial_t$ auf einen Basiszustand $|\chi_\nu^\mu\rangle$ muss eine endliche Linearkombination der Basiszustände $\{|\chi_\lambda^k(t)\rangle\}$ erzeugen. Damit wird eine

strukturelle Reproduzierung der Basis gesichert.

$$\begin{aligned} (\hat{h}(t) - i\partial_t) |\chi_\nu^\mu(t)\rangle = \\ \mathcal{L}_{\mu\nu} \left(\{ |\chi_\lambda^k(t)\rangle \} \right) \in \{ |\chi_\lambda^k(t)\rangle, \lambda = 1, \dots, L, k = 0, \dots, K \} \end{aligned} \quad (3.59)$$

Damit der Raum \mathcal{R}^{MN} unter der Abbildung $\hat{h}(t) - i\partial_t$ nicht abgeschlossen wird, gilt im allgemeinen für $L = L(\mu, \nu)$ und $K = K(\mu, \nu)$, dass $L > \nu$ und $K > \mu$ sind. Die Bedingungen (3.58) und (3.59) sind hinreichend für die Erfüllung der Definitionsbedingung (3.56), was induktiv gezeigt werden kann [169], und gelten unabhängig von der Form der Wechselwirkungen in der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (3.34) (für jedes zeitabhängige Quantensystem und für jedes zeitabhängige Potential, das im Rahmen der Schrödinger-Gleichung die Dynamik des Systems festlegt, solange das Potential asymptotisch in der Zeit verschwindet). Der Modellraum \mathcal{R}^{MN} muss aber entsprechend dem zu erforschenden System und den zeitabhängigen Potentialen explizit gefunden werden.

Als explizites Testsystem werden in dieser Arbeit vor allem verschiedene Ion-Atom-Streuprobleme betrachtet, bei denen sowohl das Projektilpotential, als auch das Targetpotential coulombartig sind. Für die Berechnung der „echten“ Basisfunktionen $|\phi_\nu^u(t)\rangle$ werden Ableitungen des Potentials benötigt. Damit die Funktionen $|\chi_\nu^\mu(t)\rangle$ auch wohldefiniert sind, müssen $|\phi_\nu^u(t)\rangle$ und entsprechend $|\chi_\nu^\mu(t)\rangle$ L^2 -integrierbar sein.

In [171] wurde gezeigt, dass eine Basis $\{|\chi_\nu^\mu(t)\rangle\}$ mit den gewünschten Eigenschaften gefunden werden kann, wenn die Coulomb-Potentiale durch die entsprechenden regularisierten Ausdrücke ersetzt werden.

$$-\frac{Z_T}{r} \rightarrow -\frac{Z_T}{(r^2 + \epsilon_T^2)^{1/2}} = -\frac{Z_T}{r_{\epsilon_T}} \equiv -Z_T W_T(\epsilon_T) \quad (3.60)$$

$$-\frac{Z_P}{r_P(t)} \rightarrow -\frac{Z_P}{(r_P^2(t) + \epsilon_P^2)^{1/2}} \equiv -Z_P W_P(t, \epsilon_P) \quad (3.61)$$

Durch die Regularisierung wird sichergestellt, dass die neudefinierten Potentiale beliebig oft differenzierbar sind und alle diese Ableitungen als eine Serie von Potenzen ausgedrückt werden können. Für eine funktionsfähige Regularisierung müssen die Parameter ϵ_P, ϵ_T endlich sein. Außerdem müssen diese ausreichend klein sein, damit die Lösung der Schrödinger-Gleichung von ihnen nicht beeinflusst wird.

Mit der Definition für die Basis $\{|\chi_\nu^\mu(t)\rangle\}$

$$\chi_{nlm}^0(\mathbf{r}, \xi, \epsilon_T) = r_{\epsilon_T}^{n-1} \exp(-\xi r_{\epsilon_T}) \left(\frac{r}{r_{\epsilon_T}} \right)^l Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (3.62)$$

$$\chi_{nlm}^\mu(\mathbf{r}, t, \xi, \epsilon_T, \epsilon_P) = (W_P(t, \epsilon_P))^\mu \chi_{nlm}^0(\mathbf{r}, \xi, \epsilon_T) \quad (3.63)$$

und den Indexbereichen

$$l, \mu, L, N, M \in \mathbb{N}_0 \quad m, n, N_z \in \mathbb{Z} \quad (3.64)$$

$$-l \leq m \leq l \leq L, \quad l + N_z < n \leq N \quad (3.65)$$

$$N_z \leq 0 \leq L \leq N - 1, \quad 0 \leq \mu \leq M \quad (3.66)$$

werden die Bedingungen (3.58), (3.59) exakt erfüllt. Die Abschirmkonstante ξ wird durch die physikalischen Anfangsbedingungen bestimmt. Die BGM-Basis hängt somit durch diese Abschirmkonstante implizit von der Targetladung ab und ist unabhängig von Projektilladung oder -geschwindigkeit. Die dynamische Anpassung des Raums \mathcal{R}^{MN} wird ausschließlich durch die parametrische Zeitabhängigkeit des regularisierten Projektilpotentials erklärt.

Die Implementierung des BGM-Konzepts in ein Computerprogramm hat einige weitere Näherungen gefordert. Die numerische Implementierung verletzt damit das Aufbauprinzip der BGM-Basis in Strenge und muss folglich im Detail betrachtet werden.

3.3.5 Implementierung der Basis-Generator-Methode

Unter Annahme der Geraden-Bahn-Näherung kann das Targetsystem (als Laborsystem) als Inertialkoordinatensystem betrachtet werden⁸ und die Einteilchengleichungen werden in diesem System formuliert und gelöst (s. Abbildung 3.2).

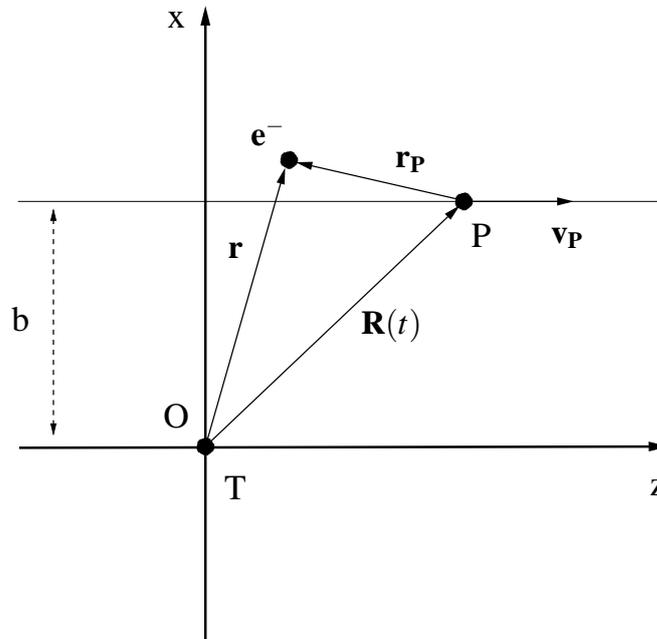


Abbildung 3.2: Inertiales Laborsystem in BGM

Die exakte Konstruktionsvorschrift für die Basisfunktionen wurde geändert, um den numerischen Aufwand zu reduzieren. Aus diesen rein praktischen Gründen wurden folgende Änderungen zum Aufbauprinzip der BGM-Basis vorgenommen:

- Die generierende Basis 0. Ordnung $\{|\chi_{nlm}^0\rangle\}$ (3.62) wird durch die atomaren Eigenfunktionen des ungestörten Targetatoms $\{|\phi_{nlm}^0\rangle\}$ (3.50) ersetzt

$$\chi_{nlm}^0(\mathbf{r}, \xi, \epsilon_T) \rightarrow \phi_{nlm}^0(\mathbf{r}) \quad (3.67)$$

⁸Im Rahmen der SCA mit Vernachlässigung der Elektronenmasse

und die höheren Ordnungen der Basis werden mit Hilfe von (3.63) mit diesen Funktionen generiert.

$$\chi_{nlm}^{\mu}(\mathbf{r}, t, \epsilon_P) = (W_P(t, \epsilon_P))^{\mu} \phi_{nlm}^0(\mathbf{r}) \quad (3.68)$$

Damit wird die Bedingung (3.59) der strukturellen Reproduktion der Basis eigentlich verletzt, dafür hat man aber die angenehme Eigenschaft, dass Bedingung (3.58) exakt erfüllt wird. Die Basis enthält jetzt insbesondere die Kanäle, aus denen die Grundzustandsdichte des ungestörten Systems zusammengesetzt werden kann.

- Die physikalisch sinnvolle Wahl des Parameters $\epsilon_P \ll 1$ für das Potential W_P (3.61) zeigte sich numerisch nicht erfüllbar, da die Strukturen in den Funktionen $\chi_{nlm}^{\mu}(\mathbf{r}, t, \epsilon_P)$ mit kleinem ϵ_P über eine zu große Zahl von Zehnerpotenzen variiert. Um diese Zahl in einem vernünftigen Genauigkeitsbereich zu halten, wurde zuerst $\epsilon_P \approx 1$ verwendet, wobei das exakte Coulomb-Potential in \hat{h} verwendet wird. Die weiteren Konvergenzuntersuchungen der Basis [169] haben ergeben, dass eine andere Modifikation des Ansatzes (3.68) die Konvergenz der Basis deutlich beschleunigen kann:

$$\chi_{nlm}^{\mu}(\mathbf{r}, t, \epsilon_P, \alpha) = (W_P(t, \epsilon_P))^{\mu} (1 - \exp(-\alpha r_{P\epsilon}))^{\mu} \phi_{nlm}^0(\mathbf{r}) \quad (3.69)$$

Dabei wurde die Abkürzung $r_{P\epsilon} = (r_P^2(t) + \epsilon_P^2)^{1/2}$ verwendet. Der Term $(1 - \exp(-\alpha r_{P\epsilon}))^{\mu}$ erzeugt Exponentialfaktoren in allen Ordnungen der Basis und hilft, die atomare Asymptotik der echten physikalischen Zustände zu sichern. Mit diesem Ansatz wird es aber möglich den Parameter $\epsilon_P = 0$ einzusetzen und folglich wird der resultierende Ansatz für die höheren Ordnungen der Basis als

$$\chi_{nlm}^{\mu}(\mathbf{r}, t, \epsilon_P, \alpha) = \left(\frac{1}{r_{P\epsilon}}\right)^{\mu} (1 - \exp(-\alpha r_{P\epsilon}))^{\mu} \phi_{nlm}^0(\mathbf{r}) \equiv (\tilde{W}_P(t, \alpha))^{\mu} \phi_{nlm}^0(\mathbf{r}) \quad (3.70)$$

geschrieben. Damit wird noch einmal Bedingung (3.59) verletzt, da dieses Kriterium nur mit den regularisierten Potentialen bewiesen wurde. Wie die praktischen Rechnungen aber zeigen, ist die Basis mit der Ordnung $\mu = 4-8$ und $\alpha = 1$, trotz dieser Näherungen, ausreichend um die Beschreibung des Zweizentrencharakters eines Ion-Atom-Stoßsystems zu erreichen. Es ist noch zu betonen, dass $\tilde{W}_P(t, \alpha)$ ausschließlich zur Generierung der Basisfunktionen und nicht als Projektilpotential in den TDKS-Gleichungen verwendet wird.

Es wurden einige weitere *mathematisch exakte* Transformationen eingeführt, um die Lösung der Einteilchengleichungen (3.7) in der BGM-Basis (3.70) zu erleichtern.

Statt der komplexen Kugelflächenfunktionen werden symmetrieangepasste reelle Winkelanteile in den Basisfunktionen verwendet. Dabei wird die Invarianz des elektronischen Hamilton-Operators bezüglich Spiegelungen an der Streuebene ausgenutzt:

$$\{Y_{lm}(\theta, \varphi), -l \leq m \leq l\} \rightarrow \begin{cases} P_l^m(\cos \theta) \cos(m\varphi) \\ P_l^m(\cos \theta) \sin(m\varphi) \end{cases}, \quad 0 \leq m \leq l. \quad (3.71)$$

Folglich reicht es aus, einen Anfangszustand gegebener Symmetrie in dem entsprechenden „geraden“ (mit $\cos(m\varphi)$) oder „ungeraden“ (mit $\sin(m\varphi)$) Teilraum zu propagieren, da sich die Anteile der Basis aufgrund der Spiegelsymmetrie während der Zeitentwicklung des Systems nicht mischen.

Um die Stabilität der Numerik und eine möglichst direkte Interpretierbarkeit der Kanäle zu sichern, werden alle Funktionen $\chi_{nlm}^\mu(t)$ der Ordnung $\mu \geq 1$ orthogonal zu den atomaren Eigenfunktionen $\{\phi_{nlm}^0(\mathbf{r})\}$ konstruiert. Diese Teilorthogonalisierung kann mit einem Polynomansatz durchgeführt werden:

$$|\tilde{\chi}_v^\mu\rangle = \sum_{\mu'=0}^{\mu} (\tilde{W}_P)^{\mu'} \sum_{v'=1}^V a_{v'\mu}^{\mu'} |\phi_{v'}^0\rangle . \quad (3.72)$$

Hier wird die Abkürzung der Schreibweise für die Quantenzahlen ($nlm \rightarrow v$) verwendet. Orthogonalisierungsverfahren und die Berechnung der Koeffizienten $a_{v'\mu}^{\mu'}$ ist in [168, 169, 164] ausführlich und explizit beschrieben.

Die Lösung der TDKS-Einteilchengleichungen (3.7) mit dem Hamiltonian (3.28) erfolgt durch die Entwicklung der Einteilchenorbitale $|\psi_i(t)\rangle$ nach der Basis (3.72)

$$|\psi_i(t)\rangle = \sum_{\mu=0}^M \sum_{v=1}^V c_{\mu v}^i(t) |\tilde{\chi}_v^\mu\rangle \quad (3.73)$$

und Projektion der Einteilchengleichungen (3.7) auf diese Basis. Diese Umwandlungen führen auf die gekoppelten Kanalgleichungen

$$i \sum_{\mu=0}^M \sum_{v=1}^V \dot{c}_{\mu v}^i(t) \langle \tilde{\chi}_w^\lambda | \tilde{\chi}_v^\mu \rangle = \sum_{\mu=0}^M \sum_{v=1}^V c_{\mu v}^i(t) \langle \tilde{\chi}_w^\lambda | \hat{h}(t) - i\partial_t | \tilde{\chi}_v^\mu \rangle . \quad (3.74)$$

Das ist ein System von gekoppelten Differentialgleichungen 1. Ordnung, das für alle anfänglich besetzten Zustände i zu lösen ist. In Matrixform kann dieses System als

$$iS\dot{\mathbf{c}}_i = M\mathbf{c}_i \quad (3.75)$$

geschrieben werden, wobei die Koeffizienten $c_{\mu v}^i$ zu einem Vektor \mathbf{c} zusammengefasst sind. Da die Basis (3.72) nur teilweise orthogonalisiert wurde, treten die Überlappmatrixelemente

$$S_{\omega v}^{\lambda\mu} = \langle \tilde{\chi}_\omega^\lambda | \tilde{\chi}_v^\mu \rangle \quad (3.76)$$

auf. Die Wechselwirkungsmatrixelemente auf der rechten Seite sind

$$M_{\omega v}^{\lambda\mu} = \langle \tilde{\chi}_\omega^\lambda | \hat{h}(t) - i\partial_t | \tilde{\chi}_v^\mu \rangle . \quad (3.77)$$

Man kann zeigen, dass nach dem Polynomansatz (3.72) im Allgemeinen drei Typen von Grundmatrixelementen in $S_{\omega v}^{\lambda\mu}$ und $M_{\omega v}^{\lambda\mu}$ auftreten, die sich als Zweizentrenintegrale in der Form $\langle \phi_{nlm}^0 | F(r_P) | \phi_{n'l'm'}^0 \rangle$ ausschreiben lassen [169] (siehe Anhang (9.39)). Da die Winkelanteile (3.71) der atomaren Orbitale bezüglich der Quantenzahlen m gerader und ungerader Symmetrie sich nicht mischen, wird jede Gruppe der Zweizentrenintegrale noch in zwei Sätze (mit $\cos(m\varphi)$ und $\sin(m\varphi)$) zerfallen. Die Berechnung dieser Integrale ist trotzdem keine triviale Aufgabe und im Allgemeinen ist eine direkte dreidimensionale numerische Integration erforderlich. Um das zu vermeiden, wird die

zweizentrig Symmetrie des Problems entlang der internukleare Achse ausgenutzt. Die atomaren Basisfunktionen ϕ_{nlm}^0 können mit Hilfe des Drehoperators $\hat{R}(\theta)$ transformiert werden

$$|\tilde{\phi}_{nlm}^0\rangle = \hat{R}(\theta) |\phi_{nlm}^0\rangle = \left(\exp(-i\hat{l}_y\theta) \right) |\phi_{nlm}^0\rangle, \quad (3.78)$$

d.h. die Quantisierungsachse der Zustände wird von der Strahlachse in die Richtung der internuklearen Achse (um den Winkel $\theta = \arcsin\left(\frac{b}{R}\right)$) gedreht. Dann ist:

$$\langle \phi_{nlm}^0 | F(r_P) | \phi_{n'l'm'}^0 \rangle = \langle \phi_{nlm}^0 | \hat{R}^{-1} \hat{R} F(r_P) \hat{R}^{-1} \hat{R} | \phi_{n'l'm'}^0 \rangle^{(g/u)} \quad (3.79)$$

$$= \langle \tilde{\phi}_{nlm}^0 | \hat{R} F(r_P) \hat{R}^{-1} | \tilde{\phi}_{n'l'm'}^0 \rangle^{(g/u)} \quad (3.80)$$

$$= \sum_{M=0}^l \sum_{M'=0}^{l'} \tilde{d}_{mM}^{l(g/u)} \tilde{d}_{m'M'}^{l(g/u)} \langle \tilde{\phi}_{nlM}^0 | F(r_P) | \tilde{\phi}_{n'l'M'}^0 \rangle^{(g/u)}, \quad (3.81)$$

wobei

$$\tilde{d}_{mM}^{l(g/u)} = \langle \tilde{\phi}_{nlm}^0 | \hat{R}(\theta) | \tilde{\phi}_{nlM}^0 \rangle^{(g/u)} \quad (3.82)$$

Elemente von Wignerschen Drehmatrizen bezüglich der reellen Y_{lm} sind.

Für die Berechnung der Matrixelemente $\langle \tilde{\phi}_{nlM}^0 | F(r_P) | \tilde{\phi}_{n'l'M'}^0 \rangle^{(g/u)}$ werden prolat-elliptische Koordinaten verwendet, die für den zweizentrig Charakter des Integrals geeignet sind. In diesen Koordinaten werden die zweidimensionalen Integrale numerisch mit einer Gauß-Legendre-Quadratur berechnet (φ -Integration wird analytisch realisiert).

Nachdem alle Matrixelemente $S_{wv}^{\lambda\mu}$ und $M_{wv}^{\lambda\mu}$ ausgerechnet wurden, kann das System (3.75) gelöst werden. Aber bevor die Kanalgleichungen mit gewöhnlichen numerischen Verfahren in der Zeit propagiert werden, sind einige Transformationen notwendig, um die Zeitableitungen der Koeffizienten $\tilde{c}_{\mu\nu}^i(t)$ zu isolieren. Anstatt die Gleichungen mit der Inversen S^{-1} zu multiplizieren wird die Basis mit Hilfe einer Dreieckszerlegung der Überlappmatrix orthogonalisiert und das System bezüglich dieser neuen Basis gelöst. Die reelle Matrix S ist symmetrisch und positiv definit und aus der Normierung der Einteilchenlösungen

$$1 = \langle \psi_i | \psi_i \rangle = c_i^+ S c_i \quad (3.83)$$

folgt, dass die Determinante $\det S = 1$ ist. Dann existiert für diese Matrix eine eindeutige Dreieckszerlegung

$$S = LU, \quad (3.84)$$

wobei L eine untere reelle Dreiecksmatrix und U eine obere reelle Dreiecksmatrix ist. Es gilt für L und U nach der Transposition

$$L = U^T \quad U = L^T \quad (3.85)$$

und für die Inversen

$$L^{-1} = US^{-1} \quad U^{-1} = S^{-1}L. \quad (3.86)$$

Mit dem Vektor \mathbf{d} , dessen Elemente als $d_i = U c_i$ definiert werden, können die gekoppelten Kanalgleichungen in die Form

$$i\dot{\mathbf{d}} = \tilde{M}\mathbf{d} \quad (3.87)$$

transformiert werden, wobei

$$\tilde{M} = L^{-1}MU^{-1} - iU\dot{U}^{-1} \quad (3.88)$$

eine neue Wechselwirkungsmatrix ist.

In [169] wird gezeigt, dass diese Matrix \tilde{M} allein durch die Matrixelemente des ersten Terms $L^{-1}MU^{-1}$ beschrieben wird und die Zeitableitung von U^{-1} nicht explizit berechnet werden muss. Das System von Differentialgleichungen (9.25) wird mit dem herkömmlichen Adams-Verfahren numerisch gelöst.

Die erfolgreiche Anwendung der BGM auf sehr verschiedene Stoßsysteme, wie Ion-Atom-Stöße, Ion-Ion-Stöße, Ion-Molekül-Stöße und auch Laser unterstützte Ion-Atom-Stöße zeigt, dass die Basis-Generator-Methode in der Lage ist, die komplizierte Dynamik der Elektronen in solchen Systemen relativ gut zu beschreiben [172]. Da aber die Projektilzustände nicht direkt in der Basis sind, müssen die Amplituden, die zum Elektroneneinfang korrespondieren, durch explizite Projektion der Einteilchenlösungen $\psi_i(\mathbf{r}, t_f)$ auf die bewegten Projektilzustände $\phi_k^P(\mathbf{r}, t_f)$ berechnet werden, die die Einteilchengleichungen

$$i\partial_t\phi_k^P(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_P}{r_P}\right)\phi_k^P(\mathbf{r}, t) \quad (3.89)$$

lösen. Die Berechnung dieser Überlappintegrale ist ein zusätzlicher numerischer Schritt. Der einzentrig Charakter der Beschreibung erlaubt es, in dem mit dem Target gebundenen Koordinatensystem zu arbeiten. Das stellt sich vorteilhaft dar, da zum Beispiel keine Translationsfaktoren im Gegensatz zu der zweizentrig Beschreibung notwendig sind, um die Basisfunktionen am Target und am Projektil korrekt darzustellen. Folglich können BGM-Rechnungen bei höheren Stoßenergien durchgeführt werden. Da die Projektion der Einteilchenlösungen auf die Projektilzustände nach der Propagation der Einteilchengleichungen immer extra durchgeführt wird, bleibt eine gewisse Flexibilität bei der Wahl und Behandlung der Projektilzustände.

3.4 Zwei-Zentren-Basis-Generator-Methode

Die explizite Beschreibung des Ion-Atom-Stoßes auf der Grundlage einer Zweizentrenbasis entspricht trotzdem genauer der Physik, die in diesen Systemen vorgeht. Der Schritt von OCBGM (One Center BGM oder einfach BGM) zur TCBGM (Two Center Basis Generator Method) wurde bereits gemacht und auf mehrere Systeme angewendet. In dieser Arbeit wird meist nur TCBGM verwendet, um die TDKS-Einteilchengleichungen für ausgewählte Systeme zu propagieren. Die notwendigen Modifikationen der BGM, die für die Transformation der Methode zu TCBGM erforderlich sind, werden in diesem Abschnitt beschrieben. Um das Ion-Atom-Stoßproblem symmetrischer darzustellen, werden in der TCBGM folgende Änderungen durchgeführt:

- Für die Beschreibung der Bewegung des Targets und des Projektils gegeneinander wird in TCBGM ein Koordinatensystem benutzt, dessen Ursprung zu jedem Zeitpunkt mit dem Schwerpunkt des Systems Projektil-Targetkern (P-T-Schwerpunkt) zusammenfällt. Mit Vernachlässigung der Massen von Elektronen kann der P-T-Schwerpunkt in diesem System als Inertialsystem betrachtet werden (Abbildung (3.3)). Mit der Geschwindigkeit des Projektils im Laborsystem

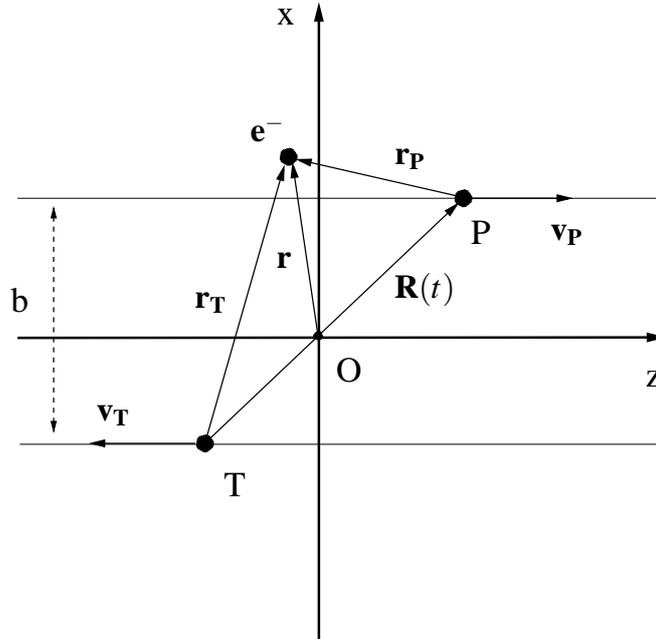


Abbildung 3.3: Inertiales Koordinatensystem in TCBGM

(Target ruht vor dem Stoß in diesem System) $\mathbf{v}_{LAB} = v\mathbf{e}_z$ und des Schwerpunktzentrums O im Laborsystem $\mathbf{V}_O = \frac{M_P}{M_T + M_P}\mathbf{v}_{LAB}$ werden die Geschwindigkeiten des Targets und des Projektils im Schwerpunktsystem (3.3) vor dem Stoß als

$$\mathbf{v}_P = \mathbf{v}_{LAB} - \mathbf{V}_O = \frac{M_T}{M_T + M_P}\mathbf{v}_{LAB} \quad (3.90)$$

$$\mathbf{v}_T = -\mathbf{V}_O = -\frac{M_P}{M_T + M_P}\mathbf{v}_{LAB} \quad (3.91)$$

definiert. Bezüglich des Laborsystems bewegt sich hier der Schwerpunkt mit konstanter Geschwindigkeit \mathbf{V}_O .

- Die Projektilzustände werden direkt in die Basis $\{|\phi_v^0\rangle\}$ aufgenommen (hier $\phi_{nlm}^0(\mathbf{r}) \rightarrow \phi_v^0(\mathbf{r})$). Das Hinzufügen von Orbitalen des Targets und des Projektils bringt die erwünschte Symmetrie in die Behandlung der Dynamik. Damit wird auch der zusätzliche Schritt der Projektion der Einteilchenlösungen auf die Projektilzustände aufgehoben. Folglich enthält jetzt die Basis 0. Ordnung insgesamt $V = V^T + V^P$ Orbitale: V^T Targetorbitale und V^P Projektilorbitale. Die ungestörten atomaren Zustände $|\phi_v^0\rangle$ sind die Eigenzustände für den entspre-

chenden P- oder T-Hamiltonian

$$\hat{h}_P = -\frac{1}{2}\Delta + V_P \quad (3.92)$$

$$\hat{h}_T = -\frac{1}{2}\Delta + V_T \quad (3.93)$$

und lösen die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung im Bezugssystem, das sich mit dem Projektil oder Target bewegt.

$$\hat{h}_{P/T}\phi_v^0(\mathbf{r}_{P/T}) = E_v\phi_v^0(\mathbf{r}_{P/T}), \quad v \leq V \quad (3.94)$$

Um diese Zustände richtig im Schwerpunktsystem darzustellen, müssen sogenannte Elektronentranslationsfaktoren (ETF) eingeführt werden:

$$\phi_v^0(\mathbf{r}) = \begin{cases} \phi_v^0(\mathbf{r}_T) \exp(i\mathbf{v}_T\mathbf{r}) & v \leq V^T \\ \phi_v^0(\mathbf{r}_P) \exp(i\mathbf{v}_P\mathbf{r}) & v > V^T \end{cases} \quad (3.95)$$

$\mathbf{r}_{P,T}$ sind die Koordinatenvektoren des Elektrons bezüglich der beiden Zentren P und T; $\mathbf{v}_{P,T}$ sind die Geschwindigkeitsvektoren der beiden Zentren in dem Schwerpunktsystem und \mathbf{r} ist die Koordinate des Elektrons im Schwerpunktsystem. Die Bezeichnungen der Vektoren sind auch in Abbildung 3.3 zu erkennen.

Die exponentiellen Koeffizienten stammen aus der Galilei-Invarianz für das Schwerpunktsystem. Es bedeutet, dass die Schrödinger-Gleichung in einem ruhenden Schwerpunktsystem und in einem System des Targets oder des Projektils, das sich mit der konstanten Geschwindigkeit \mathbf{v}_T oder \mathbf{v}_P bezüglich des Schwerpunktsystems bewegt, Galilei-invariant bleiben muss⁹. Für das Elektron im System bezüglich des Atomzentrums P oder T mit der Koordinate \mathbf{r}_P und \mathbf{r}_T und im Schwerpunktsystem entsprechend als $\mathbf{r} = \mathbf{r}_P - \mathbf{R}_P(t)$ oder als $\mathbf{r} = \mathbf{r}_T - \mathbf{R}_T(t)$ (mit $\mathbf{R}_P(t) - \mathbf{R}_T(t) = \mathbf{R}(t)$) wird die Transformation für die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators durch die allgemeine Phasentransformation

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}_{P,T}) \exp\left(i\mathbf{v}_{P,T}\mathbf{r} - i\frac{v_{P,T}^2}{2}t\right) \quad (3.96)$$

gesichert. Die Transformation repräsentiert die Translation des Impulses und der kinetischen Energie des Elektrons (bezüglich des Schwerpunkts), das sich am Target oder Projektil befindet, für jeden Zeitpunkt t . Die rein zeitabhängige Phase $\exp\left(-i\frac{v_{P,T}^2}{2}t\right)$ kann dabei in den Hamiltonian (wie es in (3.95) gemacht wurde) absorbiert werden, taucht aber in den Eigenenergien für das System dann wieder auf. Der Einteilchenhamiltonian im Schwerpunktsystem wird als

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta + V_T + V_P \quad (3.97)$$

geschrieben. Die atomaren Orbitale (3.95), die sich mit dem Target oder Projektil im Schwerpunktsystem bewegen, lösen dann die entsprechende Schrödinger-Gleichung in dem Schwerpunktsystem

$$(\hat{h} - i\partial_t)\phi_v^0(\mathbf{r}) = \begin{cases} (E_v + \frac{v_T^2}{2} + V_P)\phi_v^0(\mathbf{r}) & v \leq V^T \\ (E_v + \frac{v_P^2}{2} + V_T)\phi_v^0(\mathbf{r}) & v > V^T \end{cases} \quad (3.98)$$

⁹Unter der Bedingung, dass die Wechselwirkung im System unabhängig von der Geschwindigkeit der Teilchen ist

Hier ist deutlich sichtbar, wie die Eigenenergie des atomaren Orbitals durch die Bewegung des P- oder T-Atomzentrums im Schwerpunktsystem um den Betrag $\frac{v_{P/T}^2}{2}$ erhöht wird.

- Die Hierarchie der Basis wird im Rahmen der TCBGM weiterhin nur mit Hilfe von Targetorbitalen generiert.

$$\chi_v^\mu(\mathbf{r}, t) = (W_P(t))^\mu \phi_v^0(\mathbf{r}) \quad \mu = 1, \dots, M, \quad v = 1, \dots, V^T \quad (3.99)$$

$$W_P(t) = \frac{1}{|\mathbf{r}_T - \mathbf{R}(t)|} (1 - \exp|\mathbf{r}_T - \mathbf{R}(t)|) \quad (3.100)$$

Im Fall, in dem nicht nur Targetorbitale, sondern auch Projektilorbitale für die Generierung der Basis eingesetzt werden, spricht man von der sogenannten XTCBGM (Extended Two Center Basis Generator Method). Die ausführliche Untersuchung der Eigenschaften von solchen Basissystem ist noch nicht abgeschlossen, die ersten Ergebnisse sehen aber vielversprechend aus.

Die gekoppelten Kanalgleichungen für TCBGM sehen formal genau so aus wie in BGM, die Matrixelemente $S_{wv}^{\lambda\mu}$ und $M_{wv}^{\lambda\mu}$ für die Überlappmatrix S und Wechselwirkungsmatrix M unterscheiden sich aber. Sie können jedoch mit einigen Transformationen (siehe Anhang 9.5) auf Zweizentrenintegrale, die dieselbe äußere Struktur des BGM-Falls haben, umgeschrieben werden.

Nach der Berechnung aller Matrixelemente wird das System der gewöhnlichen Differentialgleichungen erster Ordnung mit ähnlichen Schritten, wie es in BGM durchgeführt wurde, gelöst.

TCBGM zeigt im Vergleich mit BGM mehrere Vorteile, die eigentlich für alle Zweizentrenentwicklungen charakteristisch sind. Durch explizite Einführung der Orbitale von beiden Zentren in die Basis ist es möglich eine kleinere Zahl der BGM-Pseudozustände im Vergleich mit BGM zu wählen. Tatsächlich zeigten Testrechnungen, dass die Konvergenz der Rechnung für Testsysteme schon mit der maximalen Ordnung der BGM-Hierarchie $\mu = 3-4$ statt $6-8$ im BGM-Fall erreicht werden kann. Insgesamt ist aber die Zahl der Basisfunktionen ähnlich. Der wichtigste Fortschritt der TCBGM ist jedoch eine bessere Beschreibung der Transferprozesse in den Stoßsystemen mit vielen Elektronen bei kleinen Projektilenergien, bei denen diese Prozesse in BGM deutlich überschätzt werden.

Kapitel 4

Auswertung der TCBGM-Ausgangsdaten und Berechnung von Observablen

Die Einteilchenorbitale $|\psi_i\rangle$, die mit den TDKS-Gleichungen (3.7) in der (TC)BGM-Basis propagiert werden, erlauben laut Runge-Gross-Theorem, die Dichte des Systems der wechselwirkenden Elektronen (3.9) wiederherzustellen. Die Frage lautet nunmehr, wie die Observablen, die als Funktionale der Dichte definiert sind, aus dieser Dichte extrahiert werden können. Die funktionale Abhängigkeit der meisten Observablen von der Dichte ist weiterhin unbekannt. Der Weg der Analysierung der Zeitentwicklung der Dichte im Ortsraum erweist sich als nicht sehr zweckmäßig, obwohl er der TDDFT-Formulierung am nächsten liegt. Man müsste festlegen, welcher Raumbereich welchem Prozess zuzuordnen ist. Im Prinzip ist dies möglich, da für ausreichend lange Zeit der Propagation der Einteilchengleichungen die Dichte des Systems genauso, wie es gewünscht ist, verteilt wird. Die Propagation muss aber in jeder praktischen Rechnung nach einem endlichen Zeitpunkt $t_f < \infty$ gestoppt werden. Das erschwert die Analyse der Raumverteilung der Dichte.

Eine nähere Betrachtung der Kanaldarstellung der Dichte kann einen Umweg vorschlagen. In der Tat sind die Einteilchenkanäle als asymptotische Lösungen des Hamilton-Operators (3.28) für den Endzeitpunkt t_f zu betrachten. Dies bedeutet aber, dass diese Kanalorbitale dann nach dem Erwartungswert, den sie für den Einteilchen-Hamilton-Operator liefern, dem Target, Projektil oder Kontinuum zugeordnet werden können. Dieses Zuordnungskriterium ist für endliche Propagationszeiten deutlich gerechtfertigter und wird für die Analyse der Lösung der Einteilchengleichungen weiter verwendet.

Dieses Kriterium hat allerdings auch Nachteile. Die Interpretation der Kanäle als physikalische Orbitale zum Zeitpunkt t_f ist problematisch, da laut der TDDFT die Einteilchenorbitale (mit wenigen Ausnahmen) keine direkte physikalische Bedeutung haben. Allerdings, wenn wir uns an das Modell der unabhängiger Teilchen erinnern, dann ist die Interpretation der unkorrelierten Einteilchenorbitale als physikalisch realisierte Orbitale konsistent, da die zeitlich eingefrorene effektive Elektron-Elektron-Wechselwirkung in dem TDKS-Potential genau dem IEM entspricht.

4.1 Amplituden und Wahrscheinlichkeiten des Streuprozesses

Die Einteilchen-Übergangsamplituden können im Allgemeinen für den Zeitpunkt $t = t_f$ als Überlapp der Einteilchenorbitale $|\psi_i(t)\rangle$ mit entsprechenden Kanalfunktionen $|f(t)\rangle$ definiert werden, deren Form durch die Randbedingungen des Streuproblems festgesetzt wird:

$$c_f^i(t_f) = \langle f(t_f) | \psi_i(t_f) \rangle . \quad (4.1)$$

Bei der Wahl des Zeitpunkts t_f , der als der Endpunkt der Propagation des Systems definiert ist, muss sichergestellt werden, dass die interessierenden Observablen $c_f^i(t_f)$ hinreichend stabil sind¹.

Für Einteilchen-Übergangsamplituden in die gebundenen Zustände des Targets oder des Projektils werden als Kanalfunktionen die asymptotischen Lösungen der Schrödinger-Gleichung genommen, d.h. die ungestörten AO-Funktionen auf beiden Zentren, die schon in der Konstruktion der TCBGM-Basis verwendet wurden. Das ist nicht exakt, da der Einfluss des Coulomb-Potentials des anderen Zentrums nicht berücksichtigt wird. Das kann dazu führen, dass die Phase der Übergangsamplitude bei sehr langsamen Stößen nicht ganz richtig dargestellt wird.

Die Entwicklungskoeffizienten

$$c_v^{iT}(t_f) = \langle \phi_v^0 | \psi_i(t_f) \rangle \quad v \leq V^T \quad (4.2)$$

werden als Übergangsamplituden für elastische Streuung ($v = 1$) und Einteilchenanregung ($v = 2, \dots, V^T$) interpretiert und

$$c_v^{iP}(t_f) = \langle \phi_v^0 | \psi_i(t_f) \rangle \quad V^T < v \leq V \quad (4.3)$$

werden als Übergangsamplituden, die zum Elektroneneinfang korrespondieren, betrachtet.

Die Übergangsamplituden für Ionisation können auf diese Weise nicht extrahiert werden, da die Koeffizienten $c_{\mu\nu}^{iI}$ durch die Kanaldarstellung des Ionisationsanteils nur die Pseudozustände sind.

Durch die Definition von drei zueinander orthogonalen Projektoren \hat{T} , \hat{P} , \hat{I}

$$\hat{T} = \sum_{v=1}^{V^T} |\phi_v^0\rangle \langle \phi_v^0| \quad (4.4)$$

$$\hat{P} = \sum_{v>V^T}^V |\phi_v^0\rangle \langle \phi_v^0| \quad (4.5)$$

$$\hat{I} = \hat{1} - \hat{T} - \hat{P} \quad (4.6)$$

können die Einteilchenlösungen $|\psi_i(t_f)\rangle$ in drei Anteile zerlegt werden

$$\begin{aligned} |\psi_i(t_f)\rangle &= (\hat{T} + \hat{P} + \hat{I}) |\psi_i(t_f)\rangle \\ &= |\psi_i^T(t_f)\rangle + |\psi_i^P(t_f)\rangle + |\psi_i^I(t_f)\rangle , \end{aligned}$$

¹Das wird durch die Ausgabe der entsprechenden *Wahrscheinlichkeiten* bei einigen Zeitpunkten $t_i \rightarrow t_f$ geprüft. Die komplexen Amplituden oszillieren mit einer Phase.

die dem Projektil, Kontinuum und Target zugeordnet werden.

Auf diese Weise können die Einteilchen-Übergangswahrscheinlichkeiten für Ionisation p_i^I viel einfacher gewonnen werden

$$p_i^I = \langle \psi_i(t_f) | \hat{1} - \hat{T} - \hat{P} | \psi_i(t_f) \rangle \quad (4.7)$$

$$= 1 - \sum_{v=1}^{V^T} |c_v^{iT}(t_f)|^2 - \sum_{v>V^T}^V |c_v^{iP}(t_f)|^2, \quad (4.8)$$

wobei die Einteilchen-Übergangswahrscheinlichkeiten für Einfang p_i^P und Verbleib am Target p_i^T die Erwartungswerte des entsprechenden Projektors

$$p_i^P = \langle \psi_i(t_f) | \hat{P} | \psi_i(t_f) \rangle = \sum_{v>V^T}^V |c_v^{iP}(t_f)|^2 \quad (4.9)$$

$$p_i^T = \langle \psi_i(t_f) | \hat{T} | \psi_i(t_f) \rangle = \sum_{v=1}^{V^T} |c_v^{iT}(t_f)|^2 \quad (4.10)$$

sind.

Man kann noch die Einteilchen-Übergangswahrscheinlichkeit

$$p_i^L = p_i^P + p_i^I = 1 - p_i^T \quad (4.11)$$

für Verlust des Elektrons von dem Target definieren.

Genauso, wie die Einteilchen-Übergangswahrscheinlichkeiten, können die mittleren Eigenschaften des Vielelektronensystems als Erwartungswerte des Einteilchendichteprotors $\hat{\gamma}^1$

$$\hat{\gamma}^1 = \sum_{i=1}^N |\psi_i(t_f)\rangle \langle \psi_i(t_f)| \quad (4.12)$$

bezüglich der entsprechenden Kanalfunktionen $|f\rangle$ definiert werden.

$$P_{net}^f = \langle f(t_f) | \hat{\gamma}^1 | f(t_f) \rangle \quad (4.13)$$

Die Wahrscheinlichkeiten für Nettoeinfang, Nettoionisation und die mittlere Zahl der Elektronen am Target werden als

$$P_{net}^T = \sum_{i=1}^N \sum_{v=1}^{V^T} |c_v^{iT}(t_f)|^2 = \sum_{i=1}^N p_i^T \quad (4.14)$$

$$P_{net}^P = \sum_{i=1}^N \sum_{v>V^T}^V |c_v^{iP}(t_f)|^2 = \sum_{i=1}^N p_i^P \quad (4.15)$$

$$P_{net}^I = N - \sum_{i=1}^N \sum_{v=1}^{V^T} |c_v^{iT}(t_f)|^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{v>V^T}^V |c_v^{iP}(t_f)|^2 = \sum_{i=1}^N p_i^I \quad (4.16)$$

definiert, da für den gesamten Ortsraum die Teilchenzahl² (und die Dichte) erhalten

²Die gesamte Anzahl der Elektronen in der Kanaldarstellung

$$N = \sum_{i=1}^N \sum_{\mu=0}^M \sum_{v=1}^V |c_{\mu v}^i(t_f)|^2$$

bleibt

$$N = \int n(\mathbf{r}, t_f) d^3r = P_{net}^T + P_{net}^P + P_{net}^I \quad (4.17)$$

und entsprechend für den Nettoverlust bekommt man die Wahrscheinlichkeit

$$P_{net}^L = N - \sum_{i=1}^N \sum_{v=1}^{V^T} |c_v^{iT}(t_f)|^2 = \sum_{i=1}^N p_i^L, \quad (4.18)$$

die die mittlere Anzahl der emittierten Elektronen des Targets beschreibt.

Für die Prozesse, an denen mehrere Elektronen beteiligt sind, werden Vielteilchenwahrscheinlichkeiten benötigt, um diese quantitativ zu beschreiben. Die Übergangswahrscheinlichkeit $P_{f_1 \dots f_N}$ in eine vollständig spezifizierte Konfiguration $|f_1 \dots f_N\rangle$ wird *exklusive* Wahrscheinlichkeit genannt. Die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten werden als N-fach-Integrale der Vielteilchenfunktion über ausgewählte nichtüberlappende Gebiete definiert. In dem Modell der unabhängigen Teilchen wird die Vielteilchenwellenfunktion $\Psi(t)$ für alle Zeitpunkte t (einschließlich dem Anfangs- und Endzustand) als eine einzelne Slater-Determinante (2.25) angenommen. Die Vielteilchenwellenfunktion im Endzustand kann aus den Einteilchenlösungen konstruiert werden. In diesem Fall werden die N-fach-Integrale zu Summen von Determinanten, die aus den Einteilchenintegralen bestehen, reduziert [173, 174] und die exklusive Vielteilchenwahrscheinlichkeit mit $|f_i\rangle$ als $|f_i(t_f)\rangle |\chi_{\sigma_f}(s)\rangle$ hat dann die Form einer Determinante [169]

$$P_{f_1 \dots f_N} = |\langle f_1 \dots f_N | \Psi(t_f) \rangle|^2 \quad (4.19)$$

$$= \begin{vmatrix} \gamma_{11}^1 & \dots & \gamma_{1N}^1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_{N1}^1 & \dots & \gamma_{NN}^1 \end{vmatrix} \quad (4.20)$$

mit Einteilchen-Dichtematrixelementen γ_{kl}^1 [174]

$$\gamma_{kj}^1 = \langle f_k | \gamma^1 | f_j \rangle = \sum_{i=1}^N \langle f_k | \psi_i \rangle \langle \psi_i | f_j \rangle. \quad (4.21)$$

In der *inkluisiven* Wahrscheinlichkeit, q Elektronen in einer spezifizierten Subkonfiguration $|f_1 \dots f_q\rangle$ zu treffen, wird vorausgesetzt, dass die Endzustände der restlichen $N - q$ Elektronen unbekannt bleiben. Das entspricht eigentlich einem typischen Stoßexperiment (nicht aber einem COLTRIMS- oder MOTRIMS-Experiment), in dem nur die Zustände von einigen Elektronen im Stoß gemessen werden. Diese inkluisiven Wahrscheinlichkeiten können in der Ortsdarstellung durch die sogenannte q-Teilchendichte

$$\gamma^q(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_q, t_f) = \binom{N}{q} \int d^4x_{q+1} \dots d^4x_N |\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t_f)|^2 \quad (4.22)$$

ausgedrückt werden.

Mit $q = 1$ und Summation über die Spinkoordinate wird aus (4.22) die spinfreie Einteilchendichte $n(\mathbf{r}_1, t_f)$ (vgl. mit (3.1)).

Die inklusive Wahrscheinlichkeit lässt sich in der Kanaldarstellung als eine einzige Determinante aus Einteilchen-Dichtematrixelementen γ_{kl}^1

$$P_{f_1 \dots f_q} = \begin{vmatrix} \gamma_{11}^1 & \dots & \gamma_{1q}^1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_{q1}^1 & \dots & \gamma_{qq}^1 \end{vmatrix} \quad (4.23)$$

schreiben [174, 169]. Die Berechnung der inklusiven Wahrscheinlichkeiten ist aufwendig, aber zumindest in einer akzeptablen Zeit durchführbar.

Das allgemeine Schema reduziert sich für den Spezialfall eines Zweiteilchen-Systems mit einer Spin-Singulett-Anfangsbedingung und die relevanten Zweiteilchen-Übergangswahrscheinlichkeiten werden durch eine einfache Binomialstatistik beschrieben [164], was die Auswertung von experimentellen Wirkungsquerschnitten deutlich vereinfacht und sich auch bei der Modellierung der Zweiteilchenamplituden als nützlich erweist. Eine weitere Vereinfachung für Vielelektronensysteme ist möglich, wenn das Pauli-Prinzip vernachlässigt wird und statt Determinantenform einfache Produktwellenfunktionen als Ausgangspunkt gewählt werden. Für Zweiteilchen-Spin-Singulett-Systeme ist das aber keine zusätzliche Näherung. Die Vernachlässigung des Pauli-Prinzips kann eine akzeptable Näherung sein, wenn die Anzahl der Endzustände, die zu diesen Wahrscheinlichkeiten Beiträge leisten, groß im Vergleich zur Elektronenzahl ist [169]. Die Vernachlässigung der Antisymmetrie führt auf statistische Multinomialformeln für die Berechnung der Vielelektronenwahrscheinlichkeiten aus der Einteilchenwahrscheinlichkeiten.

Durch die Anwendung des Binomischen Lehrsatzes auf die Zerlegung

$$1 = \prod_{i=1}^m (p_i^L + (1 - p_i^L))^{N_i} = \prod_{i=1}^m \sum_{q_i=0}^{N_i} \binom{N_i}{q_i} (p_i^L)^{q_i} (1 - p_i^L)^{N_i - q_i} \quad (4.24)$$

$$= \sum_{q_1, \dots, q_m=0}^{N_1, \dots, N_m} \prod_{i=1}^m \binom{N_i}{q_i} (p_i^L)^{q_i} (1 - p_i^L)^{N_i - q_i} \quad (4.25)$$

(wobei m die Anzahl der Elektronenschalen ist und N_i die Zahl der Elektronen in diesen Schalen) erhält man eine statistische, schalenspezifische (wegen p_i^L) Formel für den q -Teilchenverlust

$$P_q^L = \sum_{q_1, \dots, q_m=0, \sum_i q_i=q}^{N_1, \dots, N_m} \prod_{i=1}^m \binom{N_i}{q_i} (p_i^L)^{q_i} (1 - p_i^L)^{N_i - q_i} \quad (4.26)$$

Die Formeln für q -Teilcheneinfang P_q^P oder q -Teilchenionisation P_q^I können analog entwickelt werden.

Mit den Einteilchenwahrscheinlichkeiten p_i^T , p_i^P , p_i^I können in ähnlicher Weise schalenspezifische Formeln für *kombinierte* Wahrscheinlichkeiten (z. B. k -fach-Einfang und l -fach-Ionisation) abgeleitet werden.

$$P_{kl} = \sum_{k_1, \dots, k_m=0, \sum_i k_i=k}^{N_1, \dots, N_m} \sum_{l_1, \dots, l_m=0, \sum_i l_i=l}^{N_1, \dots, N_m} \prod_{i=1}^m \binom{N_i}{k_i + l_i} \binom{k_i + l_i}{k_i} \times (p_i^{\text{cap}})^{k_i} (p_i^{\text{ion}})^{l_i} (1 - p_i^{\text{cap}} - p_i^{\text{ion}})^{N_i - k_i - l_i} \quad (4.27)$$

Vernachlässigt man komplett die Schalenstruktur, d.h. führt man mittlere Einteilchenwahrscheinlichkeiten für Einteilchenverlust p^L , Einteilcheneinfang p^P und Einteilchenionisation p^I

$$p^L = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i^L \quad (4.28)$$

$$p^P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i^P \quad (4.29)$$

$$p^I = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i^I \quad (4.30)$$

ein, so bekommt man die Binomialformeln

$$P_q^L = \binom{N}{q} (p^L)^q (1 - p^L)^{N-q} \quad (4.31)$$

$$P_q^P = \binom{N}{q} (p^P)^q (1 - p^P)^{N-q} \quad (4.32)$$

$$P_q^I = \binom{N}{q} (p^I)^q (1 - p^I)^{N-q} \quad (4.33)$$

bzw. die Trinomialformel (hier für k -fachen-Einfang und l -fache-Ionisation)

$$P_{kl} = \binom{N}{k+l} \binom{k+l}{l} (p^P)^k (p^I)^l (1 - p^P - p^I)^{N-k-l}, \quad (4.34)$$

die für die Berechnung von Vielelektronenprozessen sehr nützlich sind. Diese und ähnliche Formeln werden in dieser Arbeit für die Auswertung und den Vergleich mit den experimentell registrierten und extrahierten Größen verwendet.

4.2 Berechnung der TCS für Ein- und Vielelektronenprozesse

Mit den im letzten Abschnitt abgeleiteten Wahrscheinlichkeiten für Ein- und Vielelektronenprozesse P_x werden jetzt die Observablen – effektive Wirkungsquerschnitte berechnet, die aus einem Streuexperiment gewonnen werden können. Die Konzepte und allgemeinen Formeln für die Wirkungsquerschnitte lassen sich sehr einfach aus den grundlegenden Annahmen der Quantenmechanik ableiten. Hier ist nur ein kurzer, aber für diese Arbeit notwendiger Überblick gegeben.

In einem klassischen Streuexperiment wird ein aus gleichen monoenergetischen, punktförmigen Teilchen oder Strahlung bestehender Strahl auf ein kleines, aus den N_T gleichen Teilchen mit der Masse M_T bestehenden Streuzentrum – das Target – gerichtet. Der Detektor wird ausreichend weit von dem Target und unter dem Winkel $\Omega = \Omega(\theta, \phi) \neq 0$ bezüglich der Strahlachse aufgestellt³. Für die Teilchenstreuung

³Das muss nur relativ verstanden werden. Die typische Skala des Ion-Atom-Stoßes (nämlich der

wird der Strahl durch die Projektile mit der Masse M_P und der konstanten Geschwindigkeit v_P charakterisiert. Die wichtigsten Bedingungen für das Streuexperiment sind die absolute Identität der Teilchen im Strahl und ausreichende Zeitauflösung für den Detektor. Die Targetzone soll nicht zu ausgedehnt sein, damit Mehrfachstreuung verhindert wird (falls es nicht speziell vorgesehen wird). Bei so einer Aufgabestellung hat die Streuung eigentlich den Charakter einer statistischen Erscheinung. Beobachtet wird normalerweise das Verhalten des Strahles mit einer sehr großen Zahl von Teilchen.

Der Übergang von der Betrachtung der Streuung eines Teilchens zu dem Strahl von Teilchen ist theoretisch trotzdem nicht ganz trivial. Die wichtigsten Bedingungen, die zum Streuexperiment gestellt werden, sind die Abwesenheit von Wechselwirkungen zwischen einzelnen Streuvorgängen und ein monoenergetisches Strahlprofil und diese Bedingungen werden nicht ganz exakt eingehalten und das (sowie der Einfluss von vielen anderen Faktoren) resultiert in der Verwendung der sogenannten Auflösungs-funktion für die Experimentalanlage. Erst mit der Entwicklung der COLTRIMS- und MOTRIMS-Technik wurde die experimentelle Auflösung durch die Vermessung der Rückstoßatomimpulse deutlich erhöht. Zur Zeit existieren einige Auflösungsunklarheiten zwischen der Theorie und dem Experiment nur bei dem Vergleich von sogenannten vollständig differentiellen Wirkungsquerschnitten (FDCS) in der Ebene, die senkrecht zum Strahl ist [175, 176].

Das Ziel von jedem Streuexperiment ist es, möglichst detaillierte Information über die Prozesse zu gewinnen. Das Konzept und die Durchführung des Experiments umfasst die Vorbereitung des Systems und seiner Zustände, die Wechselwirkung (Streuung) selbst und die Messung. Allgemein ist der Wirkungsquerschnitt (cross section) für die Reaktion $i \rightarrow f$ als

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{\text{Reaktionsrate}}{\text{einfallende Stromdichte}} = \frac{w_{i \rightarrow f}}{j_0} [m^2] \quad (4.35)$$

definiert.

Einen differentiellen Wirkungsquerschnitt bekommt man, falls nur $dw_{i \rightarrow f}$ Teilchen in einem infinitesimalen Raumwinkel $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ mit dem Detektor registriert werden.

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i \rightarrow f} = \frac{\text{Zahl der pro Zeit nach } d\Omega \text{ gestreuten Teilchen}}{\text{einfallende Stromdichte} \times d\Omega} = \frac{dw_{i \rightarrow f}}{j_0 d\Omega} \left[\frac{m^2}{sr}\right] \quad (4.36)$$

Die unter verschiedenen Winkeln gestreuten Teilchen werden bei den integralen Wirkungsquerschnitten nicht unterschieden. Deswegen werden solche Querschnitte auch oft als totale Wirkungsquerschnitte bezeichnet (vorausgesetzt, dass alle gestreuten Teilchen mit dem Detektor registriert werden). Die totalen Wirkungsquerschnitte zeigen nur, ob die Teilchen tatsächlich gestreut werden.

$$\sigma_{i \rightarrow f}^{tot} = \int_{\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i \rightarrow f} d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i \rightarrow f} = \int_0^{\pi} d\theta \left(\frac{d\sigma}{d\theta}\right)_{i \rightarrow f} \quad (4.37)$$

Bohrsche Radius a_0) angewandt auf das Streuexperiment gibt uns, dass schon ein Detektor, der 1 cm von der Targetzone entfernt ist, diese Bedingung erfüllt. In den Streuexperimenten ist es wichtig, sicherzustellen, dass die Zustände der Teilchen vor und nach dem Stoß unterscheidbar sind. Die technische Realisierung eines Streuexperiments unterscheidet sich deutlich von dem hier beschriebenen „theoretischen“ Experiment.

Unsere theoretische Beschreibung der Ion-Atom-Streuung in der semiklassischen Näherung basiert auf dem Stoßparameterformalismus. Alle Wahrscheinlichkeiten, die mit den Multinomialformeln für den gesuchten Prozess bei gegebener Energie berechnet werden, sind stoßparameterabhängig. Nach einfachen geometrischen Überlegungen⁴ gilt für den totalen Wirkungsquerschnitt

$$\sigma_{i \rightarrow f}^{tot} = \iint P_{i \rightarrow f}(\mathbf{b}) d^2\mathbf{b} = 2\pi \int_0^\infty b P_{i \rightarrow f}(b) db . \quad (4.40)$$

Die Wahrscheinlichkeiten (4.40) werden in den endlichen Stoßparametergrenzen $[b_{min} = 0, \dots, b_{max}]$ berechnet. Dabei ist zu beachten, dass die Wahrscheinlichkeit des Prozesses bei $b \rightarrow b_{max}$ numerisch verschwindet und b_{min} ausreichend klein ist. In der Praxis wird $b_{min} = 0.02$ a.u. erreicht und damit existiert eine gewisse Sicherheit (nach der Ansicht der Funktion $P_{i \rightarrow f}(b)$), dass durch die Vernachlässigung des Bereichs von 0 bis b_{min} nicht sehr viel verloren wird. Für jedes neue Ion-Atom-Stoßsystem muss eine separate Wahl der Stoßparameter, ausgehend aus der Ausdehnung der äußeren elektronischen Orbitale am Target, Reichhaltigkeit der Strukturen in den Wahrscheinlichkeiten und der Propagationslänge z , getroffen werden. Die Wahrscheinlichkeiten werden mit dem Stoßparameter gewichtet und nach einer Spline-Interpolation mit einer herkömmlichen Quadratur-Formel integriert.

4.3 Berechnung der DCS für Ein- und Vielelektronenprozesse

Die Berechnung der winkeldifferentiellen Wirkungsquerschnitte ist eine deutlich schwierigere Aufgabe, als die Berechnung der totalen Wirkungsquerschnitte, da in der Formulierung, die auf dem Stoßparameterformalismus basiert, eine Transformation von b -abhängigen Größen (wie unseren elektronischen Einteilchenübergangsamplituden und Einteilchenübergangswahrscheinlichkeiten) zu θ -abhängigen DCS benötigt wird. Auf den ersten Blick kann es komisch klingen, dass aus der Geraden-Bahn-Näherung winkeldifferentielle Wirkungsquerschnitte für das Projektil berechnet werden können. In Wirklichkeit befinden sich die Folgen der Annahme der Geraden-Bahn-Näherung nur in

⁴Unter Annahme azimuthaler Symmetrie des Problems ($\int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi$) wird ein Ring mit der Breite db , Länge $2\pi b$ und Fläche $2\pi b db$ in der Ebene senkrecht zu der Projektilrichtung vor dem Stoß betrachtet. Die Trajektorien von allen durch diesen Ring fliegenden Teilchen werden für $db \rightarrow 0$ identisch sein. Außerdem ist die Zahl in einem Raumwinkel $d\Omega$ (zwischen θ und $\theta + d\theta$) gestreuten Teilchen gleich der Zahl der Teilchen in dem Stoßparameterbereich zwischen b und $b + db$. Folglich gilt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} 2\pi \sin\theta d\theta = \frac{2\pi b db j_0}{j_0} \quad (4.38)$$

und der totale Wirkungsquerschnitt ergibt sich auch aus dem Integral über den Stoßparameter

$$\sigma^{tot} = 2\pi \int_0^{b_{max}} b db . \quad (4.39)$$

Dabei ist b_{max} der größte Stoßparameter, der noch zu einer Streuung führt (d.h. $\theta \rightarrow 0$).

Nach der Verallgemeinerung für die Wahrscheinlichkeiten für gegebenen Prozess $P_{i \rightarrow f}(b)$ bekommt man (4.40).

den elektronischen stoßparameterabhängigen Übergangsamplituden und Wahrscheinlichkeiten, die aus der Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung gewonnen werden. Die Annahme der geraden Bahn der Kerne, die nur für Elektronen relevant ist, ist für schnelle Stöße gerechtfertigt. Alle existierenden Studien zeigen, dass die Gültigkeit der SCA-Beschreibung in dem Stoßparameterformalismus mindestens bis zu 1 keV als untere Grenze sichergestellt ist. Jedoch wurde sofort nach der Einführung der Stoßparameterbeschreibung klar, dass trotz einer beträchtlichen Vereinfachung des gesamten Bildes der Ion-Atom-Stöße durch die Annahme der Geraden-Bahn-Näherung für die Flugbahn der Atomkerne und Berechnung der Übergangsamplituden und Wahrscheinlichkeiten, die Berechnung der differentiellen Wirkungsquerschnitte in diesem Formalismus sehr viele Unklarheiten enthält. Vor allem ist es die Vernachlässigung der Welleneffekte für die Kerne durch die Beschreibung der Kerne als klassische Teilchen. Das Konzept einer klassischen Flugbahn (und der geraden Bahn insbesondere) setzt die Kenntnis des Streupotentials voraus, was in Vielelektronenprozessen nicht eindeutig ist. Auch für die Eielektronenprobleme ist die Annahme eines Streupotentials nicht exakt. Der Einsatz des IEMs für Elektronen behebt teilweise dieses Problem, da hier die Gleichzeitigkeit der Übergangsprozesse der Elektronen implizit angenommen wird.

In den folgenden Abschnitten werden einige Wege aufgezeigt, wie aus den elektronischen stoßparameterabhängigen Übergangsamplituden und (oder) Wahrscheinlichkeiten mit der Einführung einiger Näherungen, winkeldifferentielle Wirkungsquerschnitte für nichtelastische Prozesse berechnet werden können.

4.3.1 DCS in der klassischen Streutheorie

In der klassischen Streutheorie sind alle Bewegungsabläufe infolge der Determiniertheit eindeutig und es existiert ein direkter Zusammenhang zwischen dem Stoßparameter b und der klassischen Ablenkungsfunktion ϑ für das Projektil (für Definition und Zusammenhang mit dem Streuwinkel θ s. Anhang 9.3).

$$\vartheta = \vartheta(b, E) \quad (4.41)$$

Im Schwerpunktsystem (center-of-mass system – c.m.) bei konstanter Energie $E_{p.c.m.} = \frac{M_T}{M_P + M_T} E_{LAB}$ wird der Streuwinkel $\theta_{c.m.} = \theta$ nur vom Stoßparameter abhängig sein, da Anfangsort und Anfangsgeschwindigkeit des Projektils festgelegt sind. Ausgehend von einem homogenen Strahl und Streuung an einem sphärisch-symmetrischen Potential $V(R)$, wird der differentielle Wirkungsquerschnitt als

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{class} = \left| \frac{b(\theta) db}{\sin \theta d\vartheta} \right| \quad (4.42)$$

definiert. Die Funktion $b(\vartheta)$ wird aus der klassischen Bewegungsgleichung für das Projektil in dem Potential $V(R)$ gewonnen. Für das reine Coulomb-Potential $\frac{Z_T Z_P}{R}$ bekommt man für $b(\theta)$ ⁵

$$b(\theta) = \frac{Z_T Z_P}{2E_P} \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (4.43)$$

⁵Die Relation $\theta \leftrightarrow b$ ist für reines Coulomb-Potential eindeutig, und statt $b(\vartheta)$ können wir $b(\theta)$ schreiben.

und mit

$$\frac{db}{d\theta} = -\frac{Z_T Z_P}{4E_P} \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (4.44)$$

die wohlbekannte Rutherford-Formel

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Ruth} = \left(\frac{Z_T Z_P}{4E_P}\right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} . \quad (4.45)$$

Für $\theta \rightarrow 0$ ist der differentielle Wirkungsquerschnitt $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Ruth}$ divergent, was durch die Reichweite des reinen Coulomb-Potentials verursacht wird. Für realistische Potentiale $V(R)$, mit welchen die elektronische Ladungsdichteverteilung die Ladung des Targetkerns abschirmt, wird $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{class}(\theta \rightarrow 0)$ endlich und der Verlauf des klassischen DCS ist nur für große Winkel richtig.

Der klassische differentielle Wirkungsquerschnitt (4.42) ist nur für elastische Streuprozesse gültig. Greenland [177] hat gezeigt, dass bei nicht zu kleinen Streuwinkeln der differentielle Wirkungsquerschnitt für den nichtelastischen Prozess $i \rightarrow f$ approximativ aus dem klassischen DCS gewonnen werden kann, und der differentielle Wirkungsquerschnitt wird in der sehr einfachen Form

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{i \rightarrow f} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{class} P_{i \rightarrow f}(b(\theta)) \quad (4.46)$$

geschrieben, wobei $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{class}$ der klassische differentielle Wirkungsquerschnitt (4.42) für die elastische Streuung an einem vorgegebenen klassischen Potential $V(R)$ ist und $P_{i \rightarrow f}(b(\theta))$ die berechnete Wahrscheinlichkeit für den nichtelastischen Prozess $i \rightarrow f$ im Stoß beim Stoßparameter $b(\theta)$. In Vielelektronensystemen ist $P_{i \rightarrow f}(b(\theta))$ eine Vielteilchenwahrscheinlichkeit und kann z. B. mit den Multinomialformeln berechnet werden, die im Abschnitt 4.1 gegeben sind. Die Ableitung der Formel für den nichtelastischen differentielle Wirkungsquerschnitt ist nicht ganz direkt [177] und liefert als Gültigkeitsbereich

$$\frac{1}{\mu v_P} \ll \theta \ll 1 . \quad (4.47)$$

In Ion-Atom-Stößen kommen die dominierenden Beiträge zum DCS für den nichtelastischen Prozess in dem keV-Energiebereich überwiegend von sehr kleinen Streuwinkeln. Die Theorie, die diese nichtelastischen DCS beschreiben will, muss vor allem für diese kleinen Winkel gültig bleiben.

Als ein Beispiel des nichtelastischen Streuprozesses wird sehr oft der Transferprozess betrachtet, in dem das Elektron vom Target in das Projektilion eingefangen wird. Die entsprechende elektronische Einteilchenübergangsamplitude vom Targetzustand ϕ_i zum Projektilzustand ϕ_f wird als die Lösung der Schrödinger-Gleichung im Sinne der gekoppelten Kanalgleichungen in der (TC)BGM-Basis für jeden Stoßparameter b bei fixierter Energie E_P bekommen.

4.3.2 DCS in der quantenmechanischen Streutheorie

Die Frage, die jetzt entsteht, lautet: wie können die elektronischen Einteilchenübergangsamplituden mit den Observablen im Experiment im Rahmen der quantenmechanischen Streutheorie verbunden werden? Als Observable wird in unserem Fall der winkeldifferentielle Wirkungsquerschnitt für das Projektil betrachtet.

In der formalen zeitunabhängigen quantenmechanischen Streutheorie (die in vielen Lehrbüchern für Quantenmechanik behandelt wird – s. z. B.[178]) für inelastische Streuprozesse wird der Hamiltonian des gesamten Systems als

$$\hat{H} = \hat{H}_\alpha + \hat{V}_\alpha = \hat{H}_\beta + \hat{V}_\beta \quad (4.48)$$

geschrieben. \hat{H}_α ist der Hamiltonian, der einer bestimmten Anordnung (arrangement) des Systems in einige Subsysteme vor dem Stoß entspricht und \hat{V}_α ist Wechselwirkungspotential zwischen diesen Subsystemen. In den Prozessen, in denen ein oder mehrere Elektronen im Endzustand einem anderen Kern gehören, findet eine Neuordnung (rearrangement) statt, und diese Situation wird der Anordnung β des Systems mit dem Wechselwirkungspotential \hat{V}_β nach dem Stoß entsprechen. Zum Beispiel im p – He Stoß können die Anordnungen

$$\begin{aligned} H^+ - He &\longrightarrow \alpha \\ H - He^+ &\longrightarrow \beta \end{aligned}$$

vor und nach dem Stoß definiert werden, was dem Elektroneneinfangprozess entspricht (vgl. mit Kapitel 2.5). Die Hamiltonians \hat{H}_α und \hat{H}_β enthalten folglich den Operator der kinetischen Energie der Kerne sowie den elektronischen zeitunabhängigen Hamiltonian in der entsprechenden Anordnung.

Die Kanalzustände Φ_i^α charakterisieren den Zustand des gesamten Systems (für eine bestimmte Anordnung α und einen bestimmten Kanalzustand i) vor dem Streuprozess und sind die Eigenfunktionen des Hamiltonians \hat{H}_α . Entsprechend sind Φ_f^β die Kanalzustände des gesamten Systems für die Anordnung β und den Endzustand f nach dem Streuprozess.

Die zeitunabhängige Funktion $\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+$, die asymptotisch der Funktion Φ_i^α entspricht und auslaufende Wellen für alle offenen Kanäle einschließt, ist die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichungen für den Hamilton-Operator \hat{H} des gesamten Systems und kann formal als die Lösung der Lippmann-Schwinger-Gleichungen (2.49) geschrieben werden [84].

Die asymptotische Form der Funktion $\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+$ für große Abstände R nach dem Stoß ist durch die Bedingung

$$\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+ \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \Phi_i^\alpha + f_{if}(\theta, \varphi) \frac{\Phi_f^\beta}{R} \quad (4.49)$$

gegeben und $f_{if}(\theta, \varphi)$ ist die Streuamplitude für den Übergang des Systems von Zustand Φ_i^α in den Zustand Φ_f^β .

Die formale Definition des DCS in der Quantenmechanik für den Prozess $i \rightarrow f$ ist

$$\frac{d\sigma_{if}^{\alpha\beta}}{d\Omega} = \frac{k_{\beta,f}}{k_{\alpha,i}} |f_{if}(\theta, \varphi)|^2, \quad (4.50)$$

wobei $\mathbf{k}_{\alpha,i}$ und $\mathbf{k}_{\beta,f}$ die Wellenvektoren des Projektils sind, die der einfallenden und gestreuten Welle in den Anordnungen α und β vor und nach dem Stoß entsprechen.

Die Grundgröße, für die man sich im Streuprozess am meisten interessiert, ist die sogenannte T-Matrix (s. z. B. [179]) des Streuoperators \hat{T} , deren Elemente $T_{if}^{\alpha\beta}$ als Übergangsamplituden von dem Zustand (i, α) nach (f, β) betrachtet werden (siehe (2.48) in Abschnitt 2.5). Das Interesse an dieser Matrix kann sehr einfach erklärt werden, da der differentielle Wirkungsquerschnitt für den $i \rightarrow f$ Streuprozess durch das T-Matrixelement [178]

$$\frac{d\sigma_{if}^{\alpha\beta}}{d\Omega} = \frac{\mu_\alpha \mu_\beta}{4\pi^2} \frac{k_{\beta,f}}{k_{\alpha,i}} |T_{if}^{\alpha\beta}|^2 \quad (4.51)$$

definiert ist, mit reduzierten Massen des Systems μ_α und μ_β in entsprechenden Anordnungen. Die Streuamplitude $f_{if}(\theta, \phi)$ stimmt bis auf Vorfaktoren mit dem T-Matrixelement $T_{if}^{\alpha\beta}$ überein

$$f_{if}(\theta, \phi) = \frac{(\mu_\alpha \mu_\beta)^{1/2}}{2\pi} T_{if}^{\alpha\beta} . \quad (4.52)$$

Die Streuamplitude $f_{if}(\theta, \phi)$ ist im Allgemeinen eine Funktion der Energie E_P , und der Streuwinkel θ und φ . Mit den T-Matrixelementen können also differentielle Wirkungsquerschnitte für einen $(i \rightarrow f)$ -Prozess berechnet werden. Es muss jetzt nur entschieden werden, welche Form für Φ_f^β und $\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+$ bei der Berechnung der T-Matrix genommen wird.

Die vollständige Wellenfunktion des Systems ist im Rahmen der durchgeführten Näherungen nicht zugänglich, da die Bewegung der Kerne in der SCA mit der geraden Bahn beschrieben wurde.

Bei der Ableitung der SCA wurde die gesamte Wellenfunktion des Systems als

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}) = F(\mathbf{R}) \tilde{\Psi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{R}) \quad (4.53)$$

angenommen.

Der Ansatz $F(\mathbf{R}) = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(\mathbf{R})\right)$ erlaubte dann eine effektive Separation der klassischen Bewegung der Kerne und der quantenmechanischen Bewegung der Elektronen im Feld der klassischen Kerne. Die Funktion S wird im klassischen Limes $\hbar \rightarrow 0$ als eine charakteristische Hamilton-Funktion der Hamilton-Jakobi-Gleichung (2.11) identifiziert und kann folglich als $S(\mathbf{R}) = \mathbf{P}\mathbf{R}$ mit $\mathbf{P} = \hbar\mathbf{k}$ geschrieben werden.

Die Wellenfunktion für die Kerne in SCA ist

$$F(\mathbf{R}) \xrightarrow{z \rightarrow -\infty} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{z}) . \quad (4.54)$$

Effektiv bedeutet das die Einführung der Geraden-Bahn-Näherung für die Kerne. Diese Tatsache kann verwendet werden, um eine Näherung für Φ_f^β und $\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+$ einzuführen, die am Ende den Zusammenhang zwischen den elektronischen Übergangsamplituden $c_{if}(b)$ und der Streuamplitude $f_{if}(\theta, \varphi)$ liefert.

4.3.3 Eikonalnäherung

Die Streuamplituden $f_{if}(\theta, \varphi)$ können im Stoßparameterformalismus mit der sogenannten Eikonalmethode angewandt auf die internukleare Bewegung berechnet werden. Die

Eikonalmethode stammt eigentlich aus der Optik, in der, noch 200 Jahre bevor Maxwell seine berühmten Gleichungen gefunden hat, die Lichtausbreitung, Beugung und Spiegelung mit Lichtstrahlen mit Hilfe dieser Methode sehr gut beschrieben wurde. Im Konzept der Strahlenoptik wird der Verlauf der Lichtbewegung als geradlinig angenommen. In der Optik wird diese Annahme Eikonalnäherung genannt und funktioniert gut, falls die Lichtwellenlänge *wesentlich kleiner* als die Partikelgröße ist, an denen z. B. Beugung von Strahlen studiert wird. Das Wort „Eikon“ stammt aus der griechischen Sprache und bedeutet das Bild (vgl. mit dem Wort „Ikone“). Das kann man auch so interpretieren, dass das Bild nur in dem Fall formiert werden kann, wenn das Licht sich linear in dem Raum bzw. Medium ausbreitet.

In die Physik der Ion-Atom-Stöße wurde diese Methode zuerst für die elastische Streuung bei hohen Energien eingeführt [180]. Etwas später wurde die Eikonalmethode auf den QM→SCA Übergang verallgemeinert und systematisch für nichtelastische Ion-Atom-Stöße beschrieben [181, 182]. Die Eikonalmethode erlaubt den Effekt des internuklearen Potentials in den Streuamplituden zu beschreiben und lässt folglich die simultane Ablenkung des Projektils durch das Elektron, das in dem Prozess beteiligt ist und den Targetkern zu. Diese Methode gibt eine gute Beschreibung der differentiellen Wirkungsquerschnitte für nichtelastische Streuprozesse in dem wichtigsten Bereich der Streuwinkel, die in den meisten Fällen unterhalb von einigen mrad liegen.

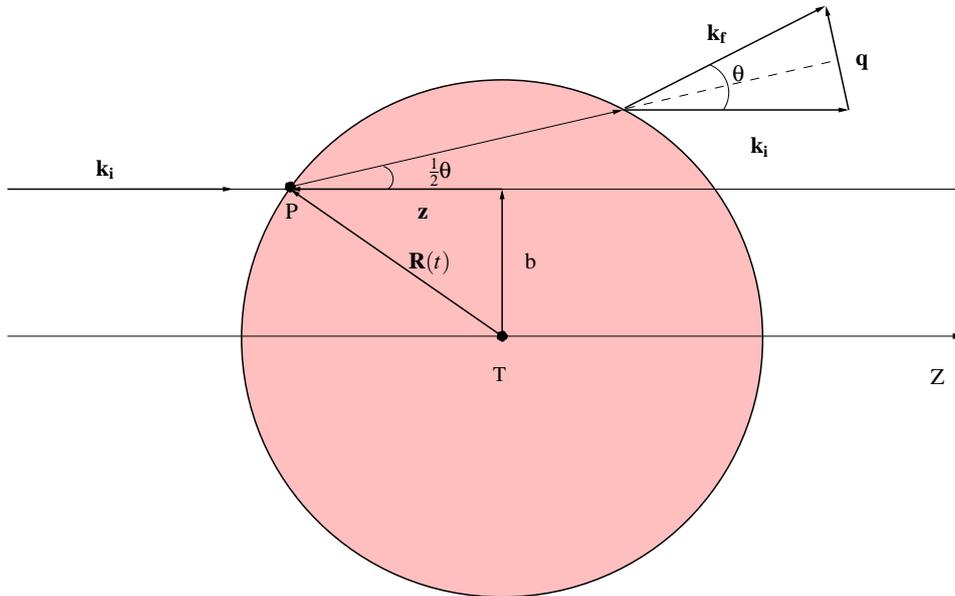


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Eikonalnäherung

Im Rahmen der Eikonalmethode wird die Rekonstruktion der gestreuten Wellenfunktionen $\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+$, die asymptotisch dem Zustand (i, α) entspricht,

$$\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+ = \frac{\exp(i\mathbf{k}_i \mathbf{R})}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t) \quad (4.55)$$

und der Kanalfunktion Φ_f^β für den Zustand (f, β) nach dem Stoß

$$\Phi_f^\beta = \frac{\exp(i\mathbf{k}_f \mathbf{R})}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{\Phi}_{f,\beta}(t) \quad (4.56)$$

durchgeföhrt.

Hier ist $\tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t)$ die Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung und $\tilde{\Phi}_{f,\beta}(t)$ eine Kanalfunktion des elektronischen Problems, in der sich das gesamte System in der Anordnung β nach dem Stoß befindet, also eine Eigenfunktion des ungestörten elektronischen Hamiltonians $\hat{H}_{\beta}^0(e_l)$ im Zustand f . Das bedeutet, dass der Projekttilstrahl mit ebenen Wellen beschrieben wird, die sich vor dem Streuprozess in der \mathbf{z} Richtung ($\mathbf{R} = \mathbf{b} + \mathbf{z}$) mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_i fortpflanzen. Dabei wird angenommen, dass die elektronischen Amplituden $\tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t)$ nur eine kleine Störung in der Wellenfront verursachen und die gesamte Form der ebenen Welle nicht ändern können. Sie ändern aber die Phase der ebenen Welle. Diese Eikonalphase ist in Gleichung (4.55) implizit in der elektronischen Wellenfunktion $\tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t)$ enthalten. Die Impulsänderung bei dem Streuprozess ist als $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ gegeben.

Mit (4.55) und (4.56) kann das T-Matrixelement als

$$T_{if}^{\alpha\beta} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3R e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \langle \tilde{\Phi}_{f,\beta}(t) | \hat{V}_\beta | \tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t) \rangle \quad (4.57)$$

oder nach einigen Transformationen (s. Anhang (9.6)) als

$$T_{if}^{\alpha\beta} = \frac{iv_P}{(2\pi)^3} \int d^2b e^{i\mathbf{q}\mathbf{b}} (A_{if}(\mathbf{b}) - \delta_{if}) \quad (4.58)$$

umgeschrieben werden. Die stoßparameterabhängige Amplitude $A_{if}(\mathbf{b})$ ist im Allgemeinen eine Vielelektronenübergangsamplitude.

Im Allgemeinen können Amplituden $R_{if}(\mathbf{q}_\perp)$ und $A_{if}(\mathbf{b})$ als die zweidimensionalen Fourier-Paare ($i \neq f$)

$$R_{if}(\mathbf{q}_\perp) = \frac{1}{2\pi} \int A_{if}(\mathbf{b}) \exp(-\mathbf{q}_\perp \mathbf{b}) d^2b \quad (4.59)$$

$$A_{if}(\mathbf{b}) = \frac{1}{2\pi} \int R_{if}(\mathbf{q}_\perp) \exp(\mathbf{q}_\perp \mathbf{b}) d^2q_\perp \quad (4.60)$$

definiert werden. Hier ist \mathbf{q}_\perp die transversale Komponente des Vektors \mathbf{q} . Die Amplitude $R_{if}(\mathbf{q}_\perp)$ stimmt bis auf Vorfaktoren mit $T_{if}^{\alpha\beta}$ überein.

Für Fourier-Paare gilt die Parsevalsche Identität

$$\int |R_{if}(\mathbf{q}_\perp)|^2 d^2q_\perp = \int |A_{if}(\mathbf{b})|^2 d^2b \quad (4.61)$$

die zeigt, dass die mit $R_{if}(\mathbf{q}_\perp)$ berechneten TCS gleich TCS sind, die durch die Integration von stoßparameterabhängigen Amplituden gewonnen werden.

Die Endform der Streuamplitude in der Eikonalnäherung nach der Integration über φ (s. Anhang (9.6)) sieht etwas kompliziert aus:

$$f_{if}^E(\theta) = ik_i \int_0^\infty b J_{\Delta M}(2k_i b \sin \frac{\theta}{2}) [A_{if}(b) - \delta_{if}] db . \quad (4.62)$$

Die Einzelterme müssen erklärt werden.

$J_{\Delta M}$ ist die Bessel-Funktion (Zylinderfunktion) der Ordnung ΔM .

$\Delta M = |m_i - m_f|$ ist die Differenz der magnetischen Quantenzahlen für Anfangszustand i und Endzustand f .

$A_{if}(b)$ ist eine stoßparameterabhängige Vielelektronenübergangsamplitude $a_{if}(b)$ für den Prozess $i \rightarrow f$ multipliziert mit der am Anfang heraustransformierten Phase $\exp(-i\chi(b))$ (2.15), die die Kern-Kern-Wechselwirkung zurück ins Spiel bringt und als Eikonalphase bezeichnet wird. Da die Eikonalphase auf jede stoßparameterabhängigen Phase sensitiv ist, müssen diese Phasen zur $A_{if}(b)$ -Amplitude hinzugefügt werden. Die Phasen für die in dieser Arbeit verwendeten verschiedenen Potentiale werden in Anhang 9.7 gegeben.

$$\chi(b) = \frac{1}{v_P} \int_{-\infty}^{\infty} V_{KK}(R) dz \quad (4.63)$$

$$= \frac{1}{v_P} \int_{-\infty}^{\infty} V_{KK}(\sqrt{b^2 + z^2}) dz \quad (4.64)$$

$$= \frac{2}{v_P} \int_0^{\infty} \frac{Z_P Z_T}{\sqrt{b^2 + z^2}} dz \quad (4.65)$$

$$= -\frac{2Z_P Z_T}{v_P} \ln b \quad (4.66)$$

$$A_{if}(b) = a_{if}(b) \exp[-i(\chi(b) + \xi(b))] \quad (4.67)$$

$$= a_{if}(b) \exp\left[-i\left(-\frac{2Z_P Z_T}{v_P} \ln b + \xi(b)\right)\right] \quad (4.68)$$

Ein zusätzlicher kleiner Phasenterm $\xi(b)$ entsteht bei der Betrachtung für $z_{max} = z_f = v_P t_f \neq \infty$ der asymptotischen Coulomb-Phasen, die mit den verschiedenen Kanälen assoziiert werden [183]

$$\xi(b) = -(\eta_i + \eta_f) \int_{z_f}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{b^2 + z^2}} dz \quad (4.69)$$

$$= (\eta_i + \eta_f) \ln \left[z_f + (b^2 + z_f^2)^{1/2} \right], \quad (4.70)$$

wobei hier $(\eta_i + \eta_f)$ die Summe der Ladungen ist, die auf die Atome (Ionen) vor und nach dem Stoß von dem Standpunkt des aktiv betrachteten Elektrons bezogen werden können.

Die Eikonalphase für $\Delta M = 0$ hat eine sehr bekannte Form, die in der Optik bei der Betrachtung der Fraunhofer-Diffraktion an einer Kreisblendenöffnung auftritt [184]. Die Analogie zwischen den beiden Streuprozessen in dem Fall $\Delta M = 0$ ist bemerkenswert und das Beugungsbild zeigt in beiden Fällen sehr ähnliche Interferenzmaxima. Die Analogie mit der Optik darf jedoch nicht zu weit getrieben werden: die beobachtete Pressung des Vorwärtspicks bei Zunahme der Energie in der Atombeugung hat keine optische Entsprechung [185]. Der Energiebereich der Anwendung der Eikonalnäherung für Ion-Atom-Streuung kann als identisch mit dem SCA-Gültigkeitsbereich betrachtet werden.

Aus technischer Sicht wird in der Eikonalnäherung die Transformation zum Impulsraum der elektronischen stoßparameterabhängigen Amplitude multipliziert mit der Eikonalphase durchgeführt, die aus den transversalen Komponenten der Kernbewegung abgeleitet wird. Der Beitrag der Elektronen und Kerne zur Übergangsamplitude wird in Übereinstimmung mit der SCA zusammengefasst. Die numerische Genauigkeit dieser Prozedur kann mit der Doppeltransformation der elektronischen Amplitude (ohne und mit der Multiplikation mit der Eikonalphase) zum Impulsraum und zurück geprüft werden. Die Berechnung des Integrals (4.62) ist wegen seines Oszillationsverhaltens nicht ganz einfach und zahlreiche Verfahren für die zuverlässige numerische Integration wurden vorgeschlagen [183, 186, 187, 188]. Im Laufe dieser Arbeit wurden fast alle Verfahren ausprobiert und dabei wurde festgestellt, dass eine automatische adaptive numerische Integration mit dem QUADPACK-Algorithmus (QAG) [189] oder mit der DE-Quadratur [190, 191] genauso wie die Reihenentwicklung in [183] ausreichend präzise sind. Eine gewisse Vorsicht ist für das Spline-Verfahren der elektronischen Amplitude notwendig, da die wichtige Streuinformation in der Phase dieser Amplitude nach der Spline-Prozedur erhalten bleiben soll. Das fordert seinerseits die Berechnung der stoßparameterabhängigen elektronischen Übergangsamplituden mit sehr kleinem Δb Schritt und damit steigt auch die Rechenzeit für die Propagation der Elektronendynamik bei der Lösung der Kanalgleichungen.

In allen gegebenen Formeln ist der Winkel, Projektilenergie und Impuls in dem Schwerpunktsystem gegeben, da es physikalisch sinnvoll ist, Ion-Atom-Stöße in einem Inertialsystem zu betrachten, in dem der Schwerpunkt des ganzen Systems in Ruhe ist. Im allgemeinen Fall unterscheidet sich aber der Streuwinkel im Laborsystem θ_{LAB} vom Streuwinkel im Schwerpunktsystem θ . Die experimentellen DCS werden in dem Laborsystem (in dem das Target typischerweise vor dem Stoß ruht) gemessen und unsere im Schwerpunktsystem berechneten DCS müssen ordentlich umgerechnet werden (s. Anhang 9.2). Die totalen Wirkungsquerschnitte sind aber unabhängig von dem Koordinatensystem, was offensichtlich ist, da die Gesamtzahl der Partikel, die pro Einheitsfluss gestreut werden, unter Änderung des Bezugssystems invariant bleiben muss.

Die stoßparameterabhängige Amplitude $A_{if}(b)$, die in der Formel der Eikonalamplitude auftritt, entspricht der Vielelektronenamplitude für den Prozess $i \rightarrow f$ und stimmt mit der Einelektronenamplitude $c_{if}(b)$ (die Lösungen des Systems der gekoppelten Kanalgleichungen) nur überein, falls das System nur ein Elektron enthält (z. B. Stoßsystem p – H). Für Vielelektronenprozesse muss ein Ansatz für die Amplitude $A_{if}(b)$ entwickelt werden, der die Eigenschaften der Vielteilchenamplituden reproduziert.

4.3.4 Modelle für Amplituden von Vielelektronenprozessen

Zwei verschiedene Konzepte für den Aufbau der Vielelektronenamplituden können vorgeschlagen werden, die im Prinzip schon bekannt sind. Erstens kann das Modell unabhängiger Elektronen konsistent weiter eingesetzt werden, um die Vielelektronenamplituden zu modellieren. Die Annahme geht davon aus, dass der Hamilton-Operator \hat{H}'_{el} (2.8) als die Summe

$$\hat{H}'_{el}(t) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i(t) + V_{KK} \quad (4.71)$$

geschrieben wird, wobei $\hat{h}_i(t)$ der Einteilchenhamiltonian des i -ten Elektrons ist, der die kinetische Energie des Elektrons plus Projektil- und (effektives) Targetpotential enthält und

$$V_{KK} = \frac{Z_P Z_T}{R} \quad (4.72)$$

die Coulomb-Wechselwirkung zwischen beiden Kernen ist. Die Vielelektronenamplitude $A_{IF}(b)$ wird im IEM als Produkt der Einteilchenamplituden multipliziert mit dem Kern-Kern-Phasenfaktor (plus asymptotische Phase) $\exp[-i(\chi(b) + \xi(b))] = \exp(-i\tilde{\chi}(b))$ angenommen.

Um etwas konkreter zu werden, betrachten wir das Stoßsystem p – He. Der Ansatz für die Amplitude $A_{IF}(b)$ für Einelektroneneinfang (single transfer: ST) im IEM wird als

$$A_{IF}^{ST}(b) = a_{IF}^{ST} \exp(-i\tilde{\chi}(b)) \quad (4.73)$$

$$= \sqrt{2} c_{i_1 f_1}^T c_{i_2 f_2}^{1s} \exp(-i\tilde{\chi}(b)) \quad (4.74)$$

$$= \sqrt{2} c_{i f_1}^T c_{ii}^{1s} \exp(-i\tilde{\chi}(b)) \quad (4.75)$$

geschrieben und beschreibt den Einfang eines Elektrons von dem Heliumgrundzustand i_1 nach f_1 mit der Amplitude $c_{i_1 f_1}^T(b)$ und den Verbleib des zweiten Elektrons am Helium mit der Amplitude $c_{i_2 f_2}^{1s}(b)$. Für $He(1s^2)$ ist klar, dass $i_1 = i_2 = i$. Die Gestalt der Amplitude $c_{i_2 f_2}^{1s}(b)$ hängt davon ab, ob im Experiment der Zustand des zweiten Elektrons bekannt ist (z. B. das Elektron bleibt im Grundzustand des Heliumatoms) oder muss die Amplitude für Verbleib und Anregung in alle Zustände einschließen. Für den ST-Prozess wird vermutet, dass der Endzustand des zweiten Elektrons der Grundzustand des Targets sein wird ($f_2 = i$). Der Faktor $\sqrt{2}$ sichert die korrekte Form der IEM-Wahrscheinlichkeit für den Einelektronenprozess (Nichtunterscheidbarkeit der Elektronen), die als

$$P^{ST} = 2p^T p^{1s} = |A_{IF}^{ST}(b)|^2 \quad (4.76)$$

gegeben wird.

Für den Zweielektronenprozess, in dem gleichzeitig der Einfang eines Elektrons in das Projektil und die Anregung des zweiten Elektrons am Target stattfindet (transfer-excitation: TE) kann die entsprechende Zweielektronenamplitude in der Form

$$A_{IF}^{TE}(b) = \sqrt{2} c_{i f_1}^T c_{i f_2}^E \exp(-i\tilde{\chi}(b)) \quad (4.77)$$

dargestellt werden. Die Einteilchenamplitude $c_{i f_2}^E(b)$ beschreibt die Anregung des Elektrons. Die IEM-Wahrscheinlichkeit für den TE-Prozess hat eine ähnliche Form wie die ST-Wahrscheinlichkeit

$$P^{TE} = 2p^T p^E \quad (4.78)$$

In ähnlicher Weise können auch die Zweielektronenamplituden für die Einfachanregung (single excitation: SE)

$$A_{IF}^{SE}(b) = \sqrt{2} c_{i f_1}^E c_{ii}^{1s} \exp(-i\tilde{\chi}(b)) \quad (4.79)$$

$$P^{SE} = 2p^E p^{1s} \quad (4.80)$$

und für Doppelanregung (double excitation: DE) aus den entsprechenden Einteilchenamplituden

$$A_{IF}^{DE}(b) = \begin{cases} \sqrt{2}c_{if_1}^E c_{if_2}^E \exp(-i\tilde{\chi}(b)) & f_1 \neq f_2 \\ (c_{if}^E)^2 \exp(-i\tilde{\chi}(b)) & f_1 = f_2 = f \end{cases} \quad (4.81)$$

kombiniert werden. Die IEM-Wahrscheinlichkeit für den DE-Prozess

$$P^{DE} = \begin{cases} 2p_1^E p_2^E & p_1^E \neq p_2^E \\ (p_1^E)^2 & p_1^E = p_2^E \end{cases} \quad (4.82)$$

hängt davon ab, ob die Elektronen in gleiche oder verschiedene Zustände angeregt werden.

Für Einelektronenprozesse (wie z. B. ST, SE) ist es möglich, die Vielelektronenübergangsamplitude auch mit dem SAE-Modell zu beschreiben. Ausgehend von dem exakten elektronischen Hamiltonian des Systems \hat{H}'_{el} (2.8)

$$\hat{H}'_{el} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{KK} \quad (4.83)$$

kann dieser als

$$\begin{aligned} \hat{H}'_{el} = & -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}_1} - \frac{Z_T}{|\mathbf{r}_1^T|} - \frac{Z_P}{|\mathbf{r}_1^P|} + \sum_{i=2}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|} + \frac{Z_P Z_T}{|\mathbf{R}|} \\ & + \sum_{i=2}^N \left(-\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}_i} - \frac{Z_T}{|\mathbf{r}_i^T|} - \frac{Z_P}{|\mathbf{r}_i^P|} \right) + \sum_{\substack{i < j \\ i, j \geq 2}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \end{aligned} \quad (4.84)$$

umgeschrieben werden.

Die Reformulierung des Vielelektronenproblems in das Problem mit einem aktiven Elektron findet statt, indem man für die elektronische Wellenfunktion (2.14) die Annahme

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N, t) = \Psi(\mathbf{x}_1, t) \Psi_0(\mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, t) \exp\left(-i \int_{t_0}^{t_1} \frac{Z_P Z_T}{R(t')} dt'\right) \quad (4.85)$$

einführt⁶.

Mit der Annahme, dass die passiven Elektronen während des Stoßes am Target bleiben, kann der Hamiltonian für das aktive Elektron als Erwartungswert des exakten elektronischen Hamiltonians bezüglich Ψ_0 als

$$\begin{aligned} \overline{\hat{H}'_{el}} \equiv \langle \hat{H}'_{el} \rangle = & -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}_1} - \frac{Z_T}{|\mathbf{r}_1^T|} - \frac{Z_P}{|\mathbf{r}_1^P|} + \frac{Z_P Z_T}{|\mathbf{R}|} + \langle \Psi_0 | \sum_{i=2}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|} | \Psi_0 \rangle \\ & + \langle \Psi_0 | \sum_{i=2}^N \left(-\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}_i} - \frac{Z_T}{|\mathbf{r}_i^T|} \right) + \sum_{\substack{i < j \\ i, j \geq 2}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi_0 \rangle \\ & + \langle \Psi_0 | \sum_{i=2}^N -\frac{Z_P}{|\mathbf{r}_i^P|} | \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (4.86)$$

⁶Mit dieser Annahme wird die Ununterscheidbarkeit der Elektronen und damit die Antisymmetrisierung der Wellenfunktion verletzt.

geschrieben werden. Der Erwartungswert der Energie der $N - 1$ passiven Targetelektronen („Grundzustandsenergie“ des Targetatoms mit $N - 1$ passiven Elektronen)

$$\overline{E_P} = \langle \Psi_0 | \sum_{i=2}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}_i} - \frac{Z_T}{|\mathbf{r}_i^T|} \right) + \sum_{\substack{i < j \\ i, j \geq 2}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi_0 \rangle = const \quad (4.87)$$

tritt dann als eine konstante Phase auf, die unabhängig von den Koordinaten des aktiven Elektrons ist und keine elektronischen Übergänge verursachen kann. Deswegen kann sie aus diesem Hamiltonian heraustransformiert werden. Damit wird die Dynamik der passiven Elektronen vernachlässigt und diese Elektronen werden in ihrem Anfangszustand während des Zusammenstoßes eingefroren.

Der Ausdruck

$$V_{ap}(\mathbf{r}_1) = \langle \Psi_0 | \sum_{i=2}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|} | \Psi_0 \rangle \quad (4.88)$$

ist die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem aktiven Elektron mit der Koordinate \mathbf{r}_1 und den passiven Elektronen im Zustand Ψ_0 und der Ausdruck

$$V_S(\mathbf{R}) = \frac{Z_P Z_T}{|\mathbf{R}|} + \langle \Psi_0 | \sum_{i=2}^N -\frac{Z_P}{|\mathbf{r}_i^P|} | \Psi_0 \rangle \quad (4.89)$$

kann als die effektive elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Projektil und dem Target mit eingefrorenen passiven Elektronen identifiziert werden.

Der Hamiltonian (4.86) (ohne $\overline{E_P}$) im SAE-Modell kann damit als

$$\langle \hat{H}'_{el} \rangle = -\frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{r}_1} - \frac{Z_T}{|\mathbf{r}_1^T|} - \frac{Z_P}{|\mathbf{r}_1^P|} + V_{ap}(\mathbf{r}_1) + V_S(R) \quad (4.90)$$

zusammengefasst werden.

Betrachten wir das Stoßsystem $p - \text{He}(1s^2)$. Die Terme im Hamiltonian (4.90) reduzieren sich zu

$$\langle \Psi_0 | \sum_{i=2}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i|} | \Psi_0 \rangle \longrightarrow \langle \Psi_0 | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \Psi_0 \rangle \quad (4.91)$$

$$\langle \Psi_0 | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \Psi_0 \rangle = \int \frac{|\Psi_0(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (4.92)$$

$$= \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r}) \quad (4.93)$$

$$\langle \Psi_0 | \sum_{i=2}^N -\frac{Z_P}{|\mathbf{r}_i^P|} | \Psi_0 \rangle \longrightarrow -Z_P \langle \Psi_0 | \frac{1}{|\mathbf{r}_i^P|} | \Psi_0 \rangle \quad (4.94)$$

$$-Z_P \langle \Psi_0 | \frac{1}{|\mathbf{r}_i^P|} | \Psi_0 \rangle = -Z_P \int \frac{|\Psi_0(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} d^3 r \quad (4.95)$$

$$= -\frac{Z_P}{2} V_H(\mathbf{R}) \quad (4.96)$$

und am Ende wird der Hamiltonian für dieses System als

$$\langle \hat{H}'_{el} \rangle = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{Z_T}{|\mathbf{r}^T|} + \frac{1}{2}V_H(\mathbf{r}) - \frac{Z_P}{|\mathbf{r}^P|} + V_S(\mathbf{R}) \quad (4.97)$$

$$= \hat{H}_{el} + V_S(\mathbf{R}) \quad (4.98)$$

geschrieben, wo

$$V_S(\mathbf{R}) = \frac{Z_P Z_T}{|\mathbf{R}|} - \frac{Z_P}{2} V_H(\mathbf{R}) \quad (4.99)$$

das effektive Potential zwischen dem Projektil und dem Heliumtargetatom mit dem eingefrorenen Elektron ist.

Die Amplitude im SAE-Modell wird als

$$A_{IF}(b) = a_{IF}(b) \exp\left(-\frac{i}{v_P} \int V_S(R) dz - i\xi(b)\right) \quad (4.100)$$

geschrieben, wobei $a_{IF}(b)$ schon eine Eielektronenübergangsamplitude $c_{if}(b)$ multipliziert mit dem Vorfaktor $\sqrt{2}$ ist.

Der Zusammenhang von beiden Modellen kann am Beispiel des ST-Prozesses gezeigt werden, in dem die IEM- und SAE-Amplituden für diesen Prozess betrachtet werden:

$$A_{IF}^{IEM}(b) = \sqrt{2} c_{if_1}^T c_{ii}^{1s} \exp\left(-\frac{i}{v_P} \int V_{KK}(R) dz - i\xi(b)\right) , \quad (4.101)$$

$$A_{IF}^{SEA}(b) = \sqrt{2} c_{if_1}^T \exp\left(-\frac{i}{v_P} \int V_{KK}(R) + V_{S'}(R) dz - i\xi(b)\right) , \quad (4.102)$$

$$V_{S'}(\mathbf{R}) = -\frac{Z_P}{2} V_H(\mathbf{R}) . \quad (4.103)$$

Beide Amplituden stimmen miteinander überein, falls

$$c_{ii}^{1s} \sim \exp\left(-\frac{i}{v_P} \int V_{S'}(R) dz\right) , \quad (4.104)$$

d.h., falls der absolute Wert der Amplitude $|c_{ii}^{1s}| \approx 1$ beträgt, was der dynamischen Entkopplung der Einteilchengleichung für den $1s$ -Zustand von allen anderen nichtelastischen Zuständen im System der gekoppelten Kanalgleichungen entspricht.

Kapitel 5

Testrechnungen für das Stoßsystem $p - H$

Die Erforschung von Mechanismen des Elektroneneinfangs bei Stößen von Protonen mit Wasserstoffatomen ist ein besonderes Thema der Physik von Ion-Atom-Stößen, welches sich in der Menge von Publikationen zu diesem Stoßsystem zeigt. Etwa 80 Jahre sind vergangen seit den ersten Publikationen von Oppenheimer, sowie Brinkman und Kramers (OBK) für den Elektroneneinfangprozess im Stoßsystem $p - H$ [86, 85]. Dieser Ansatz der Störungstheorie in der ersten Bornschen Näherung war nicht besonders gut, und die totalen OBK-Wirkungsquerschnitte lagen etwa fünfmal höher, als bei allen damaligen Experimenten. Die Situation blieb lange Zeit verworren. Erst 20 Jahre später zeigten Jackson und Schiff (JS) [88], dass die Einbeziehung der internuklearen Wechselwirkung (die bei der OBK-Näherung vernachlässigt wurde) in das Potential für die Berechnung der T-Matrix den theoretischen Wirkungsquerschnitt näher zum Experiment bringen kann. Trotzdem war der JS-TCS eine Ordnung höher als das Experiment. Der Effekt des Kern-Kern-Potentials in der JS-Näherung auf die totalen Wirkungsquerschnitte hat auch mehr Fragen als Antworten über die Einsatzmöglichkeit der Näherungen erster Ordnung gebracht, da sogar in derselben Arbeit (JS) im Kommentar von G. C. Wick in der Fußnote darauf hingewiesen wurde, dass dieses Potential aus dem gesamten Hamiltonian des Systems mit einer Phasentransformation beseitigt werden kann und der totale Wirkungsquerschnitt in der *exakten* Eikonalnäherung für den Einfangprozess unabhängig von der Kern-Kern-Wechselwirkung sein muss. Für winkeldifferentielle Wirkungsquerschnitte hat diese Korrektur auch keine Klarheit gebracht, da die JS-Näherung sehr scharfe Minima in einem sehr breiten Energiebereich vorausgesagt hat. Diese Minima wurden später theoretisch [192] und experimentell [14] nicht bestätigt. Erst in der Arbeit von Belkić et al. [193] wurde darauf hingewiesen, dass die korrekte Behandlung und Einbeziehung der Randbedingungen für das Streuproblem in der Störungstheorie erster Ordnung mit Coulomb-Phase der Kern-Kern-Wechselwirkung im Ausgangskanal eine adäquate Beschreibung der Einfangprozesse für totale Wirkungsquerschnitte geben kann. Nichtsdestoweniger waren die Arbeiten von OBK und JS eine Basis für den beträchtlichen Fortschritt, der in den nächsten Jahrzehnten im theoretischen Verständnis dieser Prozesse erzielt wurde.

Es wurde schon in der Einleitung zu dieser Arbeit erwähnt, dass das $p - H$ Stoßsystem für alle Theorien, die für die Beschreibung von Ion-Atom-Stoßprozessen entwickelt

werden, als ein Modell- und Testsystem dient. Totale Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfang im System enthalten einen Resonanzkanal für 1s-1s-Einfang, so dass eine genaue Separation von der elastischen Streuung erforderlich ist. In Benchmarkrechnungen wurde daher der nicht empfindliche Transfer in 2s- oder 2p-Zustände viel häufiger betrachtet [194]. Zurzeit ist offensichtlich, dass die Ergebnisse der Rechnungen von vielen Studien die auf den Basisentwicklungen (MO, AO), oder auf der direkten numerischen Lösung der TDSE basieren, für dieses System im keV Energiebereich, sowohl für totale Wirkungsquerschnitte, als auch für partielle Wirkungsquerschnitte für einzelne Zustände zu einem eindrucksvollen Grad konvergiert sind. Als ein illustratives Beispiel ist in Abbildung 5.1 der totale Wirkungsquerschnitt für den Transferprozess in alle Zustände entsprechend zu der Reaktion



dargestellt. In der Rechnung wurden alle KLMN Zustände des Wasserstoffatoms (20 für das Targetatom und 20 für das Projektil) und zusätzlich 73 BGM-Pseudozustände bis zur Ordnung $\mu = 6$ in die Basis aufgenommen. Die Übereinstimmung der TCBGM-Rechnung mit den kompilierten Daten aus zahlreichen verschiedenen Experimenten [195] ist exzellent.

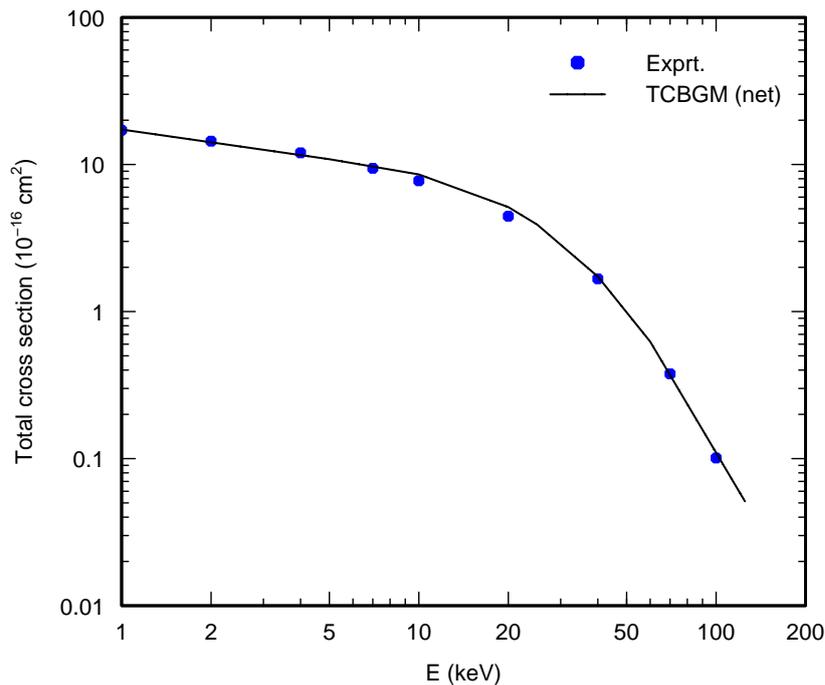


Abbildung 5.1: p – H: Totaler Wirkungsquerschnitt für Einfang im Stoßsystem p – H als Funktion der Einschussenergie. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung; Experiment: [195].

Differentielle Wirkungsquerschnitte sind fundamentale experimentelle Observablen beim Streuproblem. Die Berechnung von DCS für nichtelastische Prozesse ist ein deutlich sensitiverer Test für jede Theorie.

Aus experimenteller Sicht ist das Stoßsystem p – H ein nicht ideales Versuchsobjekt (teilweise aufgrund der sehr starken chemischen Reaktionsfähigkeit des atomaren

Wasserstoffs). Diese Rolle hat das Heliumatom sehr oft als Target übernommen. Die kleine Zahl von Experimenten für das System $p - H$, in welchen die winkeldifferentiellen Wirkungsquerschnitte gemessen wurden, kann mit den technischen Schwierigkeiten in solchen Experimenten erklärt werden. Insbesondere wurden differentielle Wirkungsquerschnitte für den Elektroneneinfang in diesem System im keV-Energiebereich nur ein Mal bei drei Projektilenergien $E_P = 25, 60, 125$ keV gemessen [14]. Noch ein Experiment bei deutlich niedrigeren Energien ($E_P < 2$ keV) wurde in [196] und ein Experiment bei Energien im perturbativen Bereich ($E_P > 2$ MeV) wurde in [197] veröffentlicht.

Im Allgemeinen sind mindestens drei Teilchen für den Elektroneneinfangprozess notwendig, um die Erhaltung der Energie und des Impulses im System sicherzustellen. Die Mechanismen, die die Übertragung des Rückstoßimpulses des in den Projektilzustand eingefangenen Elektrons zum Target sichern, sind sehr von der Projektilenergie abhängig. Der Thomasmechanismus ist bei höheren Energien als der Prozess bekannt, der die Energie- und Impulserhaltung im System erlaubt [12]. Klassisch betrachtet kollidiert zuerst das Projektil mit dem Targetelektron und im zweiten Schritt geschieht der Zusammenstoß von diesem Targetelektron mit dem Targetkern (oder auch mit dem anderen Elektron, falls das Target ein Vielelektronenatom ist). Das Elektron wird dann das Target mit einem Impuls in der Richtung des Projektils verlassen und kann folglich von dem Projektil eingefangen werden. Dieser doppelte Zusammenstoß, der zum Elektroneneinfang führt, kann nur bei einer bestimmten Kinematik stattfinden, was einem bestimmten Projektilstreuwinkel im DCS entspricht. Bei niedrigeren Energien ist dieser Prozess nicht effektiv und als der dominierende Mechanismus wird der sogenannte „velocity matching“-Mechanismus für Elektroneneinfang betrachtet. Die Idee liegt darin, dass die Wahrscheinlichkeit für das Elektron, von dem Projektil eingefangen zu werden, maximal wird, falls die momentane Geschwindigkeit des aktiven Elektrons mit der Projektilgeschwindigkeit übereinstimmt. Anschaulich kann die klassische Umlaufgeschwindigkeit des aktiven Elektrons in einem gebundenen Zustand des Targetatoms mit der Projektilgeschwindigkeit verglichen werden. Bei noch niedrigeren Projektilenergien (bis zu wenigen keV/amu) findet ein quasimolekularer Einfang statt, in dem die Zeit der Wechselwirkung ausreichend groß wird und das Projektil-Target-Stoßsystem als ein Molekül betrachtet werden kann. Der Einfangprozess kann dann als der Übergang zwischen einzelnen quasimolekularen Zuständen bei bestimmten internuklearen Abständen erklärt werden.

Um die innere Konsistenz der in 4.3 beschriebenen Theorie, die elektronischen stoßparameterabhängigen Übergangsamplituden, welche aus der TCBSGM Rechnung kommen, und die numerische Implementierung zu testen, werden hier die theoretischen winkeldifferentiellen Wirkungsquerschnitte für die Projektilstreuung bei dem Resonanzeinfang im Stoßsystem $p - H$ mit anderen theoretischen differentiellen Wirkungsquerschnitten und mit dem Experiment [14] bei den Stoßenergien $E_P = 25 - 125$ keV verglichen.

Es muss jetzt zugegeben werden, dass die Situation mit dem DCS für den Einfang bei diesem System bis heute nicht ganz eindeutig ist, obwohl das betrachtete Stoßsystem $p - H$ das einfachste Dreikörperproblem ist. Zwar wurden mehrere Rechnungen für diesen Prozess durchgeführt und veröffentlicht, es existiert aber bis heute keine Klarheit bezüglich der erreichten Genauigkeit der theoretischen Beschreibung. Zum Teil hängt das mit der nicht ausreichenden Auflösung von den experimentellen Daten zusammen.

Im interessanten Winkelbereich, in dem die größten Diskrepanzen zwischen den theoretischen Kurven auftreten, ist auch der experimentelle Fehler entsprechend groß. Der asymptotische Verlauf der theoretischen Kurven kann aber mit dem klassischen DCS (entspricht (4.46)) geprüft werden, da für ausreichend große Streuwinkel alle differentiellen Wirkungsquerschnitte mit diesem übereinstimmen sollen. Für die Berechnung des klassischen DCS für Elektroneneinfang bei sehr großen Winkeln müssen die stoßparameterabhängigen TCBGM-Übergangsamplituden für sehr kleine Stoßparameter vorhanden sein und mit steigender Projektilenergie werden die Übergangsamplituden bei immer kleineren Stoßparametern für die $b \longleftrightarrow \theta$ Relation (4.43),(4.46) benötigt.

Die Abbildungen 5.2-5.4 zeigen die in dieser Arbeit berechneten theoretischen DCS für den Elektroneneinfangprozess in diesem System entsprechend der Reaktion (5.1). Die Kurve TCBGM (Σn) entspricht dem Einfang in die KLMNO Schalen und die Kurve TCBGM (Σn) entspricht dem Einfang TCBGM ($n = 1$) nur in die K-Schale des Projektils, die in der Eikonalnäherung mit dem Bessel-Integral berechnet wurden. Mit TCBGM CL ($n = 1$) werden die klassischen DCS für den Einfang in die K-Schale gekennzeichnet. Die Kurve TCBGM-NN (Σn) zeigt den DCS, der in der Eikonalnäherung ohne Kern-Kern-Phase berechnet wurde. Es ist interessant diesen DCS zu zeigen, da er die Rolle und den Einfluss dieser Phase auf den DCS bei verschiedenen Projektilenergien in verschiedenen Streuwinkelbereichen in der Eikonalnäherung sehr deutlich zeigt. Es wurde schon seit langem bemerkt, dass bei ausreichend hoher Energie so ein DCS sehr gut die experimentellen Daten im Bereich von kleinen Winkeln (bis zu dem klassischen Thomas-Winkel, der einem maximalen Streuwinkel des Projektils am Elektron entspricht) beschreiben kann. Dies seinerseits erlaubt eine einfache Interpretation der Wirkungsquerschnitte bei höheren Energien. Die nichtelastische Streuung, die in kleine Projektilstreuwinkel resultiert, entspricht vor allem der Streuung des Projektils am Elektron und die Streuung des Projektils in größere Winkel wird vor allem durch die Wechselwirkung des Projektils mit dem Targetkern erklärt. Die komplette Auftrennung dieser Prozesse scheint allerdings nicht möglich zu sein, da der Einfangprozess nur als die Wechselwirkung von mindestens drei Teilchen vorstellbar ist. Das bedeutet, dass alle Teilchen in diesem System daran beteiligt sind. Der starke Rückgang des klassischen TCBGM CL DCS bei kleinen Winkeln sieht auf den ersten Blick etwas ungewöhnlich aus, ist aber ein wohlbekannter Defekt dieser Näherung [177]. Der Grund dafür ist die Multiplikation mit der Übergangswahrscheinlichkeit nach (4.46), da diese Wahrscheinlichkeit für große Stoßparameter (d.h. für kleine Streuwinkel) sehr schnell abnimmt und die Steigerung des Rutherfordischen DCS überdeckt.

Die weiteren in den Abbildungen 5.2-5.4 dargestellten theoretischen Wirkungsquerschnitte stammen von Rechnungen aus verschiedenen Veröffentlichungen und können insgesamt in vier Gruppen eingeordnet werden. Mit diesen ausgewählten theoretischen DCS wird das Ziel verfolgt, repräsentative Beispiele von quantenmechanischen und klassischen Rechnungen zu zeigen. Für diese Zwecke wurden die Basisentwicklungsrechnungen in der Eikonalnäherung (TSAE¹, CC-SF²), theoretische Ansätze mit gestörten

¹Two State Atomic Expansion

²Close Coupling calculation with Sturmian Functions basis

Wellen in der Störungstheorie (IA³, RIA⁴, CDW⁵, CB2⁶), die Rechnungen im Sinne des Faddeev-Formalismus (IPFA⁷) und CTMC-Rechnungen ausgewählt.

Als erstes ist es wichtig zu bemerken, dass die TCBGM-Kurve für den Einfang in den 1s-Zustand mit der Rechnung CC-SF von Shakeshaft [198, 199, 192] übereinstimmt, bei der die Propagation des Systems in der Basis von Sturmischen Funktionen durchgeführt wurde und die winkelabhängigen Eikonalamplituden aus den stoßparameterabhängigen Übergangsamplituden mit dem Bessel-Eikonintegral berechnet wurden. Relativ kleine Abweichungen treten mit steigender Projektilenergie auf, bei der der TCBGM ($n = 1$) DCS etwas höher als der DCS aus der CC-SF-Rechnung liegt. Die Zweizentrenrechnung (TSAE) mit nur zwei atomaren Zuständen von Lin und Soong⁸ [200, 201], zeigt unklare Schwingungen, liegt aber etwa zwischen den TCBGM DCS Kurven für den Einfang in $n = 1$ und $n = 1 - 5$ (mit Ausnahme von $E_P = 125$ keV).

Die störungstheoretischen DCS, wie IA, RIA, CDW, CB2 unterscheiden sich voneinander deutlich stärker als die Basisentwicklungsmethoden. Das kann vor allem dadurch erklärt werden, dass verschiedene Teile des Wechselwirkungspotentials im T-Matrixelement in die Zustände absorbiert wurden, und das Restpotential in diesen Näherungen in der T-Matrix verschiedene „Störungsstärke“ beinhaltet. Diese Rechnungen wurden nur für den Einfang von 1s nach 1s berechnet und der Wirkungsquerschnitt für den Einfang in alle angeregten Zustände wurde mit dem wohlbekanntem Skalierungsfaktor⁹ $\sum_{n=1}^{\infty} 1/n^3 \approx 1.202$ laut Oppenheimer-Skalierungsgesetz [86],

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 1.202 \frac{d\sigma_{1s,1s}}{d\Omega} \quad (5.2)$$

approximiert.

Die Impulse Approximation (IA) wurde von Chew et al. [202, 203, 204] für kurzreichweitige Potentiale eingeführt und beschreibt den Stoß als Wechselwirkung zwischen dem Projektil und dem Targetelektron mit der bestimmten Impulsverteilung des Anfangszustands des Elektrons, der vom Targetatom festgelegt wird. Die Störung wird in IA entsprechend nur durch das Feld des Projektils bestimmt und das Potential des Targetkerns wird vernachlässigt. Diese Näherung wurde von Belkić kritisch betrachtet und in der sogenannten Reformulated Impulse Approximation (RIA) „repariert“ [205]. Als Grund der Reformulierung wird die Asymptotik des Streuproblems betrachtet, und diese Theorie reproduziert jetzt im Gegensatz zur IA das exakte Verhalten von den Anfangs- und Endwellenfunktionen in der T-Matrix bei unendlichen Abständen zwischen Projektil und Target. Das wirkt sich bemerkenswert auf den gesamten DCS aus. Bei kleinen Streuwinkeln stimmen fast alle Theorien mit RIA (vielleicht mit CDW als Ausnahme) überein. Bei größeren Winkeln folgt RIA (mit Ausnahme von $E_P = 25$ keV) aber dem klassischen DCS (TCBGM CL) und erst bei deutlich größeren Winkeln nähern sich auch alle anderen Kurven dem klassischen DCS an.

³Impulse Approximation

⁴Reformulated Impulse Approximation

⁵Continuum Distorted Wave method

⁶Corrected second Born approximation

⁷Impact Parameter Faddeev Approach

⁸Theoretische DCS wurden aus [14] abgelesen.

⁹Es ist als $\zeta(3)$ der Riemannschen Zeta-Funktion $\zeta(z) = \sum_{i=1}^{\infty} 1/i^z$ definiert und als Apéry-Konstante bekannt.

Die Boundary-corrected Second Born Approximation (CB2) [206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213], die im Prinzip genauso exakt wie RIA sein sollte (da sie die richtigen Randbedingungen, das exakte Kern-Kern-Potential in der Eikonalnäherung und die Effekte zweiter Ordnung beinhaltet), stimmt nur bei höheren Energien mit dieser überein. Bei $E_p = 25$ keV tritt eine Struktur auf, die zwar verstanden ist (das Interferenzminimum entsteht durch die gegenseitige Beseitigung der Beiträge von verschiedenen Potentialen im ersten CB1 T-Matrixelement der Bornschen Reihe für CB2), aber nicht einfach repariert werden kann. Auch der Rechenaufwand macht diese Näherung sogar für dieses einfache System sehr schwierig.

Die quantenmechanische CDW-Methode beschreibt das Stoßsystem im Sinne der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung, in der das Elektron sich im Kontinuum des Zweizentrenpotentials bewegt. Die CDW-Methode und viele verschiedene Modifikationen wurden kürzlich von Belkić gewissenhaft betrachtet und bewertet [214]. Dabei wurden viele fundamentale Defekte, die auf die nicht ausreichend strenge Berücksichtigung von Randbedingungen im Dreikörperproblem zurückgeführt werden können, entdeckt und aufgeklärt. Diese Defekte sind offensichtlich am stärksten bei niedrigen Energien ausgeprägt und mit steigender Energie wird der DCS von allen CDW-Methoden ziemlich gut reproduziert. Die weiteren CDW-Rechnungen, die diesen Trend bestätigen, sind in [215, 89, 216, 217] zu finden.

Eine weitere Methode, die nicht sehr oft für die Beschreibung der Ion-Atom-Stöße benutzt wird, aber als wohlbekannt und vielversprechende Methode betrachtet werden kann, ist die Faddeev-Methode [218, 219, 220], in der der Übergangoperator des Dreiteilchenstreuproblems als die Summe von Zweiteilchenübergangsooperatoren mit den entsprechenden Zweiteilchenwechselwirkungen beschrieben wird. Im Allgemeinen muss ein System von gekoppelten Integralgleichungen für Zweiteilchenübergangsmatrizen gelöst werden, in vielen Fällen zeigen aber schon die Näherungen erster Ordnung gute Ergebnisse [179]. Impact Parameter Faddeev Approach (IPFA) ist die Anwendung dieser Methode auf das p – H Stoßsystem [221]. Eine gewisse Übereinstimmung von IPFA mit TCBGM ist bei allen drei Energien zu sehen, wobei in IPFA nur Einfang nach $n = 1$ betrachtet wurde. Der IPFA DCS hat aber eine etwas andere Asymptotik bei großen Winkeln.

Die CTMC-Rechnung von Olson [222] CTMC (a) ist eine exakte Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen für dieses Dreiteilchensystem. Wegen der klassischen Beschreibung werden in der CTMC-Methode keine Interferenz- oder Tunneleffekte berücksichtigt. Dafür werden aber alle klassischen Dreiteilcheneffekte in drei Dimensionen exakt beschrieben. In der vereinfachten CTMC-Rechnung von Toshima et al. [223] CTMC (b) wurde die Bewegung der Kerne und Elektronen entkoppelt und den Kernen im Sinne des Stoßparameterformalismus eine vorbestimmte Gerade-Bahn-Trajektorie zugeteilt. Eine weitere veröffentlichte CTMC-Rechnung von Eichenauer et al. [224] (nicht gezeigt in den Abbildungen) für $E_p = 25$ und 60 keV zeigt einen ähnlichen DCS-Verlauf mit Ausnahme von $\theta < 0.5$ mrad. In diesem Winkelbereich liegen die Punkte aus [224] deutlich tiefer, als bei der oben erwähnten CTMC-Rechnung. Diese Tatsache wurde auf den Umstand zurückgeführt, dass das für die Elektronenanfangsverteilung benutzte klassische statistische Modell des Wasserstoffatoms deutlich die Grundzustandsdichte des Elektrons unterschätzt. Das klassische Modell für die radiale Verteilung des Elektrons im Anfangszustand verbietet es in die Bereiche mit $r > 2a_0$

vorzudringen und folglich werden die Stöße bei großen Stoßparametern (kleinen Streuwinkeln) mehr oder weniger schlecht mit allen CTMC-Methoden beschrieben. Jedoch sollte die CTMC-Rechnung für große Winkel die DCS-Asymptotik richtig reproduzieren. Trotz klassischem Charakter der CTMC-Rechnungen können die Ergebnisse aus diesen Rechnungen als ein Hinweis betrachtet werden, dass die Physik, die die Winkelverteilung des Projektils in diesem Stoßsystem festlegt, deutlich einfacher sein kann, als es in den quantenmechanischen Modellen vermutet wird. Teilweise wird dies durch den Verlauf des TCBGM CL-DCS in den Abbildungen 5.2-5.4 auch bestätigt.

Nach dem Vergleich aller Theorien muss zugegeben werden, dass diese den projektildifferentiellen Wirkungsquerschnitt für Elektroneneinfang im Stoßsystem $p - H$ im keV-Energiebereich nur befriedigend beschreiben können. Zusätzliche systematische Experimente im keV-Energiebereich mit der COLTRIMS-Technik für dieses Stoßsystem könnten wahrscheinlich helfen, die Frage zu beantworten, welche Theorie am besten den Elektroneneinfangprozess beschreibt, da nur diese experimentelle Methode zurzeit den Verlauf von DCS mit ausreichender Genauigkeit liefern kann. Ohne diese Daten können die subtilen Differenzen zwischen verschiedenen Theorien und die Bedeutung von den unterschiedlichen verwandten Näherungen nicht vollständig geklärt werden.

Aus dem Blickpunkt der TCBGM können vor allem folgende kritische Punkte betrachtet werden: a) Gerade-Bahn-Näherung für Trajektorien der Kerne; b) die Eikonalnäherung und die Form der gesamten Wellenfunktionen (Produkt der Wellenfunktion als ebene Welle für Kerne und der elektronischen Zustandsfunktionen im Sinne der Born-Oppenheimer-Näherung) im T-Matrixelement.

Obwohl im Stoßsystem $p - H$ die mit der Nichtunterscheidbarkeit des Targets und Projektils verbundenen Interferenzeffekte möglich sind, zeigte eine explizite Berechnung und Summierung der winkelabhängigen Amplitude für Rückwärtsstreuung (entspricht dem $\pi - \theta$ Streuwinkel) fast keine Auswirkung auf die differentiellen Wirkungsquerschnitte. Das ist plausibel, da die Rückwärtsstreuung bei solchen Projektilgeschwindigkeiten sehr unwahrscheinlich ist und die Rückwärtsstreuamplitude tatsächlich sehr klein ist.

Die Abweichung der Kernbewegung von der geraden Bahn kann sich aber sowohl in den stoßparameterabhängigen Amplituden, als auch in der Eikonalphase für das Coulomb-Potential der Kern-Kern-Wechselwirkung zeigen. Die Änderungen, die zu den klassischen gekrümmten Trajektorien für Kerne führen, müssen in beiden Fällen (für die Propagation der Dynamik der Elektronen und für die Berechnung der Phase) parallel durchgeführt werden, was eigentlich mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, da die TCBGM-Formulierung und auch die Eikonalnäherung sich selbst auf die Gerade-Bahn-Näherung stützen. Abbildung 5.5 und 5.6 zeigen die mit TCBGM berechneten DCS für Transfer bei deutlich niedrigerer Projektilenergie ($E_P = 1 - 2$ keV), bei der Abweichungen von der geraden Bahn erwartet werden können. Die END-Rechnung [225] (Elektron Nuclear Dynamics formalism), in der die zeitabhängige nichtadiabatische Propagation der Elektronen und der Kerne gleichzeitig im Sinne der Euler-Lagrange-Gleichungen durchgeführt wird (entspricht etwa TDHF-Methode für Elektronen + klassische gekrümmte Trajektorien für Kerne) [226], ist in dem experimentell nachgewiesenen Bereich sehr ähnlich dem DCS aus der TCBGM-Rechnung. Das kann als Bestätigung für die Gerade-Bahn-Näherung angesehen werden. Die scharfen Minima deuten aber an, dass zumindest einige ungewöhnliche Interferenzeffekte in der TCBGM-Rechnung

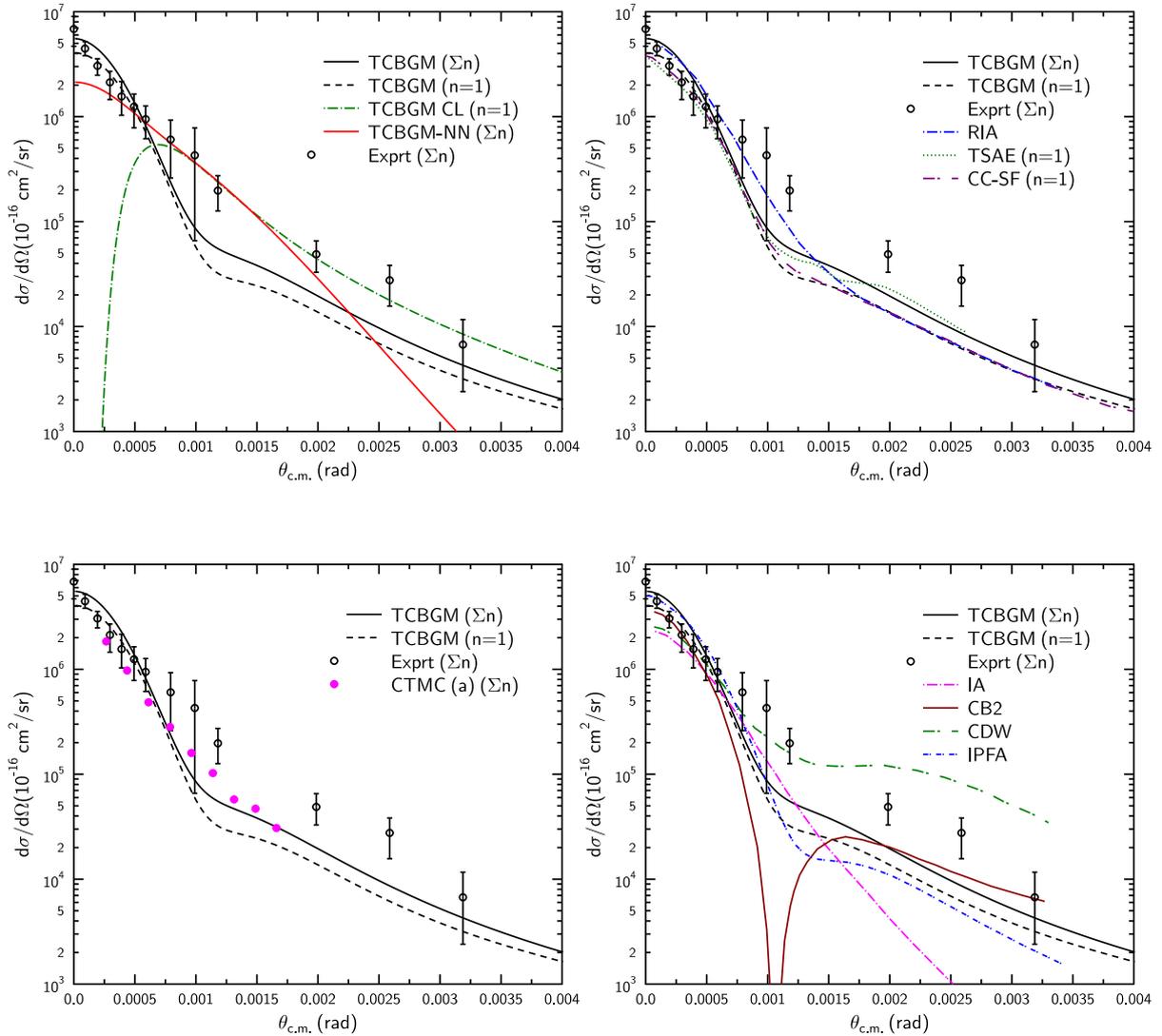


Abbildung 5.2: p – H, $E_P = 25 \text{ keV}$: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM ($n = 1$), TCBGM (Σn) und TCBGM-NN (Σn) sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Eielektroneneinfang entsprechend in die erste Schale und alle Schalen (KLMNO) mit und ohne Kern-Kern-Phasenfaktor für Coulomb-Potential und TCBGM CL ($n = 1$) ist der mit (4.46) berechnete klassische DCS für Einfang in die erste Schale. Weitere Theorien: RIA , IA , CB2, CDW [214], TSAE [200, 201], CC-SF [198, 199, 192], IPFA [221], CTMC (a) [222] Experiment: DCS für Einfang in alle Schalen [14].

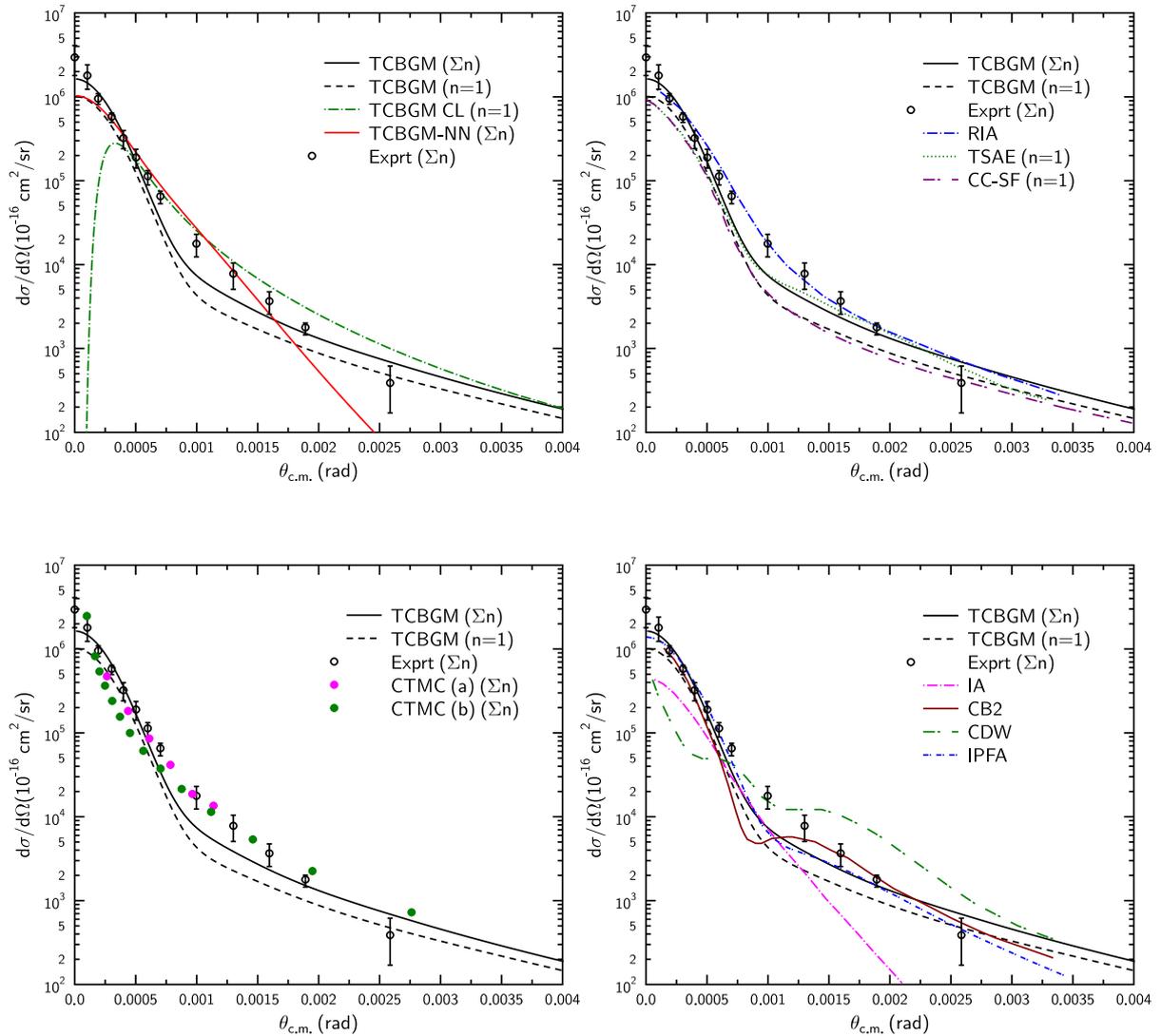


Abbildung 5.3: p – H, $E_P = 60$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektreneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels. CTMC (b) [223]. Beschreibung der anderen theoretischen Rechnungen und der experimentellen Daten entspricht Abbildung 5.2.

präsent sind. Im Fall der TCBGM-Rechnung entstehen diese Minima als Folge der Phaseninterferenz der elektronischen Übergangsamplitude und der Eikonalphase mit dem Coulomb-Potential für die Kern-Kern Wechselwirkung. Die Abschaltung der Eikonalphase führt zu einem flacheren aber auch einem falschen Wirkungsquerschnitt. In der Arbeit von Houver et al. [196], in der experimentelle Daten veröffentlicht wurden, wurden auch einige ähnliche Rechnungen zu diesen Wirkungsquerschnitten gezeigt. Der Winkelbereich, in dem die Minima in der END-Rechnung und in der TCBGM-Rechnung auftreten, wurde aber nicht gezeigt. Dass diese Strukturen prinzipiell möglich sind, kann aber aus ähnlichen Daten für niedrigere Stoßenergien z. B. $E_P = 410$ eV in derselben Arbeit geschlossen werden, in denen ähnliche aber nicht so scharfe Oszillationen im Experiment und den Rechnungen sichtbar sind.

Ein direkter Vergleich des in dieser Arbeit mit der Eikonalnäherung ausgewerteten

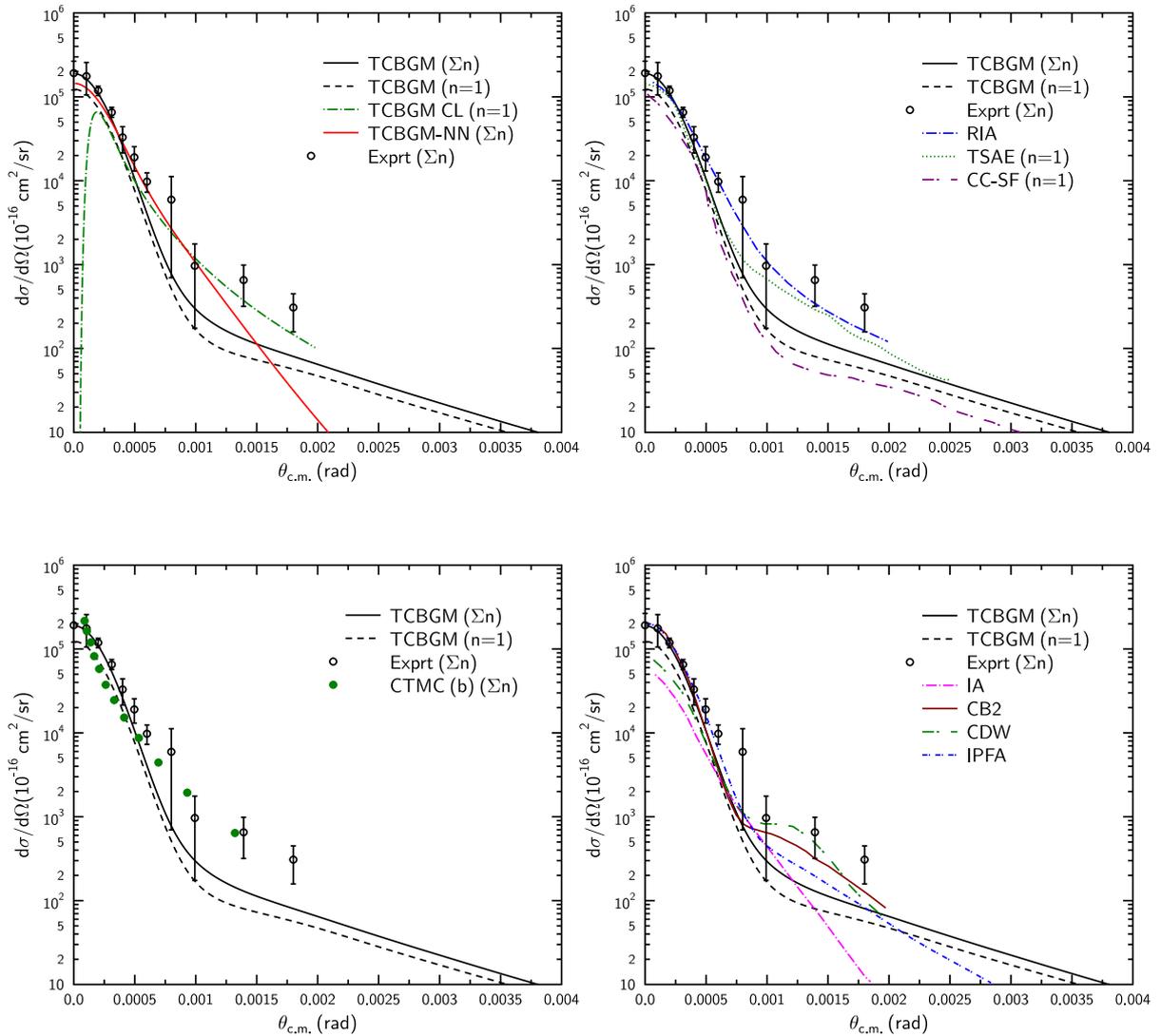


Abbildung 5.4: p – H, $E_P = 125$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projekttilwinkels. Beschreibung der theoretischen Rechnungen und der experimentellen Daten entspricht den Abbildungen 5.2-5.3.

T-Matrixelemente mit dem entsprechenden T-Matrixelement aus den störungstheoretischen Rechnungen ist etwas problematisch in Hinsicht auf verschiedene Strategien, die bei der Lösungsprozedur in diesen Fällen verwendet werden. Die TCBGM-Rechnung liefert sehr genaue elektronische stoßparameterabhängige Einteilchenübergangsamplituden. Die Form der gesamten gestreuten Wellenfunktionen $\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+$ im T-Matrixelement wird hier als Produkt von ebenen Wellen für die Kernbewegung mit den entsprechenden elektronischen Wellenfunktionen und der Eikonalphase modelliert. Die Kanalfunktion Φ_f^β für den Endzustand nach dem Stoß wird als Produkt der ebenen Welle mit der ungestörten atomaren Wellenfunktion verwendet. Diese Darstellung erlaubt die Umschreibung des elektronischen T-Matrixelements mit der Wechselwirkung \hat{V}_β mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (s. Anhang 9.6) und Separation der elektronischen Übergangsamplitude für asymptotische Zeiten. Das Produkt der ebenen Welle und der elektronischen Übergangsamplitude mit dem Eikonalphasenfaktor für $\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+$ ist

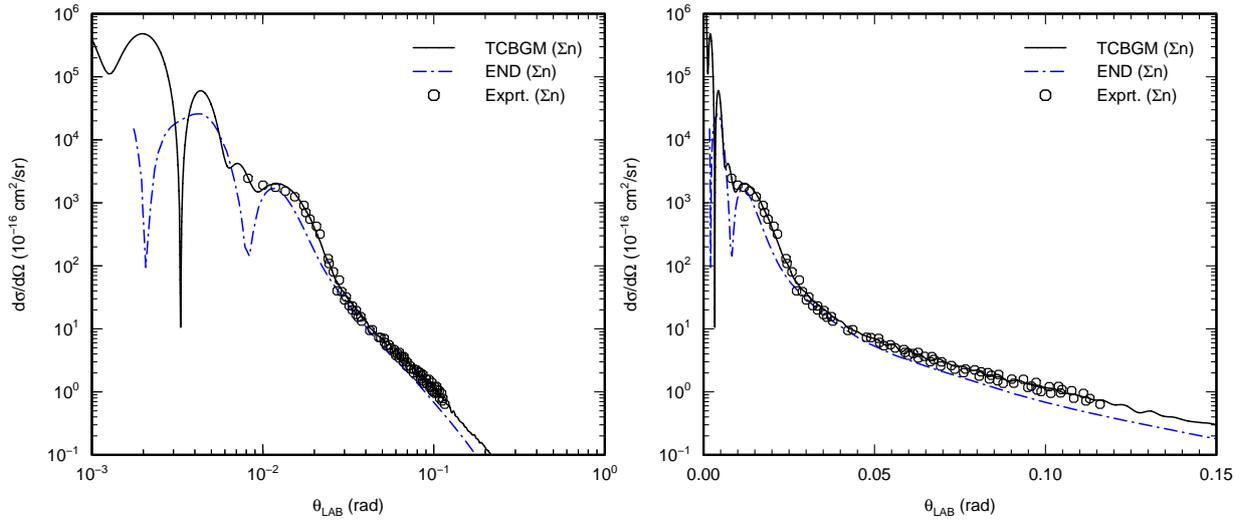


Abbildung 5.5: p - H, $E_P = 1$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels über der logarithmischen (links) und linearen (rechts) Winkelskala. Theorie: aktuelle TCBGM(Σn)-Rechnung; die END(Σn)-Rechnung [225]. Experiment: Einfang in alle Zustände [196].

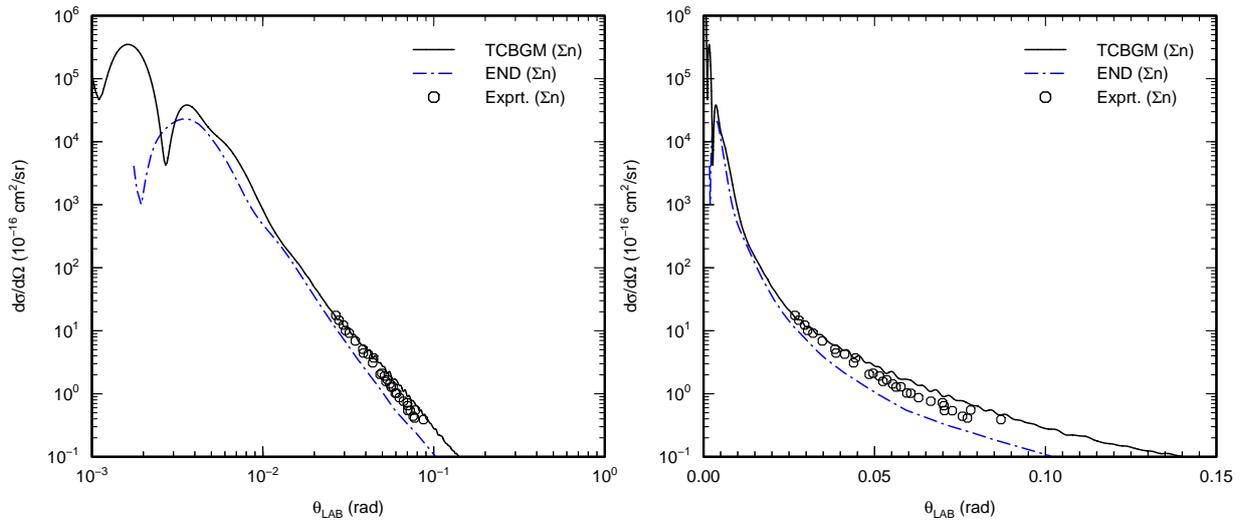


Abbildung 5.6: p - H, $E_P = 2$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels über der logarithmischen (links) und linearen (rechts) Winkelskala. Theorie: aktuelle TCBGM(Σn)-Rechnung; die END(Σn)-Rechnung [225]. Experiment: Einfang in alle Zustände [196].

im Eingangskanal eigentlich nur asymptotisch richtig. Einerseits kann diese Beschreibung in Bezug auf die Randbedingungen des Streuproblems kritisiert werden [214], andererseits liefert die Propagation der Dynamik mit TDSE eine genaue Entwicklung des elektronischen Anteils der gesamten gestreuten Wellenfunktionen $\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+$, und die Transformation des T-Matrixelements erlaubt hier die elektronischen Übergangsamplituden als Lösung der TDSE effektiv zu verwenden. Die Form des T-Matrixelements in der Eikonalnäherung ist konsistent mit der TCBGM, in der die semiklassische Näherung für

die Kerne mit der geraden Bahn für das Projektil verwendet wird, und kann also als ein gewisser Kompromiss zwischen der Einfachheit und Vollständigkeit des theoretischen Modells betrachtet werden.

Die Ergebnisse der Testrechnungen für das System p – H zeigen eine gewisse Beschränkung der theoretischen Beschreibung von differentiellen Wirkungsquerschnitten für dieses einfachste Stoßsystem und stellen die Frage nach den Grenzen der Anwendbarkeit von solchen Modellen. Die wenigen experimentellen Daten für dieses Stoßsystem können nicht helfen, die Antwort auf alle Fragen zu den Diskrepanzen zwischen theoretischen Wirkungsquerschnitten zu geben. Die Situation wird sich wahrscheinlich in naher Zukunft mit neuen COLTRIMS-Experimenten für dieses System ändern, die nächsten Schritte können aber auch ohne diese Daten in der Verbesserung der Theorie gemacht werden. Der Einsatz für das Einelektronensystem zeigt trotz der erwähnten Diskrepanzen die innere Konsistenz der Theorie (TCBGM mit der geraden Bahn + Eikonalnäherung) und der technischen Realisierung. Eine angenehme Tatsache der in dieser Arbeit verwendeten Beschreibung ist die Möglichkeit die differentiellen Wirkungsquerschnitte für Vielelektronenprozesse im Rahmen des IEMs zu berechnen. Es gibt zurzeit nicht sehr viele Rechnungen für Vielelektronensysteme und diese wurden fast ausschließlich im Sinne der Störungstheorie und gestörten Wellen formuliert und für die hochenergetischen Stöße angewendet (bei denen sehr interessante P-e-T- und P-e-e-Thomas-Prozesse ab etwa $E_p > 2 - 3$ MeV beobachtet wurden). Die Basisentwicklungsmethoden, wie TCBGM, haben einen sehr breiten Energieüberlappbereich mit diesen Theorien, mindestens bis zu $E_p = 1$ MeV/amu, und können zusätzlich sehr effektiv auch für relativ langsame Stöße mit E_p von wenigen keV eingesetzt werden. Obwohl die Anwendbarkeit von störungstheoretischen Modellen im Bereich von schnellen Stößen nach allgemeiner Ansicht fast unbestritten ist, haben diese Modelle auch einige bekannte Schwierigkeiten mit den Vielelektronensystemen. Die vielversprechenden störungstheoretischen Modelle für Zweielektronensysteme (CDW-4B) stammen aus relativ junger Zeit und diese Erweiterungen stimmen im Allgemeinen zumindest bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht besonders gut mit den experimentellen Daten überein. Um so interessanter ist es, die Ergebnisse von diesen Modellen mit den in der relativ einfachen Eikonalnäherung berechneten differentiellen Wirkungsquerschnitten, bei denen TCBGM-Übergangsamplituden eingesetzt werden können, zu vergleichen.

Differentielle Wirkungsquerschnitte für nichtelastische Prozesse in Zweielektronensystemen wurden in den letzten Jahren sehr intensiv in den COLTRIMS-Experimenten gemessen. Es kann also erwartet werden, dass aus den Abweichungen oder der Übereinstimmung mit diesen experimentellen Daten und auch mit den anderen Theorien einige aussagekräftige Schlussfolgerungen über das theoretische Modell gezogen werden können. Diesem Thema ist das nächste Kapitel gewidmet, in dem die differentiellen Wirkungsquerschnitte für verschiedene Prozesse in Zweielektronensystemen (p – He(1s²), He²⁺ – He(1s²) und Ar^{q+} – He(1s²) mit $q = 15 - 18$) mit TCBGM berechnet werden und mit experimentellen Daten und theoretischen (meistens CDW-artigen) Rechnungen verglichen werden.

Kapitel 6

Ionenstöße an Helium

Die Einelektronenstoßsysteme, oder die Systeme, die in einer guten Näherung als Quasi-Einelektronenstoßsystem betrachtet werden können, können, trotz der schon erwähnten Probleme beim DCS für Elektroneneinfang, als gut verstanden angesehen werden. In dem mittleren Stoßenergiebereich können die quantenmechanischen Basisentwicklungsmethoden z. B. die totalen Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfang mit einer Genauigkeit von wenigen Prozent voraussagen [50, 227]. Diese Systeme werden aber auch weiterhin als interessant betrachtet, weil sie als Testsysteme für die Theorie dienen und es außerdem erlauben auf eine verhältnismäßig einfache Art den Einfluss von verschiedenen Parametern auf den Elektroneneinfangprozess, z. B. den Einfluss der Bindungsenergie oder von dem Zustand des Targetelektrons, zu studieren.

Zwei- und Vielelektronensysteme werden zurzeit theoretisch und experimentell intensiv erforscht. Eine längere Zeit konzentrierten sich die theoretischen und experimentellen Anstrengungen auf die Energieabhängigkeit der totalen Wirkungsquerschnitte für nichtelastische Prozesse, für welche eine ausreichende experimentelle Genauigkeit erreicht werden konnte. Die Dynamik in Vielelektronensystemen ($N > 2$), in denen alle aktiven Elektronen ähnliche Eigenschaften zeigen, wird mit IEM sehr vernünftig beschrieben. Das ist z. B. der Fall, wenn die Elektronen, die die Prozessdynamik im System bestimmen, aus einer Schale stammen, wie es in den Stoßsystemen $p - Ar$ und $p - Ne$ festgestellt wurde [228, 162, 172]. Die Übertragung des IEMs auf Stoßsysteme, in denen die aktiven Elektronen verschiedene Rollen in der Dynamik spielen, kann die Grenzen von IEM erweitern oder neue Grenzen festzusetzen. Als Beispielsystem kann hier der $p - Na$ Stoß betrachtet werden, in dem das $3s$ -Elektron und die $2p$ -Elektronen sehr verschiedene Eigenschaften haben und in dem nichtelastische Prozesse auf eine komplizierte Weise die Beiträge zu den totalen Wirkungsquerschnitten liefern können.

Die Prozesse in Zweielektronensystemen, an denen beide Elektronen beteiligt sind (wie z. B. Transferionisation oder Transferanregung), können auch die Abweichungen von IEM zeigen. Diese sind auch möglich, wenn nur ein Elektron aktiv in dem Prozess involviert ist, da das zweite Elektron, das entsprechend dem Prozess im Grundzustand bleibt, allein durch seine Präsenz eine Auswirkung auf das Erste zeigen kann.

Stöße von Ionen mit dem Heliumatom als Target sind Vielteilchensysteme, die aus experimenteller und theoretischer Sicht zu den am längsten und häufigsten betrachteten Stoßsystemen gehören. In den letzten Jahrzehnten wurden bemerkenswerte experimentelle Fortschritte, wie die COLTRIMS-Technik, gemacht und jetzt können die

Streuprozesse in den Vielelektronensystemen mit noch nie gesehener Auflösung studiert werden. Der Aufbau und die bekannte Kinematik von diesen Experimenten ermöglichen die Vermessung und Berechnung von differentiellen Wirkungsquerschnitten für jedes Teilchen, das an dem Stoßprozess beteiligt ist. Das brachte einen Wendepunkt für die theoretische Beschreibung, da jetzt sehr viele Theorien und die Differenzen zwischen verschiedenen theoretischen Modellen kritisch getestet werden können. Wie in Kapitel 5 gezeigt wurde, kann schon der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Projektilablenkung im Dreiteilchensystem $p - H(1s)$ im nichtelastischen Einfangprozess theoretisch nicht besonders genau beschrieben werden. Es ist dann keine Überraschung, dass die Zweielektronensysteme in den Ion-Atom-Stößen eine echte Herausforderung für die Theorie darstellen. Im Idealfall muss die Beschreibung die Anfang- und Endzustände und alle Wechselwirkungen im Zusammenstoß beinhalten. In der Formulierung müssen auch die korrekten Randbedingungen des Streuproblems reproduziert werden. Wie stark die Elektron-Elektron-Wechselwirkung die Stoßdynamik beeinflusst, und wo genau die Grenzen der IEM-Beschreibung liegen, ist momentan der wichtigste Punkt in der theoretischen Diskussion. Es wurde schon sehr viel in dieser Richtung gearbeitet, ein eindeutiges Bild existiert aber noch nicht.

Die Problematik der Beschreibung der differentiellen Wirkungsquerschnitte ist kompliziert und vielseitig. Die Abtrennung der Bewegung der Kerne in der semiklassischen Näherung führt zu dem Vielelektronenproblem, das in dieser Arbeit im Stoßparameterformalismus mit der TCBGM-IEM gelöst wird. Die Rekonstruktion der elektronischen Vielteilchenübergangsamplituden wird dann konsistent auch im IEM-Bild durchgeführt. Die Darstellung des T-Matrixelements und die Ort-Impuls-Transformation der stoßparameterabhängigen Vielteilchenübergangsamplitude werden mit Hilfe der Eikonalnäherung realisiert. Es ist klar, dass alle verwendeten Näherungen in jedem dieser Schritte eine gewisse Rolle spielen und die resultierenden DCS beeinträchtigen können. Eine vollständige Untersuchung und sukzessive Beseitigung von allen Näherungen kann sicher alle kritischen Punkten entdecken. Der erforderliche Arbeitsumfang ist allerdings sehr groß und diese Aufgabe kann nur im Rahmen von mehreren Methoden durchgeführt werden. Ein etwas bescheideneres Ziel wird in dieser Arbeit verfolgt. Die Modellierung der Vielteilchenübergangsamplituden mit IEM und der Eikonalnäherung kann zurzeit systematisch für Zweielektronenprozesse getestet werden, da sehr viele COLTRIMS-Daten für die Ion-Helium-Stöße kürzlich gemessen wurden. Für einige Zweielektronenprozesse existieren auch theoretische Rechnungen mit den CDW-Methoden. Der ausführliche Vergleich von DCS kann Anhaltspunkte geben, wo und warum die Grenzen in der theoretischen Beschreibung von diesen Prozessen liegen bzw. entstehen. Das alles dient dem langersehnten Ziel – die Eigenschaften der Vielelektronenprozesse vorauszusagen – näherzukommen.

6.1 Elektronendynamik im Stoßsystem $p - He$

Die Stöße von Protonen oder mehrfachgeladenen Ionen an Heliumatomen bieten eine breite Auswahl von nichtelastischen Reaktionen und sind als Testsysteme für die Erforschung von Vielelektronenprozessen geeignet. In dieser Arbeit werden in den folgenden Abschnitten vor allem die nichtelastischen Prozesse studiert, bei denen ein oder im Fall eines mehrfachgeladenen Projektils auch zwei Elektronen transferiert werden kön-

nen. Das sind Einfacheinfang- und Doppeleinfangprozesse. Einfacheinfang kann auch in Verbindung mit Targetanregung in verschiedene Zustände stattfinden.

Abkürzung	Endzustand	Erläuterung	Q-Wert
SC1(ST)	$H(1s) + He^+(1s)$		-0.4 a.u.
SC2(ST)	$H(nl) + He^+(1s)$	$n \geq 2$	-0.78 a.u.
SC3(TE)	$H(1s) + He^+(nl)$	$n \geq 2$	-1.9 a.u.
SC4(TE)	$H(nl) + He^+(nl)$	$n \geq 2$	-2.28 a.u.
SE	$H^+ + He(1s, nl)$	$n \geq 2$	-0.76 a.u.
DE	$H^+ + He(nl, nl)$	$n \geq 2$	-1.52 a.u.

Tabelle 6.1: Verschiedene Reaktionskanäle im Stoßsystem p – He und verwendete Nomenklatur.

Zu Beginn der Vorstellung der Resultate der TCBGM-Rechnungen werden die betrachteten Reaktionen und ihre Kurzbezeichnungen in Tabelle 6.1 für das Stoßsystem p – He($1s^2$) zusammengefasst. Die etwas ungewöhnliche Abtrennung der angeregten Zustände im Einfang und in der Transferanregung bezieht sich auf die erreichte Genauigkeit in den letzten COLTRIMS-Experimenten für dieses Stoßsystem, bei denen nur die notierten Beiträge im Q-Wert-Spektrum identifiziert werden konnten. Der Q-Wert ist definiert als Differenz zwischen der gesamten (negativen) Bindungsenergie von allen Elektronen vor (E_b^i) und nach dem Stoß (E_b^f)

$$Q \equiv E_b^i - E_b^f . \quad (6.1)$$

Die Energie E_b^f ist als die Summe der Bindungsenergien definiert, bevor ein strahlender oder Auger-Zerfall von einem angeregten Zustand im Target oder Projektil stattfinden wird. Für kleine Streuwinkel und kleinen Energietransfer ($Q/E_P \ll 1$) ist die Änderung der kinetischen Energie des Projektils gleich Q , was bedeutet, dass der Q-Wert als die Nichtelastizität des Stoßes betrachtet wird. In den COLTRIMS/MOTRIMS-Experimenten werden die kinematischen Daten der Rückstöße gemessen und anhand dieser Daten lässt sich der Q-Wert direkt rekonstruieren. Mit bekannten Werten für mögliche Eigenzustände des Projektils und des Targets können verschiedene Reaktionskanäle und ihre Stärke im Q-Wert-Spektrum identifiziert werden. In der vorliegenden Arbeit wird die Notation der Arbeit [229] verwendet, in der die experimentellen Ergebnisse für die Stoßsysteme p – He und $He^{2+} - He$ vorgestellt und aus experimenteller Sicht sehr ausführlich betrachtet wurden. Zuerst muss beachtet werden, dass diese Notation für das Stoßsystem $He^{2+} - He(1s^2)$ sich ändern wird, und die Abkürzung z. B. für SC2 in beiden Systemen verschiedene Endkanäle zusammenfasst. Dies wird in der entsprechenden Tabelle 6.3 erläutert. Einen Eindruck von der Qualität des OPM-Potentials [154], das in dieser Arbeit verwendet wurde, kann man aus Tabelle 6.2 erhalten, in der die mit diesem Potential berechneten Eigenenergien des Heliumatoms gezeigt sind. Diese nichtrelativistischen Einteilchenenergien reproduzieren gut die bekannten Anregungsenergien des Heliumatoms [82].

Für viele Stoßprozesse in diesem System existieren schon experimentelle Daten und Rechnungen in der Form von differentiellen und totalen Wirkungsquerschnitten. Für totale Wirkungsquerschnitte kann der Einsatz von TCBGM im Sinne des IEMs mit

Zustand	Energie, (a.u.) (OPM)	Energie, (eV) (OPM)
1s	-0.9179574623	-24.97890371
2s	-0.1583333742	-4.308472092
2p _{0,1}	-0.1274297459	-3.467541235
3s	-0.06465535666	-1.759362492
3p _{0,1}	-0.05636033886	-1.533643480
3d _{0,1,2}	-0.05556770084	-1.512074693
4s	-0.03495420215	-0.9511526247
4p _{0,1}	-0.03159962323	-0.8598698504
4d _{0,1,2}	-0.03125609380	-0.8505219352
4f _{0,1,2,3}	-0.03124902882	-0.8503296872

Tabelle 6.2: Eigenenergien des Heliumatoms, die mit dem OPM-Potential [154] berechnet wurden.

Vernachlässigung der Korrelation nicht sehr viel Neues sagen. Diese Stoßsysteme wurden gründlich mit BGM z. B. in [164] untersucht, in der verschiedene Responsemodelle getestet wurden. Nur einige subtile Unterschiede wurden zwischen BGM und den Experimenten festgestellt. Ohne irgendein Korrelationspotential können die totalen Wirkungsquerschnitte nicht mehr viel verbessert werden. Damit klar wird, über welche Unterschiede zwischen der Theorie und dem Experiment man redet, sind in Abbildung 6.1 die Wirkungsquerschnitte für Einfach- und Nettoeinfang (entspricht dem IEM und SAE-Modell, die im Abschnitt 4.3.4 betrachtet wurden) mit verschiedenen Achsenskalierungen gezeigt. Die verwendete Basis bestand aus den KLMN OPM-Zuständen des Heliumatoms und aus den KLMN Wasserstofforbitalen für das Projektil. Zusätzlich wurden 51 BGM-Pseudozustände bis zur Ordnung $\mu = 5$ in die Basis aufgenommen. Wie man sieht, handelt es sich um kleine aber erkennbare Unterschiede zwischen Theorie und Experiment. Die Unterschiede zwischen IEM und SAE-Modell, d.h. zwischen Einfach- und Nettoeinfang sind klar – das Schicksal des zweiten Elektrons spielt hier eine entscheidende Rolle. Die Wahrscheinlichkeiten für diese Prozesse werden mit folgenden Formeln entsprechend im IEM und im SAE-Modell

$$P^{IEM} = P^{ST} = 2p^T p^{1s} \quad (6.2)$$

$$P^{SAE} = P^{net} = 2p^T \quad (6.3)$$

berechnet. Im Wirkungsquerschnitt für Einfacheinfang bleibt das zweite Elektron im Grundzustand des Targets und im Wirkungsquerschnitt für Nettoeinfang sind noch Zweiteilchenprozesse für Doppeleinfang, Transferionisation und Transferanregung implizit enthalten. Wie man sieht, werden beide Wirkungsquerschnitte in der TC BGM-IEM-Rechnung überschätzt, wobei im Nettoeinfang die Unterschiede am größten sind. Dies spiegelt das bekannte Auswertungsproblem für Doppeleinfang, der im IEM mit der Multinomialstatistik fast immer überschätzt wird. Die Ursache dafür ist die unabhängige Beschreibung von jedem Elektron, in der der Doppeleinfang in das einfachgeladene Projektil nicht richtig behandelt wird. Hier könnte vielleicht das IEV-Modell (Independent Events model) die Situation etwas verbessern. Eindeutig ist es aber nicht, da bei der Produktion des H⁻-Ions kritischer als der Anfangszustand (der mit IEV modelliert wird) der Endzustand erscheint.

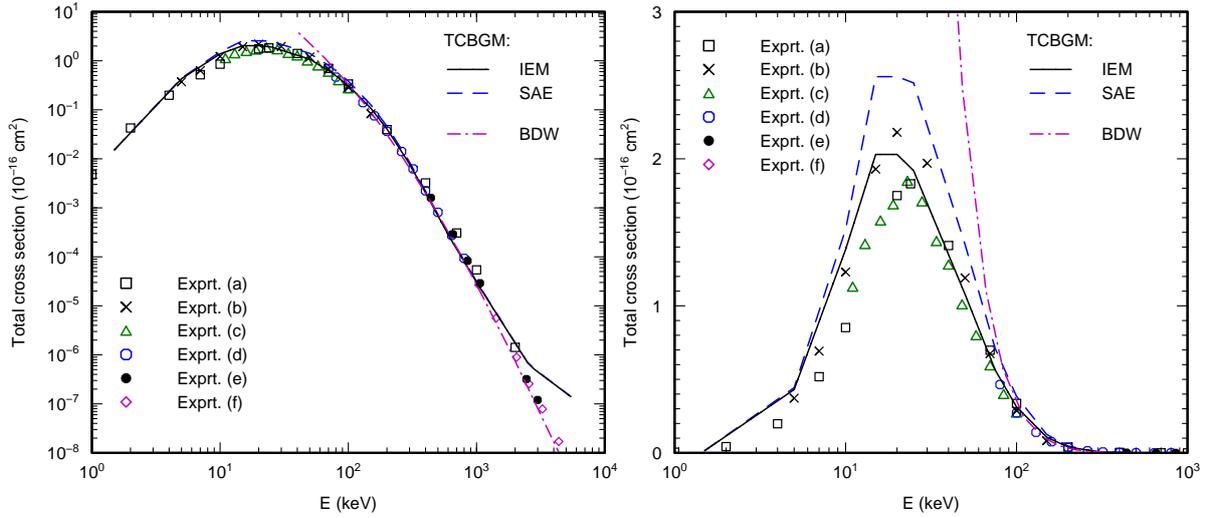


Abbildung 6.1: p – He: Totaler Wirkungsquerschnitt für Einfang im Stoßsystem p – He($1s^2$) als Funktion der Einschussenergie. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung für Einfacheinfang (IEM) und Nettoeinfang (entspricht dem SAE-Modell), BDW-4B-Rechnung (BDW) für Einfacheinfang [93]; Experiment: (a) Einfacheinfang [195], (b) Nettoeinfang [230], (c) und (d) Einfacheinfang [231, 232], (e) Nettoeinfang [233], (f) Einfacheinfang [234].

Als illustratives Beispiel wird in der Abbildung 6.1 noch die Rechnung in Störungstheorie von Mančev et al. (BDW-4B) [93] gezeigt. Es ist klar, dass die störungstheoretische Behandlung im Bereich von $E_P = 1 - 100$ keV für dieses Stoßsystem nicht besonders geeignet ist. Die Situation ändert sich ab $E_P = 1$ MeV vice versa, bei der die bekannten Probleme bei allen Zweizentrenbasentwicklungsansätzen auftreten [21]. Das oszillatorische Verhalten von Elektronentranslationsfaktoren fordert sehr hohe Genauigkeit in der Berechnung von Wechselwirkungsmatrixelementen und TCBGM ist hier keine Ausnahme. Die Genauigkeit kann im Prinzip erhöht werden, es wird gleichzeitig aber auch die benötigte Rechenzeit steigen und in der Praxis sind solche Rechnungen nicht mehr attraktiv. Die Wahl der BDW-Rechnung für den Vergleich von totalen Wirkungsquerschnitten ist nicht zufällig. Die differentiellen Wirkungsquerschnitte für nichtelastische Prozesse bezüglich des Projektilstreuwinkels wurden für Ion-Helium-Stoßsysteme fast ausschließlich mit CDW-artigen Theorien berechnet. Diese Wirkungsquerschnitte sind das Hauptthema der nächsten Abschnitte, in denen die Ergebnisse der TCBGM-Rechnung mit IEM und SAE-Modell mit den letzten Experimenten und repräsentativen Theorien verglichen werden.

6.1.1 Differentielle Wirkungsquerschnitte für inelastische Ein- und Zweielektronenprozesse

Die Untersuchung von differentiellen Wirkungsquerschnitten für Einfacheinfang des Elektrons als Funktion des Projektilstreuwinkels gibt eine gute Möglichkeit die Physik der Vielelektronenprozesse aus dem Blickwinkel des IEMs zu testen und zu erforschen. Die Abweichungen von dem Experiment können die Stelle zeigen, bei der

diese Beschreibung einen begrenzten Anwendungsbereich hat. Dies kann zumindest teilweise als Hinweis für die Rolle der Korrelation verstanden werden. Die Elektron-Elektron-Korrelation (dynamische und statische Korrelation), die in der TCBGM-IEM-Rechnung durch die Vernachlässigung des Korrelationspotentials als Bestandteil des Kohn-Sham-Potentials und in der Auswertung durch die Multiplikation der Wahrscheinlichkeiten bzw. Amplituden vollständig ausgeschlossen wird, kann eine gewisse Rolle in diesem System spielen. Das ist zu erwarten, da z. B. der Anteil der statischen Korrelationsenergie im Heliumatom im Grundzustand (mit Ausnahme von H^- -Atom) am größten ist.

Dieses Stoßsystem kann auch unter einem etwas anderen Blickwinkel betrachtet werden. Die Entdeckung der Wellennatur von Quantenteilchen war ein wissenschaftlicher Triumph in der Geschichte der Menschheit. Die gewisse Analogie in der Beschreibung der Streuamplituden in den Ion-Atom-Stößen und der Amplitude in der Fraunhofer-Beugung wurde schon im Abschnitt 4.3.3 erwähnt. Das aus der Optik altbekannte Phänomen der Fraunhofer-Beugung wird dank der modernen Experimentaltechnik auch in den Ion-Atom-Stößen direkt beobachtet. Aus theoretischer Sicht hilft diese Analogie solche Quanteneffekte intuitiv zu verstehen, die eigentlich nur mit sehr intensiven Rechnungen bekommen werden können. Vor ein paar Jahren wurden die Strukturen im differentiellen Wirkungsquerschnitt für Einfacheinfang in den MOTRIMS-Experimenten für das Stoßsystem $Li^+ - Na$ als Fraunhofer-Diffraktion identifiziert und mit AO-Rechnungen bestätigt [9].

Unter der Bedingung, dass die Reaktion mit dem Elektroneneinfang zu der Differenz $\Delta M = 0$ führt (d. h. die Eikonalförmel für Streuamplitude mit der in der Optik verwendeten Form ähnlich ist – siehe (4.62)), kann der Abstand zwischen den in der ersten Näherung äquidistanten Minima in dem Diffraktionsbild mit einfachen Überlegungen als $\Delta\theta = \lambda/2b_{max}$ berechnet werden [184, 9]. Die klassische Interpretation von b_{max} entspricht dem Radius der Kreisblendenöffnung. Die Formel kann für das Ion-Atom-Streusystem übernommen werden. Der Einfangprozess im Stoßsystem $p - He$ und die Entstehung des Wasserstoffatoms erfolgt in der „Wahrscheinlichkeit-Kreisblendenöffnung“ mit dem Radius b_{max} , der dem maximalen Stoßparameter entspricht, bei dem die elektronische stoßparameterabhängige Übergangsamplitude in dem Eikonalförmelintegral (4.62) noch signifikante Werte annimmt. Ein Indiz für die Entstehung solcher Diffraktionsstrukturen kann die stoßparameterabhängige Übergangsamplitude sein, bei der die Beiträge von wenigen engen Stoßparameterbereichen kommen. Diese Bereiche definieren die Trajektorien, bei denen der Prozess hauptsächlich stattfindet. Mit der de-Broglie-Wellenlänge $\lambda = \lambda_{dB} = 2\pi/k$ mit $k = \mu_{PT}v_P/\hbar$ für das Projektil im Schwerpunktsystem bekommt man dank der Analogie mit der Optik

$$\Delta\theta = \frac{\pi}{kb_{max}}. \quad (6.4)$$

Diese Formel gibt näherungsweise die Abstände zwischen den Minima in den differentiellen Wirkungsquerschnitten und kann auch direkt überprüft werden.

6.1.1.1 Einfacheinfang

Die Einfangprozesse, die in der vorliegenden Arbeit von besonderem Interesse sind, waren das Thema von vielen anderen veröffentlichten Studien in einem sehr breiten

Energiebereich. Allerdings muss man auch festhalten, dass diese Prozesse nur auszugswise theoretisch untersucht wurden. Die Mehrheit von diesen Studien basierte auf Varianten der CDW-Methode, die eigentlich nur bei hohen Projektilenergien anwendbar ist. Eine lange und vollständige Liste kann man in [93] und [235] finden. Im Bereich von niedrigen und mittleren Energien ist aber zu erwarten, dass die elektronischen Übergangsamplituden von AO- und MO-Basisentwicklungsmethoden, die die experimentellen Daten für totale Wirkungsquerschnitte besser beschreiben können, auch für die Berechnung von differentiellen Wirkungsquerschnitten gut geeignet sind. Tatsächlich wurden differentielle Wirkungsquerschnitte bei $E_P = 0.5 - 5$ keV für Einfacheinfang in alle Schalen des Wasserstoffatoms in der Arbeit von Johnson et al. [236] mit MO-Entwicklung berechnet und dabei wurde eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt. Eine Überraschung war es nicht, da sich bei solch langsamen Stößen die molekulare Natur des Stoßsystems deutlich zeigt. Mit steigender Projektilenergie können die Elektronen wohldefinierte Molekularzustände nicht mehr bilden und die AO-Entwicklungsmethoden sind hier am besten geeignet. AO-Rechnungen für Einfacheinfang im System p – He wurden von Slim et al. [237] und Martin et al. [238] durchgeführt.

Die mit der TCBGM in der Eikonalnäherung berechneten differentiellen Wirkungsquerschnitte für Einfacheinfang bei langsamen Stößen sind in den Abbildungen 6.2 und 6.4 gezeigt. In Abbildung 6.2 sind differentielle Wirkungsquerschnitte $d\sigma/d\theta$ (ohne Integration über Winkel φ) für Einfacheinfang und die Diffraktionsbilder für diese Wirkungsquerschnitte (mit der Annahme, dass σ von φ unabhängig ist) dargestellt. Man sieht deutlich die bekannten Fraunhofer-Diffraktionsstrukturen. Mit $v_P \approx 0.25$ a.u. und $b_{max} \approx 3$ a.u. für $E_P = 1.5$ keV, sowie $v_P \approx 0.45$ a.u. und $b_{max} \approx 4$ a.u. für $E_P = 5$ keV (s. Abbildung 6.3) können die Abstände $\Delta\theta$ zwischen Diffraktionsminima berechnet werden. Für $E_P = 1.5$ keV ist der berechnete Abstand $\Delta\theta_{c.m.} = 2.9$ mrad, nach der Transformation zum LAB-System (s. Anhang 9.2) $\Delta\theta_{LAB} = 2.3$ mrad und für $E_P = 5$ keV entsprechend $\Delta\theta_{c.m.} = 1.2$ mrad und $\Delta\theta_{LAB} = 1$ mrad. Trotz sehr approximativen Überlegungen werden diese Werte mit in der Eikonalnäherung mit (4.62) berechneten differentiellen Wirkungsquerschnitten in Abbildung 6.2 reproduziert. Die TCBGM-Rechnung sagt die Beiträge in die angeregten Zustände als sehr klein voraus, d.h. der Einfang wird überwiegend in den Grundzustand des Wasserstoffatoms stattfinden. In Abbildung 6.2 sind trotzdem die Wirkungsquerschnitte als die Summe über alle Einfangzustände gezeigt, was dem Experiment und der MO-Rechnung entspricht [236].

Die Abbildung 6.4 zeigt differentielle Wirkungsquerschnitte $d\sigma/d\Omega$ in einem Projektilenergiebereich $E_P = 1.5 - 20$ keV integriert über den Winkel φ , was dem Koeffizient $(2\pi \sin \theta)^{-1}$ für den Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\theta$ entspricht. TCBGM-IEM-Wirkungsquerschnitte stimmen mit der MO-Rechnung und mit dem Experiment relativ gut überein, wobei eine gewisse „Phasendifferenz“ in dem zweiten Minimum für $E_P = 5$ keV sichtbar ist. In einem semiklassischen Bild werden solche Strukturen als Interferenz der Streuamplituden interpretiert, die den Übergängen zwischen quasimolekularen Zuständen in den zwei räumlich getrennten einlaufenden und auslaufenden Bereichen der Streubahn entsprechen. Es wurde auch demonstriert, dass die Positionen der Interferenzminima sehr empfindlich auf die Basisdarstellung der elektronischen Wellenfunktion sind [239]. Die Molekulareffekte können also als die ersten Kandidaten

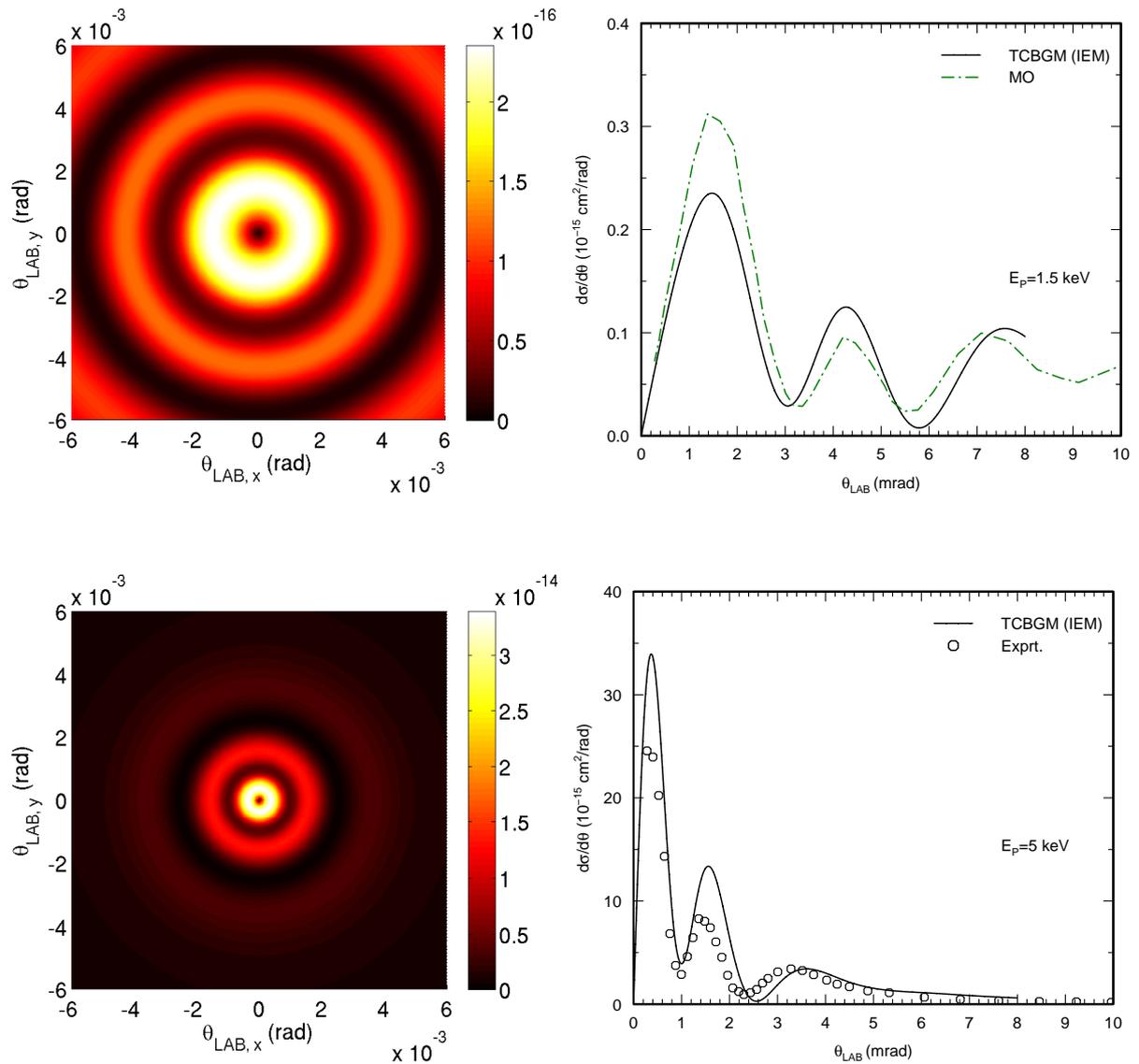


Abbildung 6.2: p – He, $E_P = 1.5 - 5 \text{ keV}$: Diffractionsbilder (links) aus der TCBGM-Rechnung und differentielle Wirkungsquerschnitte $d\sigma/d\theta$ (rechts) für Elektroneneinfangprozesse in alle Schalen als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM-Rechnung TCBGM (Σn) mit IEM, MO-Rechnung MO (Σn) [236]. Experiment: [236].

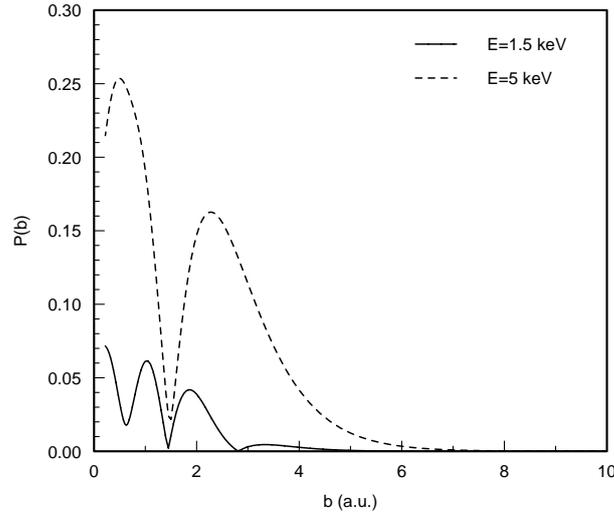


Abbildung 6.3: p – He, $E_P = 1.5 - 5$ keV: Übergangswahrscheinlichkeiten für Elektroneneinfangprozess in den Grundzustand aus der TCBGM-Rechnung als Funktion des Stoßparameters.

für diese Diskrepanz verantwortlich gemacht werden. Dass dies nur teilweise richtig sein kann, zeigen aber die TCBGM-Wirkungsquerschnitte für $E_P = 1.5$ keV, bei denen nur eine sehr kleine Differenz zwischen der TCBGM-IEM und der MO-Rechnung für die Interferenzminima sichtbar ist. Man erwartet im Allgemeinen eine andere Situation, bei der die Molekulareffekte in langsamen Stößen eine zunehmende Rolle spielen. Ohne experimentelle Daten ist es schwer das Verhalten von diesen theoretischen Wirkungsquerschnitten zu erklären.

Zusätzlich zu den Wirkungsquerschnitten aus der TCBGM-IEM-Rechnung, in der die elektronische Übergangsamplitude für beide Elektronen als ein Produkt der Einteilchenamplituden berechnet wird, werden auch differentielle Wirkungsquerschnitte aus der TCBGM-Rechnung mit dem SAE-Modell für die Übergangsamplitude gezeigt. Als ein Abschirmpotential für die Wechselwirkung zwischen dem Projektil und dem Target und dem zweiten Elektron in der Eikonalphase wurde das Potential

$$V_S(R) = \frac{Z_P(Z_T - 1)}{R} + Z_P \left(\frac{1}{R} + \lambda \right) \exp(-2\lambda R), \quad \lambda = 1.6785 \quad (6.5)$$

aus der Arbeit von Martin et al. [238] übernommen. Die Erläuterung von $V_S(R)$ wurde bereits in Abschnitt 4.3.3 gegeben (siehe (4.89)). Der Vergleich der Unterschiede zwischen IEM und SAE-Modell in der TCBGM-Rechnung ist sehr interessant. Vor allem bei $E_P = 1.5$ keV erscheint es, als ob dieses parametrisierte Potential V_S nicht sehr gut wäre. Mit steigender Projektilenergie wird der mit dem SAE-Modell für die Übergangsamplitude berechnete DCS aber immer besser.

Vor allem bei den Energien $E_P = 10 - 20$ keV sieht man ein deutliches Verschwinden der Interferenzminima in den differentiellen Wirkungsquerschnitten des SAE-Modells, während im DCS mit IEM diese Minima mit steigender Energie zwar schwächer werden, aber auch bei höheren Energien erhalten bleiben. Mindestens zwei Schlussfolgerungen können aus dieser Abbildung gezogen werden. Erstens kann die Herkunft dieser Minima in DCS mit IEM im Energiebereich $E_P = 10 - 20$ keV als nicht verschwundene In-

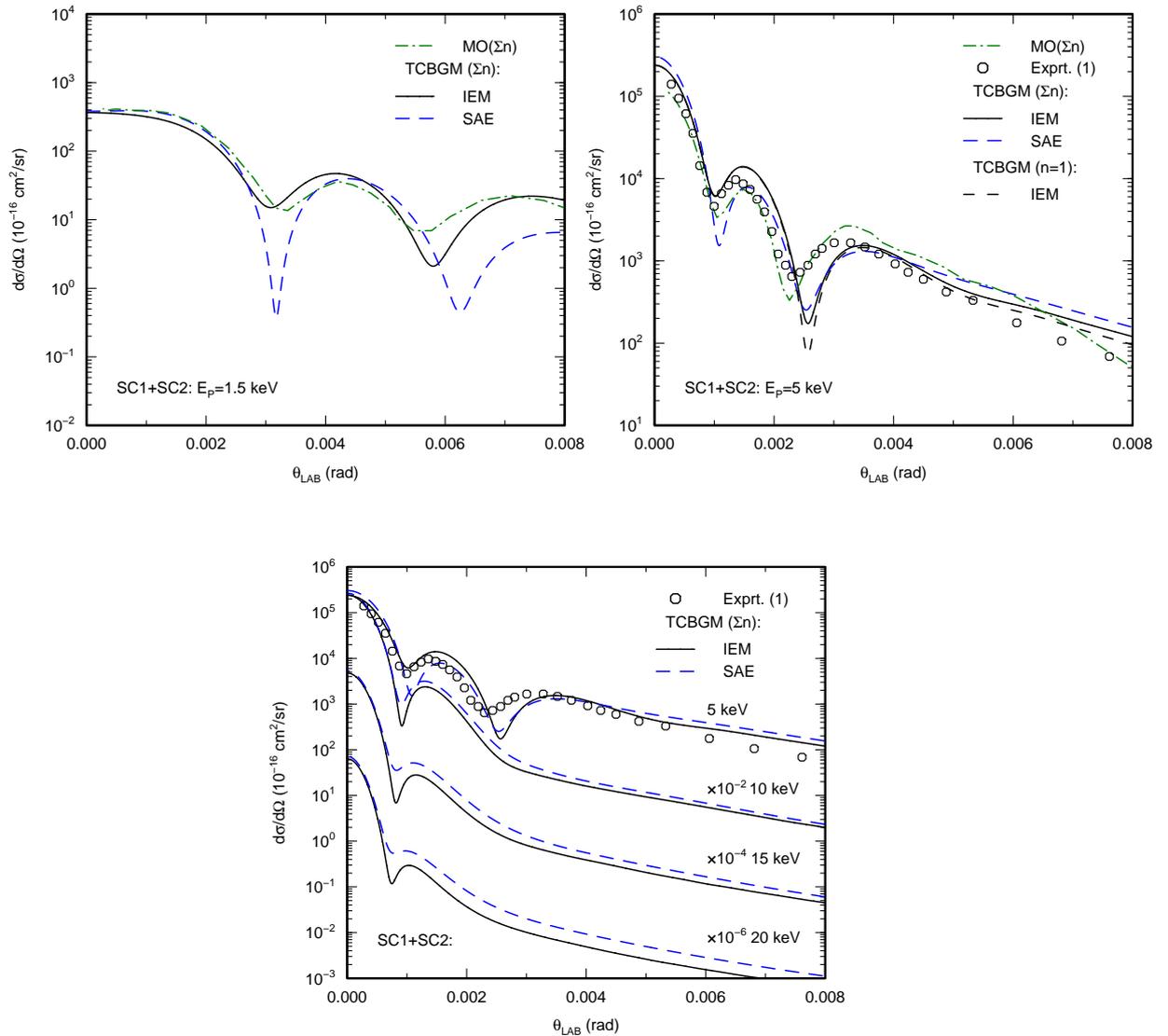


Abbildung 6.4: $p - \text{He}$, $E_P = 1.5 - 20 \text{ keV}$: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM ($n = 1$) und TCBGM (Σn) sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Einelektroneneinfang entsprechend in die erste und alle Schalen (KLMN) des Wasserstoffatoms, MO-Rechnung $\text{MO}(\Sigma n)$ [236]. Experiment: Exp. (1) - Einfang in alle Schalen [236].

terferenz von Phasen der elektronischen Übergangsamplituden und dem Phasenfaktor der Kern-Kern-Wechselwirkung in dem Eikonintegral betrachtet werden – das oszillatorische Verhalten der Bessel-Funktion wird nicht ausreichend mit dieser Interferenz ausgeglichen. Zweitens kann man vermuten, dass das Modell unabhängiger Elektronen für die Zweiteilchenübergangsamplitude in diesem Energiebereich für die Berechnung der DCS in der Eikonalnäherung nicht besonders gut ist.

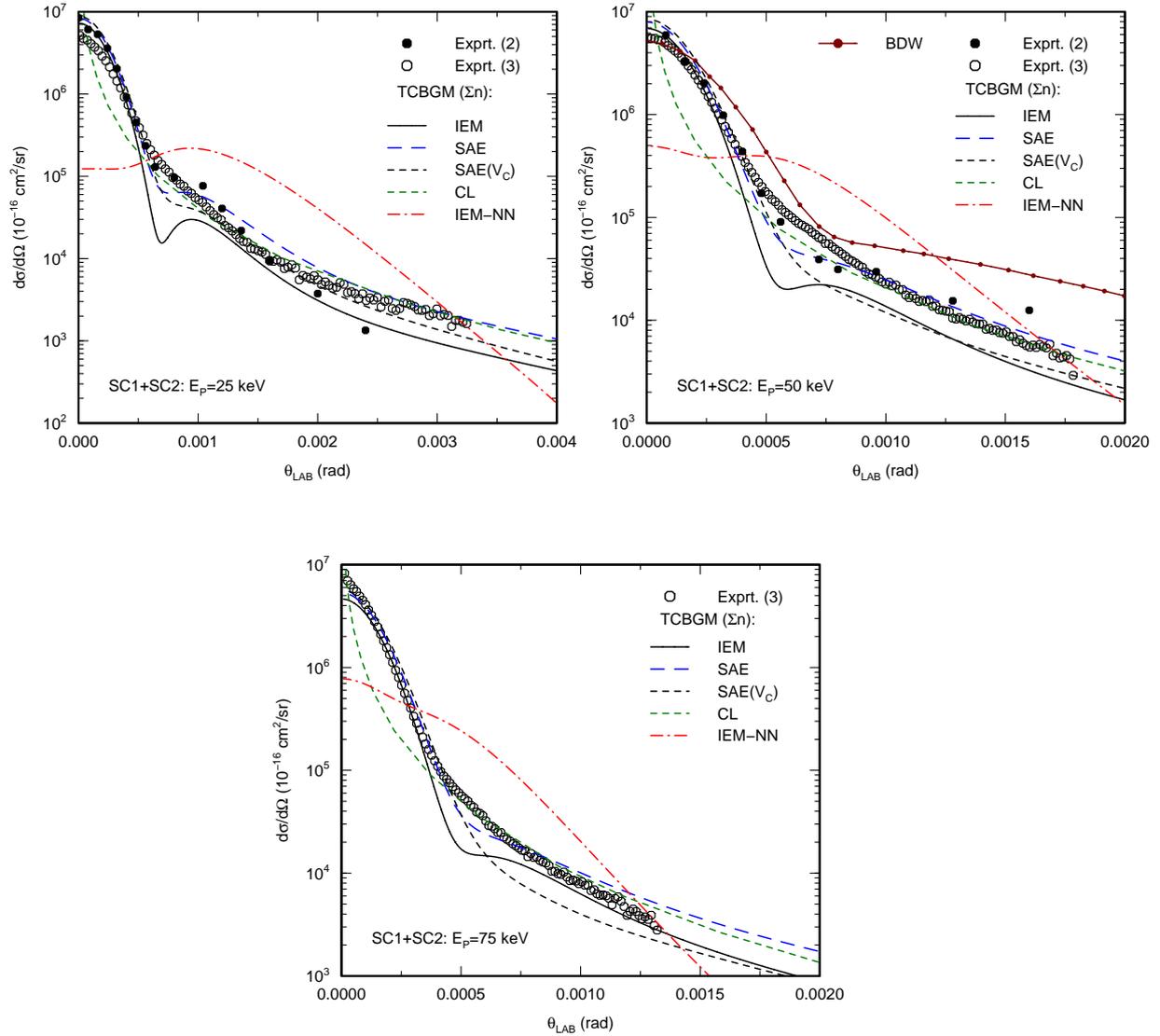


Abbildung 6.5: p – He, $E_P = 25 - 75$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM (Σn): IEM, SAE sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Einelektroneneinfang in alle Schalen (KLMN) mit IEM und SAE-Modell, und TCBGM (Σn) IEM-NN ist die Rechnung ohne Kern-Kern-Phasenfaktor für das Coulomb-Potential. TCBGM(Σn) CL ist der mit (4.46) berechnete klassische DCS für Einfang in alle Schalen (KLMN). Weitere Theorien: Born-Distorted-Wave-Rechnung (BDW) [93]. Experiment: Exprt. (2) [238], Exprt. (3) [240, 241] – Einfang in alle Schalen.

Die Abbildung 6.5, in der die neusten Daten aus dem COLTRIMS-Experiment für

$E_P = 25 - 75$ keV gezeigt sind, bestätigt diese Aussagen. Das Experiment tendiert zu dem DCS mit SAE-Modell. Die älteren bekannten experimentellen Daten aus [238] sind den neuen COLTRIMS-Daten ähnlich, haben aber deutlich größere Meßfehler, die hier nicht gezeigt sind um die Bilder klarer zu machen. Es ist wichtig zu erwähnen, dass eine existierende Zweielektronen-Rechnung von Slim et al. [237] im vergleichbaren Energiebereich mehr dem SAE-Modell entspricht. Zusätzlich sind auch die mit dem klassischen Ansatz (4.46) berechneten DCS (TCBGM CL) und auch DCS mit SAE(V_C)-Modell gezeigt, bei denen als Streupotential das nackte Coulomb-Potential $V_S = V_{Coulomb}$ mit der Targetladung $Z = 1$ verwendet wurde. In der Berechnung des TCBGM-CL-Wirkungsquerschnittes wurde das SAE-Modell-Abschirmpotential (6.5) benutzt und die TCBGM CL DCS und TCBGM SAE DCS stimmen im Bereich großer Projektilstreuwinkel überein, wie es erwartet wird. Die Beschreibung für TCBGM CL DCS mit (4.46) ist laut Greenland [177] durch $\theta \gtrsim 0.5$ mrad begrenzt. In der Tat zeigt der klassische Wirkungsquerschnitt in diesem Winkelbereich ($\theta = 0 - 5$ mrad) eine kontinuierliche Steigerung ohne irgendwelche Strukturen. Der Verlauf von diesem DCS ist aber in diesem Winkelbereich falsch und entspricht nicht dem Experiment und den theoretischen quantenmechanischen DCS.

Der Vergleich von Wirkungsquerschnitten im IEM, SAE-Modell und SAE(V_C)-Modell zeigt die Abhängigkeit und Empfindlichkeit dieser DCS zu der Phase im Eikonintegral. Die elektronische Einteilchenübergangsamplitude c_{ii}^{1s} für den Verbleib des zweiten Elektrons am Target in der Formel für die Zweiteilchenübergangsamplitude (4.74) trägt zur Struktur mit dem Minimum im DCS mit IEM bei. Ohne diese Amplitude c_{ii}^{1s} wird eine deutliche Verbesserung nur bei $E_P = 25$ keV im DCS mit SAE(V_C)-Modell beobachtet. Das SAE(V_C)-Modell sollte aber als ein schwächeres Modell im Vergleich mit dem SAE-Modell betrachtet werden, in dem das parametrisierte Abschirmpotential (6.5) verwendet wird. Es gibt also keinen wichtigen Grund diesen Wirkungsquerschnitt mit steigender Energie zu verfolgen.

Die differentiellen Wirkungsquerschnitte TCBGM IEM-NN mit abgeschaltetem Coulomb-Potential-Eikonalphasenfaktor für die Kern-Kern-Wechselwirkung sind in dieser Abbildung für alle drei Energien offensichtlich nicht richtig. Es gibt aber ein Grund diese DCS hier zu zeigen, da mit steigender Projektilenergie eine bekannte und trotzdem interessante Gesetzmäßigkeit beobachtet wird. Die Strukturen in DCS mit IEM werden in der Eikonalnäherung durch das oszillatorische Verhalten der Besselfunktion und die Phaseninterferenzen zwischen elektronischen Amplituden und dem Coulomb-Potential-Phasenfaktor verursacht. Der Einfluss von jedem Faktor ist verschieden in verschiedenen Winkelbereichen und hängt sehr stark auch von der Projektilenergie ab. Für relativ schnelle Stöße wird die Situation klarer und die nichtelastische Streuung, die zu den verschiedenen Winkeln führt, kann interpretiert werden. Bei kleinen Streuwinkeln dominiert die Projektil-Elektron-Wechselwirkung und die Streuung in große Winkel entspricht der Kern-Kern-Streuung. Im mittleren Winkelbereich, der Winkeln in der Nähe von $\theta \approx 0.5$ mrad entspricht, findet eine Überlagerung der Prozesse statt. Wie erwartet, beschreibt IEM-NN DCS ohne Kern-Kern-Wechselwirkung mit steigender Energie immer besser die experimentellen Daten im Bereich von kleinen θ , und diese Winkel entsprechen eigentlich der Projektil-Elektron-Wechselwirkung und großen Stoßparametern. Dieses Verhalten des TCBGM CL DCS kann in den Abbildungen 6.6 und 6.7 verfolgt werden.

Die CDW-artige BDW-Rechnung¹ von Mančev et al. [93] ist in der Abbildung für $E_P = 50$ keV zusätzlich gezeigt. Es ist klar, dass die störungstheoretische Behandlung bei solchen Stoßenergien noch nicht besonders gut ist und der theoretische Wirkungsquerschnitt aus der BDW-Rechnung bestätigt dies deutlich.

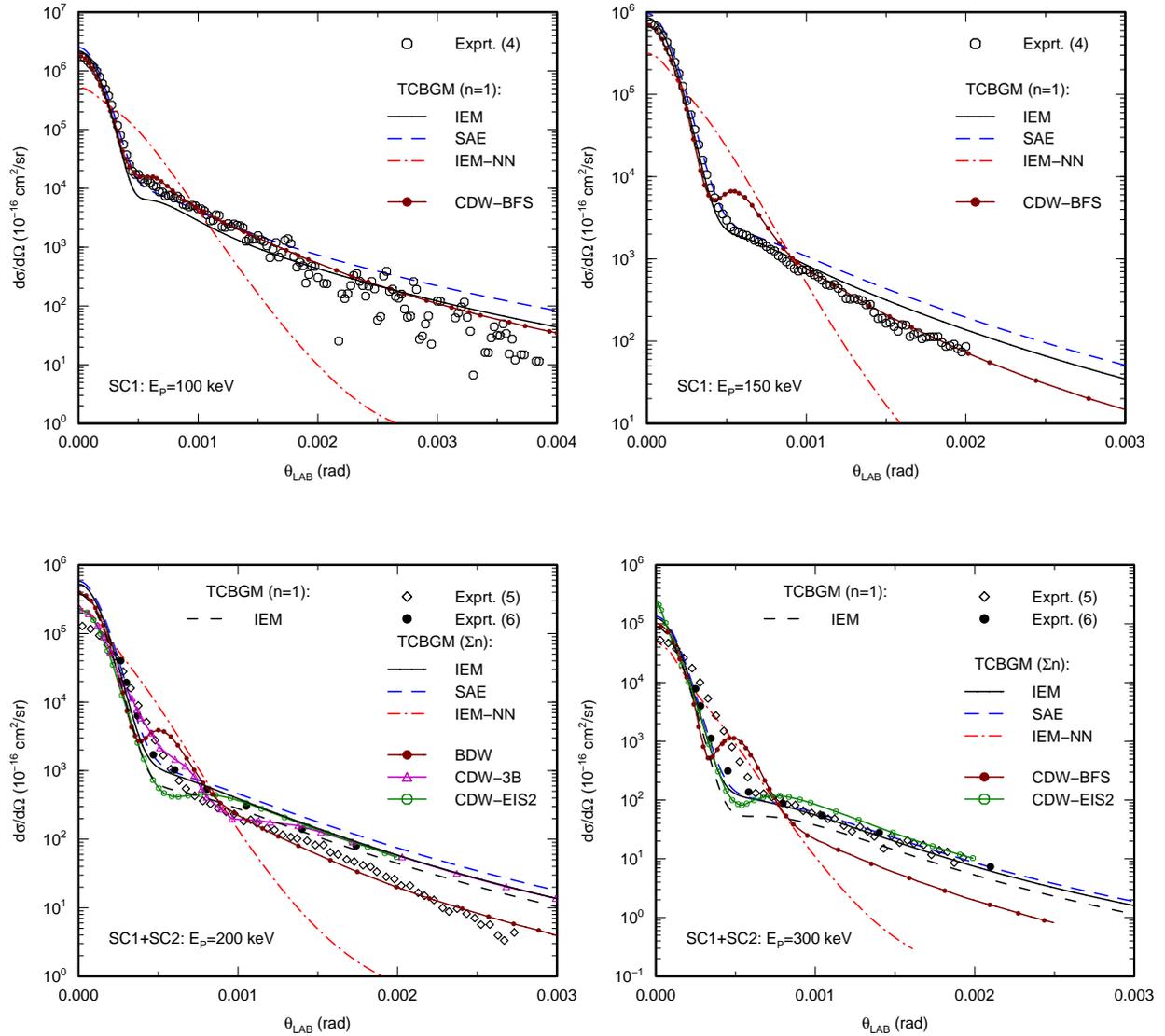


Abbildung 6.6: p – He, $E_P = 100 - 300$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projekttilwinkels. Theorie: TCBGM (Σn): IEM, SAE sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Einelektroneneinfang in alle Schalen (KLMN) mit IEM und SAE-Modell, und TCBGM (Σn) IEM-NN ist die Rechnung ohne Kern-Kern-Phasenfaktor für das Coulomb-Potential. TCBGM ($n = 1$) IEM ist die TCBGM-Rechnung mit IEM für Einfang in die erste Schale. Weitere Theorien: CDW-BFS [94], BDW [93], CDW-3B [242], CDW-EIS2 [235]. Experiment: Exprt. (4) - Einfang in die erste Schale [229], Exprt. (5) - Einfang in alle Schalen [243], Exprt. (6) - Einfang in alle Schalen von Loftager P, 2002 (aus [93]).

¹Born-Distorted-Wave

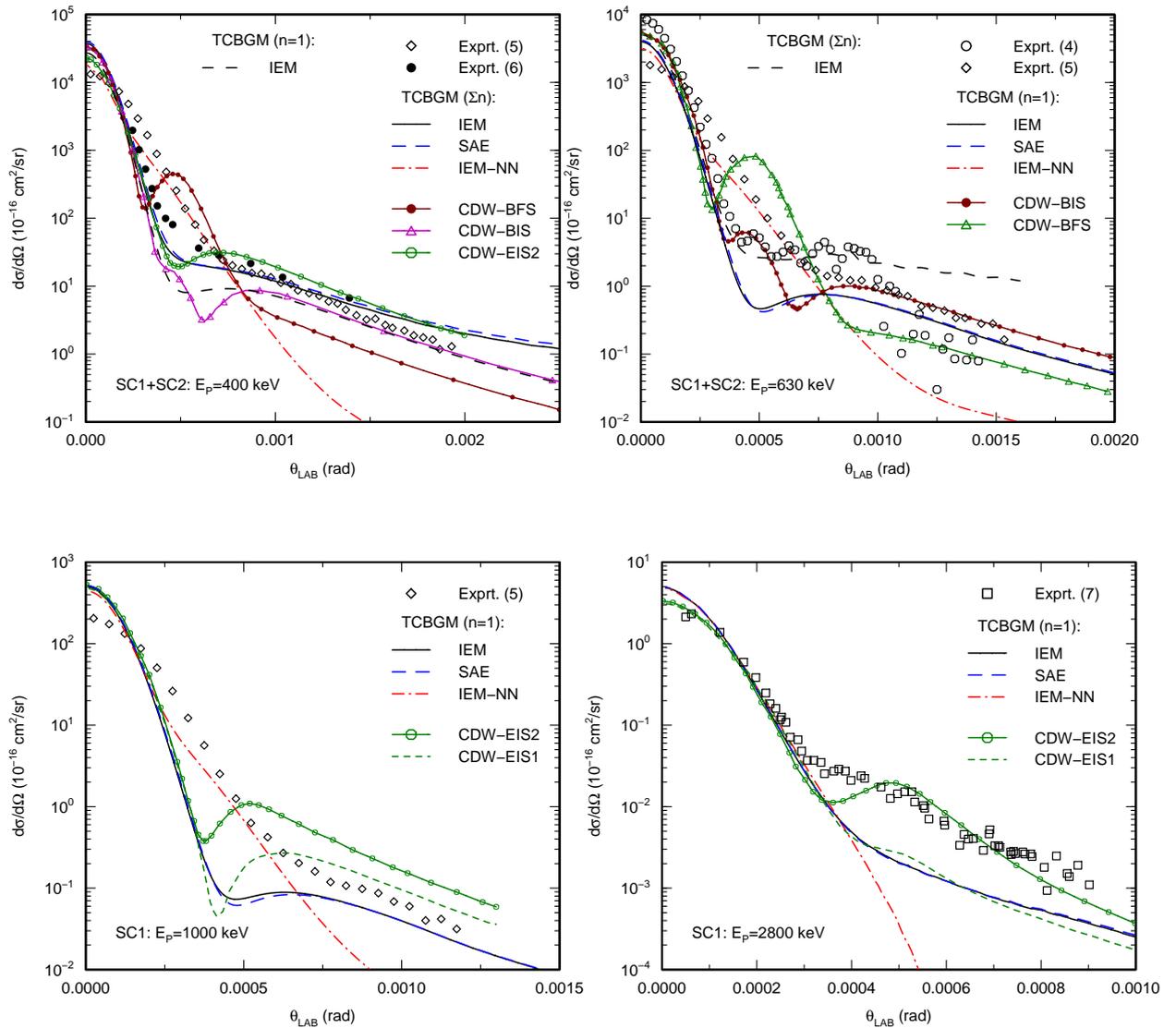


Abbildung 6.7: p – He, $E_P = 400 - 2800 \text{ keV}$: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM (Σn): IEM, SAE sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Eielektroneneinfang in alle Schalen (KLMN) mit IEM und SAE-Modell, und TCBGM (Σn) IEM-NN ist die Rechnung ohne Kern-Kern-Phasenfaktor für das Coulomb-Potential. TCBGM ($n = 1$) IEM ist die TCBGM-Rechnung mit IEM für Einfang in die erste Schale. Weitere Theorien: CDW-BIS [242], CDW-BFS [94], CDW-EIS1 [244] und CDW-EIS2 [235]. Experiment: Exprt. (4) - Einfang in die erste Schale [229], Exprt. (5) - Einfang in alle Schalen [243], Exprt. (6) - Einfang in alle Schalen von Loftager P, 2002 (aus [93]), Exprt. (7) - Einfang in die erste Schale [245].

Die aktuellen differentiellen Wirkungsquerschnitte aus der TCBGM-Rechnung und die DCS aus einigen anderen veröffentlichten Rechnungen (Varianten der CDW-Methode) sind für Eielektroneneinfang bei höheren Projektilenergien in den Abbildungen 6.6 und 6.7 dargestellt. Ab etwa $E_P = 100 \text{ keV}$ können die CDW-Rechnungen schon gut die experimentellen Daten reproduzieren. In allen theoretischen Wirkungsquerschnitten aus CDW-Rechnungen werden aber Strukturen von verschiedener Stärke in dem Win-

kelbereich um $\theta = 0.5$ mrad beobachtet. Noch interessanter ist, dass diese Strukturen sich unmittelbar in dem Winkelbereich befinden, in dem bekannte Thomas-Prozesse (vor allem der P-e-T-Thomas-Prozess mit $\theta_{T1} = \sin(\pi/3) m_e/M_P = 0.47$ mrad, der zu Einfacheinfang führt, wobei das zweite Elektron am Target bleiben kann) bei deutlich höheren Energien beobachtet werden. Obwohl die betrachteten Projektilenergien signifikante Beiträge von den Thomas-Prozessen ausschließen, kann die Änderung in dem Verlauf der experimentellen DCS bei $\theta \approx 0.5$ mrad schon als ein deutlicher Hinweis auf eine qualitative Änderung des Streumechanismus interpretiert werden. Der Winkel $\theta \approx 0.54$ ist der maximal mögliche Projektilstreuwinkel durch eine Wechselwirkung des Projektils mit einem ruhenden Elektron und die Streuung in größere Winkel kann nur durch die Beteiligung der Kern-Kern-Streuung erreicht werden unter der Bedingung, dass das zweite Elektron am Target in seinem Grundzustand bleibt.

Die Wirkungsquerschnitte aus den TCBGM-Rechnungen (mit IEM und SAE-Modell) beschreiben im Gegensatz zu den CDW-Rechnungen den Verlauf der experimentellen DCS mindestens bis zu $E_P = 630$ keV schon sehr gut und insbesondere im Winkelbereich mit Strukturen in den CDW-Rechnungen. Die Übereinstimmung von DCS mit dem IEM und SAE-Modell steigt mit der Projektilenergie und ab $E_P = 300$ keV sind diese DCS kaum unterscheidbar. Das ist eine verständliche Tendenz, da mit steigender Energie der absolute Wert für die Übergangsamplitude für den Verbleib des zweiten Elektrons immer näher zu 1 sein wird und die Phase dieser Amplitude nur sehr schwach von dem Stoßparameter bei hohen Energien abhängig ist.

Die experimentellen Daten in diesen Abbildungen stammen sowohl aus der VORCOLTRIMS-Ära als auch aus verschiedenen Generationen der COLTRIMS-Apparatur. Die letzten und mit hoher Wahrscheinlichkeit genauesten experimentellen DCS kommen aus dem Exprt. (4), die in der Doktorarbeit von Schöffler [229] veröffentlicht wurden. Die älteren COLTRIMS-Daten aus Exprt. (5) von Mergel et al. [243] sind dagegen etwas fraglich, vor allem in welche Zustände der Einfang gemessen wurde. In der Originalarbeit wird der Einfang in alle Zustände des Projektils genannt und dies stimmt einigermaßen mit den theoretischen DCS für $E_P = 100 - 400$ keV überein. Bei $E_P = 630$ keV können aber Daten von zwei COLTRIMS-Experimenten (Exprt. (5) von Mergel [243] und Exprt. (4) von Schöffler [229]) direkt verglichen werden und es besteht eine starke Diskrepanz in den differentiellen Wirkungsquerschnitten für den Einfang in alle Zustände des Projektils. In [229] wird die Verflachung des Wirkungsquerschnittes bei dieser Energie auf den verbliebenen Untergrund aus Reaktionen mit warmem Restgas zurückgeführt, das vermutlich nicht ausreichend gut abgezogen werden konnte. Es ist aber sehr auffallend, dass die TCBGM Rechnung für den Einfang in alle Zustände einen ziemlich ähnlichen Verlauf für diesen Wirkungsquerschnitt zeigt. Anhand dieser Daten stellt sich die Frage über die mögliche Rolle des P-e-T-Thomas-Prozesses bei dieser Energie und die Möglichkeit der Beschreibung von diesem Prozess im Rahmen des in dieser Arbeit verwendeten theoretischen Modells. Aus dem Blickpunkt der Streutheorie wird der P-e-T-Thomas-Prozess mit dem zweiten Term des T-Matrixelements der Bornschen Reihe beschrieben. Die Abtrennung der Terme, und entsprechend die Anordnung der Prozesse nach dem Wechselwirkungsgrad ist in der hier verwendeten Beschreibung nicht möglich. Jedoch, wenn die Näherung für die Streu- und Endzustände im T-Matrixelement ausreichend gut ist, wird dieser Prozess im Prinzip im Modell enthalten sein.

Die Energie $E_P = 630$ keV ist die größte Projektilenergie, bei der der Einfang in alle Zustände des Projektils mit TCBGM-Übergangsamplituden in der Eikonalnäherung mit gewisser Sicherheit berechnet werden konnte, ohne die Skalierungsgesetze der Störungstheorie zu verwenden. Bei $E_P = 1000$ und 2800 keV ist die Qualität der stoßparameterabhängigen Übergangsamplituden für den Einfang in Zustände mit $n > 1$ nicht ausreichend. Die stark oszillierenden Phasen in den elektronischen Übergangsamplituden werden sogar bei einem sehr dichten Stoßparametergitter (über 200 Stoßparameter von $b = 0$ bis $b = 20$ a.u.) nicht ausreichend aufgelöst und verhindern eine hinreichende Genauigkeit bei der Integration. Die resultierenden DCS zeigen dann schwache unklare Oszillationen, sehen aber dem TCBGM-DCS für $E_P = 630$ keV ähnlich – sind also deutlich flacher und liegen höher als die experimentellen DCS für den Einfang in alle Zustände bei $E_P = 1000$ keV im Winkelbereich $\theta > 0.5$ mrad. Bei der Bewertung von TCBGM-Rechnungen bei $E_P = 2800$ keV muss beachtet werden, dass für einen angemessenen Vergleich von experimentellen Daten und Theorie eine Anpassung mit der experimentellen Auflösungsfunktion notwendig ist und diese Prozedur nur in der CDW-EIS2-Rechnung [235] durchgeführt wurde.

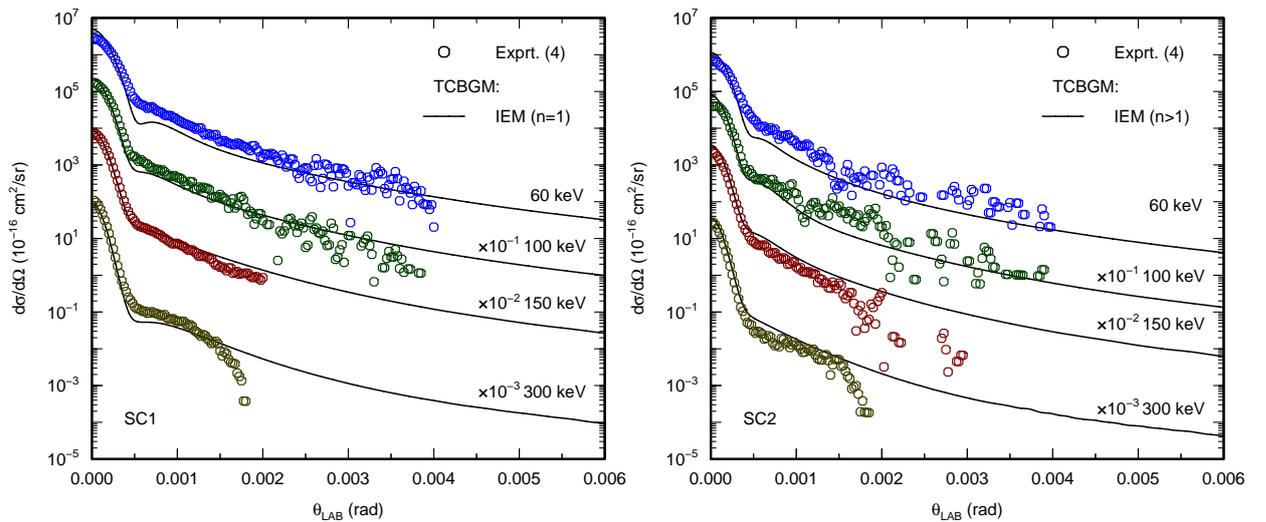


Abbildung 6.8: p – He, $E_P = 60 - 300$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse nach $n=1$ (SC1) und $n>1$ (SC2) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM IEM ($n > 1$) ist die TCBGM-Rechnung für Einelektroneneinfang in $n > 1$ Schalen (LMN) mit IEM. TCBGM IEM ($n = 1$) ist die TCBGM-Rechnung mit IEM für Einfang in die erste Schale. Experiment: Exp. (4) [229].

Dass diese Probleme für niedrigere Energien nicht sehr groß sind, zeigt Abbildung 6.8, in der die differentiellen Wirkungsquerschnitte für den Einfang in $n = 1$ (SC1) und für den Einfang in $n > 1$ (SC2) mit den experimentellen DCS aus [229] verglichen werden. Der starke Rückgang der experimentellen Wirkungsquerschnitte bei $E_P = 300$ keV kann durch eine kleinere Streuwinkelakzeptanz des Detektors im COLTRIMS-Experiment bei höheren Energien erklärt werden. Bei niedrigeren Energien ($E_P = 60 - 100$ keV) werden aber deutliche Oszillationen bei größeren Streuwinkeln beobachtet. In [229] wird als Ursache die Interferenz zwischen den verschiedenen Reaktionswegen innerhalb des Korrelationsdiagramms oder auch eine Überlagerung zwischen ein- und

auslaufendem Kern innerhalb des gleichen molekularen Zustandes genannt. Es kann nicht erwartet werden, dass diese Oszillationen in der Eikonalnäherung vollständig reproduziert werden, da diese phasenempfindliche Information durch die Verwendung der gemeinsamen Eikonalphase für alle Reaktionen mit der Geraden-Bahn-Näherung gemittelt und verwischt dargestellt wird. Dies ist tatsächlich in Abbildung 6.8 in allen TCBGM-DCS zu erkennen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in der Eikonalnäherung mit TCBGM berechneten differentiellen Wirkungsquerschnitte für Projektilstreuung, die dem Einfacheinfang in verschiedene Zustände des Projektils entsprechen, hinreichend gut mit dem IEM beschrieben werden. Die Strukturen in DCS mit IEM bei $E_p = 10 - 75$ keV zeigen eine gewisse Begrenzung des IEMs für die Modellierung der Zweiteilchenübergangsamplituden oder auch der Eikonalnäherung in diesem Energiebereich. Die experimentell bestätigte Existenz von solchen Strukturen bei niedrigeren Energien und das Verschwinden bei höheren Energien geben einen Hinweis darauf, dass die gewisse Kohärenz in der Theorie, die zur Interferenz der Phasen und entsprechend zu den Strukturen im DCS führt, im Experiment bei höheren Energien nicht besteht. Es ist auch vorstellbar, dass mit einer zusätzlichen Phase in der Zweielektronenübergangsamplitude (4.74) das IEM in diesem Energiebereich „reparierbar“ ist. Die IEM-Zweiteilchenwahrscheinlichkeiten, die mit Hilfe von den absoluten Werten der Einteilchenübergangsamplituden berechnet werden, sind auf eine zusätzliche stoßparameterabhängige Phase unempfindlich und werden für diesen Zweiteilchenprozess erhalten bleiben. Eine konkrete theoretische Begründung einer solchen Phase kann im Rahmen des IEMs für die Zweiteilchenamplitude aber nicht gegeben werden und darf nur als eine Spekulation betrachtet werden. Eine modifizierte Eikonalphase für die Kern-Kern-Wechselwirkung, die einer Coulomb-Trajektorie der Kerne entspricht, wurde in erster Näherung in der Arbeit von Forster et al. [246] berechnet. Testrechnungen für p – He bei $E_p = 5 - 100$ keV im Rahmen der vorliegenden Arbeit haben aber gezeigt, dass diese modifizierte Phase bei den betrachteten Stoßenergien keinen Effekt auf den DCS hat. Man kann die Frage stellen, ob die Coulomb-Bahn in der Propagation der Elektronendynamik solch eine zusätzliche Phase liefern kann. Um das zu beantworten, müssen aber einige nicht triviale Änderungen im TCBGM vorgenommen werden, was jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht.

6.1.1.2 Transferanregung

Während die Transferprozesse in diesem Stoßsystem seit Jahren studiert worden sind, sind differentielle Wirkungsquerschnitte für Transferanregung-Zweielektronenprozesse (TE) erst vor kurzem veröffentlicht worden [240]. Alle „echten“ Zweielektronenprozesse, bei denen die Zustände von beiden Elektronen im Stoß geändert werden, sind für die Experimentatoren mit ernstesten Problemen der Messung und Auswertung verbunden. Der Prozess des Einfangs von einem Targetelektron mit simultaner Anregung des zweiten Elektrons ist aus experimenteller Sicht kinematisch der einfachste Zweiteilchenprozess und bietet eine attraktive Möglichkeit für die Erforschung der Korrelationseffekte. Auch für die Theorie ist die Einbeziehung der Elektronenkontinuumszustände sehr schwierig. Die elektronischen Endzustände in der Transferanregung sind aber wohlbekannt und stellen keine echte Schwierigkeit dar. Die Beschreibung im Sinne des TCBGM-IEM-Formalismus kann also hier direkt verwendet werden, da die entspre-

chenden Einteilchenübergangsamplituden mit den Phasen für Transfer und Anregung in der Dynamik berechnet werden. Es ist klar, dass eine Vielzahl von verschiedenen Korrelationsmechanismen, wie der P-e-e-Thomas-Prozess oder Shake-up-Prozesse² zu TE beitragen können und die Beschreibung, die auf der Eikonalnäherung mit IEM basiert, auch scheitern kann. Jedoch kann erwartet werden, dass diese Prozesse zu dem gesamten Wirkungsquerschnitt ähnlich der Transferionisation nur bei höheren Energien deutlich beitragen werden, folglich sieht eine IEM-Behandlung von TE-Prozessen nicht unvernünftig aus.

Die Abbildung 6.9 zeigt die mit TCBGM in der Eikonalnäherung berechneten differentiellen Wirkungsquerschnitte für Transferanregung (entspricht Endzuständen für SC3 in Tabelle 6.1) mit IEM für die Zweielektronenübergangsamplitude. Zusätzlich zu diesen Wirkungsquerschnitten sind auch die mit dem klassischen Ansatz berechneten DCS für diesen Zweiteilchenprozess gezeigt, bei der Berechnung von denen als das Abschirmpotential wiederum das parametrisierte Potential (6.5) verwendet wurde. Der Einfang im SC3-Prozess findet in den Wasserstoffgrundzustand statt und das zweite Elektron wird in einen der Zustände des Targets (LMN Schalen) angeregt. Die Auflösung der einzelnen angeregten Zustände ist zumindest zu diesem Zeitpunkt experimentell nicht möglich. In der Rechnung dominiert, wie erwartet, der Prozess mit dem Einfang nach $n = 1$ und gleichzeitiger Anregung nach $n = 2$, was der kleinsten möglichen Energiedifferenz zwischen dem Anfangs- und Endzustand der Elektronen entspricht.

Die klassischen DCS und DCS in der Eikonalnäherung sind sehr ähnlich bei großen Projektilstreuwinkeln, haben dagegen verschiedene Steigungen im Bereich von kleinen Winkeln und sehen im Vergleich mit dem Experiment nicht sehr überzeugend aus. Es fehlt eine hinreichende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten in beiden Fällen der theoretischen DCS, und das kann als eine Schwachstelle der IEM-Beschreibung verstanden werden. Spezifische Korrelationsprozesse können diesen Abweichungen aber nicht zugeschrieben werden. Die Endzustände in diesem Prozess sind nicht korreliert, und die Abweichungen entstehen eher in der Propagation der Dynamik (durch nicht erfasste dynamische Korrelation im IEM). Es ist auffallend, dass die Transferanregungsprozesse mit weiter steigender Energie meistens unterschätzt werden, was auch auf durch die Theorie nicht erfasste Prozesse gedeutet werden kann.

Einen weiteren Vergleich der berechneten Wirkungsquerschnitte mit experimentellen COLTRIMS-Daten [229] bietet Abbildung 6.10. Einen Durchbruch in der Beschreibung der DCS bei höheren Energien ist jedoch nicht festzustellen. Nur bei $E_P = 100$ und 150 keV ist die Übereinstimmung mit dem Experiment für SC3 und auch SC4 zufriedenstellend. Bei $E_P = 300$ keV fehlt wieder dem theoretischen DCS ein signifikanter Beitrag.

²Die „shake“-Prozesse sind quantenmechanische Phänomene. Voraussetzung ist eine plötzliche Änderung des effektiven Targetpotentials, bei der das erste Elektron schnell eingefangen oder ionisiert wird. Die Wellenfunktion des zweiten am Target gebundenen Elektrons ist keine Eigenfunktion des neuen Hamiltonians, sondern hat einen Überlapp mit dessen diskreten und kontinuierlichen Spektrum. Man unterscheidet dann „shake-up/-down“, „shake-over“ und „shake-off“ Prozesse, bei denen das zweite Elektron entsprechend an-/abgeregt, ins Projektil eingefangen oder ionisiert wird. Die Wahrscheinlichkeiten für „shake-off“ und „shake-up“ Prozesse sind praktisch unabhängig von den Eigenschaften des Projektils (Z , b , v_P) und für „shake-over“ Prozesse abhängig von der Geschwindigkeit der „Entfernung“ des ersten Elektrons und der Änderung des Targetpotentials [247].

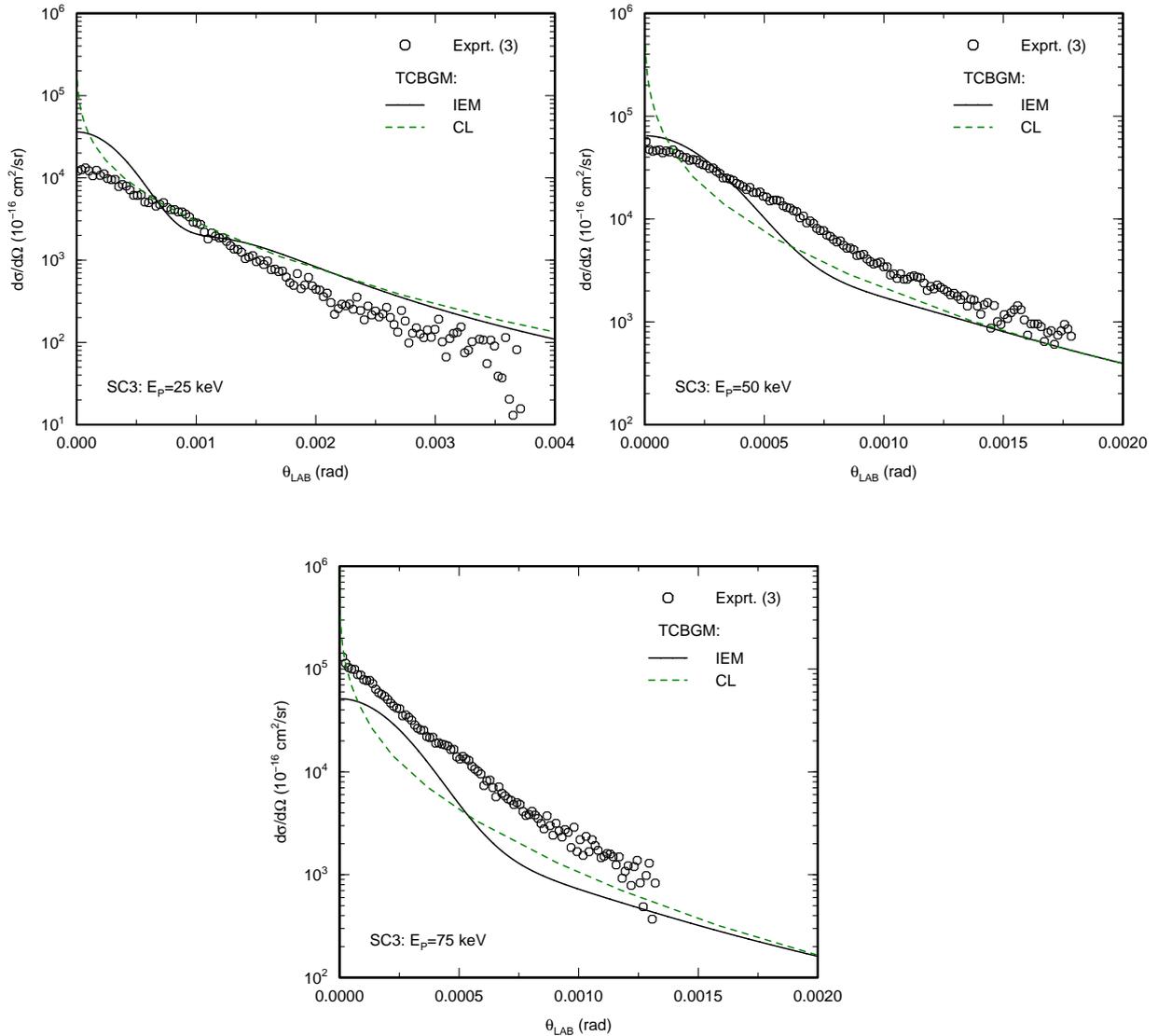


Abbildung 6.9: p – He, $E_P = 25 - 75 \text{ keV}$: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Transferanregung (SC3) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: IEM sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Transferanregung (SC3) mit IEM und CL ist der mit (4.46) berechnete klassische DCS für SC3. Experiment: Exprt. (3) [240] entspricht dem Prozess SC3 in der Tabelle 6.1.

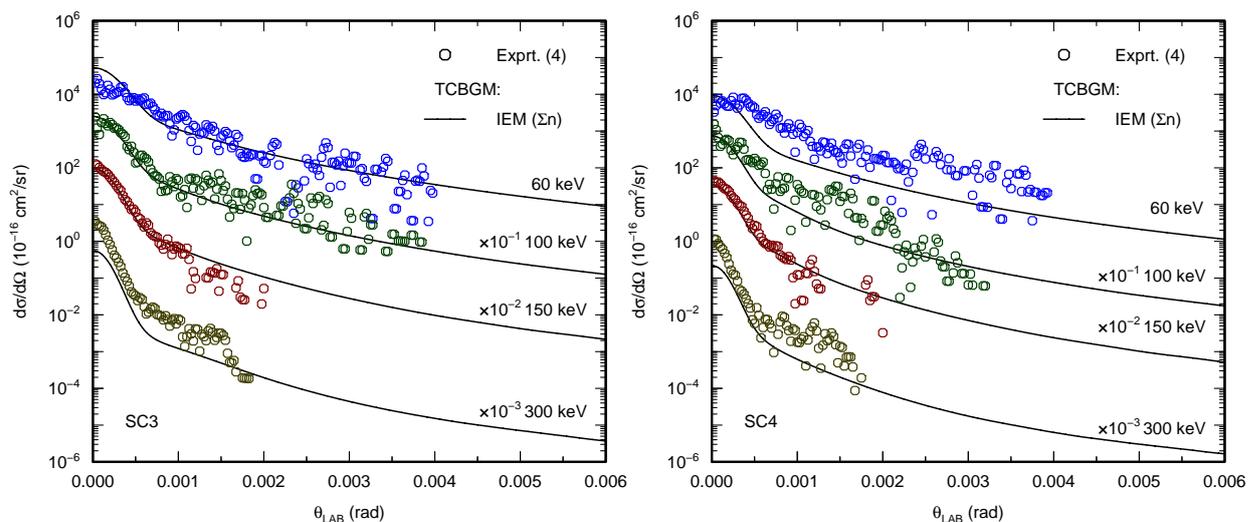


Abbildung 6.10: p – He, $E_P = 60 - 300$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Transferanregung (SC3 und SC4) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: in Eikonalnäherung mit TCBGM berechneter DCS für Transferanregung (SC3 und SC4) mit IEM für Zweielektronenamplitude. Experiment: Exp. (4) [229].

Die Betrachtung des Zweielektronenprozesses für Transferanregung als unabhängige Prozesse für den Einfang und Anregung durch die Multiplikation der Einteilchenübergangsamplituden und entsprechende Summierung der differentiellen Wirkungsquerschnitte löscht die Interferenz zwischen allen einzelnen Zweiteilchen-Reaktionskanälen. Die Abweichung der experimentellen Daten vom theoretischen DCS gibt den Hinweis, dass die Beschreibung in diesem Sinne nicht ausreichend ist. Bei den betrachteten nicht zu hohen Energien ($E_P < 100$ keV) können die Prozesse des Transfers und der Anregung zeitlich getrennt sein und einen weiteren Schritt könnte man z. B. in die Richtung des IEV-Modells für den TE-Prozess machen, in dem die Amplitude für Transferanregung als die Summe von zwei Zweielektronenstreuamplituden $f_{TE}(\theta) + f_{ET}(\theta)$ dargestellt wird. Für die Prüfung dieser Vermutung sind zusätzliche Rechnungen notwendig, in denen der Einfang des 1s-Elektrons aus dem Target, das sich vor dem Stoß schon im Zustand mit einem angeregten Elektron $He(1s, nl)$ befindet, oder die Anregung des zweiten Elektrons in dem ionisierten Target nach dem Einfang des 1s-Elektrons modelliert werden.

6.1.2 Relative Wirkungsquerschnitte

Auch ohne zusätzliche Rechnung für $f_{ET}(\theta)$ gibt es eine Möglichkeit den fehlenden Beiträgen in den theoretischen DCS auf die Spur zu kommen. Es können Verhältnisse von verschiedenen Wirkungsquerschnitten gebildet werden.

Betrachten wir zuerst entsprechende Wahrscheinlichkeiten, die für Einfacheinfang (ST), Einfachanregung (SE), Transferanregung (TE) und Doppelanregung (DE) mit Multinomialstatistik aus Einteilchenwahrscheinlichkeiten kombiniert werden. Die

Wahrscheinlichkeiten für diese Prozesse sind mit folgenden einfachen Formeln

$$P_{ST} = 2p_T p_{1s} \quad (6.6)$$

$$P_{SE} = 2p_E p_{1s} \quad (6.7)$$

$$P_{TE} = 2p_T p_E \quad (6.8)$$

$$P_{DE} = p_E^2 \quad (6.9)$$

gegeben. Für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten der Transferanregung (TE) zu Einfacheneinfang (ST) versus Doppelanregung (DE) zu Einfachanregung (SE)

$$R = \left(\frac{TE}{ST} \right) / \left(\frac{DE}{SE} \right) \quad (6.10)$$

kommt man mit Hilfe von (6.6) und (6.9) zu dem Ergebnis

$$R \equiv 2 \quad (6.11)$$

in der Multinomialstatistik. Dieses Verhältnis wird also im IEM-Bild für die Wahrscheinlichkeiten exakt erfüllt. Das Ziel ist aber winkeldifferentielle Wirkungsquerschnitte für die Bildung von solchen Verhältnissen zu verwenden. Betrachten wir als Beispiel die Formel (4.46) für den klassischen Ansatz für den DCS

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{i \rightarrow f} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{class} P_{i \rightarrow f}(b(\theta)) \quad (6.12)$$

Für klassische Rutherford-Streuung

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{class} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Ruth} = \left(\frac{Z_T Z_P}{4E_P} \right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)} \quad (6.13)$$

bleibt das Verhältnis

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{i \rightarrow f_1} / \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{i \rightarrow f_2} \quad (6.14)$$

und auch (6.10) konstant, wenn die gleichen Ladungen Z_T und Z_P für alle Stoßparameter im $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{Ruth}$ verwendet werden. Im allgemeinen wird das Verhältnis von zwei DCS von dem Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten $P_{i \rightarrow f_1}(b(\theta)) / P_{i \rightarrow f_2}(b(\theta))$ bestimmt, wenn die Potentiale in $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{class}$ gleich für alle DCS bleiben. Es kann aber nicht erwartet werden, dass die Potentiale in (6.10) für alle Prozesse gleich sind. Verwendet man verschiedene effektive Ladungen und verschiedene Abschirmpotentiale, so wird das Verhältnis anders aussehen.

In Abbildung 6.11 werden die Verhältnisse (6.10) aus dem Experiment [240, 248] und aus den in dieser Arbeit mit dem klassischen Ansatz und in der Eikonalnäherung errechneten differentiellen Wirkungsquerschnitten gezeigt. Im klassischen Ansatz für ST und TE wird das Abschirmpotential (6.5) benutzt. In den klassischen DCS für SE- und DE-Prozesse wird ein ähnliches Potential verwendet, das die Abschirmung des Heliumkerns mit zwei Elektronen beschreibt [249]. Durch die Verwendung von verschiedenen Potentialen ändert sich die Winkelabhängigkeit der entsprechenden

Wahrscheinlichkeiten, da die Funktion $b(\theta)$ mit Hilfe des Potentials gewonnen wird (s. Anhang 9.3), und das Verhältnis (6.10) der klassischen Wirkungsquerschnitte nicht konstant bleiben wird.

Im Fall der quantenmechanischen DCS für Einelektronenprozesse (ST und SE), die mit TCBGM in der Eikonalnäherung berechnet werden, gibt es zwei Modelle für die stoßparameterabhängigen elektronischen Übergangsamplituden (IEM und SAE-Modell). Damit gibt es auch zwei Möglichkeiten das Verhältnis (6.10) von diesen DCS auszurechnen. In R (SAE) werden ST und SE DCS mit dem SAE-Modell für die Übergangsamplitude berechnet und DCS für TE und DE werden mit IEM berechnet. Für R (IEM) wird IEM für alle vier Prozesse verwendet.

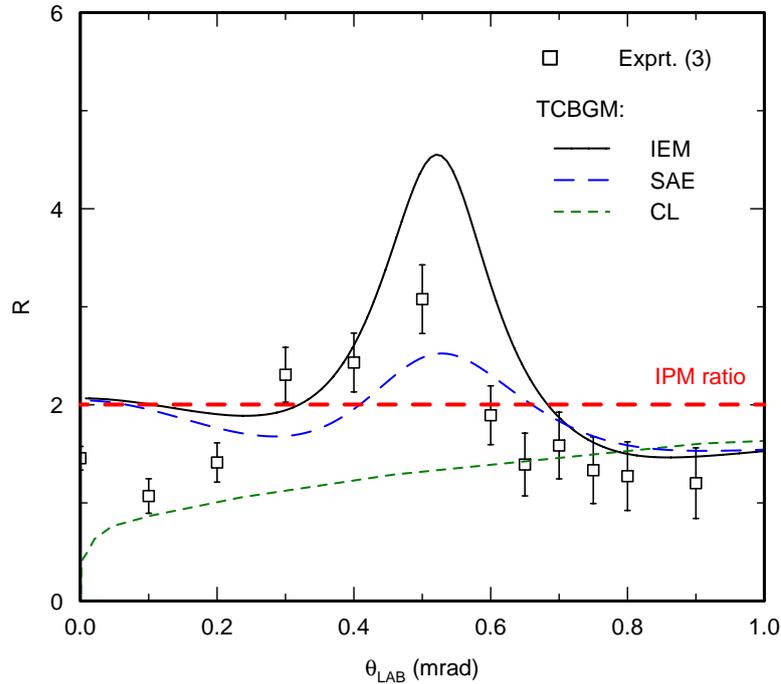


Abbildung 6.11: $p - \text{He}$, $E_P = 50 \text{ keV}$: Ratio R von differentiellen Wirkungsquerschnitten der Transferanregung (SC3) zu Einfacheinfang (SC1+SC2) versus Doppelanregung (DE) zu Einfachanregung (SE) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: in dieser Arbeit berechnete Ratios mit IEM (für alle Amplituden), SAE-Modell (SAE für SE und SC1+SC2; IEM für TE und DE) und mit dem klassischen Ansatz CL für DCS. Experiment: Exprt. (3) [240].

Wie zu erkennen ist, sind die experimentellen Daten für R in der Abbildung 6.11 tatsächlich winkelabhängig und R gibt nur sehr näherungsweise das Verhältnis der Multinomialstatistik $R = 2$ wieder. Außerdem hat das Verhältnis der experimentellen DCS ein Maximum bei $\theta \approx 0.5 \text{ mrad}$. Das Verhältnis R (CL) der mit dem klassischen Ansatz berechneten DCS CL ergibt nicht den Wert 2, nähert sich diesem aber asymptotisch für große Winkel an. Die experimentell bewiesene Struktur in der Nähe von 0.5 mrad fehlt in dieser Rechnung vollständig.

Im Gegensatz zum klassischen R (CL) zeigen beide Verhältnisse R (SAE) und R (IEM) in der Tat das Maximum in der Nähe von $\theta \approx 0.5 \text{ mrad}$. Beide Modelle beschreiben befriedigend die experimentellen Daten für R . Die absolute Höhe des Ma-

ximums ist deutlich höher in R (IEM), was größtenteils durch das spuriose Minimum in theoretischen ST mit IEM bei diesen kleinen Energien in diesem Winkelbereich verursacht wird. Bei der Berechnung der theoretischen Verhältnisse wurde festgestellt, dass die Höhe des Maximums sehr empfindlich auf die Zahl der Endzustände in TE ist. Außerdem wurde experimentell die Anregung im SE- und DE-Prozess nur in die L-Schale beobachtet und keine signifikanten Beiträge in höhere Schalen. Die entsprechenden DCS für SE und DE bei $E_P = 50$ keV sind in Abbildung 6.12 gezeigt.

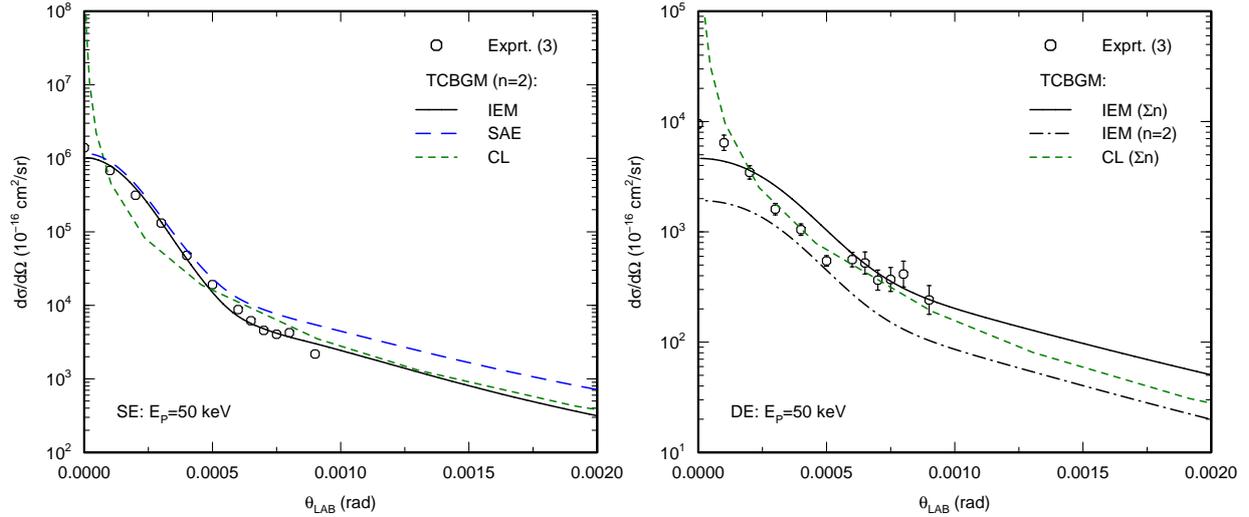


Abbildung 6.12: p – He, $E_P = 50$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Einfach- und Doppelanregung (SE und DE) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM: IEM, SAE sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Einfachanregung (SE) und Doppelanregung (DE) mit IEM und SAE-Modell und TCBGM CL ist der mit (4.46) berechnete klassische DCS für entsprechende Prozesse. Experiment: Exprt. (3) [248, 240].

Für Einfachanregung konnten auch theoretisch keine relevanten Beiträge von höheren Schalen festgestellt werden, aber in der Doppelanregung wurden diese entdeckt. Deshalb wurde DCS für DE als die Summe von allen Kombinationen bis zu $n = 4$ berechnet. Das Argument für diese Prozedur ist das folgende: die doppelangeregten Zustände im IEM können ziemlich weit entfernt von den echten korrelierten Zuständen sein und eine Auflösung der Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen mit experimenteller Genauigkeit ist im Gegensatz zu dem gesamten Beitrag schwieriger zu bekommen. Es kann also nicht erwartet werden, dass eine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment bei diesem theoretischen Verhältnis erreicht werden kann.

Ähnliche Maxima bei $\theta \approx 0.5$ mrad sind auch in den Verhältnissen von Transferionisation (TI) zu Einfachionisation (SI) beobachtet worden. Als Ursache wurde der sogenannte P-e-e-Thomas-Prozess erklärt, der die Projektil-Elektron-Streuung und die Elektron-Elektron-Korrelation miteinbezieht [250]. Der gleiche Prozess könnte möglicherweise auch zu TE beitragen und zu Strukturen bei den gleichen Streuwinkeln führen. Das experimentelle Verhältnis R ist viel empfindlicher zu dem P-e-e-Thomas-Prozess, weil es im Allgemeinen alle Abweichungen von der Multinomialstatistik umfasst. Jedoch zeigten die IEM-CDW-Rechnungen von Gayet und Salin [251] ohne

Elektron-Elektron-Wechselwirkung, dass diese Strukturen im IEM-Bild als Folge der Phaseninterferenz zwischen Einteilchenamplituden und der Kern-Kern-Eikonalphase im Eikonintegral entstehen. Die Erklärung von Gayet und Salin, dies als Nachweis der vollständig unabhängigen Prozesse in TI anzusehen, scheint also vernünftig zu sein. Der im Experiment beobachtete Transversalimpulsaustausch mit dem Targetkern [229], findet in diesem IEM-Bild bei dem unabhängigen Transferprozess durch die Projektil-Targetkern-Kopplung in TI statt. Im Experiment von Mergel et al. [252] wurde gezeigt, dass bei TI-Prozessen im Stoßsystem p – He der Hauptbeitrag des totalen Wirkungsquerschnitts bis $E_P = 500$ keV durch kinematischen Einfang und unabhängige Ionisation zustande kommt und die Thomas-Mechanismen erst bei sehr viel höheren Projektilenergien relevante Beiträge liefern. Nach der Analyse von Impulsverteilungen von Elektronen und dem Rückstoßion in [229] wurde der mögliche Anteil des P-e-e-Thomas-Prozesses für das Stoßsystem p – He bei $E_P = 630$ keV noch weiter reduziert.

Die Rechnung [251] gibt also einen Hinweis darauf, dass die Strukturen in unserem Verhältnis R dieselbe Natur haben können, nämlich die dynamische Projektil-Elektron- und Projektil-Targetkern-Kopplung und dies kann sehr wohl im IEM-Bild mit der Eikonalnäherung beschrieben werden. Die Elektron-Elektron-Wechselwirkung kann eine gewisse Rolle in der Höhe des Maximums im Ratio spielen, jedoch wird die Entstehung dieser Struktur bei $\theta \approx 0.5$ mrad im Rahmen der IEM-Beschreibung als quantenmechanische Interferenz der Einteilchenübergangsamplituden und der Eikonalphase für die Kern-Kern-Wechselwirkung erklärt.

6.2 Elektronendynamik im Stoßsystem $\text{He}^{2+} - \text{He}$

Genauso wie p – He ist dieses Stoßsystem ein Untersuchungsobjekt in vielen experimentellen und theoretischen Studien gewesen. Die intensive Forschung wurde nicht nur von dem Streben nach dem Verständnis der grundlegenden Stoßdynamik von Viel-elektronensystemen motiviert, sondern hatte auch praktische Gründe in angewandten Forschungsbereichen der Plasmaphysik und Fusion.

Das Stoßsystem $\text{He}^{2+} - \text{He}(1s^2)$ ist ein resonantes Zweielektronensystem und diese Eigenschaft gibt der Dynamik der Elektronen während des Stoßes ein gewisses Gepräge. Der große Korrelationsanteil im Grundzustand des Heliumatoms spiegelt sich auch in der dynamischen Korrelation und im Fall von Zweielektronenprozessen auch in dem Endzustand (nicht für alle Zweielektronenprozesse). Bei langsamen Stößen bedingt die gleiche Kernladung von Projektil und Target die Symmetrie der quasimolekularen Zustände. In der Tat ist der resonante Zweielektroneneinfang bei niedriger Projektilenergie viel stärker als der Einfacheinfang und erst mit steigender Energie (ab etwa $E_P \approx 15$ keV/amu) wird das Vorherrschen des Einelektroneneinfangs wiederhergestellt. Dieses interessante Merkmal wurde im Experiment [253, 254, 255] und theoretisch [256, 31, 257, 258] bestätigt. Obgleich bestimmte Diskrepanzen zwischen den theoretischen und gemessenen totalen Wirkungsquerschnitten (sowie Unterschiede zwischen verschiedenen Experimenten) noch in einzelnen Fällen bestehen, ist ein systematisches Bild schon in einem sehr breiten Projektilenergiebereich vorhanden.

Im Lichte der Anwendbarkeit von Responsemodellen und der Bedeutung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung wurden die Ein- und Zweielektronenprozesse in diesem Stoßsystem mit BGM in [164] untersucht. Bei der Verwendung des mikroskopischen

Responsepotentials in der BGM-Rechnung für dieses System wurden die Änderungen der totalen Wirkungsquerschnitte für verschiedene Ein- und Zweielektronenprozesse in verschiedene Richtungen beobachtet. Eine deutliche Verbesserung der Beschreibung im Vergleich zur BGM-Rechnung ohne Response wurde tatsächlich für den Doppeleinfang erreicht.

In diesem Abschnitt wird nicht das Ziel verfolgt, die Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment und auch die Unterschiede zwischen der BGM-Rechnung (mit und ohne Response) und TCBGM-Rechnung vollständig zu analysieren, sondern die TCBGM mit der Eikonalnäherung in der Anwendung auf differentielle Wirkungsquerschnitte für nichtelastische Ein- und Zweielektronenprozesse zu erproben und mit den neusten differentiellen COLTRIMS-Daten [229] zu vergleichen.

6.2.1 Totale Wirkungsquerschnitte für Einfach- und Doppeleinfang

Um die Anwendbarkeit der TCBGM für dieses Stoßsystem zu demonstrieren, sind in Abbildung 6.13 der totale Wirkungsquerschnitt für Einfacheinfang (ST) und in Abbildung 6.14 der totale Wirkungsquerschnitt für Doppeleinfang (DT) dargestellt.

Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten für diese TCS erfolgte mit IEM durch die Multinomialstatistik für Einteilchenübergangswahrscheinlichkeiten, also laut den Formeln

$$P^{ST} = 2p^T p^{1s} \quad (6.15)$$

$$P^{DT} = \begin{cases} 2p_1^T p_2^T & p_1^T \neq p_2^T \\ (p_1^T)^2 & p_1^T = p_2^T \end{cases} \quad (6.16)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit P^{DT} für Doppeleinfang hängt davon ab, ob die Elektronen in den gleichen oder in verschiedene Zustände eingefangen werden.

Wie früher schon erwähnt wurde, enthält die Multinomialstatistik eine vereinfachte Form der Darstellung des Endzustandes des Vielelektronenproblems als einfachen Produktzustand. Der statische Korrelationsanteil der Wellenfunktion wird in dieser Näherung vollständig vernachlässigt.

Der totale Wirkungsquerschnitt für Einfacheinfang wird mit diesem Modell sehr gut beschrieben, wie in Abbildung 6.13 zu erkennen ist. Der Vergleich mit verschiedenen experimentellen Wirkungsquerschnitten zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem TCS aus der TCBGM-Rechnung. Das weist auf sehr geringe dynamische Korrelationseffekte in diesem Prozess hin, da der Einfang tatsächlich in wasserstoffähnliche Endzustände mit $Z_P = 2$ stattfindet und die dynamischen Korrelationseffekte in der TCBGM-Rechnung explizit durch das fehlende Korrelationspotential ausgeschlossen sind.

Die Wahrscheinlichkeiten für Zweielektroneneinfang und entsprechend auch die TCS für diesen Zweielektronenprozess werden mit diesem Modell nur im Projektilenergiebereich $E_P > 20$ keV/amu gut beschrieben und die offensichtlichen Probleme im TCS bei niedrigen Projektilenergien können auf die problematische Darstellung des Endzustands und die dynamischen Korrelationseffekte zurückgeführt werden (s. Abbildung 6.14). Im Vergleich mit dieser TCBGM-Rechnung und auch mit der BGM-Rechnung

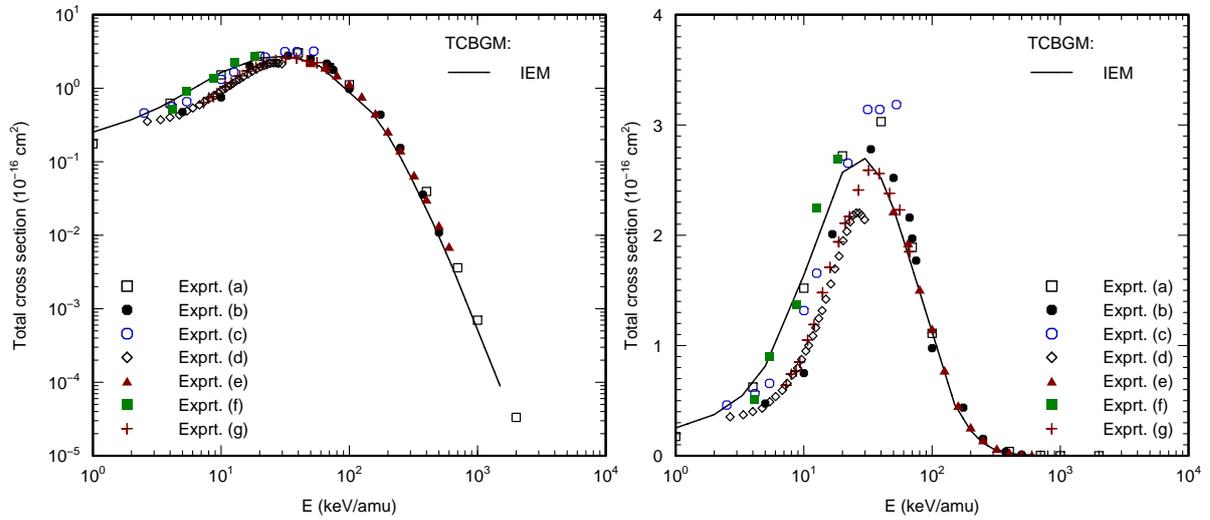


Abbildung 6.13: $\text{He}^{2+} - \text{He}$: Totaler Wirkungsquerschnitt für Einfacheinfang in alle Schalen als Funktion der Einschussenergie. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung mit IEM; Experiment: (a) [195], (b) [259, 260], (c) [253], (d) [255], (e) [231], (f) [254], (g) [232].

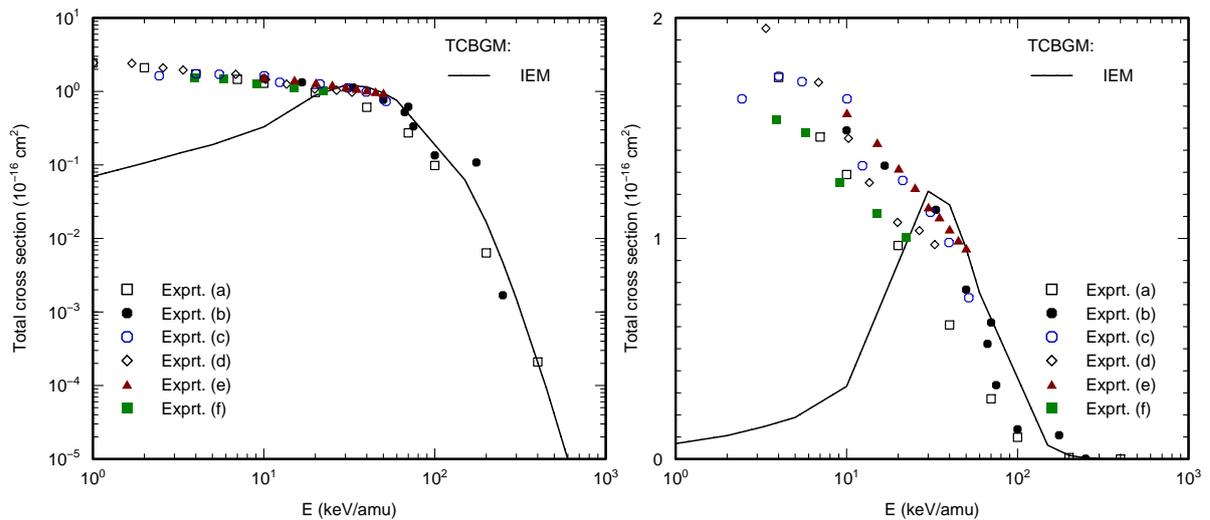


Abbildung 6.14: $\text{He}^{2+} - \text{He}$: Totaler Wirkungsquerschnitt für Doppeleinfang in alle Schalen als Funktion der Einschussenergie. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung mit IEM; Experiment: (a) [195], (b) [259, 260], (c) [253], (d) [261, 255], (e) [262], (f) [254].

ohne Response führt das Modell der mikroskopischen Response zu einer deutlichen Steigerung des Wirkungsquerschnittes für DT-Prozess im Bereich kleiner Projektilenergien [164]. Der zweifache Einfangprozess in diesem homonuklearen System ist ein resonanter Prozess und bei niedriger Energie mit erheblichen Korrelationseffekten verbunden. Im Sinne der TDDFT müsste die TCBGM als Einteilchenrechnung ein zeitabhängiges Korrelationspotential enthalten, und außerdem müsste eine konzeptionelle Änderung in der Auswertung der Zweifacheinfangwahrscheinlichkeit vorgenommen werden, um den Verlauf des TCSs für diesen Prozess vollständig zu reproduzieren.

Die Unterschiede zwischen dem mit der Multinomialstatistik berechneten theoretischen TCS und den experimentellen Daten sind jedoch nicht so erheblich bei höheren Energien entsprechend der Abbildung 6.14 in diesem Zweielektronenprozess. Es kann erwartet werden, dass die mit TCBGM berechneten Amplituden für differentielle Wirkungsquerschnitte mit IEM für die Zweielektronenübergangsamplitude ab $E_P \approx 20$ keV/amu anwendbar sind.

6.2.2 Differentielle Wirkungsquerschnitte für Ein- und Zweielektronenprozesse

Die Motivation für die theoretische Untersuchung des Stoßsystems $\text{He}^{2+} - \text{He}(1s^2)$ war wieder das umfangreiche Datenmaterial aus dem COLTRIMS-Experiment [229]. Diese Daten sind die einzigen differentiellen Daten für dieses Stoßsystem im Energiebereich $E_P = 40 - 630$ KeV/amu. Aus diesem Grund wurde die Nomenklatur aus [229] für die inelastischen Prozesse unverändert übernommen. Sie ist in Tabelle 6.3 zu-

Abkürzung	Endzustand	Erläuterung	Q-Wert
SC1	$He_P^+(1s) + He_T^+(1s)$		1.1 a.u.
SC2	$He_P^+(nl) + He_T^+(1s)$ bzw.	$n = 2$	-0.4 a.u.
	$He_P^+(1s) + He_T^+(nl)$		
SC3	$He_P^+(nl) + He_T^+(1s)$ bzw.	$n \geq 3$	-0.68 a.u.
	$He_P^+(1s) + He_T^+(nl)$		
SC4	$He_P^+(nl) + He_T^+(nl)$	$n \geq 2$	-1.9 a.u.
DC1	$He_P(1s^2) + He_T^{2+}$		0.0 a.u.
DC2	$He_P^+(1s, nl) + He_T^{2+}$	$n \geq 2$	-0.73 a.u.

Tabelle 6.3: Verschiedene Reaktionskanäle im Stoßsystem $\text{He}^{2+} - \text{He}(1s^2)$ und deren verwendete Nomenklatur.

sammengefasst. Die Auflösung der Prozesse folgt den Möglichkeiten des COLTRIMS-Experiments. In diesem Experiment wurden Ionen ${}^3\text{He}^{2+}$ als Projektile und ${}^4\text{He}(1s^2)$ als Targetatome verwendet, um diese effektiv unterscheiden zu können. Mit dem IEM können alle möglichen Kanäle im einzelnen Prozess aufgelöst werden. Für den Vergleich mit dem Experiment werden aber die einzelnen differentiellen Wirkungsquerschnitte, die den Übergängen in spezifische Zustände entsprechen, gemäß dem IEM summiert. Im COLTRIMS-Experiment sind nur die relativen Werte der DCS messbar. Diese Da-

ten wurden in [229] durch die entsprechende Integration über den Raumwinkel auf die in den Abbildungen 6.13 und 6.14 gezeigten experimentellen absoluten TCS normiert.

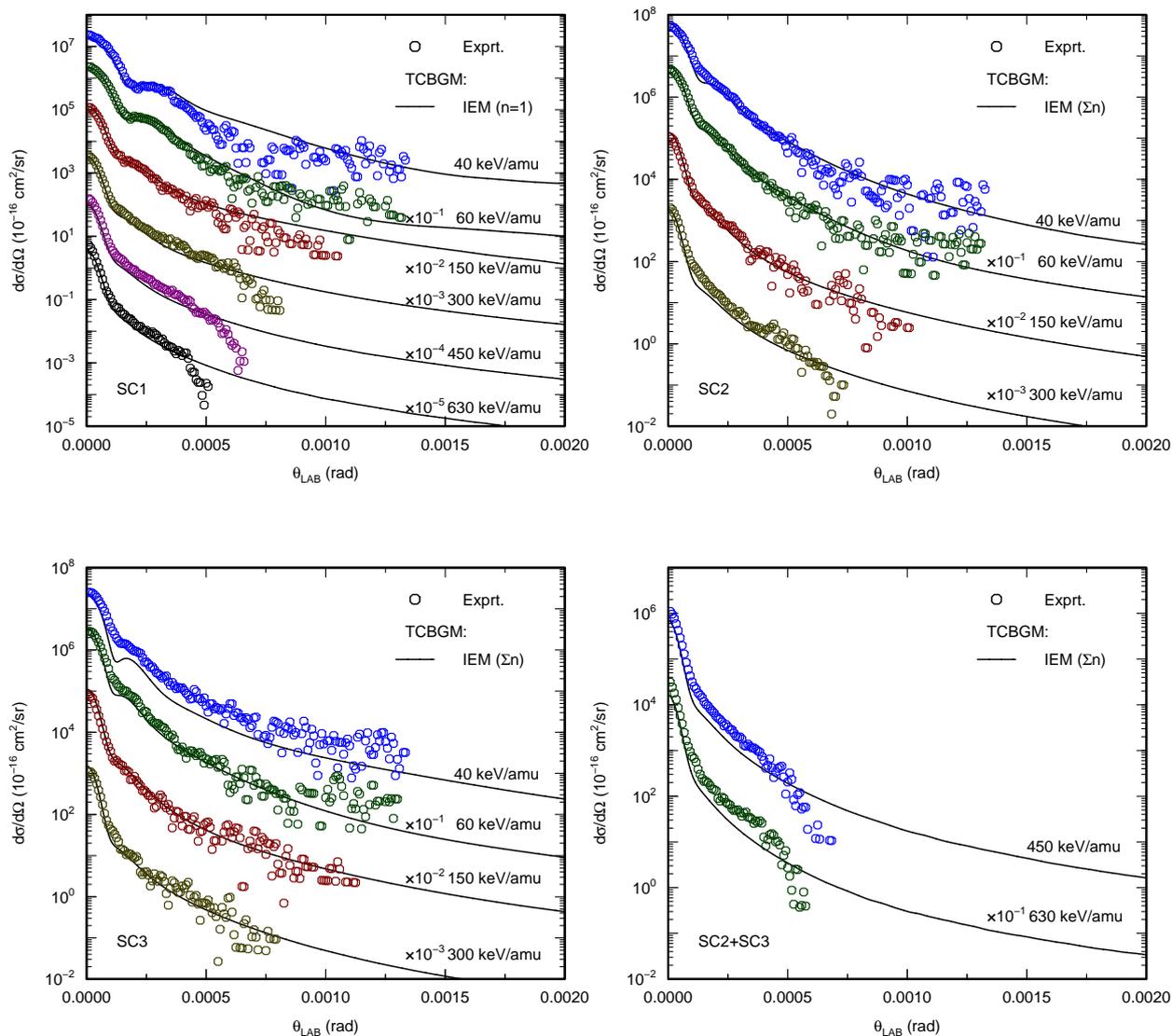


Abbildung 6.15: $\text{He}^{2+} - \text{He}$, $E_P = 40 - 630$ keV/amu: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfang- und Transferanregungsprozesse (SC1, SC2, SC3) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung. Experiment: [229].

Die in der Abbildung 6.15 dargestellten theoretischen und experimentellen differentiellen Wirkungsquerschnitte beziehen sich auf ähnliche wie die in Abschnitt 6.1 diskutierten $p - \text{He}$ Stöße. Jedoch sind die aufgelösten Prozesse verschieden in beiden Stoßsystemen und nur im Fall des SC1-Prozesses sind eine Interpretation und der Vergleich der entsprechenden DCS möglich. Das ist aber auch ausreichend um zwei Hauptmerkmale im DCS für den SC1-Prozess bei $E_P = 40 - 60$ keV/amu zu erkennen. Erstens ist die Interferenzstruktur im Bereich von kleinen Winkeln sowohl im Experiment als auch in theoretischen DCS anwesend. Sie verflacht sich mit steigender Projektilenergie und die theoretischen TCBGM-DCS reproduzieren dieses Verhalten

sehr genau. Im Stoßsystem $p - \text{He}$ wurden ähnliche Strukturen in theoretischen Wirkungsquerschnitten im Gegensatz zu dem Experiment beobachtbar. Zweitens sind in diesem Energiebereich $E_P = 40 - 60 \text{ keV/amu}$ wieder die Oszillationen bei größeren Streuwinkeln beobachtbar. Diese fehlen in den theoretischen Wirkungsquerschnitten, jedoch wird der gemittelte Verlauf der experimentellen DCS mit den TCBGM-DCS sehr gut wiedergegeben. In [229] wird behauptet, dass diese Oszillationen durch die Interferenz von verschiedenen Reaktionswegen entstehen, bei denen der Übergang in den molekularen Grundzustand bei der Annäherung bzw. der Entfernung der Kerne stattfindet.

Insgesamt ist die Übereinstimmung mit dem Experiment trotzdem sehr gut und die theoretischen DCS für den SC1-Prozess geben auch den Eindruck, als ob die theoretische Beschreibung in diesem System besser als im System $p - \text{He}$ ist. Diesen Eindruck, dass das IEM für TCBGM-Amplituden in der Eikonalnäherung ein sehr gutes Modell für dieses Stoßsystem ist, bestätigen auch die theoretischen DCS für weitere Prozesse (SC2, SC3 und SC2+SC3). Im SC2-Prozess, in dem der Einfacheinfang in die $n = 2$ Zustände mit Transferanregung (Einfang in den Grundzustand + Anregung in $n = 2$ Zustände) addiert wird, wird eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Experiment erreicht, was eigentlich gänzlich unerwartet nach den Ergebnissen für Transferanregung im Stoßsystem $p - \text{He}$ ist. Dasselbe trifft auf die DCS für den SC3-Prozess zu, bei dem die experimentellen Daten nur für $E_P = 40 \text{ keV/amu}$ etwas höher als die theoretischen DCS liegen. Differentielle Wirkungsquerschnitte für Prozesse SC2+SC3 bei $E_P = 450 - 630 \text{ keV}$ werden von der Theorie auch ein wenig unterschätzt, aber insgesamt kann man sagen, dass alle SC1-, SC2- und SC3-Prozesse aus der Tabelle 6.3 zufriedenstellend mit IEM beschrieben werden.

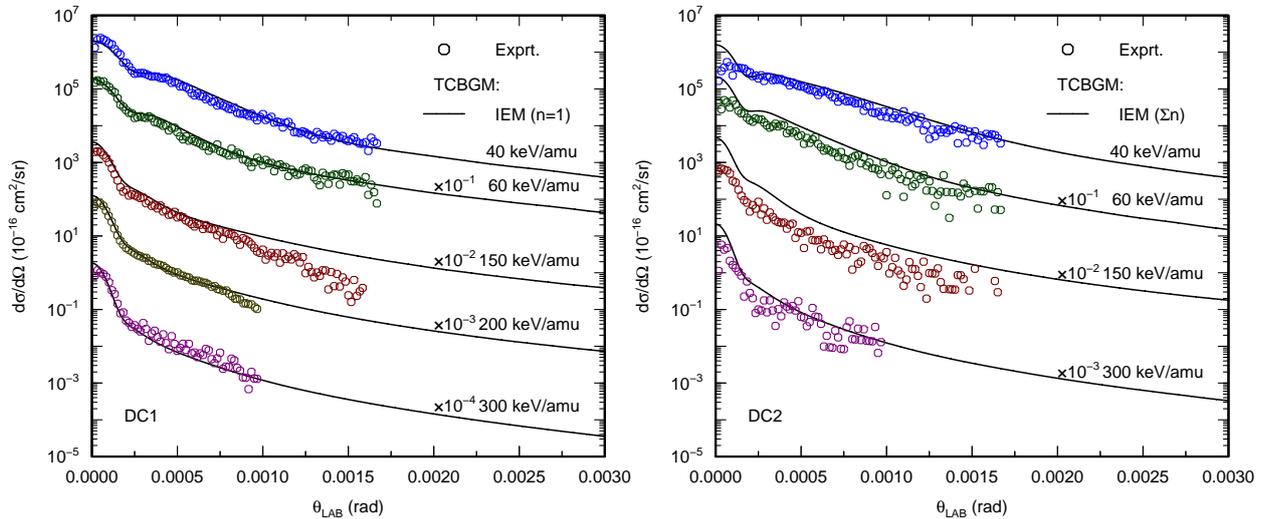


Abbildung 6.16: $\text{He}^{2+} - \text{He}$, $E_P = 40 - 300 \text{ keV/amu}$: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Doppeleinfangprozess (DC1) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung. Experiment: [229].

Die nächsten DCS in der Abbildung 6.16 bereiten auch einige Überraschungen. Trotz der IEM-Beschreibung des Endzustands bei der Berechnung der TCBGM-Amplituden ohne jegliche Korrelation werden experimentelle DCS für den DC1-Prozess

ausgezeichnet reproduziert. Für den DC2-Prozess (s. Tabelle 6.3) sind einige Discrepanzen zwischen Theorie und Experiment erkennbar. Das ist ein sehr wichtiges Ergebnis dieser Arbeit, da die berechneten theoretischen DCS für DC1 zeigen, dass für eine angemessene Beschreibung des Doppeleinfangs in den Grundzustand in diesem Stoßsystem keine physikalischen Effekte der dynamischen und der statischen Korrelation im Anfangs- und Endzustand in diesem Energiebereich erforderlich sind. In den CI³-Rechnungen mit statischer Korrelation im Anfangs- und Endzustand [263, 264] wurde im Stoßsystem ${}^4\text{He}^{2+} - {}^4\text{He}(1s^2)$ bei der nur ein wenig höheren Energie $E_P = 1500 \text{ keV} = 375 \text{ keV/amu}$ gezeigt, dass nur eine leichte Verbesserung des DCS für Doppeleinfang in den Grundzustand erreicht wird, falls die statische Korrelation einbezogen wird. Eine Auswirkung der statischen Korrelation auf den totalen Wirkungsquerschnitt konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die Abbildung 6.17 zeigt die in dieser Arbeit mit TCBGM berechneten DCS für Doppeleinfang in $n = 1$ und in alle Schalen im Vergleich mit dem Experiment [264], mit der CI-Rechnung [263, 264] und mit CDW-Rechnungen [94].

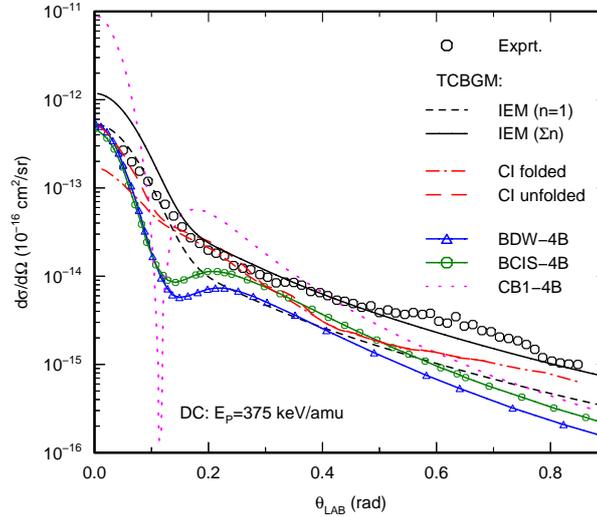


Abbildung 6.17: ${}^4\text{He}^{2+} - {}^4\text{He}$, $E_P = 375 \text{ keV/amu}$: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Doppeleinfang als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung für Doppeleinfang in die erste Schale (IEM ($n = 1$)) und in alle Schalen (IEM (Σn)). Weitere Theorien: „CI folded“ und „CI unfolded“ sind CDW-Rechnungen mit statischer Korrelation im Anfangs- und Endzustand [263, 264], BDW-4B, BCIS-4B und CB1-4B [94]. Experiment: Doppeleinfang in alle Schalen [264].

In der CI-Rechnung wurden nur Übergänge zwischen $1s$ -Zuständen berechnet und nichts über die Effekte der Korrelation in den angeregten Zuständen gesagt. Dass diese Effekte wichtig sein können, weisen die in dieser Arbeit mit TCBGM-IEM berechneten DCS für DC2-Prozesse indirekt auf. Jedoch kann die Rolle der Korrelation für die Projektilenergie $E_P = 375 \text{ keV/amu}$ anhand der Abbildung 6.17 nicht nachgewiesen werden. Der Vergleich zwischen den DCS-Kurven aus der TCBGM-Rechnung für Doppeleinfang in die erste Schale (IEM ($n = 1$)) und in alle Schalen (IEM (Σn)), sowie mit dem Experiment, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung des IEM (Σn)-DCS mit

³Configuration Interaction

dem Experiment für die Winkel $\theta_{LAB} \geq 0.2$ mrad. Bei kleineren Winkeln liegen die IEM (Σn)-DCS deutlich höher. Für den direkten Vergleich mit dem Experiment [264] wurden die CI-Rechnungen aber mit der experimentellen Auflösungsfunktion (die nicht veröffentlicht wurde) gefaltet. Der Effekt dieser Prozedur ist durch Vergleich der DCS aus der CI-Rechnung (CI folded und CI unfolded) deutlich zu erkennen: die Faltung des theoretischen Wirkungsquerschnittes mit der experimentellen Auflösungsfunktion reduziert vor allem die Werte im Bereich kleiner Winkel. Der DCS im Bereich von Winkeln $\theta_{LAB} \geq 0.2$ mrad bleibt jedoch unverändert. Es ist jetzt leicht zu erkennen, welche Folgen eine solche Faltung auf den IEM (Σn)-DCS haben könnte. Man kann vermuten, dass eine Übereinstimmung des theoretischen TCBGM-DCS mit dem Experiment im gesamten Winkelbereich erreicht wird. Die Übereinstimmung des DCS aus der TCBGM-IEM-Rechnung mit dem Experiment sagt aus, dass keine dynamische und statische Korrelation im Anfangs- und Endzustand bei dieser Projektilenergie für eine korrekte Beschreibung notwendig ist.

Alle anderen CDW-Wirkungsquerschnitte in Abbildung 6.17 wurden nur für Doppeleinfang in den Grundzustand des Heliumatoms berechnet. Der entsprechende DCS aus der TCBGM-Rechnung (IEM ($n = 1$)) ist vergleichbar mit den DCS aus den BDW-4B und BCIS-4B Rechnungen [94], die aber eine etwas andere Asymptotik bei größeren Winkeln und auch einige Strukturen (die schon aus den Wirkungsquerschnitten für Einfacheinfang im Stoßsystem $p - \text{He}$ bekannt sind) bei kleineren Winkeln haben.

Eine weitere wichtige Aussage, die mit diesen und früheren Wirkungsquerschnitten in der Abbildung 6.16 gemacht werden kann, besteht darin, dass die Qualität der elektronischen Übergangsamplituden, die für die Modellierung der Zweielektronenamplitude verwendet werden, im Rahmen des IEMs entscheidend ist, wenn die DCS mit dem T-Matrixelement in Eikonalnäherung berechnet werden sollen. Die BDW-4B-Rechnungen, die die elektronischen Übergangsamplituden nicht aus einer dynamischen Rechnung einbeziehen, zeigen sogar für den Einfang in den Grundzustand deutlich bescheidenere Ergebnisse für diesen Zweielektronenprozess [265].

Die Abbildung 6.18 zeigt die theoretischen DCS im Vergleich mit dem Experiment für SC4-Prozesse, bei denen ein „Gemisch“ von sehr verschiedenen Transferanregungsprozessen in die Schalen $n \geq 2$ involviert ist. Die Nomenklatur für den SC4-Prozess in diesem System entspricht derselben für das Stoßsystem $p - \text{He}$ (in der Abbildung 6.10) und dieselben Probleme sind auch hier zu sehen. Mit steigender Projektilenergie fehlt den theoretischen DCS ein Beitrag. Dass dies nicht nur ein Zusatzterm in der Summe, sondern etwas tiefer Liegendes ist, zeigt aber der DCS für $E_P = 60$ keV/amu, in dem die theoretische Kurve nicht nur plötzlich höher als das Experiment ist (was auch mit der Normierungsprozedur erklärbar wäre), sondern einen anderen Verlauf bei sehr kleinen Winkeln hat. Bei diesem relativ langsamen Stoß kann keine definitive Aussage darüber gemacht werden, dass dieser Unterschied ausschließlich von den Problemen in der Beschreibung der Projektil-Elektron-Streuprozesse stammt. Eher zeigt es, dass die allgemeine Beschreibung von Streuamplituden, die den Übergängen in angeregte Zustände entsprechen und mit der Formel für die Eikonale Streuamplitude (4.62) berechnet werden, nicht vollständig richtig ist. Wie gut die Theorie die experimentellen Wirkungsquerschnitte beschreiben kann, hängt natürlich dann davon ab, ob die Form des T-Matrixelements in der Eikonalnäherung und auch das IEM für stoßparameter-

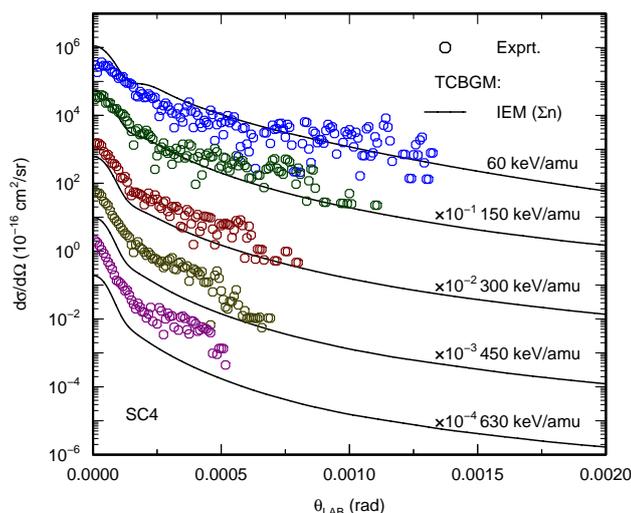


Abbildung 6.18: $\text{He}^{2+} - \text{He}$, $E_P = 60 - 630$ keV/amu: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfang und Transferanregung (SC4) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung. Experiment: [229].

abhängige Zweielektronenübergangsamplitude ausreichend gute Näherungen sind.

Abschließend lässt sich feststellen, dass das in dieser Arbeit verwendete IEM-Modell für die Berechnung der DCS eine gute Beschreibung der Zweielektronenprozesse in diesem Stoßsystem im ganzen betrachteten Energiebereich 40 – 630 keV/amu erlaubt, unter der Bedingung, dass mindestens ein Elektron im Prozess nach dem Stoß im Grundzustand des Projektils oder Targets beobachtet wird. In den Prozessen, in denen beide Elektronen nach dem Stoß in angeregten Zuständen (egal ob im Projektil oder im Target) detektiert werden, treten Diskrepanzen mit experimentellen DCS auf. Mit steigender Projektilenergie wird die Tendenz der steigenden Unterschätzung der experimentellen Daten der Theorie für den SC4-Prozess beobachtet. Eine eindeutige Aussage über die Bedeutung der Korrelationseffekte, die zu solchen Unterschieden zwischen theoretischen und experimentellen DCS führen können, kann aber nicht gemacht werden, da diese Effekte vernachlässigbar klein im DC1-Prozess (Stoßsystem ${}^3\text{He}^{2+} - {}^4\text{He}(1s^2)$) und im Doppeleinfang in alle Schalen bei der Energie $E_P = 375$ keV/amu im Stoßsystem ${}^4\text{He}^{2+} - {}^4\text{He}(1s^2)$ festgestellt wurden. Nur den Wirkungsquerschnitten für DC2- und SC4-Prozesse könnte die Schwäche der Beschreibung des Endzustandes im IEM-Bild (also für stoßparameterabhängige Zweielektronenübergangsamplitude) zugeschrieben werden, aber genauso könnten sich hier auch die Schwächen der Eikonalnäherung zeigen. Die DCS für SC1-SC3 und auch für DC1 in den Abbildungen 6.15 und 6.16 weisen darauf hin, dass diese Effekte das gesamte Modell nicht besonders beeinträchtigen.

6.3 Elektronendynamik im Stoßsystem $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$ ($q=15-18$)

Die Physik von hochgeladenen Ionen ist eines der wichtigsten und aktivsten Gebiete der modernen Atomphysik und die Stöße von schweren hochgeladenen Ionen mit Atomen

werden schon seit langer Zeit erforscht [266, 267]. Das langandauernde Interesse kann nicht nur durch rein theoretische Neugier erklärt werden, sondern hatte auch praktische Belange. Solche Zusammenstöße sind in der Vorbereitung des hochionisierten Plasmas für Fusionszwecke besonders wichtig. Die Diagnostik des astrophysikalischen fotoionisierten Plasmas beruht ebenfalls auf Wirkungsquerschnitten für Elektroneneinfang bei niedrigen Energien. Die Einfangprozesse in Stößen mit hochgeladenen Ionen können auch für die Erzeugung kohärenter Röntgen-Strahlung verwendet werden [267].

Stoßsysteme von schweren hochgeladenen Ionen mit Heliumatomen und insbesondere $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$ Systeme können auch als ein bezeichnendes Beispiel betrachtet werden, bei dem verschiedene Theorien zugleich mit dem beträchtlichen Fortschritt immer wieder ins Stocken geraten sind. Vor allem betrifft das die Zweielektronenprozesse. Die Stoßsysteme $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$ wurden in den letzten Jahrzehnten in den Experimenten „zweiter Welle“ mit den spektroskopischen Methoden und der COLTRIMS-Technik untersucht [268, 269, 270, 271, 272]. In solchen Systemen dominiert bei niedrigen Energien (Projektilgeschwindigkeit kleiner oder vergleichbar mit der klassischen Geschwindigkeit der Targetelektronen) meistens der Einfacheinfangprozess und findet überwiegend bei großen internuklearen Abständen in wenige und sehr spezifische Endzustände statt. In diesem Geschwindigkeitsregime ist die Ionisation sehr unwahrscheinlich. Es wurde in diesen Experimenten auch festgestellt, dass die Prozesse mit zwei aktiven Elektronen, wie Doppeleinfang oder Transferionisation, bei diesen Energien mit deutlich kleiner Wahrscheinlichkeit als der Einfacheinfang stattfinden [273].

Die Basisentwicklungsmethoden gehören seit langer Zeit zu den Methoden, die im Energiebereich von wenigen keV nicht nur totale, sondern auch zustandsspezifische und differentielle Wirkungsquerschnitte liefern können. Solche Rechnungen für C^{5+} Projektile wurden z. B. von Fritsch und Lin [188] und für B^{4+} und auch C^{5+} von Hansen et al. [274, 275] durchgeführt. Jedoch muss die Theorie mit steigender Projektilladung eine immer größere Zahl von Endzuständen am Projektil einbeziehen, um die Dynamik zu reproduzieren. Das fordert eine sehr akkurate Behandlung von vielen Basisfunktionen und die Größe der Basis legt schon im Prinzip die Begrenzungen der Basisentwicklungsmethoden fest. Angesichts steigender Rechenleistung und Weiterentwicklung der Methoden könnte man trotzdem den Eindruck bekommen, dass die Ermittlung der totalen Wirkungsquerschnitte für solche Systeme bereits auf bloße Routinearbeit reduziert wurde. Wenn für die Einelektronensysteme dies noch mit beschränkter Gewissheit behauptet werden kann, gehören die Zweielektronensysteme aber zu den Vielelektronensystemen mit allen bekannten Problemen der Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Keine Rechnungen für $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$ mit $q = 15 - 18$ wurden bis jetzt mit den Basisentwicklungsmethoden veröffentlicht. Man wendet sich bei solchen hohen Projektilladungen vor allem relativ einfachen klassischen Modellen zu, wie der Over-Barrier-Methode (OBM), dem Landau-Zener-Modell (LZ), oder CTMC und nCTMC. Diese Rechnungen geben im Wesentlichen die Physik der Einelektronenprozesse wieder und erlauben in erster Näherung die Prozesse zu verstehen. Quantitativ können diese Modelle jedoch nur mit beschränktem Erfolg eingesetzt werden, und z. B. im System $\text{Ar}^{16+} - \text{He}$ treten deutliche Diskrepanzen in den DCS bereits für Einfacheinfang zwischen dem LZ-Modell und dem Experiment auf [272].

Die Effizienz der TCBGM wurde schon in vielen Stoßsystemen und insbesondere auch mit hochgeladenen Projektilionen bewiesen. Die Systeme $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$ mit

$q = 15 - 18$ können als ein guter Test für TCBGM betrachtet werden, aber auch die Abwesenheit von ab-initio-Rechnungen für diese Stoßsysteme geben eine Gelegenheit hier neue Erkenntnisse über die Elektronendynamik zu bekommen. Es ist klar, dass mit diesem Stoßsystem der TCBGM eine Herausforderung gestellt wird, da die Beschreibung der Transferprozesse in sehr hoch angeregte Zustände benötigt wird, um ein vollständiges Bild zu bekommen. Frühere [270, 272] und auch neue schalenspezifische experimentelle Daten [276] geben die Möglichkeit, nicht nur die totalen Wirkungsquerschnitte präzise einzuschätzen, sondern auch winkeldifferentielle Wirkungsquerschnitte für Projektilstreuung bei dem Einfacheinfangprozess schalenspezifisch zu vergleichen. Diese DCS können helfen auch einige im letzten Abschnitt gestellte Fragen über die möglicherweise nicht genaue Beschreibung der DCS für angeregte Zustände im Rahmen des IEMs mit TCBGM-Amplituden in der Eikonalnäherung zu beantworten.

6.3.1 Einfacheinfang

Die Stoßsysteme $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$ mit $q = 15 - 18$ wurden im letzten Experiment bei der Projektilenergie $E_P = 14 \text{ keV} \times q$ untersucht [276]. Die aktuelle TCBGM-Rechnung orientiert sich vor allem an den Daten aus diesen Experimenten. Wie schon erwähnt, werden bei diesen Energien vor allem hochangeregte Zustände des Ions Ar^{q+} in den Einfangprozessen bevölkert. Das verlangt in der Rechnung eine Basis mit sehr vielen Projektilzuständen. In der aktuellen Rechnung wurden die 20 KLMN-Zustände des Heliumatoms, genauso wie in anderen Rechnungen in dieser Arbeit, genommen. Wasserstoffartige Orbitale von $n = 3$ bis $n = 10$ (insgesamt 216) wurden als Projektilzustände hinzugefügt. Damit wurde die plausible Vermutung gemacht, dass die Schalen $n = 1$ und $n = 2$ am Projektil keine Rolle in der Dynamik und bei der Auswertung spielen und für die Ionen mit $q < 18$ entsprechend auch die tiefsitzenden Elektronen am Projektil „eingefroren“ werden. Diese Vermutung basiert auf der Betrachtung der Bindungsenergien und auf den früheren Experimenten, in denen die steigende Dominanz von niedrigen Schalen am Projektil im Einfacheinfang nur bei sehr hohen Energien gesehen wurde [272]. Zusätzlich wurden 26 BGM-Pseudozustände in die Basis aufgenommen, so dass insgesamt 262 Wellenfunktionen die Dynamik der Elektronen in der TCBGM-Rechnung in diesen Stoßsystemen beschreiben. Für eine ausreichende Auflösung der Phase der elektronischen Übergangsamplituden (für die Berechnung der phasenempfindlichen DCS) wurden die Einteilchengleichungen für insgesamt 363 Stoßparameter zwischen 0.2 und 20 a.u. mit dem TCBGM-Programm propagiert. Einen ersten Eindruck von der TCBGM-Rechnung kann man aus den schalenspezifischen stoßparameterabhängigen Übergangsamplituden für Einfacheinfang in der Abbildung 6.19 für alle vier Stoßsysteme erhalten. Die LAB-Projektilenergien E_P betragen entsprechend dem Experiment 6.30 keV/amu für Ar^{18+} , 5.95 keV/amu für Ar^{17+} , 5.60 keV/amu für Ar^{16+} und 5.25 keV/amu für Ar^{15+} [276].

Schon anhand dieser Abbildung können verschiedene Informationen über die Stoßsysteme und die Dynamik des Einfangprozesses abgeleitet werden. Deutlich zu erkennen ist in allen vier Fällen, dass mit steigender Projektilladung die Bevölkerung der Zustände in die Richtung zu höheren n verschoben wird. Der Einfluss der Änderung der Projektilenergie kann hier vernachlässigt werden, da diese Abhängigkeit nicht so schnell mit der Projektilgeschwindigkeit skaliert [272]. Die Hauptbeiträge zu den Übergang-

6.3. Elektronendynamik im Stoßsystem $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$ ($q=15-18$)

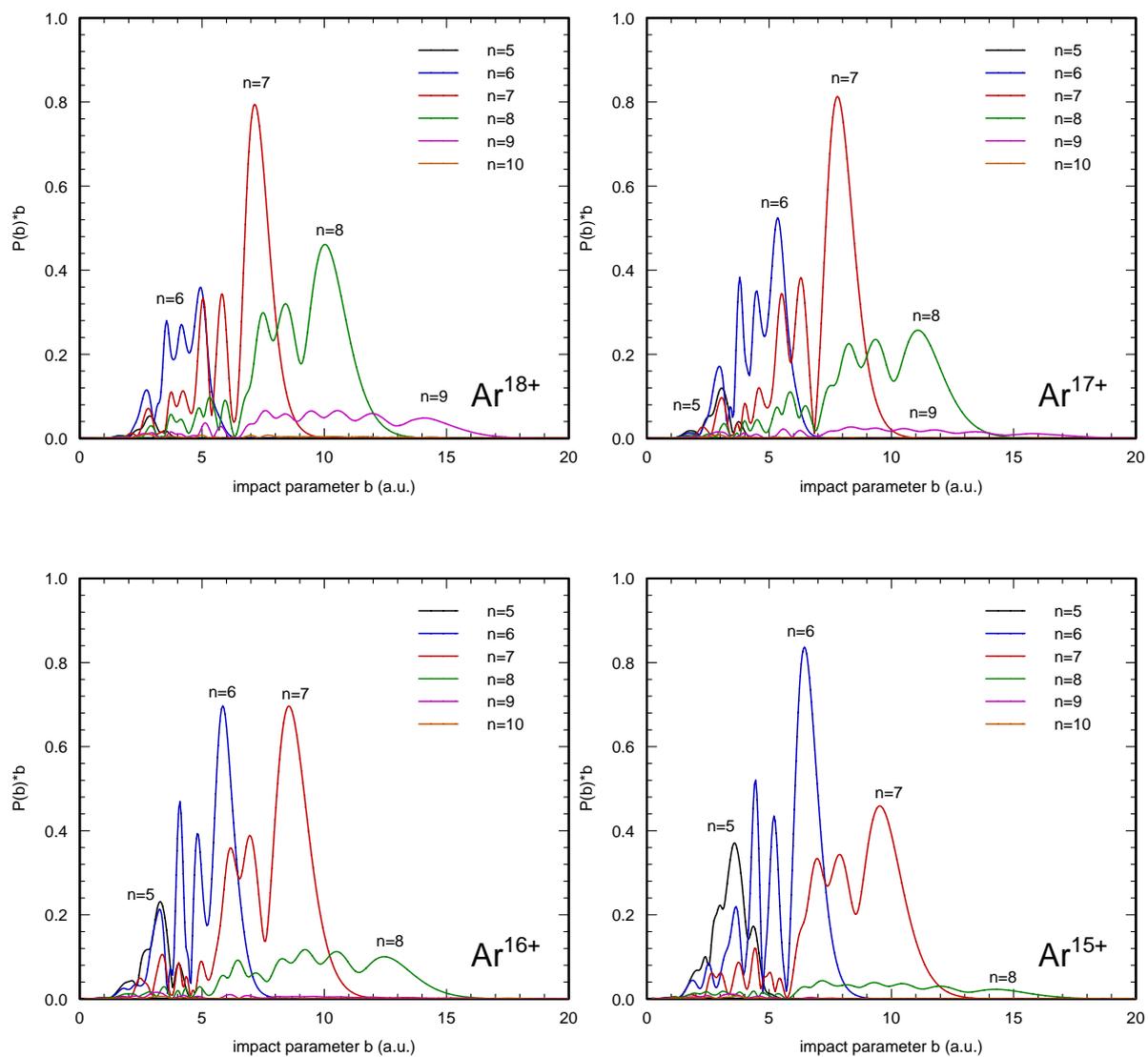


Abbildung 6.19: $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$, $q = 15 - 18$, $E_P = 14 \text{ keV} \times q$: Mit dem Stoßparameter gewichtete schalenspezifische IEM-Übergangswahrscheinlichkeiten für Eielektroneneinfang als Funktion des Stoßparameters.

samplituden bei den dominierenden Schalen kommen aus wenigen engen Bereichen von Stoßparametern. Diese Bereiche von Stoßparametern sind wiederum auch im Bereich zwischen 3 und 12 a.u begrenzt. Qualitativ entspricht das den Erkenntnissen aus früheren Arbeiten zu anderen Stoßsystemen mit hochgeladenen Ionen [277]. Die schwach besetzten Schalen liefern Beiträge fast aus dem ganzen Stoßparameterbereich und die Strukturen sind sehr verschmiert. Dank dem sehr engen Stoßparametergitter wurden alle Strukturen sehr gut aufgelöst und bei dem Blick auf diese Wahrscheinlichkeiten kann erwartet werden, dass die mit den stoßparameterabhängigen Übergangsamplituden berechneten DCS auch sehr reiche Strukturen besitzen werden.

Die absoluten Wirkungsquerschnitte aus der TCBGM-Rechnung für Einfacheinfang in verschiedene Schalen sind in den Tabellen 6.4-6.7 für alle Projektile gegeben. Die COLTRIMS-Experimente liefern jedoch nur relative Wirkungsquerschnitte und für die Normierung braucht man absolute Daten aus anderen Messungen. Die relativen schalenspezifischen TCS (Verhältnisse der totalen Wirkungsquerschnitte) können aber ohne diese Prozedur direkt mit dem Experiment verglichen werden. Das ist auch deshalb günstig, weil absolute Daten noch nicht in ausreichender Menge vorhanden sind und dadurch den Vergleich beeinträchtigen können. Die nCTMC-Rechnung [270] sagt den TCS $22 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ für den ST Prozess bei $E_P = 6.75 \text{ keV/amu}$ für das Stoßsystem $\text{Ar}^{18+} - \text{He}$ voraus, was etwa 20% kleiner als der TCS $26.86 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ bei $E_P = 6.30 \text{ keV/amu}$ aus der TCBGM-Rechnung ist. Angesichts der langsamen Skalierung des TCS mit der Projektilenergie in solchen Stoßsystemen sind beide Rechnungen vergleichbar und stimmen gut überein. Die allgemeine Beobachtung für den Einfang in die hochangeregten Schalen der hochgeladenen Ionen ist wie folgt: mit steigender Energie werden die schalenspezifischen TCS für höhere Schalen steigen, die Energieabhängigkeit des gesamten TCSs bleibt aber schwach [273]. Die gesamten TCS steigen langsam mit der Projektilladung. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Arbeit [278] überein, in der die TCS für $\text{Ar}^{q+} - \text{He}(1s^2)$, $q = 8 - 16$ bei kleinerer Energie $E_P = 2.3 \text{ keV} \times q$ gemessen wurden.

Cederquist et al. [279] haben absolute Werte von totalen und schalenspezifischen TCS in diesen Stoßsystemen bei $E_P = 3.35 \text{ keV} \times q$ direkt mit der Translationsenergie-Spektroskopie in der Gaszelle gemessen. Die Projektilenergie ist in diesem Experiment etwa vier mal kleiner als im COLTRIMS-Experiment [276] und in der vorliegenden TCBGM-Rechnung. Die Unterschiede zwischen absoluten Werten von schalenspezifischen und totalen TCS aus dem Experiment [279] und aus der TCBGM-Rechnung sind jedoch beträchtlich. Zum Beispiel beträgt der totale Wirkungsquerschnitt aus dem Experiment [279] für $\text{Ar}^{16+} - \text{He}$ bei $E_P = 1.34 \text{ keV/amu}$ etwa $39 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ (vgl. mit $25.71 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ aus der TCBGM-Rechnung bei $E_P = 5.60 \text{ keV/amu}$). Eine derartig starke Energieabhängigkeit widerspricht der Erfahrung für diese Systeme und kann nicht vollständig mit der Energieskalierung und mit dem Meßfehler erklärt werden. Noch höhere absolute Werte für den gesamten TCS im ST Prozess wurden in [273] für $\text{Ar}^{16+} - \text{He}$ gemessen. Die relativ gute Übereinstimmung zwischen beiden Theorien (TCBGM und nCTMC) kann also täuschend sein. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Unterschiede zwischen experimentellen TCS und TCS aus der TCBGM-Rechnung durch Probleme mit der Basiskonvergenz verursacht sind. Um diese Unsicherheit in den absoluten Werten aus dem Vergleich auszuschließen, sind die relativen Anteile der TCS in verschiedene Schalen für alle vier Stoßsysteme in Abbildung 6.20 dargestellt. Zusätz-

lich zeigt die Abbildung auch die relativen TCS aus anderen Experimenten [270, 272] und auch die nCTMC-Rechnung für das Stoßsystem $\text{Ar}^{18+} - \text{He}$. Die anderen Experimente und die nCTMC-Rechnung wurden bei etwas anderer Projektilenergie (s. Abbildung 6.20) durchgeführt. Das ist jedoch für unsere Zwecke nicht kritisch, da die relativen Anteile der totalen Wirkungsquerschnitte, wie schon erwähnt wurde, auch nur sehr langsam mit der Projektilenergie skalieren.

n	σ_n		σ_n/σ_{total}	
	TCBGM(I) ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$)	TCBGM(I)	COLTRIMS (1)	
5	0.02	0.001		
6	1.20	0.045	0.01	
7	8.15	0.304	0.38	
8	15.80	0.588	0.55	
9	1.63	0.061	0.05	
10	0.05	0.002	0.02	
Σn	26.86			

Tabelle 6.4: $\text{Ar}^{18+} - \text{He}$, $E_P = 6.30 \text{ keV/amu}$: Schalenspezifische absolute und relative totale Wirkungsquerschnitte. TCBGM(I) ist der in dieser Arbeit mit (4.40) berechnete TCS im Rahmen des IEMs für die Zweielektronenübergangsamplitude. Experiment: COLTRIMS (1) [276].

n	σ_n		σ_n/σ_{total}	
	TCBGM(I) ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$)	TCBGM(I)	COLTRIMS (1)	
5	0.08	0.003		
6	2.52	0.098	0.02	
7	13.44	0.523	0.67	
8	0.93	0.361	0.29	
9	0.36	0.014	0.03	
10	0.02	0.001		
Σn	25.68			

Tabelle 6.5: $\text{Ar}^{17+} - \text{He}$, $E_P = 5.95 \text{ keV/amu}$: Schalenspezifische absolute und relative totale Wirkungsquerschnitte. TCBGM(I) ist der in dieser Arbeit mit (4.40) berechnete TCS im Rahmen des IEMs für die Zweielektronenübergangsamplitude. Experiment: COLTRIMS (1) [276].

Die theoretischen TCS können mit zwei verschiedenen Formeln (4.40) und (4.37) berechnet werden. Sie liefern sehr ähnliche Ergebnisse, wenn die DCS mit (4.37) bis zu einem ausreichend großen Winkel integriert werden. Diese Prozedur wurde als Konsistenzprüfung tatsächlich für alle Stoßsysteme in dieser Arbeit durchgeführt. Die experimentellen Messungen liefern Daten, die von einem begrenzten Winkelbereich stammen, da die Winkelakzeptanz des Detektors begrenzt ist. Um einen möglichst exakten Vergleich mit dem Experiment zu erreichen, wurden die TCS aus den DCS mit (4.37)

n	σ_n		σ_n/σ_{total}	
	TCBGM(I) ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$)	TCBGM(I)	TCBGM(I)	COLTRIMS (1)
5	0.29	0.011		
6	4.46	0.173		0.08
7	17.70	0.688		0.82
8	3.16	0.123		0.08
9	0.09	0.004		0.02
10	0.01	0.0003		
$\sum n$	25.71			

Tabelle 6.6: $\text{Ar}^{16+} - \text{He}$, $E_P = 5.60 \text{ keV/amu}$: Schalenspezifische absolute und relative totale Wirkungsquerschnitte. TCBGM(I) ist der in dieser Arbeit mit (4.40) berechnete TCS im Rahmen des IEMs für die Zweielektronenübergangsamplitude. Experiment: COLTRIMS (1) [276].

n	σ_n		σ_n/σ_{total}	
	TCBGM(I) ($\times 10^{-16} \text{ cm}^2$)	TCBGM(I)	TCBGM(I)	COLTRIMS (1)
5	0.89	0.037		
6	7.58	0.316		0.37
7	14.84	0.618		0.60
8	0.65	0.027		0.03
9	0.04	0.001		
10	0.004	0.0002		
$\sum n$	24.00			

Tabelle 6.7: $\text{Ar}^{15+} - \text{He}$, $E_P = 5.25 \text{ keV/amu}$: Schalenspezifische absolute und relative totale Wirkungsquerschnitte. TCBGM(I) ist der in dieser Arbeit mit (4.40) berechnete TCS im Rahmen des IEMs für die Zweielektronenübergangsamplitude. Experiment: COLTRIMS (1) [276].

durch die Integration nur bis zum maximal möglichen experimentellen Messwert θ_{max} berechnet (Modell TCBGM(II)). Die Integration der mit dem Stoßparameter gewichteten Übergangswahrscheinlichkeiten im Rahmen des IEMs über den Stoßparameter b wird als Modell TCBGM(I) gekennzeichnet. Das SAE-Modell wird für die Übergangswahrscheinlichkeiten im Modell TCBGM(III) verwendet und die TCS werden mit (4.40) berechnet. Die Übergangswahrscheinlichkeiten P_{IEM}^{ST} für TCBGM(I) und P_{SAE}^{ST} für TCBGM(III) werden mit den Formeln

$$P_{IEM}^{ST} = 2p^T p^{1s} \quad (6.17)$$

$$P_{SAE}^{ST} = 2p^T \quad (6.18)$$

berechnet.

Aus Abbildung 6.20 ist zu ersehen, dass die Hauptmerkmale der Schalenbevölkerung mit TCBGM(I) und TCBGM(II) insgesamt richtig reproduziert werden und die theoretischen, relativen TCS gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Das Modell TCBGM(III), bei dem das SAE-Modell für die Zweielektronenübergangsamplitude verwendet wurde, zeigt deutliche Diskrepanzen mit dem Experiment und auch mit den beiden anderen theoretischen Modellen für alle vier Stoßsysteme. Eine exakte Übereinstimmung der Modelle TCBGM(I) und TCBGM(II) mit dem Experiment ist auch nicht erreicht. Zur Erklärung dieser Abweichungen könnte man viele und verschiedene Ursachen nennen. Es muss aber vor allem darauf hingewiesen werden, dass eine gewisse Unsicherheit in den experimentellen Daten vorhanden ist, und diese Unsicherheit könnte der wichtigste Grund für die Abweichungen sein. Die ausreichende Winkelakzeptanz in solchen Experimenten spielt eine besondere Rolle, da in diesen Stoßsystemen Einfang auch bei ziemlich großen Projektilstreuwinkeln effektiv beitragen kann. In allen drei Experimenten ist genau dies der Fall.

Interessanter ist es aber, dass die Abweichungen in gleichem Maßstab auch zwischen TCBGM und nCTMC auftreten. Es muss also zugegeben werden, dass die theoretische Beschreibung für die Schalenbevölkerung in diesen Stoßsystemen für ST Prozess momentan auf einem Genauigkeitsniveau von etwa 20% liegt.

Der Vergleich von zwei verschiedenen Modellen (TCBGM(I) und TCBGM(II)) mit dem Experiment gibt ein zusätzliches Indiz darauf, dass die entsprechenden differentiellen Wirkungsquerschnitte auch keine absolute Übereinstimmung vorzeigen können. Wäre es so, dann würde das Modell TCBGM(II) sehr gut mit dem Experiment vergleichbar sein. Wie man sieht, ist das nur für schwach besetzte Schalen richtig und deutliche Unterschiede treten bei den Schalen mit höherer Besetzungswahrscheinlichkeit im TCBGM(II) auf.

Die entsprechenden differentiellen Wirkungsquerschnitte aus der TCBGM-Rechnung und aus dem Experiment [276] für Einfacheinfang sind in der Abbildung 6.21 dargestellt. In Anbetracht der fehlenden absoluten TCS für diese Stoßsysteme und für den besseren Vergleich mit der Theorie wurden die experimentellen DCS auf die Maxima der mit der TCBGM berechneten DCS normiert.

Die mit der TCBGM berechneten DCS reproduzierten bemerkenswert gut die experimentellen DCS im entsprechenden Winkelbereich: insbesondere die DCS für $n = 7$ in Ar^{15+} und Ar^{16+} , $n = 8$ in Ar^{18+} und $n = 6$ in Ar^{17+} Stößen. Bei größeren θ_{LAB} sind die theoretischen DCS kleiner für $n = 6$ im Ar^{15+} und Ar^{16+} und für $n = 7$ im Ar^{17+} und Ar^{18+} System. Bei sehr kleinen Streuwinkeln werden die DCS für $n = 8$ im Ar^{16+}

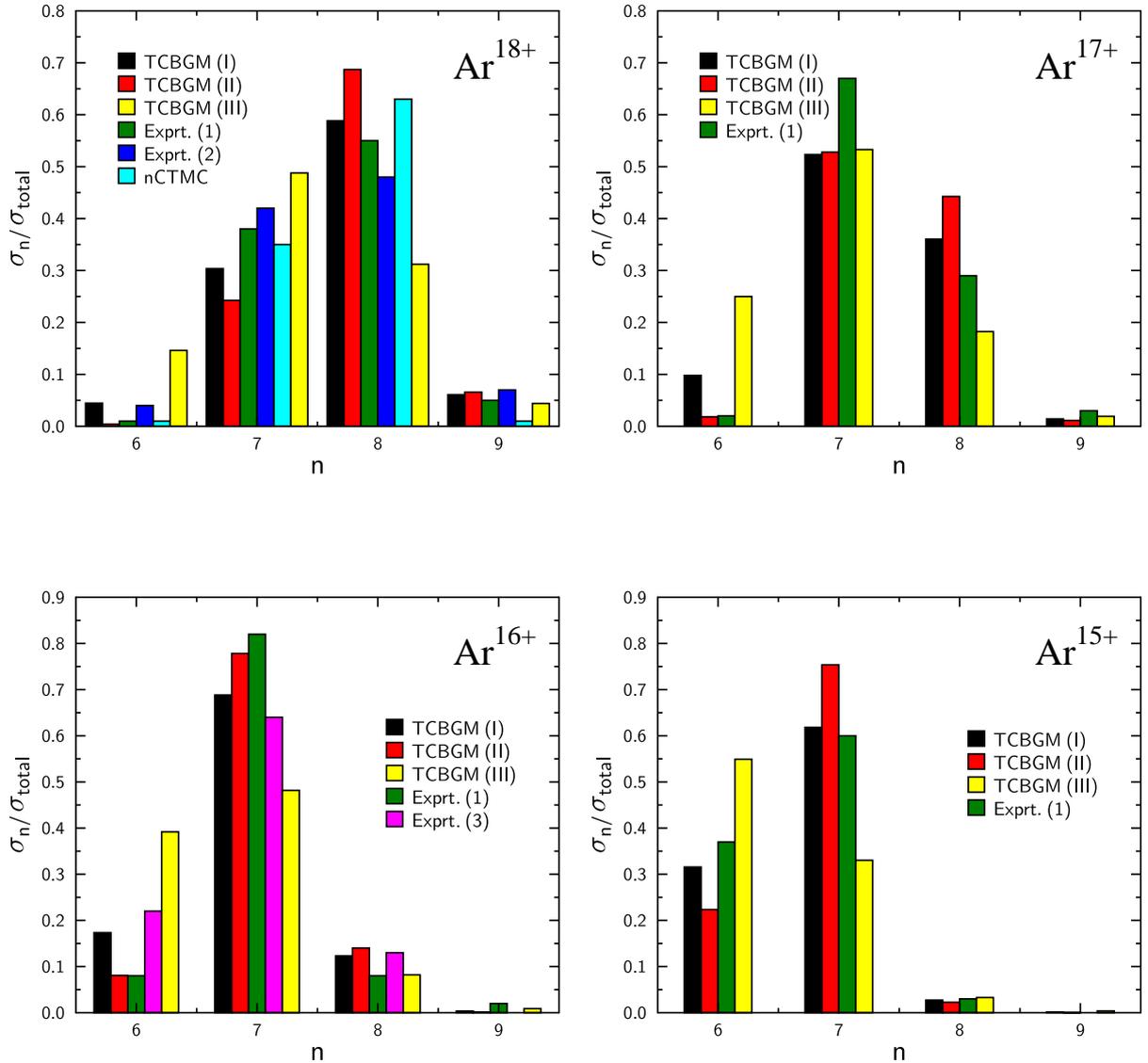


Abbildung 6.20: $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$, $q = 15 - 18$, $E_P = 14 \text{ keV} \times q$: Schalenspezifische relative Wirkungsquerschnitte. Theorie: TCBGM(I) ist der in dieser Arbeit mit (4.40) berechnete TCS im Rahmen des IEMs, TCBGM(II) ist der in dieser Arbeit mit (4.37) berechnete TCS integriert bis zum maximalen experimentellen Winkel und TCBGM(III) ist der in dieser Arbeit mit (4.40) berechnete TCS im Rahmen des SAE-Modells für die Zweielektronenübergangsamplitude. Weitere Theorien: nCTMC [270] bei $E_P = 6.75 \text{ keV/amu}$. Experiment: Exprt. (1) [276] mit $E_P = 6.30 \text{ keV/amu}$ für Ar^{18+} , 5.95 keV/amu für Ar^{17+} , 5.60 keV/amu für Ar^{16+} und 5.25 keV/amu für Ar^{15+} , Exprt. (2) [270] bei $E_P = 6.75 \text{ keV/amu}$, Exprt. (3) [272] bei $E_P = 6.00 \text{ keV/amu}$.

6.3. Elektronendynamik im Stoßsystem $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$ ($q=15-18$)

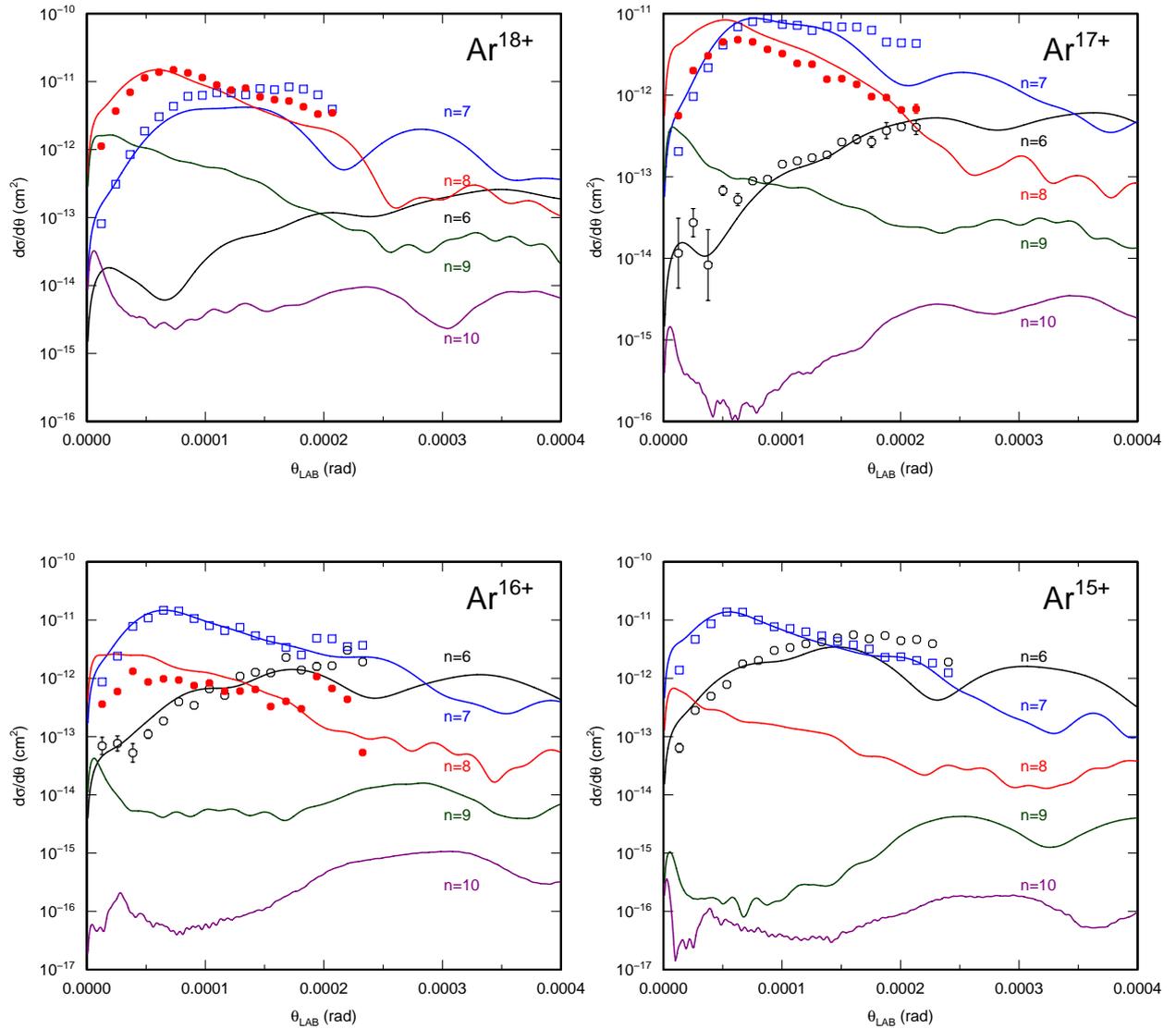


Abbildung 6.21: $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$, $q = 15 - 18$, $E_P = 14 \text{ keV} \times q$: Schalenspezifische differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfang als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: mit TCBGM in dieser Arbeit berechnete DCS. Experiment: [276].

und Ar^{17+} System von der Theorie überschätzt. Es kann jedoch keine allgemeine Antwort auf die Frage nach der Ursache dieser Abweichungen gegeben werden, da sie keine systematische Tendenz zeigen. Diese Abweichungen sind aber bei Winkeln im experimentellen Grenzbereich am stärksten lokalisiert. Diese Abweichungen führen zu den beobachteten Unterschieden in relativen TCS zwischen Modell TCBGM(II) und dem Experiment. Es lässt sich resümieren, dass es keine Patentantwort auf dieses Problem gibt.

Der Winkelbereich im Experiment [276] und in Abbildung 6.21 ist zu klein, um noch ein Merkmal der DCS in diesen Systemen zu erkennen. In Abbildung 6.22 sind theoretische DCS für Ar^{16+} in einem größeren Winkelbereich gezeigt. Die Strukturen in den schalenspezifischen DCS sind eine direkte Folge der Interferenz der Phasen der Übergangsamplituden und der Kern-Kern-Coulomb-Phase im Eikonalintegral. Bemerkenswert ist, dass sie sehr ähnlich für alle Schalen sind, was man nicht unbedingt erwartet hätte. Es scheint jedoch, dass diese Ähnlichkeit tatsächlich experimentell beobachtet wird [272].

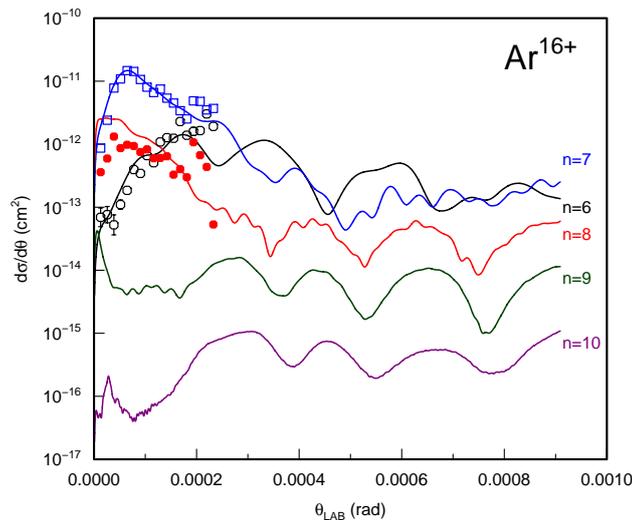


Abbildung 6.22: $\text{Ar}^{16+} - \text{He}$, $E_P = 5.60 \text{ keV/amu}$: Schalenspezifische differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfang als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: mit TCBGM in dieser Arbeit berechnete DCS. Experiment: [276].

Mit diesen Rechnungen wurde die Anwendbarkeit der Basisentwicklungsmethoden auf Stoßsysteme von hochgeladenen Ionen mit Heliumatomen zum ersten Mal auf die Ionenladung bis zu $q = 18$ erweitert. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist gut und die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse vervollständigen das gesamte Bild der Elektronendynamik in Stößen von Ionen an Helium. Die winkeldifferentiellen Daten für andere nichtelastische Prozesse in diesen Stoßsystemen, wie Transferanregung, oder Doppeleinfang müssen noch gemessen werden. Im Prinzip können die DCS für diese Prozesse auch mit TCBGM berechnet werden. Mit Rücksicht auf fehlende experimentelle Daten und benötigte zeitraubende Rechnungen wurden in dieser Arbeit nur die schalenspezifischen TCS für Doppeleinfang berechnet.

6.3.2 Doppeleinfang

Doppeleinfang bei diesem und ähnlichen Stoßsystemen hat noch mehr Aufmerksamkeit im Hinblick auf die mögliche Rolle der dynamischen Korrelation und der Korrelation im Endzustand auf sich gezogen [272, 273, 278, 279, 280, 281]. Trotz der Beteiligung von nur zwei Elektronen werden die Mechanismen von diesem Prozess immer noch diskutiert [273, 282, 272, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289]. Bei solchen Projektilladungen werden die Elektronen in hochangeregte Zustände des Projektils eingefangen und können dort strahlend stabilisiert werden (was eigentlich dem „echten“ Doppeleinfang (TDC) entspricht), oder es wird ein Elektron durch den Auger-Zerfall nach dem Stoß autoionisiert. Der letzte Prozess (ADC) führt zur Transferionisation (TI). Das Modell unabhängiger Elektronen (IEM) sagt zu allererst die Bevölkung von symmetrischen oder quasi-symmetrischen doppelt angeregten Zuständen (nl, nl) voraus, was sich auch durch die hohe Selektivität des Einfacheinfangprozesses erklären lässt. Jedoch wurden asymmetrische Endkonfigurationen $(nl, n'l')$ in vielen solchen Stoßsystemen experimentell beobachtet [290, 291, 292]. Es kann eine sehr einfache Erklärung für asymmetrische Endkonfigurationen im Doppeleinfang gegeben werden. Während die doppelt angeregten Zustände (nl, nl) durch die Autoionisation schnell zu zerfallen neigen, haben die Zustände mit asymmetrischen Endkonfigurationen $(nl, n'l')$ eine viel höhere Wahrscheinlichkeit, strahlend stabilisiert zu werden. Diese hohe Selektivität der Endzustände in dem Doppeleinfangprozess kann mit IEM nicht ohne weiteres reproduziert werden. Um die Entstehung solcher Konfigurationen konsistent theoretisch zu beschreiben, muss die Theorie die Mechanismen enthalten, die die Elektron-Elektron-Wechselwirkung einbeziehen. Insbesondere wurde die Vorstellung über dielektronische Prozesse eingeführt [290, 291]. Im Falle eines dielektronischen Prozesses entsteht die Wechselwirkung eines aktiven Elektrons mit dem anderen aktiven Elektron nur nach dem Zusammenstoß mit dem schweren Projektil. Die Konfigurationswechselwirkung (CI) in der Atomstruktur des Targets spielt dann die entscheidende Rolle und resultiert in Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Kanälen [247].

Unter der Annahme, dass die Elektronen unabhängig voneinander übertragen werden, wurde die statische und dynamische Korrelation in der TCBGM-Rechnung vollständig vernachlässigt. Damit ist nicht zu erwarten, dass diese Rechnung den Doppeleinfangprozess in diesen Stoßsystemen richtig beschreiben kann. Jedoch ist es bis jetzt nicht sehr klar, wie stark die Effekte der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in solchen Systemen mit dem hochgeladenen Projektilion tatsächlich sind. In diesem Abschnitt werden die Vorhersagen des IEMs für Doppeleinfang und die Abweichungen von den bekannten experimentellen Tatsachen analysiert.

Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit für den DT-Prozess wurde mit zwei Modellen ausgeführt. Das erste Modell ist ein direkter unabhängiger Einfang von zwei Elektronen, so wie das IEM vorhersagt:

$$P_{IEM}^{DT}(nl, n'l') = \begin{cases} 2p_1^T(nl) p_1^T(n'l') & nl \neq n'l' \\ p_1^T(nl) p_1^T(n'l') & nl = n'l' \end{cases} \quad (6.19)$$

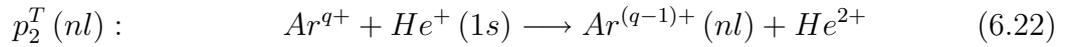
Die Berechnung der totalen Wirkungsquerschnitte erfolgte also mit der Multinomialstatistik. Danach wurden die TCS schalenweise summiert.

Im IEV-Modell, das als „Independent Events Model“ zu verstehen ist, wurden die

Wahrscheinlichkeiten für Doppeleinfang als sogenannter Zweistufenprozess modelliert. Im Rahmen dieses Modells wurde eine zusätzliche TCBGM-Rechnung durchgeführt, in der die Übergangswahrscheinlichkeit des Elektrons von einem einfachionisierten Heliumion in das Projektil berechnet wurde. Nach der Kombination von den Einelektronenübergangswahrscheinlichkeiten aus beiden TCBGM-Rechnungen bekommt man die IEV-Wahrscheinlichkeit P_{IEV}^{DT} für Doppeleinfang

$$P_{IEV}^{DT}(nl, n'l') = p_1^T(nl) p_2^T(n'l') + p_1^T(n'l') p_2^T(nl) . \quad (6.20)$$

Die einzelnen Einteilchenwahrscheinlichkeiten



entsprechen dem Einfacheinfang aus dem Heliumatom und aus dem einfachgeladenen wasserstoffähnlichen Heliumion. In der Reaktion (6.22) wurde als Projektil Ar^{q+} und nicht $Ar^{(q-1)+}$ genommen. Eine starke Abschirmung des Projektilskerns ist in der Reaktion (6.22) nicht zu erwarten, da das Elektron in der Reaktion (6.21) in einen hochangeregten Zustand eingefangen wird.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in den Abbildungen 6.23 und 6.24 dargestellt. Hier sind die schalenspezifischen TCS für Doppeleinfang aus beiden Modellen (IEM und IEV-Modell) gezeigt.

Tatsächlich zeigt das Bild für IEM den Doppeleinfang in symmetrische oder fast symmetrische Zustände für alle vier Stoßsysteme $Ar^{q+} - He$ mit $q = 15 - 18$. Das IEV-Modell liefert im Gegenteil asymmetrische Endzustände für diesen Prozess. Zusätzlich wird die absolute Größe des TCS für diesen Prozess deutlich reduziert, was an den Intensitätsbalken rechts von den Bildern zu erkennen ist. Für $Ar^{18+} - He$ sind die asymmetrischen Endzustände in diesem Prozess bestätigt, die Identifizierung der Hauptkanäle ist jedoch nicht abgeschlossen [293]. Eine sehr starke Asymmetrie in den Anfangszuständen vor dem Prozess der Autoionisation wird trotzdem nicht beobachtet. Das entspricht qualitativ den Ergebnissen der beiden Modelle. In beiden Modellen sind die Autoionisationsprozesse nicht enthalten, d.h. hier sind die TCS für DC=TDC+ADC gezeigt, bevor ein strahlender oder Auger-Zerfall stattfindet.

Die sehr hohen absoluten Werte des TCSs für Doppeleinfang, die in diesen Modellen vorkommen, sind experimentell nicht bestätigt. In allen bekannten Experimenten wird das Verhältnis von Einfacheinfang zu Doppeleinfang TCS als nicht mehr als 0.1 – 0.2 festgestellt. In dieser Rechnung ist der TCS für Doppeleinfang aber vergleichbar mit dem ST TCS oder manchmal noch größer. Das kann als ein großer Defekt der beiden Modelle verstanden werden. Es ist vorstellbar, dass die Verteilung der Einfacheinfang- und Doppeleinfangprozesse im IEM nicht richtig ist. Dadurch wäre es möglich auch die zu kleinen Werte des TCS für Einfacheinfang zu erklären. Zum Beispiel spricht dafür der Vergleich der Summe der totalen Wirkungsquerschnitte für Einfacheinfang, Doppeleinfang und Transferionisation aus dem Experiment [279] mit der Summe aus der TCBGM-Rechnung (53.5×10^{-16} gegen $51.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$) für das Stoßsystem $Ar^{16+} - He$. Die Verteilung der TCS für den schalenspezifischen Einfacheinfang spricht jedoch eindeutig für das IEM, da in diesem Fall, wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde,

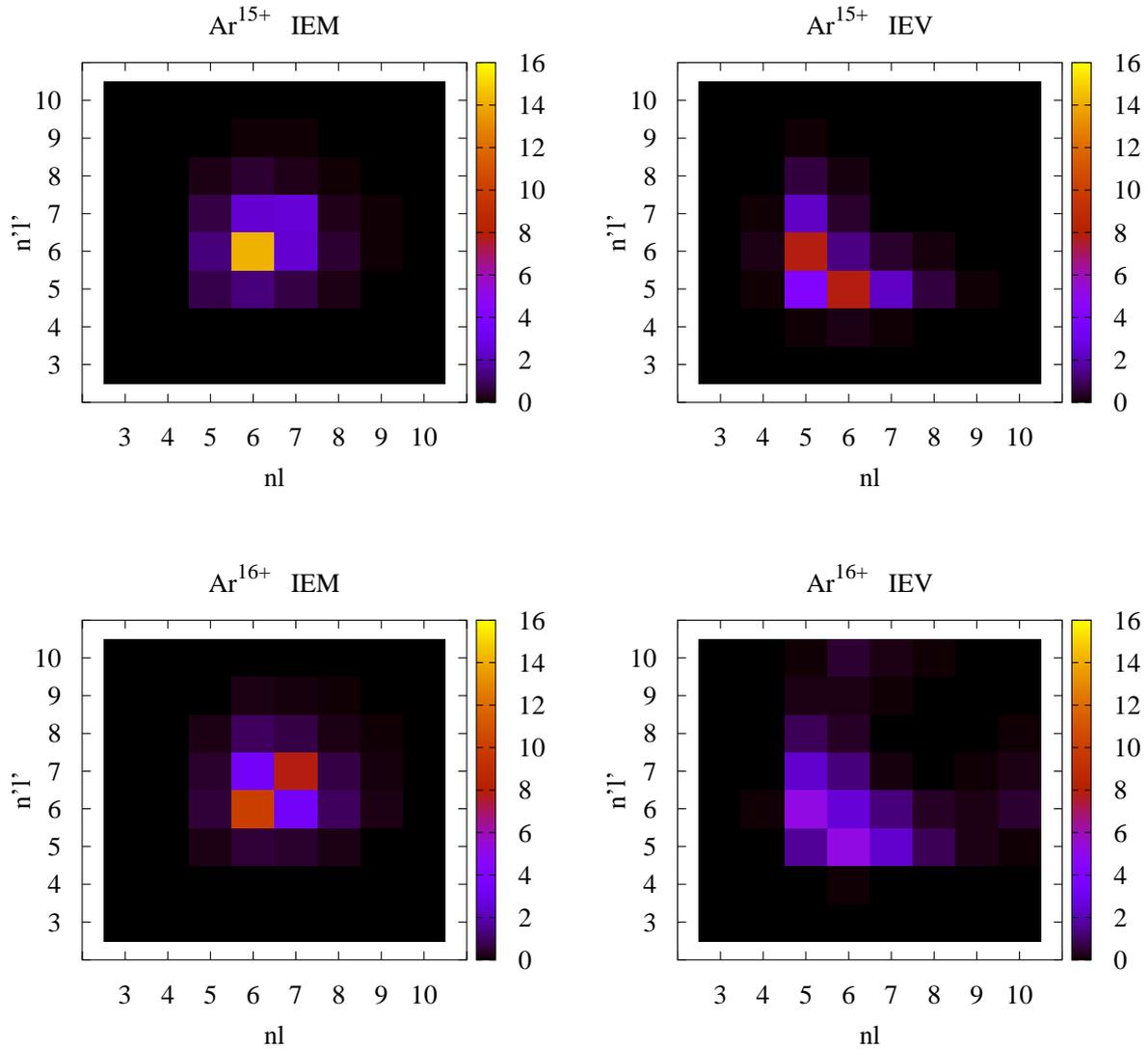


Abbildung 6.23: $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$, $q = 15 - 16$, $E_P = 14 \text{ keV} \times q$: schalenspezifische theoretische totale Wirkungsquerschnitte $\sigma_{DT}(nl, n'l') \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ mit IEM und IEV-Modell für Doppeleinfang im Vergleich.

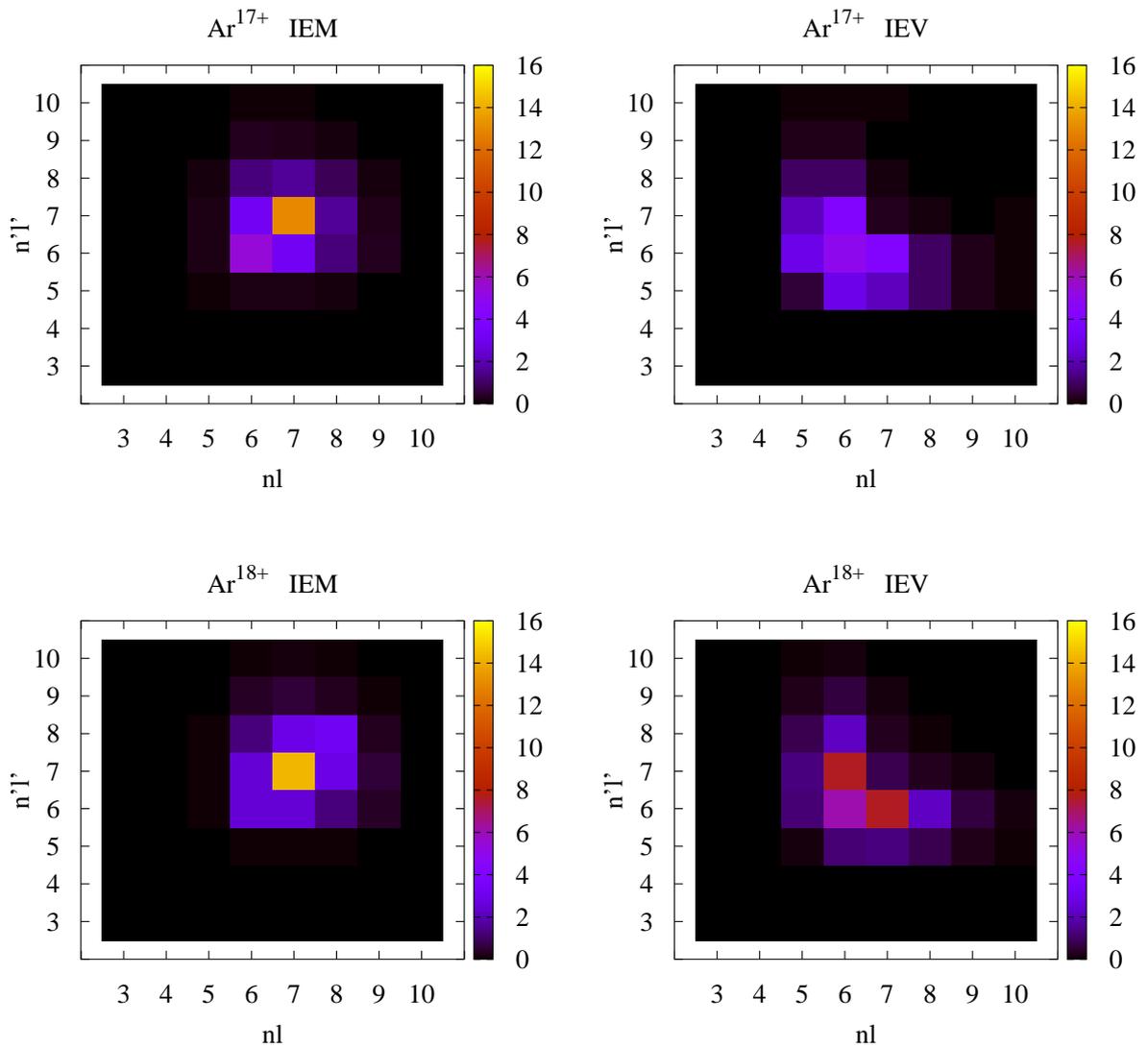


Abbildung 6.24: $\text{Ar}^{q+} - \text{He}$, $q = 17 - 18$, $E_P = 14 \text{ keV} \times q$: schalenspezifische theoretische totale Wirkungsquerschnitte $\sigma_{DT}(nl, n'l') \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ mit IEM und IEV-Modell für Doppeleinfang im Vergleich.

sehr gute Ergebnisse erzielt wurden. Deshalb kann die Frage über das Ratio von Einfacheinfang/Doppeleinfang in diesen Systemen und die Richtigkeit des IEMs oder IEV-Modells aus theoretischer Sicht nicht eindeutig beantwortet werden. Vor allem sind neue COLTRIMS-Experimente sehr erwünscht, in denen alle Reaktionskanäle, die zu dem Doppeleinfang (TDC und ADC) führen, genau identifiziert werden können.

Kapitel 7

Elektronendynamik in $p - \text{Na}$ Stößen

Die Stöße von Protonen mit Alkalimetallen wurden sehr intensiv in den letzten 30 Jahren sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Eine rein praktische Motivation für die experimentellen Studien waren vor allem einige offene Fragen in der Plasmaphysik – im Zusammenhang mit der Kernfusion [294, 295], oder in der Astrophysik für den Sonnenwind [296, 297]. Bei relativ langsamen Stößen (Projektilgeschwindigkeit \leq klassische Orbitalgeschwindigkeit des Leuchtelektrons im Alkalitarget) dominiert der Elektroneneinfangprozess in diesen Systemen. Das erklärt sich vor allem durch die spezifische Schalenstruktur der Alkalimetalle, da die Bindungsenergie von dem äußeren valenten Elektron viel kleiner im Vergleich zu den gebundenen Elektronen in den inneren Schalen ist. Aus dieser Sicht betrachtet, erlaubt das SAE-Modell für das valente Elektron des Alkalitargets die Einelektronenprozesse in diesen Stoßsystemen relativ gut zu beschreiben. Die Dynamik des äußeren Elektrons wird in diesem Fall mit einem Coulomb-Potential des Projektils und einem effektiven Potential (Coulomb-Wechselwirkung mit dem Targetkern und das Abschirmpotential von den eingefrorenen Elektronen in den inneren Schalen) festgesetzt. Das SAE-Modell hat vielen Theorien die Möglichkeit gegeben, die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung sehr effektiv für dieses Quasi-Einelektronensystem zu lösen. Damit dienten diese Systeme sehr lange Zeit als alternative Testsysteme zum Stoßsystem $p - \text{H}$ für den Vergleich der Theorie mit dem Experiment und haben zum Fortschritt für die Entwicklung neuer experimenteller Methoden und Theorien beigetragen, da die Experimente mit den echten Einelektronensystemen mit vielen Problemen technischer Art verbunden sind.

Trotz der relativ guten Übereinstimmung der SAE-Theorien mit den experimentellen Daten, zeigten mehrere Indizien schon bei kleinen Stoßenergien die Beteiligung der Elektronen aus inneren Schalen im Einfangprozess [298, 299, 300, 301]. Experimentell wurde das im Verlauf des totalen Wirkungsquerschnittes im Einelektroneneinfangprozess bei höheren Energien gefunden [302]. Etwas später wurde es in den nachfolgenden Experimenten für Vielelektronenverlust von Lithium- und Natriumtarget in Stößen mit Protonen oder Heliumionen deutlich bestätigt [303, 304].

Die beobachtete Verflachung des TCSs für Einelektroneneinfang mit steigender Projektilenergie (anstatt eines sehr schnellen Abfalls) kann durch die steigende Beteiligung der Elektronen aus den inneren Schalen erklärt werden, falls sich die Projektilgeschwin-

digkeit der klassischen Orbitalgeschwindigkeit der Elektronen in der entsprechenden inneren Schale annähert. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass diese Vermutung sehr gut in einer Rechnung bestätigt wird, falls alle Elektronen bei der Propagation der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung berücksichtigt werden.

7.1 Quasi-Einelektronensystem oder Vielelektronensystem?

Das Stoßsystem $p - \text{Na}(3s)$ wurde experimentell und theoretisch vielfältig untersucht. Die experimentellen Daten für Einelektroneneinfang bei kleinen Energien [303, 305, 306] und für Einfach- und Doppelperlust (insbesondere auch für Einfachionisation) bei relativ höheren Energien [304, 307] wurden veröffentlicht und intensiv diskutiert.

Verschiedene nichtelastische Prozesse in einem Projektilenergiebereich $1 - 100$ keV können mit diesen Studien eingeordnet werden. Es lässt sich aus diesen Daten erkennen, dass bei den Projektilenergien $E_P \approx 1 - 20$ keV der Einelektroneneinfangprozess dominiert und mit steigender Stoßenergie die Einelektronenionisation diese Rolle übernimmt. Das Maximum des TCSs für den Elektroneneinfang befindet sich bei $E_P \approx 4$ keV, was eigentlich im „velocity-matching“-Bild dem Einfang in angeregte Zustände des Projektils entspricht.

Dieses Stoßsystem wurde auch in vielen theoretischen Studien untersucht [308, 309, 310, 311, 312, 313]. Allerdings wurde ausschließlich das SAE-Modell verwendet, in dem nur das $3s$ -Elektron als an der Dynamik beteiligt betrachtet wurde. Bis zur Veröffentlichung [314] gab es keine theoretische Arbeit, in der die Vielelektronenprozesse in diesem Stoßsystem quantenmechanisch behandelt wurden. Dieses Kapitel basiert auf [314], gibt aber eine erweiterte Beschreibung der im Rahmen dieser Promotionsarbeit durchgeführten Rechnungen zum Stoßsystem $p - \text{Na}(3s)$. Außerdem werden in diesem Kapitel auch einige zusätzliche Ergebnisse vorgestellt, die in der erwähnten Veröffentlichung ausgelassen wurden.

Die detaillierten quantenmechanischen SAE-Rechnungen in der Form von Zweizentrenbasisentwicklung mit Slater-Orbitalen (TCAO) [308] oder in der Form von Zweizentrenbasisentwicklung mit Sturmischen Funktionen [309] und auch CTMC-Rechnungen [310, 311] wurden veröffentlicht und mit den oben erwähnten experimentellen Daten für nichtelastische Wirkungsquerschnitte verglichen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass diese SAE-Modell-Rechnungen für das $\text{Na}(3s)$ -Valenzelektron in den totalen Wirkungsquerschnitten den Elektroneneinfang tatsächlich nur bis zur Projektilenergie $E_P \approx 30$ keV relativ gut beschreiben können und mit steigender Energie viel schneller als der experimentelle Wirkungsquerschnitt abfallen. Deutliche Diskrepanzen wurden auch in den theoretischen TCS für Ionisation untereinander und auch mit den experimentellen Daten festgestellt.

Kürzlich wurde das Stoßsystem $p - \text{Na}(3s)$ mit der MOTRIMS-Technik (die in der Einleitung schon erwähnt wurde) systematisch untersucht. Diese experimentelle Methode, die vor relativ kurzer Zeit als eine Weiterentwicklung von COLTRIMS entstanden ist, erlaubt die Elektronen aus den inneren Schalen, die an den verschiedenen Prozessen beteiligt sind, direkt zu identifizieren, was früher nur indirekt mit der Photonen- oder Auger-Elektronenspektroskopie für relativ hohe Stoßenergien möglich war. Die

MOTRIMS-Technik erlaubt eine direkte Identifizierung von schalenspezifischen Prozessen anhand des Q-Wertes. Einen Überblick über einige Q-Werte im Stoßsystem p – Na gibt Tabelle 7.1.

Abkürzung	Endzustand	Erläuterung	Q-Wert (eV)
OSC	$H(n = 1) + Na^+(2p^6)$	Einfacheifang	8.46
	$H(n = 2) + Na^+(2p^6)$	aus	-1.74
	$H(n = 3) + Na^+(2p^6)$	äußerer Schale	-3.63
σ_1^{11}	$H^+ + Na^+(2p^6) + e^-$	Einfachionisation	-5.14
ISC	$H(n = 1) + Na^+(2p^5 3s)$	Einfacheifang aus	-24.5
	$H(n = 1) + Na^+(2p^5 3p)$	den inneren Schalen	-28.7
σ_2^{10}	$H(n = 1) + Na^+(2p^5) + e^-$	Transferionisation	-38
ISC	$H(n = 2) + Na^+(2p^5 3s)$	Einfacheifang aus	-34.7
	$H(n = 2) + Na^+(2p^5 3p)$	den inneren Schalen	-38.9
σ_2^{11}	$H^+ + Na^{2+}(2p^5) + 2e^-$	Doppelionisation	-52.3

Tabelle 7.1: Einige Q-Werte und Reaktionskanäle im p – Na(3s) Stoßsystem [102].

Diese neuen MOTRIMS-Daten haben zusammen mit den älteren Daten für Ein- und Vielelektronenprozesse deutlich gezeigt, dass die Elektronen aus den inneren Schalen im Stoßsystem p – Na(3s) sehr aktiv sind, und mit steigender Stoßenergie wird diese Beteiligung an den Prozessen sogar stärker als die des 3s-Elektrons. Nur eine Theorie, in der alle Elektronen als aktiv behandelt werden, kann folglich die Besonderheiten und die Verläufe von Wirkungsquerschnitten ausreichend präzise in diesem System beschreiben. TCBGM zeigte sich schon als sehr effektiv in Stößen von Ionen mit Sauerstoffatomen und Edelgasen. In diesen Systemen wurden aber auch einige Unklarheiten für die Produktion z. B. eines vakanten 2s-Orbitals entdeckt, was durch die vernachlässigte Elektronenkorrelation mindestens teilweise erklärt werden kann [228, 315]. Mit theoretischen Ergebnissen einer Vielelektronenrechnung können die experimentellen Daten für p – Na kritisch bewertet werden und neue Indizien für die Korrelation (oder das Nichtbestehen der Korrelation) in Innerschalenprozessen auch für dieses System bringen.

In der TCBGM-Rechnung für das Stoßsystem p – Na in dieser Arbeit wurden alle (mit Ausnahme der stark gebundenen 1s-Elektronen) Elektronen als aktiv betrachtet. In die Basis wurden alle atomaren KLMNO Zustände des Wasserstoffatoms, die atomaren LMN OPM-Zustände des Natriumatoms und zusätzlich 73 BGM-Pseudozustände¹ – insgesamt 127 Basisfunktionen aufgenommen. Die Propagation des Systems für jede Projektilenergie erfolgte in den Grenzen von $R = -50, \dots, 50$ a.u. mit 26 Stoßparametern im Bereich $b = 0.22 - 30$ a.u.

Die Auswertung von verschiedenen totalen Wirkungsquerschnitten wurde durch die Integration der entsprechenden stoßparameterabhängigen Wahrscheinlichkeiten für die Vielelektronenprozesse durchgeführt (s. Abschnitt 4.2). Die Wahrscheinlichkeiten für Vielelektronenprozesse wurden mit den schalenspezifischen Multinomialformeln berechnet, die in 4.1 angedeutet sind.

¹Die Generierung der BGM-Pseudozustände für das p – Na(3s) Stoßsystem wurde in der TCBGM-Rechnung nach dem Schema der Ordnung $\mu = 11112233345566666666$ aus den entsprechenden 19 Zuständen des Targetatoms durchgeführt.

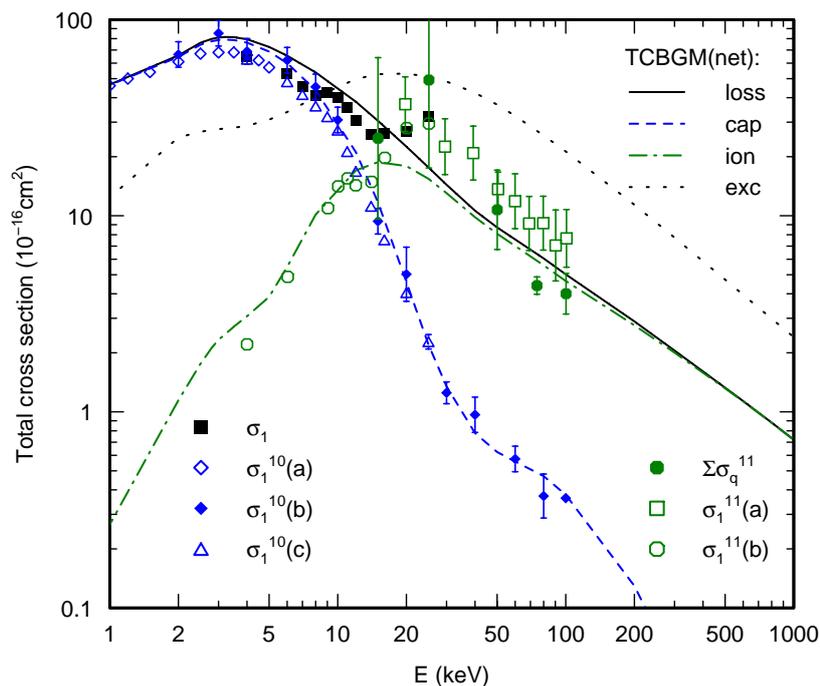


Abbildung 7.1: p – Na: Übersicht der nichtelastischen Prozesse im Stoßsystem p – Na. Theorie: TCBGM-Rechnung für Netto-Verlust (loss), Netto-Einfang (cap), Netto-Ionisation (ion) und Netto-Anregung (exc). Experiment: Einelektronenverlust σ_1 [102], Einelektroneneinfang $\sigma_1^{10}(a)$ [305], $\sigma_1^{10}(b)$ [303], $\sigma_1^{10}(c)$ [102], Einelektronenionisation $\sigma_1^{11}(a)$ [307], $\sigma_1^{11}(b)$ [102], und q-Elektronenionisation $\sum_n \sigma_n^{11} \approx \sigma_1^{11}$ [304].

In der Abbildung 7.1 sind die berechneten totalen Wirkungsquerschnitte für Netto-Verlust, Netto-Einfang, Netto-Ionisation und Netto-Anregung zusammen mit den experimentellen Daten angegeben. Der Vergleich der Netto-TCS's mit den experimentellen Daten ist im Prinzip nicht ganz korrekt, da der theoretische Netto-TCS eine Summe von vielen TCS für Ein- und Vielelektronenprozesse ist. Da aber die TCS für q-Elektronenprozesse mindestens zwei Ordnungen kleiner als TCS für Einelektronenprozesse sind, sind die experimentellen Wirkungsquerschnitte für Einelektronenprozesse mit den Netto-TCS der TCBGM-Rechnung doch vergleichbar.

Für die handliche Beschriftung der Vielelektronenprozesse werden hier Bezeichnungen verwendet, die in fast allen experimentellen Studien benutzt wurden. σ_n ist hier der TCS für die Produktion von einem n-fach geladenen Target, d.h. für n-Elektronenverlust vom Target. σ_n^{ij} bedeutet den n-Elektronenverlust, der mit der Änderung der Ladung des Projektilions von i zu j verbunden ist. σ_1 ist TCS für den Einelektronenverlust, σ_1^{10} ist TCS für Einelektroneneinfang, σ_1^{11} ist TCS für Einelektronenionisation, und $\sum_n \sigma_n^{11}$ ist die Summe von Wirkungsquerschnitten für n-fach-Ionisation des Targets.

Aus Abbildung 7.1 geht klar hervor, dass die Wirkungsquerschnitte aus der TCBGM-Rechnung relativ gut mit den Experimenten, insbesondere mit den Daten für Einelektroneneinfang bei höheren Energien, übereinstimmen. Die gesamte Verteilung der Prozesse steht auch im Einklang mit den MOTRIMS-Messungen und auch mit den älteren Daten für dieses System. Der Einfang ist sehr stark bei niedrigen Energien,

und die Ionisation wird stärker bei höheren Projektilgeschwindigkeiten. Die Position des Maximums des theoretischen Ionisationswirkungsquerschnitts weicht ein bisschen von den experimentellen Daten ab. In dem gesamten Energiebereich sind auch Anregungsprozesse zu sehen. Es wurde jedoch keine experimentelle Arbeit veröffentlicht, in der die Anregung in alle Zustände des Natriumatoms gemessen wurde.

In den nächsten Abschnitten wird die Dynamik der einzelnen Prozesse erläutert. Die TCS für verschiedene Ein- und Vielelektronenprozesse in diesem Ion-Atom-Stoßsystem werden detailliert betrachtet und mit den Experimenten verglichen. Dabei wird das Gesamtbild der Elektronendynamik in diesem Stoßsystem aus den Anteilen von den einzelnen Elektronen aus verschiedenen Schalen (und Zuständen) aufgrund der TCBGM-Rechnung rekonstruiert.

7.2 Anregung

Wie schon erwähnt, gibt es keinen experimentellen TCS für totale Anregung in diesem Stoßsystem. Es gibt aber mehrere Daten für die Anregung des 3s-Elektrons in die 3p-Zustände (s. [306] und in dieser Arbeit zitierte Veröffentlichungen). Das ist der dominierende Kanal für den Anregungsprozess in diesem Stoßsystem. Die mit TCBGM berechneten Wirkungsquerschnitte sind in der Abbildung 7.2 dargestellt. Der experimentelle TCS für Na ($3s \rightarrow 3p$) Anregung umfasst selbstverständlich Kaskadenprozesse, die zu den 3p-Zuständen führen, während die theoretischen TCS sich auf direkte 3p-Anregung beziehen. Nichtsdestoweniger ist die Übereinstimmung zwischen dem TCBGM-Wirkungsquerschnitt und dem Experiment ziemlich gut, was bedeutet, dass diese Prozesse hier eine kleinere Rolle spielen. Auch die anderen Rechnungen für den $3s \rightarrow 3p$ -TCS [316, 309, 312, 313] zeigen gute Konvergenz. Der Vergleich zwischen dem Experiment und der Theorie leidet ein wenig an dem großen absoluten Meßfehler des Experiments (bis zu 40 %), jedoch ist das Minimum des Anregungswirkungsquerschnitts bei der Projektilenergie $E_P \approx 4$ keV deutlich sichtbar.

Der Grund für diese Schwingungsstruktur ist bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht ganz eindeutig, liegt aber vermutlich an der starken Kopplung zwischen zwei Kanälen; Targetanregung in die 3p-Zustände und Elektroneneinfang in den $H(n = 2)$ Zustand, und hat einen Resonanzcharakter, da die Endzustände fast das gleiche Energieniveau haben. Das Minimum in dem Na-(3p) Anregungswirkungsquerschnitt stimmt mit dem absoluten Maximum des gesamten TCS für den Einfang bei $E_P \approx 4$ keV überein, und dieser TCS seinerseits besteht fast ausschließlich aus dem TCS für den Einfang in den $H(n = 2)$ Zustand. Dies wird in den TCS im nächsten Abschnitt gezeigt. Ähnliche Strukturen konnten auch in anderen Stoßsystemen beobachtet werden [317].

7.3 Ionisation und Einfang

Die totalen Wirkungsquerschnitte für Ionisation im System p – Na sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Es lässt sich deutlich erkennen, dass der Netto-Wirkungsquerschnitt (TCBGM (net)) im Wesentlichen aus dem Wirkungsquerschnitt für die Ionisation des 3s-Elektrons aus der äußeren Schale (TCBGM (OSC)) besteht. Die Beiträge von inneren Schalen zu dem Prozess sind fast vernachlässigbar, steigen aber langsam mit der

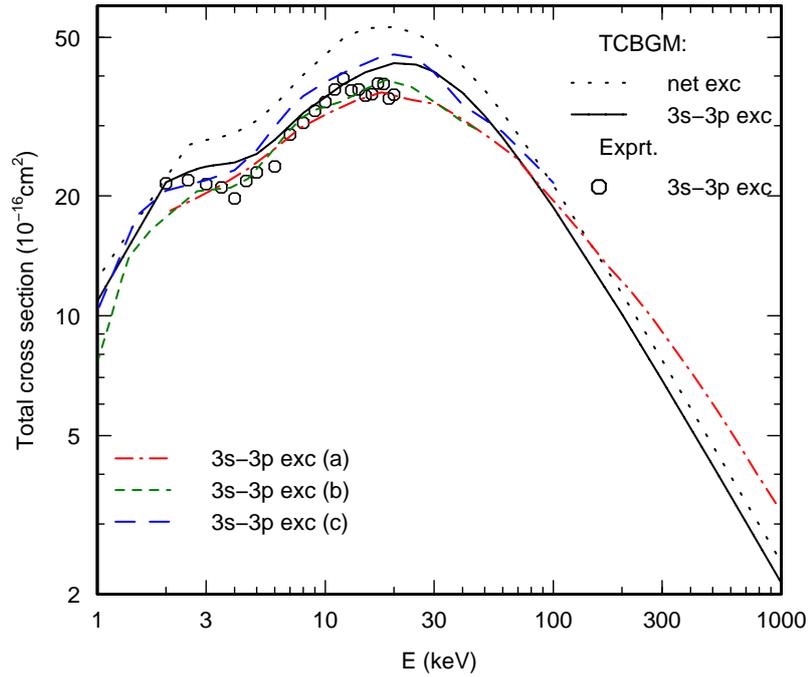


Abbildung 7.2: p – Na: Totaler Wirkungsquerschnitt für Anregung im Stoßsystem p – Na als Funktion der Einschussenergie. Theorie: TCBGM-Rechnung für Netto-Anregung (net exc) und für Anregung des 3s-Elektrons in die 3p-Zustände (3s-3p exc). Weitere Rechnungen für Anregung des 3s-Elektrons in 3p-Zustände: Basisentwicklung mit B-Splines (a) [312], Zweizentrenbasisentwicklung mit Slater-Orbitalen (b) [316], Zweizentrenbasisentwicklung mit Sturmischen Funktionen (c) [309]; Experiment: Anregung des 3s-Elektrons in 3p-Zustände: 3s-3p exc [306].

Projektilenergie im Bereich $E_P = 30 - 1000$ keV. Ob diese Beiträge auch weiterhin steigen können, ist unklar, da der Wirkungsquerschnitt für 3s-Ionisation eine leichte Tendenz für die Überlagerung mit dem Netto-Wirkungsquerschnitt bei $E_P = 1000$ keV hat und außerdem keine experimentellen Daten bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt in diesem Energiebereich veröffentlicht wurden. Das Vorherrschen der Ionisation aus der äußeren Schale im betrachteten Energiebereich kann mit der Bindungsenergie des 3s-Elektrons erklärt werden (s. Tabelle 7.2).

Ionisations -potential	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Energie, (eV)	5.138	47.29	71.65	98.88	138.37	172.09	208.444	264.155	299.78

Tabelle 7.2: Die Ionisationspotentiale des Natriumatoms. Potential I entspricht der Bildung von Na^{1+} -Ion, Potential II – $\text{Na}^{1+} \rightarrow \text{Na}^{2+}$ usw. [318].

Der Ionisationsprozess wird meistens durch die Anfangszustandsenergie des am schwächsten gebundenen Elektrons festgelegt. Die experimentellen Daten (σ_1^{11} [102], [307], $\sum_n \sigma_n^{11}$ [304]) und TCBGM-Rechnungen zeigen in Abbildung 7.3 eine sehr starke Zunahme des Wirkungsquerschnitts bis zu $E_P = 20$ keV. Bei höheren Projektilenergien

liegen die Kurven der TCBGM-Rechnungen deutlich tiefer als die Experimente, obwohl die Diskrepanz mit zunehmender Energie etwas kleiner wird. Im Vergleich mit den anderen Rechnungen liefert TCBGM aber die höchsten Werte für diesen Wirkungsquerschnitt. Die CTMC-Rechnung von Lundy und Olson [310] zeigt einen ähnlichen Verlauf mit etwas kleineren Werten. Bei höheren Energien zeigen alle anderen Rechnungen – Zweizentrenbasisentwicklung mit Sturmischen Funktionen [309], CTMC-Rechnung [311], Zweizentrenbasisentwicklung mit den Pseudozuständen [319] und Zweizentrenbasisentwicklung mit den Slater-Orbitalen [316] – verschiedene unklare Strukturen und stimmen auch nicht miteinander überein.

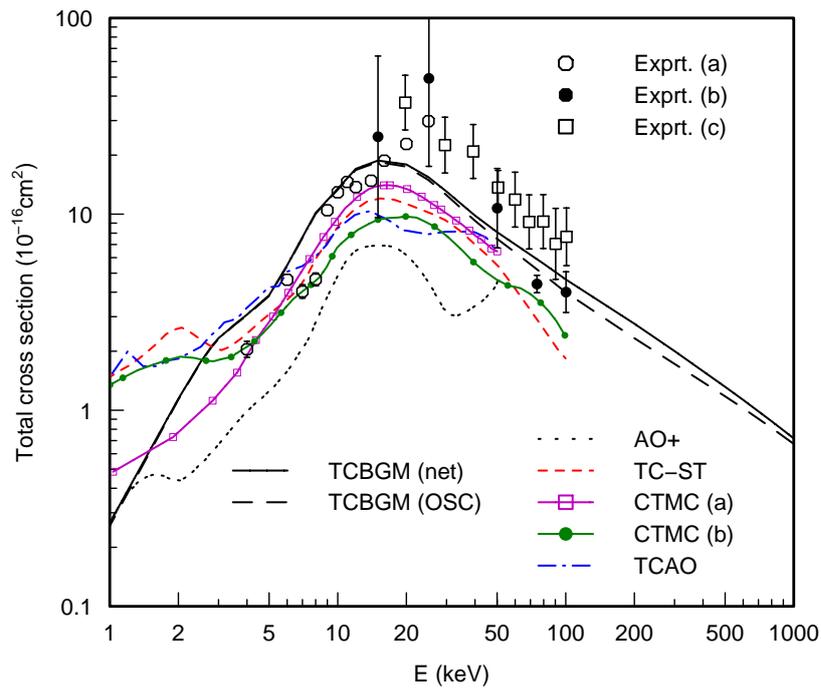


Abbildung 7.3: p – Na: Totaler Wirkungsquerschnitt für Einfachionisation im Stoßsystem p – Na als Funktion der Einschussenergie. Theorie: TCBGM-Rechnung für Nettoionisation (TCBGM (net)) und für die Ionisation des 3s-Elektrons (TCBGM (OSC)). Weitere Rechnungen für die Ionisation des 3s-Elektrons: Zweizentrenbasisentwicklung mit Sturmischen Funktionen (TC-ST) [309], die Rechnungen mit der CTMC-Methode (CTMC (a)) [310] und (CTMC (b)) [311], AO-Zweizentrenbasisentwicklung mit den Pseudozuständen (AO+) [319], Zweizentrenbasisentwicklung mit den Slater-Orbitalen (TCAO) [316]; Experiment: Einfachionisation σ_1^{11} (Exp. (a)) [102] und (Exp. (c)) [307], Mehrfachionisation $\sum_n \sigma_n^{11}$ (Exp. (b)) [304].

Eine mögliche Ursache für die Differenz zwischen Rechnungen und experimentellen Daten bei höheren Energien könnte die Autoionisation von mehrfach angeregten Zuständen des Natriumatoms sein. Es ist möglich die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten mit der Multinomialstatistik auszuwerten. Nach der Abschätzung von diesen Beiträgen hat sich aber herausgestellt, dass diese fast zwei Ordnungen kleiner als der totale Wirkungsquerschnitt für die Einfachionisation sind und folglich die bestehende Differenz durch die Autoionisation nicht erklärt werden kann. Eine andere mögliche Erklärung, die aber die experimentellen Daten betrifft, wurde in [304] gegeben. Es

wurde vermutet, dass die Daten aus [307] etwa zweimal zu hoch sind, was auf die nicht akkurate Justierung der Targetdichte zurückgeführt werden könne. Indirekt wird dies auch durch die Daten für den Einfacheinfang bestätigt [303], wo die Daten aus [307] dieselbe Tendenz mit Faktor ≈ 2 im Vergleich zu den anderen Messungen zeigen. Die neuen Messungen sind notwendig, um diese Unklarheiten zu lösen. Auch die Lage für das Maximum im Wirkungsquerschnitt bleibt zurzeit unbekannt. Alle experimentellen Daten deuten aber daraufhin, dass dieses zu höheren Projektilenergien im Vergleich zu allen theoretischen Kurven verschoben ist.

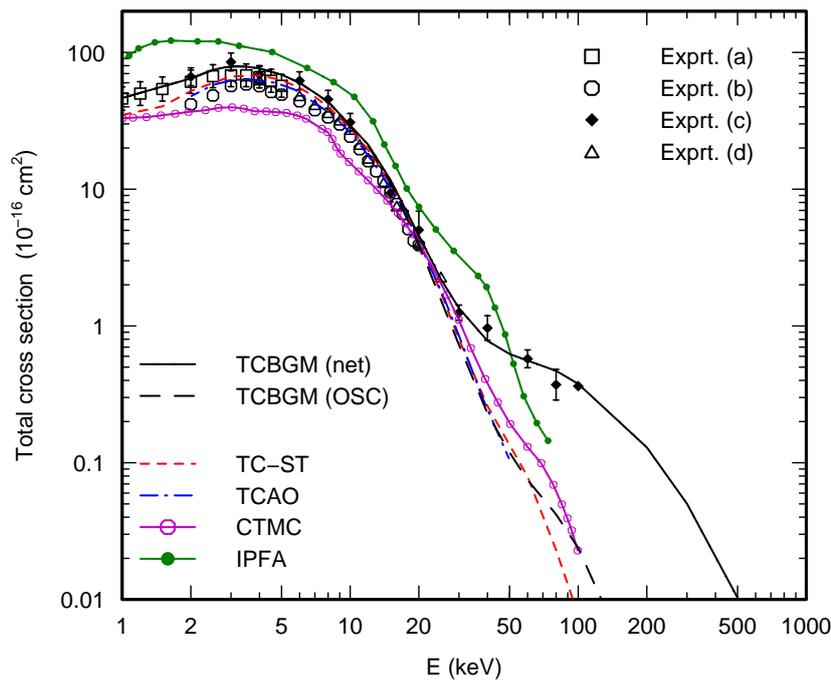


Abbildung 7.4: p – Na: Totaler Wirkungsquerschnitt für Einfacheinfang im Stoßsystem p – Na als Funktion der Einschussenergie. Theorie: TCBGM-Rechnung für Netto-Einfang (TCBGM (net)) und für Einfang des 3s-Elektrons (TCBGM (OSC)). Weitere Rechnungen für Einfang des 3s-Elektrons: TC-ST [309], TCAO [316], CTMC [311], IPFA [320]; Experiment: σ_1^{10} (a) [305], (b) [306], (c) [303], (d) [321, 102].

Anhand von Abbildung 7.4 erhalten wir Informationen über den totalen Wirkungsquerschnitt für Einfacheinfang im Stoßsystem p – Na. Die TCBGM-Rechnungen für Netto-Einfang (TCBGM (net)) und Einfacheinfang aus der äußeren Schale (TCBGM (OSC)) sind mit den experimentellen Daten für den σ_1^{10} Wirkungsquerschnitt und mit den theoretischen Wirkungsquerschnitten verglichen. Alle bisherigen theoretischen Arbeiten sind ausschließlich für 3s-Elektroneneinfang durchgeführt worden. Mit Hilfe von diesen Daten lässt sich gut feststellen, wo die Beschreibung des Stoßsystems p – Na als Quasi-Einelektronensystem zusammenbricht. Der Verlauf der meisten theoretischen Kurven bis zu etwa $E_P \approx 20$ keV stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Die starken Abweichungen der CTMC-Rechnung [311] und Impact Parameter Faddeev Approach [320] von anderen Theorien und Daten lassen sich eher auf die inneren Inkonsistenzen der Theorien zurückführen und können nicht als ein Trend betrachtet werden. Die TCBGM-Ergebnisse für OSC reproduzieren sehr gut die

Kurven der anderen Rechnungen außer bei sehr hohen Energien. Ab $E_P = 20$ keV fällt der OSC-Wirkungsquerschnitt sehr schnell ab. Die Einbeziehung der Einfangprozesse aus den inneren Schalen (Inner Shell Capture – ISC) ist die Schlüsseländerung, die die experimentellen Daten in diesem Energiebereich erklären kann. Es ist interessant auch zu erwähnen, dass die BGM-Rechnung diese Tendenz sehr ähnlich zu den TCBGM-Rechnungen wiedergibt, wie es in Abbildung 7.5 gezeigt wird und als sehr positiv angesehen werden kann. Eine absolute Übereinstimmung ist es jedoch nicht. Die Unterschiede zwischen BGM- und TCBGM-Rechnungen stammen aus mehreren Aspekten der theoretischen Modelle. Der wichtigste Grund jedoch für niedrigere Werte des Wirkungsquerschnitts für den Einfang ist die Prozedur, mit der die Wahrscheinlichkeiten in BGM für diesen Prozess berechnet werden. Da die Projektilzustände nicht direkt in die BGM-Basis einbezogen werden, muss eine explizite Projektion der Einteilchenamplituden auf diese Zustände durchgeführt werden. Damit wird Einfang in die höheren Zustände des Projektils im Allgemeinen besser mit TCBGM beschrieben. Bei höheren Energien sind aber die Differenzen zwischen BGM und TCBGM in Abbildung 7.5 deutlich kleiner und in diesem Bereich bestätigt BGM den Einfang genauso gut, wie TCBGM es macht. Bei dieser Energie findet Einfang überwiegend in den Grundzustand des Wasserstoffatoms statt und eine relativ gleich gute Beschreibung dieses Zustands in beiden Fällen (TCBGM und BGM) erklärt diese Übereinstimmung.

Die Vermutung für die ISC-Prozesse existierte schon lange – „Since this change in slope occurs for projectile velocity nearly matching the L-shell bound-electron velocities it is an indication than an inner-shell contribution to the capture cross section is becoming important” [304] – wurde aber erst mit den TCBGM-Rechnungen theoretisch bestätigt. Auch fast gleichzeitig mit den TCBGM-Rechnungen ist es möglich geworden den ISC-Prozess experimentell mit der MOTRIMS-Technik direkt zu identifizieren [321].

Eine Übersicht über die Stärke der Einfangprozesse in verschiedene Schalen des Projektils erhalten wir anhand der Abbildung 7.6. In der Grafik sind der Wirkungsquerschnitt für Netto-Einfang (TCBGM net (Σn)) in alle Schalen, der Wirkungsquerschnitt für den Einfang in die erste Schale des Projektils (TCBGM net($n = 1$)) und die schalenspezifischen Wirkungsquerschnitte für den Einfang aus der äußeren Schale (3s) des Natriumatoms (OSC $n = 1 - 5$) in entsprechende Schale des Projektils gezeigt. Mit diesem Vergleich wird es möglich noch einen Beweis für den Einfang aus den inneren Schalen und seine Abhängigkeit von der Projektilenergie zu zeigen. Wie man sofort aus dem Bild sieht, dominiert der Kanal für OSC nach H($n = 2$) in diesem Energiebereich, wobei auch der OSC nach H($n = 1$) einen messbaren Beitrag liefert, was auch dank der Leistung der MOTRIMS-Technik experimentell beobachtbar geworden ist. Aus dem Q-Wert-Spektrum im Experiment konnte man die Beiträge für den Einfang nach $n = 1$, $n = 2$ und $n > 2$ abtrennen. Die Übereinstimmung der TCBGM-TCS für diese OSC-Prozesse mit den experimentellen Daten ist sehr gut, obwohl der OSC-TCS in die angeregten Zustände ($n > 2$) in der TCBGM-Rechnung ein bisschen überschätzt wird. Der Grund dafür ist unklar. Die totalen und schalenspezifischen ($n = 1 - 3$) Wirkungsquerschnitte für OSC wurden aber auch früher von Jain und Winter [309] berechnet und schalenspezifische TCBGM-Wirkungsquerschnitte stimmen mit diesen sehr gut überein. Mit steigender Projektilenergie etwa bei $E_P = 30$ keV werden sie für OSC gleich groß und mit weiter steigender Energie fallen sie sehr schnell ab. Der Wir-

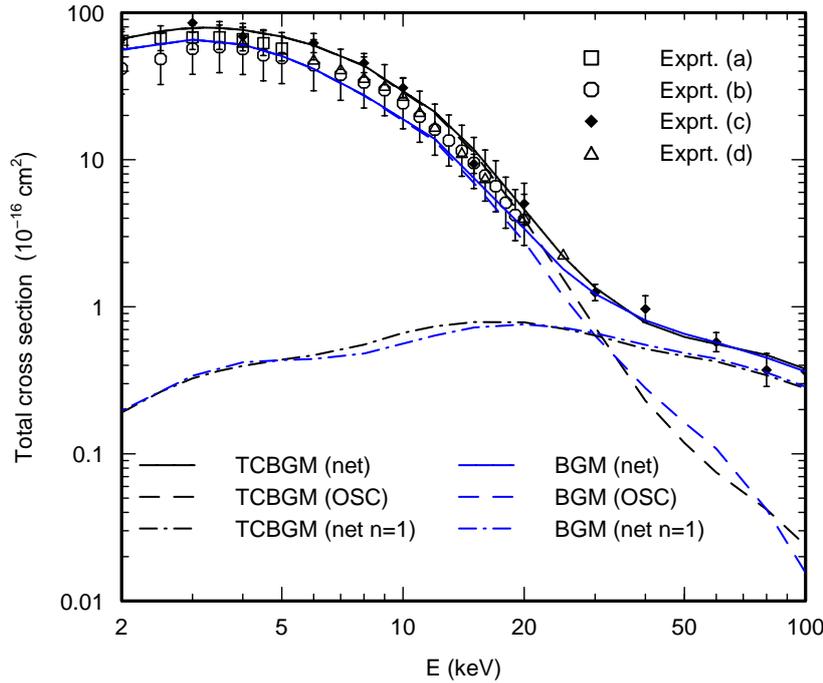


Abbildung 7.5: p – Na: Totaler Wirkungsquerschnitt für Elektronentransfer im Stoßsystem p – Na als Funktion der Einschussenergie. Vergleich der BGM- und TCBGM-Rechnungen. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung für Netto-Einfang (TCBGM (net)), für Einfang des 3s-Elektrons (TCBGM (OSC)) und für Netto-Einfang in den Grundzustand des Wasserstoffatoms (TCBGM (net $n=1$)), BGM-Rechnung für Netto-Einfang (BGM (net)), für Einfang des 3s-Elektrons (BGM (OSC)) und für Netto-Einfang in den Grundzustand des Wasserstoffatoms (BGM (net $n=1$)); Experiment: σ_1^{10} (a) [305], (b) [306], (c) [303], (d) [321, 102]).

kungsquerschnitt TCBGM net ($n = 1$) für OSC+ISC bleibt aber relativ stark und ist jetzt der dominierende Kanal im Netto-Einfang (TCBGM net (Σn)). Die Beiträge aus den inneren Schalen können also als eine Differenz zwischen Wirkungsquerschnitten für TCBGM net ($n = 1$) und OSC ($n = 1$) identifiziert werden. Es wäre sehr interessant die Messungen für die Energien $E_P = 30 - 50$ keV zu erweitern, da der starke Rückgang des theoretischen Wirkungsquerschnitts für OSC ($n = 1$) der Tendenz der experimentellen Daten widerspricht.

In Abbildung 7.7 sind die Wirkungsquerschnitte für Netto-Einfang (TCBGM (net)), für die Differenz zwischen dem Netto-Einfang und OSC (net-OSC) und für ISC mit seinen Komponenten dargestellt. Auf den ersten Blick ist die Übereinstimmung zwischen net-OSC und dem experimentellen Wirkungsquerschnitt ISC (from 2p) relativ gut, jedoch enthält der theoretische Wirkungsquerschnitt net-OSC eigentlich viele verschiedene Endzustände und ist mit dem Experiment nicht direkt vergleichbar. Tatsächlich, schließen die experimentellen Daten für ISC (from 2p) [321] anhand des Q-Wert-Spektrums die Möglichkeit aus, dass mehr als ein Elektron im Prozess von dem Target entfernt wird. Die Wahrscheinlichkeiten für Einfacheinfang aus den entsprechenden Schalen können mit Multinomialstatistik (s. Kapitel 4) relativ einfach modelliert werden und diese Wirkungsquerschnitte (Einfacheinfang des 2p-Elektrons und

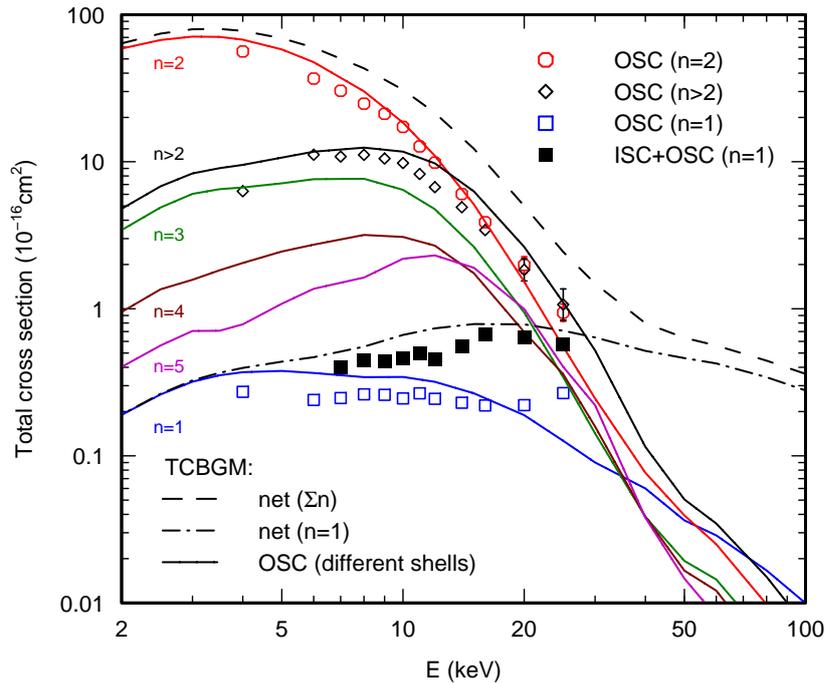


Abbildung 7.6: p – Na: Partielle Wirkungsquerschnitte für Einfacheinfang in verschiedene Schalen des Wasserstoffatoms als Funktion der Einschussenergie. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnungen für Netto-Einfang in alle Schalen (net (Σn)), Netto-Einfang in den Grundzustand (net ($n = 1$)), Einfacheinfang des 3s-Elektrons in entsprechende Schalen des Wasserstoffatoms (OSC); Experiment: Einfacheinfang des 3s-Elektrons in entsprechende Schalen des Wasserstoffatoms (OSC) und Einfacheinfang aus allen Schalen in den Grundzustand des Wasserstoffatoms (ISC+OSC ($n=1$)) [102].

2s-Elektrons) sind in der Abbildung als ISC (from 2p) und ISC (from 2s) bezeichnet und dargestellt. Der theoretische multinomiale ISC (from 2p) ist kleiner als die Differenz (net-OSC). Das ist die Konsequenz davon, dass jedes andere Elektron am Target in seinem Anfangszustand im ISC-Prozess bleibt, wie es im Experiment beobachtet wird.

Die Tatsache, dass der theoretische multinomiale Wirkungsquerschnitt für ISC (from 2p) kleiner als der experimentelle Wirkungsquerschnitt für ISC (from 2p) ist, ist ein Indiz dafür, dass die Prozesse für Verlust von zwei und mehr Elektronen vom Target in der TCBGM-Rechnung überschätzt werden. Die entsprechenden Wirkungsquerschnitte für Einfach- und Doppelverlust sind experimentell auch aus dem Q-Wert-Spektrum extrahierbar und werden im nächsten Abschnitt mit den TCBGM-Wirkungsquerschnitten verglichen.

7.4 Einfachverlust, Doppelverlust und Transferionisation

Eine Übersicht über Prozesse, die zu Einfach- oder Doppelverlust im Target führen, zeigt Abbildung 7.8. Der Wirkungsquerschnitt für Einfachverlust σ_1 , der mit

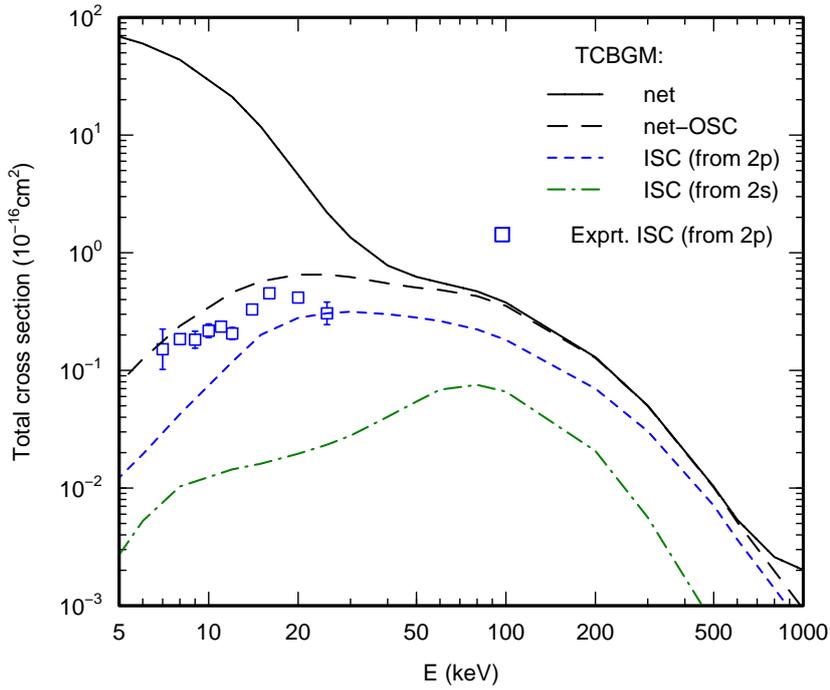


Abbildung 7.7: p – Na: Wirkungsquerschnitte für Einfacheinfang aus verschiedenen Schalen des Natriumatoms als Funktion der Einschussenergie. Theorie: Netto-Einfang (net), Differenz zwischen dem Netto-Einfang und dem Einfang aus der äußeren Schale (net-OSC), Komponenten des Einfangs aus den inneren Schalen: ISC des 2p-Elektrons (ISC (from 2p)) und ISC des 2s-Elektrons (ISC (from 2s)); Experiment: ISC des 2p-Elektrons [321].

der MOTRIMS-Technik gemessen wurde, stimmt mit dem berechneten TCBGM-Wirkungsquerschnitt überein. Ausnahme sind die Punkte für $E_P > 20$ keV, bei denen auch das im letzten Abschnitt erwähnte Problem bei der Bestimmung des Ionisationsmaximums entdeckt wurde.

Der Doppelverlust als Prozess besteht seinerseits aus mehreren Komponenten und kann wie der ISC zerlegt und genauer betrachtet werden:

$$\sigma_2 = \sigma_2^{10} + \sigma_2^{11} + \sigma_2^{1-1} . \quad (7.1)$$

Dabei sind σ_2^{10} Transferionisation, σ_2^{11} Doppelionisation und σ_2^{1-1} Doppeleinfang. Der Wirkungsquerschnitt für Doppelverlust der Elektronen von dem Natriumatom in Abbildung 7.8 bestätigt die Vermutung, dass der theoretische Doppelverlust mit der Multinomialstatistik in relativ langsamen Stößen überbewertet wird. Bei $E_P = 20$ keV, bei der die experimentellen Daten für ISC (from 2p) mit dem TCBGM-Wirkungsquerschnitt (Abbildung 7.7) übereinstimmen, wird auch die Tendenz zur Konvergenz für die experimentellen und theoretischen Wirkungsquerschnitte für Doppelverlust σ_2 beobachtet. Das bekannte Problem der Multinomialformeln ist die Vorhersage von relativ starken Prozessen für Doppeleinfang, auch wenn das Projektil nur einfach geladen ist, da diese als ein Produkt von Wahrscheinlichkeiten modelliert werden, die dem Einfang in die Zustände des atomaren Wasserstoffs (anstatt der Zustände von H^- -Ion) entsprechen. Und tatsächlich ist der Wirkungsquerschnitt für Doppeleinfang σ_2^{1-1}

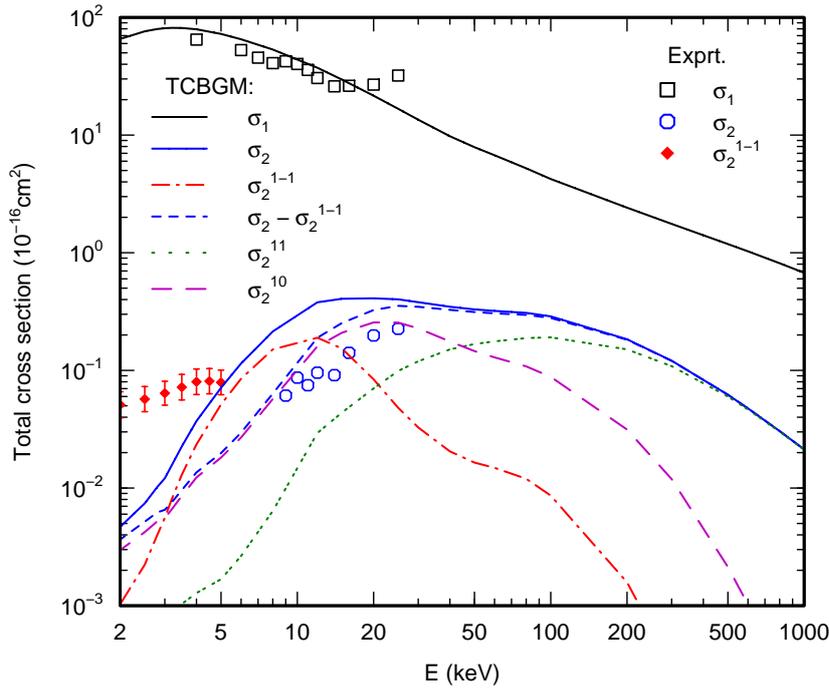


Abbildung 7.8: p – Na: Totale Wirkungsquerschnitte für Einfach- und Doppelverlust der Elektronen vom Target im p – Na Stoßsystem als Funktion der Einschussenergie. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung für Einfachverlust σ_1 , Doppelverlust σ_2 , Doppeleinfang σ_2^{1-1} und Differenz zwischen dem Doppelverlust und dem Doppeleinfang $\sigma_2 - \sigma_2^{1-1}$; Experiment: Einfachverlust σ_1 und Doppelverlust σ_2 [321], Doppeleinfang σ_2^{1-1} [305].

in der Abbildung 7.8 vergleichsweise stark im Bereich $E_P = 5 - 20$ keV. Wenn dieser Doppeleinfang aus dem Wirkungsquerschnitt für σ_2 extrahiert wird, kann eine deutlich verbesserte Übereinstimmung des Restwirkungsquerschnitts $\sigma_2 - \sigma_2^{1-1}$ mit den experimentellen Daten für σ_2 beobachtet werden. Andererseits wurde der Wirkungsquerschnitt für Doppeleinfang zumindest einmal in diesem Stoßsystem für $E_P = 1 - 5$ keV gemessen und veröffentlicht [305]. Diese experimentellen Daten für σ_2^{1-1} liegen aber deutlich höher als die mit TCBGM berechneten. Auch wenn der Energiebereich mit den neuen MOTRIMS-Experimenten keinen Überlappbereich hat, können die alten Daten wahrscheinlich als inkonsistent betrachtet werden. Indirekt bestätigen das auch neue Experimente im System p – K, bei denen die Daten aus [305] mit neuen Messungen verglichen wurden und eine starke Überschätzung von σ_2^{1-1} in der alten Messung festgestellt wurde [322]. In Anbetracht der erhöhten Genauigkeit der Messungen, wäre es sehr interessant, wenn die Wirkungsquerschnitte für Doppeleinfang in den p – Na-Stößen neu untersucht werden könnten.

Der Wirkungsquerschnitt für Doppelionisation ist die kleinste Komponente von σ_2 in dem Energiebereich $E_P = 1 - 50$ keV. Abgesehen vom (unphysikalischen) Doppeleinfang spielt in dieser Region Transferionisation σ_2^{10} die Hauptrolle. Für diesen Wirkungsquerschnitt sind experimentelle Daten veröffentlicht worden [304] und mit Rücksicht auf die kleine Doppelionisation können die experimentellen MOTRIMS-Daten für σ_2 [321] und die Daten für Transferionisation σ_2^{10} direkt verglichen werden.

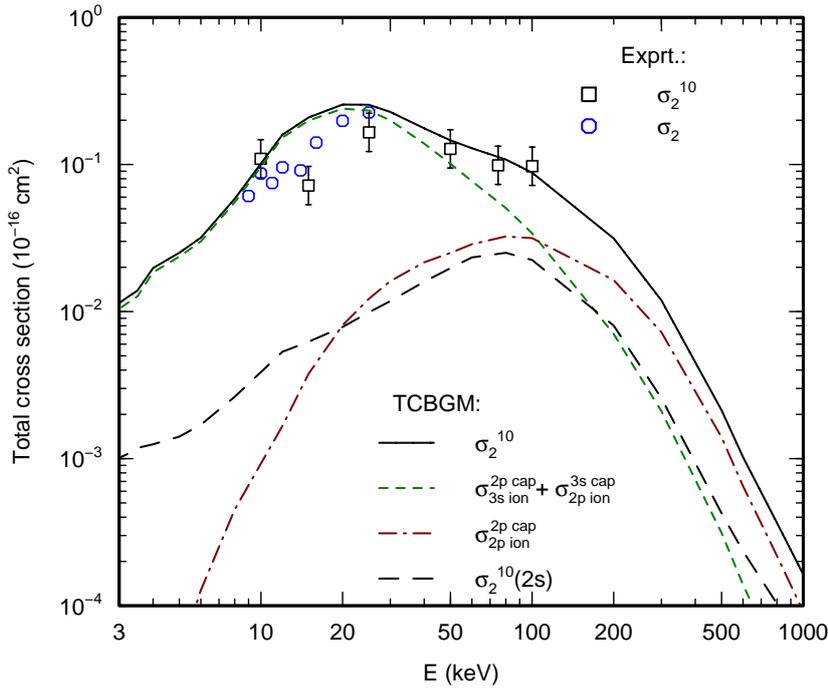


Abbildung 7.9: p – Na: Totale Wirkungsquerschnitte für Transferionisation im Stoßsystem p – Na als Funktion der Einschussenergie. Theorie: TCBGM-Rechnung für Transferionisation σ_2^{10} und ihre Komponenten anhand der Multinomialstatistik: (2p,3s)-Transferionisation $\sigma_{3s\ ion}^{2p\ cap} + \sigma_{2p\ ion}^{3s\ cap}$, (2p,2p)-Transferionisation $\sigma_{2p\ ion}^{2p\ cap}$ und Transferionisation mit der Beteiligung von mindestens einem 2s-Elektron $\sigma_2^{10}(2s)$: Experiment: Transferionisation σ_2^{10} [304], Doppelverlust σ_2 [321].

Der entsprechende Vergleich ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Mit Vernachlässigung von sehr unwahrscheinlichen Prozessen, an denen 1s-Targetelektronen aktiv teilnehmen, und welche in der TCBGM-Rechnung nicht berücksichtigt wurden, kann Transferionisation als die Summe von drei Gruppen von Prozessen betrachtet werden: a) Einfang von einem Na(2p)-Elektron mit gleichzeitiger Ionisation des Na(3s)-Elektrons oder Einfang des Na(3s)-Elektrons mit gleichzeitiger Ionisation eines beliebigen Na(2p)-Elektrons $\sigma_{3s\ ion}^{2p\ cap} + \sigma_{2p\ ion}^{3s\ cap}$ (diese Prozesse haben den gleichen Q-Wert und sind im Experiment ununterscheidbar); b) Transferionisation der Na(2p)-Elektronen $\sigma_{2p\ ion}^{2p\ cap}$; c) Transferionisation, bei der mindestens ein Na(2s)-Elektron involviert wird $\sigma_2^{10}(2s)$. Die Wirkungsquerschnitte, die diesen drei Gruppen entsprechen, sind in Abbildung 7.9 ebenfalls gezeigt. Wie erwartet, sind die MOTRIMS-Daten für σ_2 und die Daten für Transferionisation aus [304] miteinander konsistent. Der theoretisch berechnete Wirkungsquerschnitt für σ_2^{10} entspricht den gemessenen Daten und liefert noch eine Bestätigung dafür, dass nur der Doppeleinfang in den TCBGM-Rechnungen deutlich überschätzt wird. Zwei von drei berechneten Komponenten zeigen ein erwartetes Verhalten: der Wirkungsquerschnitt für $\sigma_{3s\ ion}^{2p\ cap} + \sigma_{2p\ ion}^{3s\ cap}$ dominiert und Transferionisation für $\sigma_2^{10}(2s)$ ist relativ klein. Bemerkenswert ist aber das Verhalten der $\sigma_{2p\ ion}^{2p\ cap}$ Transferionisation. Mit steigender Energie übernimmt der entsprechende Wirkungsquerschnitt die Hauptrolle im gesamten σ_2^{10} Wirkungsquerschnitt. Diese theoretische Vorhersage kann im Prinzip mit MOTRIMS-Technik geprüft werden.

7.5 Eielektroneneinfang aus den inneren Schalen mit Targetanregung

In diesem Abschnitt wird der Eielektroneneinfang aus den inneren Schalen des Natriumatoms begleitend mit der Targetanregung betrachtet. Im gesamten ISC dominiert der Einfang nach $H(n = 1)$, was aus energetischen Gründen klar ist (s. Tabelle 7.1). Im MOTRIMS-Experiment konnten die Wirkungsquerschnitte aus den Q-Wert-Spektren für $ISC(n = 1)$ mit $Na^+(2p^5 3s)$, $ISC(n = 1)$ mit $Na^+(2p^5 3p)$ von den ISC mit den höher angeregten Zuständen des Targetatoms abgetrennt werden [321]. Die Kanäle für $ISC(n = 1)$ mit $Na^+(2p^5 3s)$ und $ISC(n = 1)$ mit $Na^+(2p^5 3p)$ machen laut [321] insgesamt etwa 75% des gesamten ISC aus. Die anderen 25% entsprechen dem ISC mit Targetanregung in höhere Zustände ($3d$, $4s$ usw.).

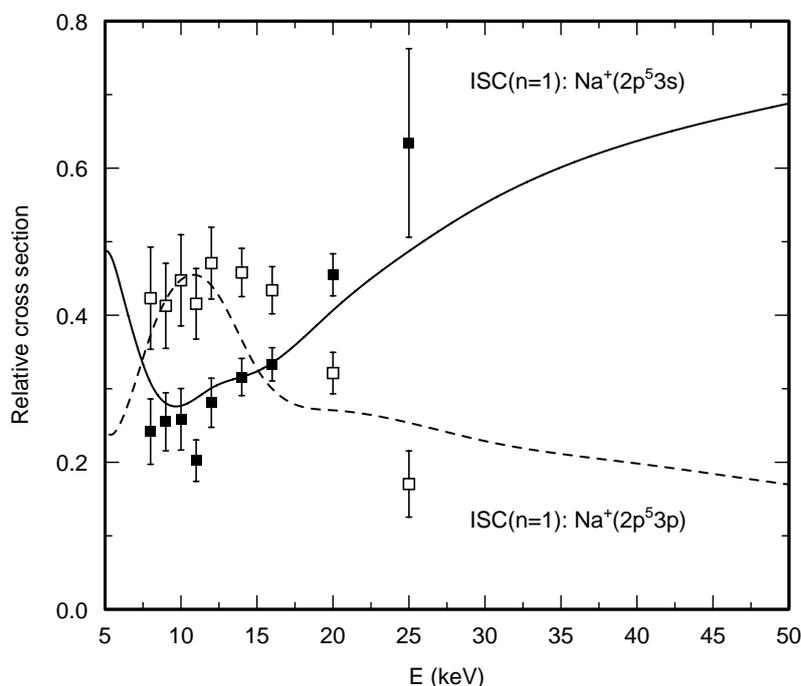


Abbildung 7.10: p – Na: Relative Wirkungsquerschnitte für ISC nach $H(n = 1)$ assoziiert mit den Endzuständen $Na^+(2p^5 3s)$ und $Na^+(2p^5 3p)$ des Targets im p – Na Stoßsystem als Funktion der Einschussenergie. Theorie: TCBGM, Experiment: [321].

Die Abbildung 7.10 zeigt die Quotienten

$$\frac{ISC(n = 1) \text{ mit } Na^+(2p^5 3s)}{ISC(n = 1)} \quad (7.2)$$

und

$$\frac{ISC(n = 1) \text{ mit } Na^+(2p^5 3p)}{ISC(n = 1)}, \quad (7.3)$$

die aus den experimentellen Daten und der TCBGM berechnet wurden. Die experimentellen Quotienten zeigen, dass im Energiebereich $E_P = 5 - 20$ keV der ISC dominiert, der von der Anregung eines Elektrons im Target in den $3p$ -Zustand begleitet wird. Etwa ab $E_P = 20$ keV wird der Mechanismus der Targetanregung in diesem ISC-Prozess

ausgeschöpft und mit weiter steigender Projektilenergie werden die verbleibenden Elektronen im Target passiv. Der ISC-Prozess nach $H(n = 1)$ mit $Na^+(2p^53s)$ dominiert. Eine einfache und intuitive Erklärung wurde in [102] dafür vorgeschlagen. Mit dem Einfang des 2p-Elektrons nach $H(n = 1)$ ändert sich sein Drehimpuls. Bei relativ langsamen Stößen ändert das 3s-Elektron durch die Wechselwirkung mit dem 2p-Elektron seinen Zustand nach 3p und sichert damit die Drehimpulserhaltung im System. Mit steigender Energie wird die Zeit der Wechselwirkung zwischen 2p- und 3s-Elektronen, und entsprechend die Wahrscheinlichkeit für diesen Kanal, kleiner. Diese Erklärung ist schön, enthält jedoch implizit die Elektron-Elektron-Korrelation und kann in der Rechnung, die auf dem IEM basiert, nicht direkt überprüft werden. Die Elektronen in TCBGM wissen nichts voneinander. Nichtsdestoweniger gibt TCBGM qualitativ den Haupttrend der entsprechenden Quotienten im Energiebereich ab $E_P \gtrsim 8$ keV wieder. Bei kleineren Energien zeigen die theoretischen Quotienten noch eine Kreuzung, die im Experiment nicht bestätigt wird. Für die Erklärung der Unterschiede können noch zusätzliche Prozesse betrachtet werden, die demselben Endzustand des Systems entsprechen. Da ist zum Beispiel der Einfang des 3s-Elektrons nach $H(n = 1)$ mit der Anregung von einem 2p-Elektron nach 3p im Targetatom. Die Wahrscheinlichkeiten für solche Prozesse wurden in dieser Arbeit mit der Multinomialstatistik modelliert. Die Rechnungen zeigten, dass diese Wahrscheinlichkeiten sehr klein sind und keinen merklichen Beitrag liefern. Eine Abschätzung von diesen Wahrscheinlichkeiten im Sinne der inklusiven Wahrscheinlichkeiten [174] mit der Berechnung von Determinanten, in denen das Pauli-Prinzip für die gesamte Wellenfunktion nicht vernachlässigt wird, bestätigte dieses Ergebnis. Zurzeit ist unklar, welche vernachlässigten Effekte in das Modell hinzugefügt werden müssen, um quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment zu bekommen. Auf jeden Fall ist es bemerkenswert, dass die IEM-Rechnung diese Prozesse überhaupt qualitativ vorhersagen konnte. Der dominierende Beitrag zu ISC in dem Energiebereich von $E_P = 6 - 18$ keV ist also ein Zweielektronenprozess mit dem Einfang und gleichzeitiger Targetanregung und erst mit steigender Energie kann ISC als einfacher Einelektronenprozess betrachtet werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zum Verständnis der Elektronendynamik in den inelastischen Ion-Atom-Stößen. Die theoretische Beschreibung basiert auf der semiklassischen Näherung mit der geraden Bahn für die Projektilbewegung, in der das Ion-Atom-Stoßproblem auf ein zeitabhängiges Vielelektronenproblem reduziert wird. In der nichtrelativistischen Näherung wird es mit der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (TDSE) beschrieben. Für die Lösung der TDSE wurde die Zwei-Zentren-Basis-Generator-Methode (TCBGM) verwendet, die eine Erweiterung der Basis-Generator-Methode ist. TCBGM wird in dieser Arbeit im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie verwendet, in der eine im Prinzip exakte Abbildung des wechselwirkenden Vielelektronenproblems auf das System der zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen (TDKS) durchgeführt wird, wie es das Runge-Gross-Theorem garantiert. Das unbekannte zeitabhängige Austausch-Korrelations-Einteilchenpotential erzwingt verschiedene Näherungen in dem TDKS-Schema. In dieser Arbeit wurde das Modell der unabhängigen Elektronen (IEM) als das Grundmodell verwendet. Im Rahmen des IEMs wird die Elektron-Elektron-Korrelation in allen Teilen des theoretischen Modells in allen Schritten konsistent vernachlässigt. Die Grundzustandswellenfunktion wird als einzelne Determinante aus den atomaren Orbitalen beschrieben, die mit OPM in der „x-only“-Näherung erzeugt wurden, und enthält nur die Austauschkorrelation. Die Zeitpropagation der TDKS-Gleichungen wird mit dem zeitunabhängigen atomaren OPM-Potential sowie dem zeitabhängigen Projektilpotential realisiert. Die Berechnung der Vielteilchenübergangswahrscheinlichkeiten und Amplituden erfolgt durch die Multinomialstatistik und basiert ebenfalls auf dem IEM. Die konsistente Ausschließung von Korrelationseffekten aus dem theoretischen Modell gibt die Möglichkeit diese Effekte durch die Abweichung der Ergebnisse im Vergleich mit dem Experiment zu erfassen. Die Identifizierung solcher Effekte ist ein wohlbekanntes und ausgiebig diskutiertes Problem der modernen Atomphysik.

Die Berechnung der differentiellen Wirkungsquerschnitte (DCS) für die Ablenkung des Projektils bei inelastischen Prozessen stellt einen wesentlichen Teil dieser Arbeit dar. Die DCS wurden im Rahmen des IEMs in der Eikonalnäherung aus den stoßparameterabhängigen TCBGM-Übergangsamplituden errechnet und mit vielen verschiedenen experimentellen COLTRIMS-Daten verglichen. Testrechnungen der DCS wurden im Stoßsystem $p - H$ für den Elektronentransferprozess durchgeführt. Die errechneten DCS stimmen sehr gut mit dem Experiment und mit einer anderen Rechnung [225] bei

niedrigen Projektilenergien überein. Der Vergleich der Ergebnisse für dieses Stoßsystem zeigt im Energiebereich $E_P = 25 - 125$ keV aber keine eindeutige Übereinstimmung mit dem einzigen Experiment. Jedoch signalisiert der Vergleich mit einer langen Reihe anderer theoretischer DCS, dass zusätzliche COLTRIMS-Experimente für dieses Stoßsystem von großem Interesse sind.

Die mit der TCBGM errechneten DCS für Transferprozesse im Stoßsystem p – He zeigen gute Übereinstimmung mit den Daten aus den COLTRIMS-Experimenten bei den Projektilenergien 100 – 1000 keV. Abweichungen von dem Experiment wurden in diesem System jedoch bei niedrigeren Energien sowohl in den DCS für Transfer, als auch in den DCS für Transferanregung beobachtet, was auf eine Limitierung des IEMs hinweist. Die Abweichungen werden höchstwahrscheinlich durch mehrere Aspekte der IEM-Beschreibung hervorgerufen. Im DCS für Einfacheinfang entsteht ein Minimum als Phaseneffekt einer nichtverschwundenen Interferenz der elektronischen stoßparameterabhängigen Übergangsamplituden und der Phase des Coulomb-Kern-Kern-Potentials und ist ein eindeutiger Nachteil des IEMs für die Modellierung der Zweielektronenübergangsamplitude in der Eikonalnäherung im Vergleich mit dem „single active electron“ (SAE) Modell, in dem das nicht eingefangene Elektron als passiv betrachtet wird. In den DCS für die Transferanregung sind schon beträchtliche Abweichungen im Vergleich mit dem Experiment insbesondere in der Asymptotik sichtbar. Das gilt aber in noch stärkerem Maße für die DCS für Transferanregung, die mit der klassischen Formel von Greenland berechnet wurden. Man kann sagen, dass in den DCS für Transferanregung in der Tat Korrelationseffekte eine gewisse Rolle spielen und zu den erwähnten Abweichungen führen. Da aber der Endzustand im Transferanregungsprozess keine Korrelation aufweist (die Elektronen gehören verschiedenen Kernen), folgt daraus, dass die Ursachen in der Zeitpropagation der TDKS-Gleichungen liegen, da eine Auswirkung der Korrelation im Grundzustand des Heliumatoms eher unwahrscheinlich ist.

Die TCBGM-Rechnungen für verschiedene inelastische DCS im Stoßsystem ${}^3\text{He}^{2+} - {}^4\text{He}$ bestätigen im Wesentlichen die Berechtigung der IEM-Beschreibung der Transferprozesse im keV-Energiebereich. Aufgrund der für dieses Stoßsystem erzielten Ergebnisse wird die Wichtigkeit der Korrelation im Doppeleinfangprozess bei höheren Energien von 40 – 375 keV/amu nicht bestätigt. Einige Abweichungen in den DCS für DC2-Prozesse¹, bei denen eines der beiden Elektronen in einen angeregten Zustand eingefangen wird, müssen noch in zusätzlichen Experimenten überprüft werden, da die Analyse des DCS für den Doppeleinfang in alle Zustände im Stoßsystem ${}^4\text{He}^{2+} - {}^4\text{He}$ bei $E_P = 375$ keV/amu eindeutig für eine sehr geringe Rolle der Korrelation in diesem Prozess spricht. Dabei scheint der Bereich der niedrigeren Projektilenergien nach den hier vorgestellten totalen Wirkungsquerschnitten (TCS) der Interessantere zu sein. Auch in den differentiellen Wirkungsquerschnitten für die SC4-Prozesse (die Summe von sehr vielen DCS für die Transferanregung in $n \geq 2$) werden beträchtliche Abweichungen zu den COLTRIMS-DCS beobachtet, jedoch konnte deren Ursache wegen der sehr großen Zahl der Kanäle nicht gefunden werden. Hier kann nur der Vergleich der DCS für einzelne Kanäle helfen, die Auflösung der COLTRIMS-Apparatur ist dafür aber noch nicht ausreichend.

Die Übereinstimmung der theoretischen schalenspezifischen relativen TCS mit dem COLTRIMS-Experiment ist überraschend gut für den Einfacheinfang in Stoßsystemen

¹s. Tabelle 6.3

$\text{Ar}^{q+} - \text{He}$, $q = 15 - 18$ bei den betrachteten Energien $E_P = 14 \text{ keV} \times q$. Auch der Verlauf der schalenspezifischen DCS für diesen Prozess wurde in allen Systemen von den TCBGM-Rechnungen größtenteils sehr gut reproduziert. Der absolute Wert für den TCS für Einfacheinfang (ST) sowie die Berechnung der Doppeleinfangprozesse (DT) bleiben jedoch offene Fragen. Für die schalenspezifischen TCS für Doppeleinfangprozesse wurden in der TCBGM-Rechnung mit Multinomialstatistik sowohl im IEM als auch im IEV-Modell² sehr hohe Werte vorhergesagt. Das Verhältnis ST/DT der gesamten TCS unterscheidet sich deutlich von dem experimentellen Ergebnis, in dem der TCS für den Doppeleinfang etwa 0.1 – 0.2 von dem gesamten TCS für Einfacheinfang beträgt. Die Asymmetrie der Endzustände im Doppeleinfangprozess konnte mit IEM nicht reproduziert werden. Es wurde jedoch gezeigt, dass das IEV-Modell zu solchen Zuständen führt. Gleichzeitig wird auch der absolute Wert des schalenspezifischen TCSs in diesem Modell deutlich reduziert. Eine ausführliche Untersuchung der Doppeleinfangprozesse in diesen Stoßsystemen kann aber nur durch den Vergleich mit zukünftigen COLTRIMS-Experimenten realisiert werden, in denen alle Endkanäle, die zu dem Doppeleinfang gehören (sowohl der „echte“ Doppeleinfang, als auch der Doppeleinfang mit nachfolgendem Auger-Zerfall, der zu Transferionisation führt), eindeutig identifiziert werden.

Die quantenmechanische TCBGM-Rechnung für das Stoßsystem $p - \text{Na}(3s)$, in dem alle Elektronen als aktiv betrachtet wurden, bestätigt die unterschiedliche Bedeutung der Elektronen aus der äußeren und den inneren Schalen des Natriumatoms bei inelastischen Prozessen. Die Ergebnisse dieser Rechnung ermöglichten die Identifizierung der TCS für den Einfang aus den inneren Schalen bei der Projektilenergie $E_P \geq 20 \text{ keV}$ und erklärten damit theoretisch den Verlauf der TCS-Kurve für Netto-Einfang in diesem Stoßsystem. Gleichzeitig bleiben die Elektronen in den inneren Schalen im ganzen betrachteten Energiebereich $E_P = 1 - 1000 \text{ keV}$ im TCS für die Netto-Ionisation passiv, und dieser TCS wird fast vollständig durch die Ionisation von dem schwach gebundenen $3s$ -Elektron beschrieben. Auf der Basis der durchgeführten Analyse der Komponenten des TCSs für den Doppelverlust wurde in der TCBGM-Rechnung mit der schalenspezifischen Multinomialstatistik die Überschätzung des TCSs für Doppeleinfang festgestellt. Der Vergleich der Summe des TCSs für Transferionisation und Doppelionisation zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem TCS für Doppelverlust aus dem MOTRIMS-Experiment. In der Transferionisation wurden die $(2p, 3s)$ -Prozesse im Energiebereich $E_P = 1 - 100 \text{ keV}$ als dominierende Prozesse theoretisch vorhersagt. Mit steigender Energie ab $E_P \geq 100 \text{ keV}$ wird jedoch die Rolle der $(2p, 2p)$ -Prozesse und $(2s, nl)$ -Prozesse mit $n \geq 2$ im gesamten TCS für Transferionisation vergleichbar oder auch größer als die Rolle der $(2p, 3s)$ -Prozesse. Ein nächster experimenteller Schritt könnte in diesem Stoßsystem unter anderem die Identifizierung von solchen Prozessen und die Nachprüfung dieser Vorhersage der TCBGM-Rechnung sein. Das experimentell festgestellte Vorherrschen des TCS für Innerschalen-Prozesse mit gleichzeitiger Anregung des $3s$ -Elektrons in den $3p$ -Zustand bei $E_P \approx 6 - 18 \text{ keV}$ wurde gänzlich unerwartet mit der TCBGM-Rechnung bestätigt. Die Erklärung dieser Tatsache in [102] zieht implizit die Elektron-Elektron-Korrelation in Betracht, die in der TCBGM-Rechnung vollständig ausgeschlossen ist. Mit einer gewissen Vorsicht kann die Vermutung geäußert werden, dass die Austauscheffekte, die im Anfangszustand und in

²independent event model

dem gefrorenen OPM-Potential in der Propagation der TDKS-Gleichungen enthalten sind, ausreichend zur Beschreibung der Dynamik sind.

Die Motivation dieser Arbeit war es, einen tieferen Einblick in die verschiedenen Aspekte der Elektronendynamik in den Ion-Atom-Stößen zu erhalten. Aus verschiedenen Richtungen wurde das IEM mit TCBGM durch den Einsatz für verschiedene Systeme abgetastet. Zusammenfassend ergibt sich aus den in dieser Arbeit durchgeführten TCBGM-Rechnungen und der nachfolgenden Analyse, dass das Modell der unabhängigen Elektronen größtenteils eine gute Leistung in der Beschreibung der experimentellen Daten in den betrachteten Stoßsystemen bietet. Gute Ergebnisse bestätigen auch die Effizienz der TCBGM, die mit relativ kleiner Basis hochwertige Einteilchenübergangsamplituden liefert. Es konnten auch einige fundamentale Aspekte der zugrundeliegenden Mechanismen in den nichtelastischen Prozessen ermittelt werden, welche aufgrund des erforderlichen numerischen Aufwands bislang nicht theoretisch erfasst und untersucht wurden. Gleichzeitig wurden jedoch verschiedene Bereiche identifiziert, bei denen das IEM zu nicht sehr überzeugenden Ergebnissen führte. Insbesondere wurden Abweichungen im DCS für ST und TE bei $E_P = 25 - 75$ keV im Stoßsystem p – He gefunden. Die Ursache dafür kann auch in der Eikonalnäherung liegen. Es könnte lohnenswert sein, diese Näherung weiter zu entwickeln und z. B. gestörte Wellenfunktionen für die Projektil-Target-Relativbewegung statt ebenen Wellen einzusetzen. Die Prozesse und die Energiebereiche, bei denen Abweichungen zwischen dem Experiment und den TCBGM-Rechnungen festgestellt wurden, können als zukunftssträchtig betrachtet werden. Ganz eindeutig gehört der TCS für Doppeleinfang im Stoßsystem ${}^3\text{He}^{2+} - {}^4\text{He}$ bei $E_P = 1 - 40$ keV/amu dazu.

Ein konsequenter nächster Schritt wäre, die TCBGM-Rechnungen für diese Systeme zu erweitern. In [164] wurden wesentliche Effekte der mikroskopischen Response auf die TCS für nichtelastische Prozesse, besonders bei niedrigen Stoßenergien in den Ion-Helium-Systemen festgestellt. Eine erweiterte TCBGM-Rechnung unter Berücksichtigung von Responseeffekten könnte in diesen Systemen sehr interessant sein, um den Einfluss der Response besonders auf die „problematischen“ DCS zu untersuchen. Das ist von besonderem Interesse, da die konsequente Aufnahme der Korrelation (Anfangszustand, dynamische Korrelation, Endzustand) in das theoretische Modell zum gegenwärtigen Zeitpunkt im Rahmen der TDDFT konzeptionell auf fundamentale Probleme stößt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das aktuelle theoretische Modell zur Beschreibung der DCS mit einigem Erfolg für nichtelastische Prozesse in den Ion-Helium-Stoßsystemen angewendet werden darf. Das Modell ist aber nicht auf Zweielektronensysteme eingeschränkt. Für das Stoßsystem p – Na sind experimentelle DCS für den Einfang aus der äußeren und den inneren Schale(n) [102] vorhanden, die ebenfalls im Rahmen des vorgestellten Modells berechnet werden können.

Nach der Erforschung der Ion-Atom-Stoßdynamik kann man sicher auch weiter gehen und sich zum Beispiel für molekulare Reaktionsdynamik interessieren. Fortschritte in diesem Bereich sind auch schon gemacht worden. Im Fall der Ion-Atom-Stöße warten trotzdem noch sehr viele Fragen auf eine Erklärung. Die Erforschung von relativ einfachen Prozessen in der Ion-Atom-Dynamik ist sicher noch nicht zu Ende und gibt uns ständig eine tiefere Einsicht in die Physik und bereichert uns mit Grundwissen über die Materiewelt.

Kapitel 9

Anhang

9.1 Physikalische Größen im atomaren Einheitensystem

physikalische Größe	atomare Einheit	Bemerkung
Masse	$m_e = 1$ a.u.	Masse eines Elektrons
Ladung	$e = 1$ a.u.	Elementarladung
Drehimpuls	$\hbar = 1$ a.u.	
Dielektrizität	$4\pi\epsilon_0 = 1$ a.u.	
Länge	$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 1$ a.u.	$= 0.5291772491 \cdot 10^{-10}$ m (BOHRRadius)
Energie	$\frac{e^2}{a_0} = \frac{m_e e^4}{\hbar^2} = 1$ a.u.	$= 27.2113961$ eV
Zeit	$t_0 = a_0^2 \frac{m_e}{\hbar} = 1$ a.u.	$= 2.418884310 \cdot 10^{-17}$ s
Lichtgeschwindigkeit	$c = 137$ a.u.	vgl. Feinstrukturkonstante $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137} \Rightarrow c = 137$ a.u.

Tabelle 9.1: Physikalische Größen im atomaren Einheitensystem.

9.2 Schwerpunkt- und Relativkoordinaten

In den Streuexperimenten wird das Targetsystem vor dem Zusammenstoß sehr oft als ein ruhendes System betrachtet. Vom theoretischen Standpunkt ist es aber bequemer die Bewegung des Schwerpunktzentrum des Projektil-Target-Systems abgesondert von seiner relativen Bewegung zu betrachten. Die Zahl der Freiheitsgrade, die im Zweiteilchensystem gleich 6 ist, wird nach der Abtrennung der Bewegung des Schwerpunktzentrum auf 3 reduziert. Die theoretische Betrachtung von einem Streuprozess wird deshalb immer in einem Schwerpunktsystem durchgeführt. Um die Ergebnisse mit den experimentellen Daten vergleichen zu können, werden die Wirkungsquerschnitte, die in diesem Schwerpunktsystem berechnet wurden, in das Laborsystem umgerechnet.

Größe	Schwerpunktsystem (c.m.)	Laborsystem (LAB)
Streuwinkel	$\theta_{c.m.}$	$\arctan\left(\frac{\sin\theta_{c.m.}}{\cos\theta_{c.m.} + \frac{M_P}{M_T}}\right)$
DCS	$\left.\frac{d\sigma}{d\Omega}\right _{c.m.}$	$\left.\frac{d\sigma}{d\Omega}\right _{c.m.} \frac{\left(1 + 2\frac{M_P}{M_T} \cos\theta_{c.m.} + \left(\frac{M_P}{M_T}\right)^2\right)^{3/2}}{\left 1 + \frac{M_P}{M_T} \cos\theta_{c.m.}\right }$
TCS	ist unabhängig von dem Koordinatensystem	

Tabelle 9.2: Differentielle und totale Wirkungsquerschnitte im Labor- und Schwerpunktsystem.

9.3 Klassische Trajektorie und die Ablenkungsfunktion

Über einen breiten Stoßenergiebereich ist es häufig möglich, die Ion(Atom)-Atom-Streuung durch die klassische Mechanik zu beschreiben. Nur bei sehr niedrigen Energien braucht man eigentlich noch einige Modifikationen einzuführen, um die Interferenzeffekte, wo es notwendig ist, in Betracht zu ziehen. Gerechtfertigt wird das dadurch, dass die mit der Bewegung von zwei Atomen assoziierte Wellenlänge λ sehr klein verglichen mit dem Wechselwirkungsbereich ist.

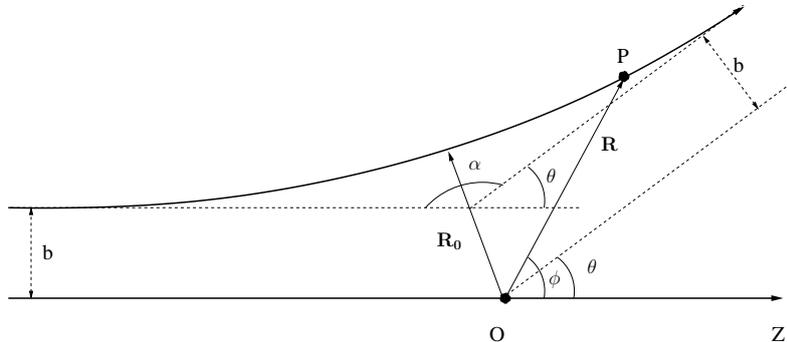


Abbildung 9.1: Klassische Streuung.

Wir möchten hier die relative Bewegung von zwei klassischen Teilchen P und T beschreiben. Das entspricht näherungsweise der elastischen Streuung des Ions am Atom. Der Abstandsvektor zwischen den Teilchen ist \mathbf{R} . Für unsere Zwecke ist die Länge des Vektors interessant, die als der relative Abstand R zwischen den Teilchen sich mit der Zeit ändert. Die Funktion $R(t)$ ist jetzt nichts anderes als eine klassische Flugbahn. Betrachtet wird ein Teilchen P in einem klassischen Zentralpotential $V(R)$ des Teilchens T im Punkt O . Vor dem Zusammenstoß ist R ziemlich groß und die relative Geschwindigkeit \mathbf{v} ist ungestört, da das Potential vernachlässigbar ist, was eine kräftefreie Bewegung des Teilchens P bedeutet. Dann ist $\mathbf{R}(t) = \mathbf{v}_P t + \mathbf{b}$. Der Stoßparameter \mathbf{b} ist dabei definiert als der senkrechte Abstand der asymptotischen Einfallsrichtung des Projektils von der Anfangsposition des Streuzentrums. Technisch gesehen ist er Bestandteil des Vektors \mathbf{R} und zeigt den kleinstmöglichen Abstand zwischen P und T in einem kräftefreien Stoß an.

Drehimpulserhaltung ist für zentralsymmetrische Potentiale gewährleistet. Dadurch wird die Bewegung auf eine Streuebene begrenzt, in der beide Vektoren \mathbf{R} und \mathbf{v}_P während des Zusammenstoßes liegen. Während des Stoßprozesses ändert der Abstandsvektor \mathbf{R} ständig seine Richtung und macht eine komplette Umlenkung der Richtung durch. Sobald die zwei Partikel wechselwirken, ist die Flugbahn nicht mehr eine Gerade und der Stoßparameter ist nicht mehr genau dem Abstand der nächsten Annäherung (distance of closest approach) gleich. Die Teilchen P und T seien strukturlos. Die absolute Größe der Geschwindigkeit $|\mathbf{v}|$ ist damit dieselbe vor und nach dem elastischen Zusammenstoß. Die Richtung der Geschwindigkeit wird aber im Stoß nicht erhalten. Die Endrichtung der Geschwindigkeit \mathbf{v} stellt in dem klassischen Zusammenstoß ein wichtiges Diagnosewerkzeug zur Verfügung.

Für den Drehimpuls gilt:

$$L = \mu R^2 \frac{d\phi}{dt} = \mu v_P b . \quad (9.1)$$

Damit erhält man

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{v_P b}{R^2} . \quad (9.2)$$

Die gesamte Energie des Systems wird auch erhalten:

$$E_0 = E = \frac{\mu}{2} \left(\left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + R^2 \left(\frac{d\phi}{dt} \right)^2 \right) + V(R) \quad (9.3)$$

$$= \frac{\mu}{2} \left(\left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + \frac{v^2 b^2}{R^2} \right) + V(R) . \quad (9.4)$$

Damit ergibt sich für \dot{R}

$$\frac{dR}{dt} = \pm \left[\frac{2}{\mu} (E - V(R)) - \frac{v_P^2 b^2}{R^2} \right]^{\frac{1}{2}} . \quad (9.5)$$

Die Gleichung für die Trajektorie $\frac{d\phi}{dR}$ ist dann gegeben durch

$$\frac{d\phi}{dR} = \frac{\dot{\phi}}{\dot{R}} = \frac{\frac{d\phi}{dt}}{\frac{dR}{dt}} = \pm \frac{b}{R^2} \left[1 - \frac{V(R)}{E} - \frac{b^2}{R^2} \right]^{-\frac{1}{2}} . \quad (9.6)$$

Der Abstand der nächsten Annäherung R_0 wird definiert als ein Wendepunkt in $R(t)$ und als die größte positive Wurzel der Gleichung $\dot{R} = 0$

$$\dot{R} = \pm \left[\frac{2}{\mu} (E - V(R)) - \frac{v_P^2 b^2}{R^2} \right]^{\frac{1}{2}} = 0 . \quad (9.7)$$

Diese Gleichung kann umgeschrieben werden zu

$$1 - \frac{V(R)}{E} - \frac{b^2}{R^2} = 0 . \quad (9.8)$$

Die Trajektorie $\frac{d\phi}{dR}$ ist symmetrisch um den Punkt R_0 . Die Änderung des Winkels ϕ während des Stoßes kann man mit Hilfe des Winkels α durch die Integration entlang der Trajektorie $\frac{d\phi}{dR}$ bekommen.

$$\alpha = b \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{R^2} \left[1 - \frac{V(R)}{E} - \frac{b^2}{R^2} \right]^{-\frac{1}{2}} dR \quad (9.9)$$

$$= 2b \int_{R_0}^{\infty} \frac{1}{R^2} \left[1 - \frac{V(R)}{E} - \frac{b^2}{R^2} \right]^{-\frac{1}{2}} dR \quad (9.10)$$

Definition. Klassische Ablenkungsfunktion ϑ

Die klassische Ablenkungsfunktion ϑ wird als $\vartheta = \pi - \alpha$ definiert ($-\infty < \vartheta < \pi$) und ist eine eindeutige Funktion von b und E für ein gegebenes Potential und kann eine beliebige Größe mit jedem Vorzeichen haben.

$$\vartheta = \vartheta(b, E) = \pi - \alpha(R \rightarrow \infty; b, E) \quad (9.11)$$

Die umgekehrte Relation ist für ein gegebenes Potential nicht immer eindeutig, da verschiedene Werte von b einem gegebenen ϑ entsprechen können. Der Streuwinkel θ ist als der Winkel zwischen der asymptotischen Streu- und Einfallrichtung definiert ($0 \leq \theta \leq \pi$) und wird aus der Ablenkungsfunktion mit folgender Relation bekommen.

$$\theta = \begin{cases} |\vartheta| - 2\pi n & , (|\vartheta| - 2\pi n) \leq \pi \\ 2\pi(n+1) - |\vartheta| & , \pi \leq (|\vartheta| - 2\pi n) \leq 2\pi \end{cases} \quad (9.12)$$

Das ganzzahlige n wird so gewählt, dass $0 \leq |\vartheta| - 2\pi n \leq 2\pi$.

Wenn ein einziges b dem Streuwinkel θ entspricht, bekommt man den differentiellen Wirkungsquerschnitt im Schwerpunktsystem:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega = \frac{d\sigma}{d\Omega} 2\pi \sin\theta d\theta = \frac{2\pi b db I}{I} , \quad (9.13)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{b}{\sin\theta} \frac{db}{d\vartheta} \right| \quad (\text{c.m. System}) , \quad (9.14)$$

wobei I – die Intensität des Strahls ist.

Falls mehrere Stoßparameter einem Streuwinkel θ entsprechen (in dem Bereich, in dem das Potential anziehende Eigenschaften hat), wird der differentielle Wirkungsquerschnitt als die Summe von allen Beiträgen mit entsprechendem b_i definiert:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_i \left| \frac{b_i}{\sin\theta} \frac{db_i}{d\vartheta} \right| . \quad (9.15)$$

Für kleine Winkel kann die Ablenkungsfunktion, die als (9.11) definiert ist, in einer sehr einfachen Form als

$$\vartheta(b) \simeq -\frac{1}{v_P \mu} \frac{d\chi(b)}{db} = -\frac{1}{v_P \mu} \frac{d}{db} \int_{-\infty}^{\infty} V(R) dt \quad (9.16)$$

geschrieben werden [177].

Der differentielle Wirkungsquerschnitt kann in dieser Näherung für den nichtelastischen Prozess $i \rightarrow f$ als

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{b}{\sin \theta} \frac{db}{d\vartheta} \right| P_{i \rightarrow f}(b) \quad (9.17)$$

berechnet werden.

Die allgemeinen Bedingungen für die Anwendung dieser Formel sind [177]

$$\frac{1}{\mu v_P} \ll \theta \ll 1 . \quad (9.18)$$

9.4 Matrixelemente in BGM

Nach der Projektion der Einteilchengleichungen (3.7) auf die mit dem regularisierten Coulomb-Potential generierte BGM-Basis bekommt man die gekoppelten Kanalgleichungen

$$i \sum_{\mu=0}^M \sum_{v=1}^V \dot{c}_{\mu v}^i(t) \langle \chi_w^\lambda | \chi_v^\mu \rangle = \sum_{\mu=0}^M \sum_{v=1}^V \dot{c}_{\mu v}^i(t) \langle \chi_w^\lambda | \hat{h}(t) - i\partial_t | \chi_v^\mu \rangle . \quad (9.19)$$

$V = V^T$ bezeichnet hier die Zahl der atomaren ϕ_{nlm} -Orbitale des Targets V^T in der BGM-Basis und M ist die höchste Ordnung der Basishierarchie.

Die gekoppelten Kanalgleichungen sind die Darstellung der Schrödinger-Gleichung in der BGM-Basis, in der der Einteilchenhamiltonian als

$$\hat{h}(t) = \hat{h}_T + V_P(t) \quad (9.20)$$

mit

$$\hat{h}_T = -\frac{1}{2}\Delta + V_T \quad (9.21)$$

geschrieben werden kann.

Die Generierung der Basis erfolgt durch die Anwendung des regularisierten Coulomb-Potentials auf die atomaren Orbitale des Targets $\chi_w^\lambda \rightarrow |w\lambda\rangle$ (mit $\lambda = 0$ sind $\chi_w^0 \rightarrow |w0\rangle$)

$$|w\lambda\rangle = W_P^\lambda |w0\rangle . \quad (9.22)$$

Mit der Definition der Matrixelemente für die Überlappmatrix $S_{wv}^{\lambda\mu}$ und die Wechselwirkungsmatrix $M_{wv}^{\lambda\mu}$

$$S_{wv}^{\lambda\mu} = \langle \chi_w^\lambda | \chi_v^\mu \rangle = \langle w\lambda | v\mu \rangle \quad (9.23)$$

$$M_{wv}^{\lambda\mu} = \langle \chi_w^\lambda | \hat{h}(t) - i\partial_t | \chi_v^\mu \rangle = \langle w\lambda | \hat{h}(t) - i\partial_t | v\mu \rangle \quad (9.24)$$

bekommt man die Matrixform für das System der gekoppelten Einteilchengleichungen

$$iS\dot{c}_i = M c_i . \quad (9.25)$$

Die Überlappmatrix S hat folgende Eigenschaften:

- S ist symmetrisch

- S ist wegen der Definition (9.23) eine reelle Matrix
- aus der Normerhaltung der Einteilchengleichungen folgt, dass

$$\det S = 1 \quad . \quad (9.26)$$

Eine wichtige Eigenschaft der Überlappmatrix ist

$$i\partial_t S = M^+ - M \quad . \quad (9.27)$$

Tatsächlich, mit

$$M_{wv}^{\lambda\mu} = \langle w\lambda | \hat{h}(t) - i\partial_t | v\mu \rangle = \langle w\lambda | \hat{h}(t) | v\mu \rangle - i \langle w\lambda | \partial_t v\mu \rangle \quad (9.28)$$

$$(M_{wv}^{\lambda\mu})^+ = (\langle v\mu | \hat{h}(t) - i\partial_t | w\lambda \rangle)^* = (\langle v\mu | \hat{h}(t) | w\lambda \rangle)^* + i \langle \partial_t w\lambda | v\mu \rangle \quad (9.29)$$

und der Hermitizität des elektronischen Hamilton-Operators $\hat{h}^+ = \hat{h}$

$$(\langle v\mu | \hat{h}(t) | w\lambda \rangle)^* = \langle w\lambda | \hat{h}^+(t) | v\mu \rangle = \langle w\lambda | \hat{h}(t) | v\mu \rangle \quad (9.30)$$

bekommt man

$$(M_{wv}^{\lambda\mu})^+ - M_{wv}^{\lambda\mu} = i \langle \partial_t w\lambda | v\mu \rangle + i \langle w\lambda | \partial_t v\mu \rangle = i\partial_t S_{wv}^{\lambda\mu} \quad . \quad (9.31)$$

Die Berechnung der Wechselwirkungsmatrix verfolgt das Ziel so viele Operationen wie möglich exakt durchzuführen.

Mit der Ausnutzung der Symmetrierelation (9.27) wird für die Wechselwirkungsmatrix der Ansatz

$$M_{wv}^{\lambda\mu} = a \langle w\lambda | \hat{h}(t) - i\partial_t | v\mu \rangle + (1-a) (\langle v\mu | \hat{h}(t) - i\partial_t | w\lambda \rangle)^* - (1-a) i\partial_t \langle w\lambda | v\mu \rangle \quad (9.32)$$

verwendet, oder in einer kompakteren Form

$$M_{wv}^{\lambda\mu} = a M_{wv}^{\lambda\mu} + (1-a) (M_{vw}^{\mu\lambda})^* - (1-a) i\partial_t S_{wv}^{\lambda\mu} \quad . \quad (9.33)$$

Damit erhält man für die Wechselwirkungsmatrix

$$\begin{aligned} M_{wv}^{\lambda\mu} = & \langle w0 | a W_P^\lambda (-\frac{1}{2} \Delta W_P^\mu - i\partial_t W_P^\mu) + (1-a) W_P^\mu (\frac{1}{2} \Delta W_P^\lambda + i\partial_t W_P^\lambda) + (1-a) \nabla W_P^\mu \nabla W_P^\lambda \\ & + \left\{ (1-a) W_P^\mu \nabla W_P^\lambda - a W_P^\lambda \nabla W_P^\mu \right\} \nabla | v0 \rangle + a \langle w0 | W_P^{\lambda+\mu} (V_P + \hat{h}_T - i\partial_t) | v0 \rangle \\ & + (1-a) (\langle v0 | W_P^{\lambda+\mu} (V_P + \hat{h}_T - i\partial_t) | w0 \rangle)^* - (1-a) i\partial_t \langle w\lambda | v\mu \rangle \quad . \quad (9.34) \end{aligned}$$

Mit der Wahl der Koeffizienten

$$a = \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \quad (1-a) = \frac{\mu}{\lambda + \mu} \quad (9.35)$$

werden nicht lokale Anteile der Matrixelemente in $\{(1-a)W_P^\lambda \nabla W_P^\mu - aW_P^\mu \nabla W_P^\lambda\} \nabla$ eliminiert.

Mit den Ableitungen für das regularisierte Potential

$$\nabla W_P^x = xW_P^{x-1} \nabla W_P \quad (9.36)$$

$$\Delta W_P^x = x(x-1)W_P^{x-2}(\nabla W_P)^2 + xW_P^{x-1} \Delta W_P \quad (9.37)$$

und bei Benutzung von (9.35) folgt aus (9.34) :

$$\begin{aligned} M_{wv}^{\lambda\mu} &= \langle w\lambda | \frac{\lambda\mu}{2} \left(\frac{\nabla W_P}{W_P} \right)^2 | v\mu \rangle - \frac{\mu}{\lambda+\mu} i\partial_t \langle w\lambda | v\mu \rangle \\ &+ \langle w\lambda | V_T + V_P | v\mu \rangle + \frac{\lambda}{\lambda+\mu} \langle w0 | W_P^{\lambda+\mu} \left(-\frac{1}{2}\Delta - i\partial_t \right) | v0 \rangle \\ &+ \frac{\mu}{\lambda+\mu} \langle v0 | W_P^{\lambda+\mu} \left(-\frac{1}{2}\Delta - i\partial_t \right) | w0 \rangle^* . \end{aligned} \quad (9.38)$$

Durch Ausnutzung des Eigenwertproblems für \hat{h}_T in (9.38) bekommt man die Wechselwirkungsmatrixelemente

$$M_{wv}^{\lambda\mu} = \langle w\lambda | \frac{\lambda\mu}{2} \left(\frac{\nabla W_P}{W_P} \right)^2 + V_P + \frac{\lambda E_v + \mu E_w}{\lambda+\mu} | v\mu \rangle - \frac{\mu}{\lambda+\mu} i\partial_t \langle w\lambda | v\mu \rangle , \quad (9.39)$$

wobei E_v und E_w die Eigenenergien für die atomaren Zustände ϕ_v^0 und ϕ_w^0 des Targets sind.

Offensichtlich können die Überlappmatrix (9.23) und die Wechselwirkungsmatrix (9.24) aus drei Typen von Grundmatrixelementen

$$\langle \phi_{w'}^0 | W_P^{\lambda'+\mu'} | \phi_{v'}^0 \rangle \quad (9.40)$$

$$\langle \phi_{w'}^0 | W_P^{\lambda'+\mu'} V_P(t) | \phi_{v'}^0 \rangle \quad (9.41)$$

$$\langle \phi_{w'}^0 | (\nabla W_P)^2 W_P^{\lambda'+\mu'-2} | \phi_{v'}^0 \rangle \quad (9.42)$$

zusammengesetzt werden.

9.5 Matrixelemente in TCBGM

Die gekoppelten Kanalgleichungen in TCBGM sehen genauso aus, wie in BGM, man muss aber die Existenz von Projektil- und Targetzuständen in der Basis beachten und bei der Berechnung von Matrixelementen die Translationsfaktoren in Betracht ziehen

$$i \sum_{\mu=0}^M \sum_{v=1}^V \dot{c}_{\mu v}^i(t) \langle \chi_w^\lambda | \chi_v^\mu \rangle = \sum_{\mu=0}^M \sum_{v=1}^V \dot{c}_{\mu v}^i(t) \langle \chi_w^\lambda | \hat{h}(t) - i\partial_t | \chi_v^\mu \rangle . \quad (9.43)$$

$V = V^T + V^P$ bezeichnet hier die Zahl der atomaren ϕ_{nlm} -Orbitale des Targets V^T und die Zahl der atomaren ϕ_{nlm} -Orbitale des Projektils V^P in der TCBGM-Basis und M ist die höchste Ordnung der Basishierarchie.

Der gesamte Hamiltonian wird, wie früher, als

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\Delta + V_P + V_T \quad (9.44)$$

geschrieben, wobei man die Fälle des Projektils und Targets für verschiedene Basiszustände unterscheiden soll

$$\begin{cases} \hat{h} = \hat{h}_T + V_P & , w, v \leq V^T \\ \hat{h} = \hat{h}_P + V_T & , w, v > V^T \end{cases} \quad (9.45)$$

mit dem Projektil- bzw. Target-Hamiltonian

$$\hat{h}_{P/T} = -\frac{1}{2}\Delta + V_{P/T} . \quad (9.46)$$

Die Matrixform der Gleichungen stimmt mit der BGM-Form

$$iS\dot{c}_i = M c_i \quad (9.47)$$

überein und das äußere Aussehen der Überlappmatrix

$$S_{wv}^{\lambda\mu} = \langle \chi_w^\lambda | \chi_v^\mu \rangle = \langle w\lambda | v\mu \rangle \quad (9.48)$$

und der Wechselwirkungsmatrix

$$\begin{aligned} M_{wv}^{\lambda\mu} &= \langle \chi_w^\lambda | \hat{h}(t) - i\partial_t | \chi_v^\mu \rangle \\ &= \langle w\lambda | \hat{h}(t) - i\partial_t | v\mu \rangle \\ &= \langle w\lambda | \frac{\lambda\mu}{2} \left(\frac{\nabla W_P}{W_P} \right)^2 | v\mu \rangle - \frac{\mu}{\lambda + \mu} i\partial_t \langle w\lambda | v\mu \rangle \\ &\quad + \langle w\lambda | V_T + V_P | v\mu \rangle + \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \langle w0 | W_P^{\lambda+\mu} \left(-\frac{1}{2}\Delta - i\partial_t \right) | v0 \rangle \\ &\quad + \frac{\mu}{\lambda + \mu} \langle v0 | W_P^{\lambda+\mu} \left(-\frac{1}{2}\Delta - i\partial_t \right) | w0 \rangle^* \end{aligned} \quad (9.49)$$

bleibt bestehen.

Abhängig von der Angehörigkeit der Zustände zum Target oder zum Projektil werden jetzt vier Fälle in TCBGM unterschieden:

1. $v, w \leq V^T$, was dem Hamiltonian $\hat{h} = \hat{h}_T + V_P$ entspricht.

$$\begin{aligned} M_{wv}^{\lambda\mu} &= \langle w\lambda | \frac{\lambda\mu}{2} \left(\frac{\nabla W_P}{W_P} \right)^2 + V_P | v\mu \rangle - \frac{\mu}{\lambda + \mu} i\partial_t \langle w\lambda | v\mu \rangle \\ &\quad + \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \langle w0 | W_P^{\lambda+\mu} (\hat{h}_T - i\partial_t) | v0 \rangle \\ &\quad + \frac{\mu}{\lambda + \mu} \langle v0 | W_P^{\lambda+\mu} (\hat{h}_T - i\partial_t) | w0 \rangle^* \end{aligned} \quad (9.50)$$

Man erhält in diesem Fall die BGM-Wechselwirkungsmatrix (9.39).

Mit Ausnutzung des Eigenwertproblems für \hat{h}_T : $(\hat{h}_T - i\partial_t)|v0\rangle = g_v|v0\rangle$ bzw. $(\hat{h}_T - i\partial_t)|w0\rangle = g_w|w0\rangle$ folgt

$$M_{wv}^{\lambda\mu} = \langle w\lambda | \frac{\lambda\mu}{2} \left(\frac{\nabla W_P}{W_P} \right)^2 + V_P + \frac{\lambda g_v + \mu g_w}{\lambda + \mu} |v\mu\rangle - \frac{\mu}{\lambda + \mu} i\partial_t \langle w\lambda | v\mu\rangle \quad . \quad (9.51)$$

2. $v, w > V^T$ mit $\hat{h} = \hat{h}_P + V_T$

$$\begin{aligned} M_{wv}^{\lambda\mu} &= \langle w\lambda | \frac{\lambda\mu}{2} \left(\frac{\nabla W_P}{W_P} \right)^2 + V_T |v\mu\rangle - \frac{\mu}{\lambda + \mu} i\partial_t \langle w\lambda | v\mu\rangle \\ &+ \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \langle w0 | W_P^{\lambda+\mu} (\hat{h}_P - i\partial_t) |v0\rangle \\ &+ \frac{\mu}{\lambda + \mu} \langle v0 | W_P^{\lambda+\mu} (\hat{h}_P - i\partial_t) |w0\rangle^* \end{aligned} \quad (9.52)$$

Mit $(\hat{h}_P - i\partial_t)|v0\rangle = g_v|v0\rangle$ bzw. $(\hat{h}_P - i\partial_t)|w0\rangle = g_w|w0\rangle$ folgt

$$\begin{aligned} M_{wv}^{\lambda\mu} &= \langle w\lambda | \frac{\lambda\mu}{2} \left(\frac{\nabla W_P}{W_P} \right)^2 + V_T |v\mu\rangle - \frac{\mu}{\lambda + \mu} i\partial_t \langle w\lambda | v\mu\rangle \\ &+ \frac{\lambda g_v + \mu g_w}{\lambda + \mu} \langle w0 | W_P^{\lambda+\mu} |v0\rangle \quad . \end{aligned} \quad (9.53)$$

Hier ist zu beachten, dass das Matrixelement $\langle w0 | W_P^{\lambda+\mu} |v0\rangle$ eigentlich dem Element $\langle w\lambda | v\mu\rangle$ entspricht.

3. $v \leq V^T, w > V^T$

$$\begin{aligned} M_{wv}^{\lambda\mu} &= \langle w\lambda | \frac{\lambda\mu}{2} \left(\frac{\nabla W_P}{W_P} \right)^2 + V_T |v\mu\rangle - \frac{\mu}{\lambda + \mu} i\partial_t \langle w\lambda | v\mu\rangle \\ &+ \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \langle w0 | W_P^{\lambda+\mu} (\hat{h}_T - i\partial_t) |v0\rangle \\ &+ \frac{\mu}{\lambda + \mu} \langle w\lambda | V_T |v\mu\rangle \\ &+ \frac{\mu}{\lambda + \mu} \langle v0 | W_P^{\lambda+\mu} (\hat{h}_P - i\partial_t) |w0\rangle^* \\ &+ \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \langle w\lambda | V_P |v\mu\rangle \end{aligned} \quad (9.54)$$

Mit den Eigenwertgleichungen für das Target und das Projektil bekommt man nach der Zusammenfassung der Matrixelemente:

$$\begin{aligned} M_{wv}^{\lambda\mu} &= \langle w\lambda | \frac{\lambda\mu}{2} \left(\frac{\nabla W_P}{W_P} \right)^2 + \frac{\mu}{\lambda + \mu} V_T + \frac{\lambda}{\lambda + \mu} V_P |v\mu\rangle \\ &- \frac{\mu}{\lambda + \mu} i\partial_t \langle w\lambda | v\mu\rangle + \frac{\lambda g_v + \mu g_w}{\lambda + \mu} \langle w\lambda | v\mu\rangle \quad . \end{aligned} \quad (9.55)$$

4. $v \geq V^T, w \leq V^T$

$$\begin{aligned}
 M_{wv}^{\lambda\mu} &= \langle w\lambda | \frac{\lambda\mu}{2} \left(\frac{\nabla W_P}{W_P} \right)^2 | v\mu \rangle - \frac{\mu}{\lambda + \mu} i\partial_t \langle w\lambda | v\mu \rangle \\
 &+ \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \langle w0 | W_P^{\lambda+\mu} (\hat{h}_T - i\partial_t) | v0 \rangle \\
 &+ \frac{\mu}{\lambda + \mu} \langle w\lambda | V_P | v\mu \rangle \\
 &+ \frac{\mu}{\lambda + \mu} \langle v0 | W_P^{\lambda+\mu} (\hat{h}_T - i\partial_t) | w0 \rangle^* \\
 &+ \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \langle w\lambda | V_T | v\mu \rangle
 \end{aligned} \tag{9.56}$$

$$\begin{aligned}
 M_{wv}^{\lambda\mu} &= \langle w\lambda | \frac{\lambda\mu}{2} \left(\frac{\nabla W_P}{W_P} \right)^2 + \frac{\lambda}{\lambda + \mu} V_T + \frac{\mu}{\lambda + \mu} V_P | v\mu \rangle \\
 &- \frac{\mu}{\lambda + \mu} i\partial_t \langle w\lambda | v\mu \rangle + \frac{\lambda g_v + \mu g_w}{\lambda + \mu} \langle w\lambda | v\mu \rangle .
 \end{aligned} \tag{9.57}$$

Alle Fälle können mit Hilfe der Definitionen

$$\begin{array}{ll}
 v \leq V^T & v > V^T \\
 V_{\bar{v}} = V_P & V_{\bar{v}} = V_T \\
 V_v = V_T & V_v = V_P
 \end{array} \tag{9.58}$$

$$\begin{array}{ll}
 w \leq V^T & w > V^T \\
 V_{\bar{w}} = V_P & V_{\bar{w}} = V_T \\
 V_w = V_T & V_w = V_P
 \end{array} \tag{9.59}$$

in einer Formel für die Wechselwirkungsmatrix

$$\begin{aligned}
 M_{wv}^{\lambda\mu} &= \langle w\lambda | \frac{\lambda\mu}{2} \left(\frac{\nabla W_P}{W_P} \right)^2 + \frac{\lambda}{\lambda + \mu} V_{\bar{v}} + \frac{\mu}{\lambda + \mu} V_{\bar{w}} | v\mu \rangle \\
 &- \frac{\mu}{\lambda + \mu} i\partial_t \langle w\lambda | v\mu \rangle + \frac{\lambda g_v + \mu g_w}{\lambda + \mu} \langle w\lambda | v\mu \rangle
 \end{aligned} \tag{9.60}$$

zusammengefasst werden.

9.6 Eikonalstreuamplitude

Der Ausgangspunkt der Eikonalnäherung ist das T -Matrixelement für den Streuprozess $i \rightarrow f$

$$T_{if}^{\alpha,\beta} = \langle \Phi_f^\beta | \hat{V}_\beta | \mathfrak{F}_{i,\alpha}^+ \rangle . \tag{9.61}$$

Einsatz für die Wellenfunktionen

$$\mathfrak{F}_{i,\alpha}^+ = \frac{\exp(i\mathbf{k}_i\mathbf{R})}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t) \quad (9.62)$$

$$\Phi_f^\beta = \frac{\exp(i\mathbf{k}_f\mathbf{R})}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{\Phi}_{f,\beta}(t) . \quad (9.63)$$

\mathbf{k}_i ist der Impuls des einlaufenden Projektils.

\mathbf{k}_f ist der Impuls des auslaufenden Projektils.

Der Impulsübertrag bei dem Streuprozess ist dann $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$.

Mit Abkürzungen $T_{if}^{\alpha\beta} \rightarrow T_{if}$ und $\hat{V}_\beta \rightarrow \hat{V} \rightarrow V(t)$

$$T_{if} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3R e^{i\mathbf{q}\mathbf{R}} \langle \tilde{\Phi}_{f,\beta}(t) | V(t) | \tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t) \rangle \quad (9.64)$$

für kleine Streuwinkel θ ist $\mathbf{q}\mathbf{R} \approx \mathbf{q}_\perp \cdot \mathbf{b} = \mathbf{q}\mathbf{b}$

$$d^3R = v_P dt d^2b \quad (\mathbf{b} \perp \mathbf{v}_P) \quad (9.65)$$

$$T_{if} = \frac{v_P}{(2\pi)^3} \int d^2b \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\mathbf{q}\mathbf{b}} \langle \tilde{\Phi}_{f,\beta}(t) | V(t) | \tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t) \rangle . \quad (9.66)$$

Nach der Umschreibung des elektronischen T- Matricelements mit Hilfe der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\langle \tilde{\Phi}_{f,\beta}(t) | V(t) | \tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t) \rangle = \langle \tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t) | V(t) | \tilde{\Phi}_{f,\beta}(t) \rangle^* \quad (9.67)$$

$$= \langle \tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t) | \hat{H}_{el} - i\partial_t | \tilde{\Phi}_{f,\beta}(t) \rangle^* \quad (9.68)$$

$$= i \frac{d}{dt} \langle \tilde{\Phi}_{f,\beta}(t) | \tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t) \rangle \quad (9.69)$$

bekommt man das T-Matricelement in der Form

$$T_{if} = \frac{iv_P}{(2\pi)^3} \int d^2b e^{i\mathbf{q}\mathbf{b}} \langle \tilde{\Phi}_{f,\beta}(t) | \tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t) \rangle \Big|_{-\infty}^{\infty} . \quad (9.70)$$

Die Anfangszustände des Streusystems sind asymptotisch (für $t \rightarrow -\infty$) orthogonal

$$\langle \tilde{\Phi}_{f,\beta}(t) | \tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t) \rangle \Big|_{t \rightarrow -\infty} = \delta_{if} , \quad (9.71)$$

und für $t \rightarrow +\infty$ bekommt man die elektronische Übergangsamplitude für den Prozess $i \rightarrow f$:

$$\langle \tilde{\Phi}_{f,\beta}(t) | \tilde{\Psi}_{i,\alpha}(t) \rangle \Big|_{t \rightarrow +\infty} = A_{if}(\mathbf{b}) . \quad (9.72)$$

Hieraus folgt eine allgemeine Formel für T_{if}

$$T_{if} = \frac{iv_P}{(2\pi)^3} \int d^2b e^{i\mathbf{q}\mathbf{b}} (A_{if}(\mathbf{b}) - \delta_{if}) . \quad (9.73)$$

Das 2D-Fourier-Integral kann auf ein 1D-Bessel-Integral reduziert werden. Dazu wird die Symmetrie des Streuproblems benutzt.

$$T_{if} = \frac{iv_P}{(2\pi)^3} \int d^2b e^{i\mathbf{q}\mathbf{b}} A_{if}(\mathbf{b}) \quad (9.74)$$

$$d^2b = b db d\varphi_b \quad (9.75)$$

$$\mathbf{q}\mathbf{b} = qb \cos(\varphi - \varphi_b) \quad (9.76)$$

Auf Grund der Symmetrie bezüglich der Streuebene gilt:

$$A_{if}(\mathbf{b}) = A_{if}(b) e^{i\Delta M \varphi_b} \quad (9.77)$$

$$\Delta M = |m_i - m_f| \quad (9.78)$$

$$T_{if} = \frac{iv_P}{(2\pi)^3} \int_0^\infty b db A_{if}(b) \int_0^{2\pi} d\varphi_b e^{iqb \cos(\varphi - \varphi_b)} e^{i\Delta M \varphi_b} . \quad (9.79)$$

Um das Winkelintegral zu berechnen, wird eine Substitution durchgeführt: $\tilde{\varphi} = \varphi - \varphi_b$:

$$\int_0^{2\pi} e^{iqb \cos(\varphi - \varphi_b)} e^{i\Delta M \varphi_b} d\varphi_b = -e^{i\Delta M \varphi} \int_\varphi^{\varphi - 2\pi} e^{iqb \cos(\tilde{\varphi}) - i\Delta M \tilde{\varphi}} d\tilde{\varphi} \quad (9.80)$$

$$= e^{i\Delta M \varphi} \int_0^{2\pi} e^{i(qb \cos(\tilde{\varphi}) - \Delta M \tilde{\varphi})} d\tilde{\varphi} \quad (9.81)$$

$$= e^{i\Delta M \varphi} i^{\Delta M} 2\pi J_{\Delta M}(qb) . \quad (9.82)$$

Hier wurde die Integraldarstellung der Bessel-Funktion [323, 324] verwendet:

$$J_n(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(-ix \sin \varphi + in\varphi) d\varphi \quad (9.83)$$

$$= (-i)^n \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp(ix \cos \varphi - in\varphi) d\varphi . \quad (9.84)$$

Schließlich wird die Eikonallstreuamplitude in der Endform (mit $i \neq f$) als

$$T_{if} = \frac{iv_P}{(2\pi)^2} (-i)^{\Delta M} e^{i\Delta M \varphi} \int_0^\infty b A_{if}(b) J_{\Delta M}(qb) db \quad (9.85)$$

geschrieben, wobei die Amplitude $A_{if}(b)$ den Phasenfaktor für die Kern-Kern-Wechselwirkung (plus einen asymptotischen Phasenterm) enthält.

Da in dem differentiellen Wirkungsquerschnitt nur das Betragsquadrat der Streuamplitude eine Rolle spielt, können die Terme, die den letzten nicht ändern, einfach unberücksichtigt gelassen werden. Mit $q \approx 2k_i \sin \frac{\theta}{2}$ kann die endgültige Formel für T_{if} in der Eikonalnäherung als

$$T_{if} = \frac{iv_P}{(2\pi)^2} \int_0^\infty b A_{if}(b) J_{\Delta M} \left(2k_i b \sin \frac{\theta}{2} \right) db \quad (9.86)$$

geschrieben werden.

9.7 Eikonalphasen für verschiedene Potentiale

- $V(R) = \frac{Z_P Z_T}{R}$

Für das Coulomb-Potential ist es relativ einfach die Phase auszurechnen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} V(R) dt = \frac{1}{v_P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{Z_P Z_T}{R} dz = 2 \frac{Z_P Z_T}{v_P} \int_0^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{b^2 + z^2}} dz \quad (9.87)$$

Der Übergang

$$\int_{-\infty}^{+\infty} V(R) dz = 2 \int_0^{+\infty} V(R) dz \quad (9.88)$$

ist erlaubt, da das Potential eine symmetrische Funktion von t bzw. z ist

$$V(R(z)) = V(R(-z)) \quad (9.89)$$

also

$$\frac{2}{v_P} \int_0^{+\infty} V(R) dz = 2 \frac{Z_P Z_T}{v_P} \lim_{z' \rightarrow \infty} \left[\ln \left(\sqrt{b^2 + z^2} + z \right) \Big|_0^{z'} \right] = -2 \frac{Z_P Z_T}{v_P} \ln b \quad (9.90)$$

In ähnlicher Weise findet man für das Integral für $\xi(b)$ (4.69):

$$\int_{z_f}^{\infty} \frac{1}{R} dz = \ln \left[|z_f| + (b^2 + z_f^2)^{1/2} \right] = \ln \left\{ 1/2 \left[1 + (1 + b^2/z_f^2)^{1/2} \right] \right\} \quad (9.91)$$

In beiden Fällen wurden die stoßparameterunabhängigen Phasen und divergente Phasen, die asymptotisch zu dem Eikonalintegral für die Streuamplitude keinen Beitrag liefern, vernachlässigt.

- $V(R) = \frac{\exp(-\beta R)}{R}$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} V(R) dt = 2 \int_0^\infty \frac{\exp(-\beta R(t))}{R(t)} dt = \frac{2}{v_P} \int_b^\infty \frac{\exp(-\beta R)}{\sqrt{R^2 - b^2}} dR \quad (9.92)$$

$$= \frac{2}{v_P} \int_0^\infty \frac{\exp(-\beta R)}{\gamma(R)} dR = \frac{2}{v_P} K_0(\beta b) \quad (9.93)$$

mit

$$\gamma(R) = \begin{cases} 0 & 0 < R < b \\ \sqrt{R^2 - b^2} & R > b \end{cases} . \quad (9.94)$$

Hier wurde der Tabellenwert für die gewöhnliche Laplace-Transformation \mathcal{L}

$$\mathcal{L}(f(t)) = \int_0^\infty \exp(-pt) f(t) dt = F(p), \quad p \in \mathbb{C} \quad (9.95)$$

verwendet [325].

- $V(R) = \alpha \exp(-\beta R)$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} V(R) dt = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha \exp(-\beta R) dt = \frac{2\alpha}{v_P} \int_b^\infty \frac{R}{\sqrt{R^2 - b^2}} \exp(-\beta E) dR \quad (9.96)$$

$$= \frac{2\alpha}{v_P} \int_0^\infty \exp(-\beta R) g(R) dR \quad (9.97)$$

mit

$$g(R) = \begin{cases} 0 & 0 < R < b \\ \frac{R}{\sqrt{R^2 - b^2}} & R > b \end{cases} . \quad (9.98)$$

Es folgt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} V(R) dt = \frac{2\alpha}{v_P} \int_0^\infty \exp(-\beta R) g(R) dR = \frac{2\alpha}{v_P} b K_1(\beta b) . \quad (9.99)$$

Zu diesem Ergebnis kann man auch mit dem Wert für das Potential $V(R) = \exp(-\alpha R) R^{-1}$ kommen. Tatsächlich ist

$$f(R) = \sqrt{R^2 - b^2} \xrightarrow{\mathcal{L}} F(p) = K_0(\beta b) .$$

Dann gilt

$$tf(t) = Rf(R) = \frac{R}{\sqrt{R^2 - b^2}} \quad (9.100)$$

und mit der Eigenschaft der Laplace-Transformation

$$tf(t) \xrightarrow{\mathcal{L}} -\frac{d}{dp} F(p) \quad (9.101)$$

bekommt man

$$\frac{R}{\sqrt{R^2 - b^2}} \xrightarrow{\mathcal{L}} -\frac{d}{d(\beta)} (K_0(\beta b)) = +bK_1(\beta b) . \quad (9.102)$$

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Clausthal. Zur erfolgreichen Durchführung dieser Arbeit haben viele Personen beigetragen, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

Herrn Prof. Dr. Tom Kirchner danke ich herzlich für die Betreuung meiner Arbeit. Unter seiner Leitung konnte ich sehr viele wertvolle Kenntnisse und Erfahrungen sammeln und vorhandene Kenntnisse deutlich vertiefen. Ohne seine Unterstützung, Motivation mit unzählbaren Fragen und Vorschlägen hätte diese Arbeit gar nicht entstehen können.

Herzlich bedanke ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Lüdde für seine Arbeit am TCBGM-Programm, für die Begutachtung dieser Arbeit und für seine Hilfsbereitschaft bei beliebigen Fragen.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. Peter Blöchl danke ich für die Übernahme der Begutachtung und das freundliche Interesse an meiner Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Dipl.-Phys. Tobias Spranger für anregende (und oft von der Physik sehr weit entfernte) Diskussionen und für Problemlösungen sowie die Tips & Tricks betreffend Linux, Programmiersprachen, L^AT_EX usw. Er hat mich in diesen zahlreichen Diskussionen immer wieder auf schöne Ideen gebracht und die langjährige Zusammenarbeit mit ihm empfand ich immer als sehr angenehm. Auch danke ich ihm für seine Hilfe bei der Korrektur der ersten Versionen dieser Arbeit.

Ebenso danke ich ganz besonders Dennis Röhrbein, Nils Henkel und Gerald Schenk für die Zusammenarbeit, für viele konstruktive (und auch spitzige) Anregungen in unzähligen interessanten Diskussionen und nicht zuletzt für die kritische und sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Ich danke auch Dr. Luis Fernández Menchero und seiner Frau Raquel Pinto Álvarez und wünsche ihnen viel Erfolg für die Zukunft.

Allen Kollegen im Institut möchte ich für das wirklich angenehme und sehr freundliche Arbeitsklima danken, was eine wichtige Voraussetzung für die Durchführung einer solchen Arbeit ist.

Axel Ehrlich und dem gesamten IT-Team möchte ich an dieser Stelle auch danken. Sie waren stets sehr hilfsbereit bei gelegentlich auftauchenden Rechner- und Clusterproblemen.

Für die gute wissenschaftliche Zusammenarbeit und die Bereitstellung der COLTRIMS/MOTRIMS-Daten möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael Schulz und Dr. Steven Knoop bedanken. Ich danke auch Dr. Markus Schöffler für die COLTRIMS-Daten und seine Hilfsbereitschaft. Alle diese Daten haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für die Unterstützung in allen Belangen der Verwaltung und Organisation sage ich ein herzliches Dankeschön an Frau Sigrid Frömmel.

Ich danke besonders der Leiterin des Akademischen Auslandsamtes an der TU Clausthal Frau Astrid Abel.

Frau Charlotte Arent danke ich sehr für die Korrekturen und Frau Dr. Petra Zim-

mermann für einen kleinen Auffrischkurs der wissenschaftlichen deutschen Sprache.

Mein Dank gilt natürlich dem DAAD und dem Akademischen Auslandsamt an der TU Clausthal für die finanzielle (und sehr rechtzeitige) Unterstützung in der Form des Research/Teaching Assistantships während der Entstehung dieser Arbeit. Die Heraeus-Stiftung hat meine Teilnahme an der Sommerschule 2006 in Wittenberg finanziell ermöglicht, auch ihr danke ich.

Zu den schönsten Erlebnissen in Deutschland zählt für mich die Gastfreundschaft und Gütherzigkeit, die ich bei Herrn Prof. Dr. Gerhard Heide und seiner Familie erleben durfte. Deshalb möchte ich hier einen besonderen Dank Herrn Gerhard Heide, Frau Beata Heide, Ansgar, Gregor und Ingmar aussprechen.

Ich möchte auch meinen Freunden sowohl in Deutschland, als auch in der Ukraine danken, dass sie stets für mich da waren und mich während dieser Zeit unterstützt und auch ausgehalten haben. Hier sind besonders Adam, Agnieszka, Jurek, Henryk, Patryk, David, Julita, Anna, Marta, Igor, Taras, Roman, Ivanna und Myroslava und natürlich Herrn Roman Gorczyk und Frau Maria Gorczyk zu erwähnen. Bei allen bedanke ich mich ganz herzlich.

Mein besonderer Dank geht an meinen Vater, der in mir das Interesse für die Physik und Mathe schon in der Kindheit erweckt hat.

Meiner Mutter danke ich herzlich für ihre Liebe und Gebete, die mir den Mut gegeben haben, diese Arbeit zu Ende zu bringen.

Ich danke auch meinem Bruder Ruslan mit seiner Familie für allseitige Unterstützung und dafür, das er an mich immer geglaubt hat.

Meiner lieber Ehefrau Tanja und meinen Kindern Julia und Alexander danke ich herzlich für geduldiges Verständnis und liebevolle Unterstützung und bitte um Entschuldigung dafür, dass sie alle diese Jahre fast ohne mich haben leben müssen. Sie haben mich stets bei allen meinen Entscheidungen mit viel Geduld und Liebe unterstützt. Diese Arbeit habe ich meiner Familie gewidmet. Vielen Dank für alles!

Abbildungsverzeichnis

2.1	Einsatzbereiche der verschiedenen Theorien für das Ion-Atom-Stoßproblem am Beispiel der Abhängigkeit des totalen Wirkungsquerschnittes für Einfacheinfangprozess im Stoßsystem $p - H$ in willkürlichen Einheiten als Funktion der kinetischen Energie des Projektils.	36
2.2	Allgemeine Grenzen der Gültigkeit von verschiedenen theoretischen Methoden für das Ion-Atom-Stoßproblem (nach [82]) und Einsatzbereiche von TCBGM für Stoßsysteme in dieser Arbeit.	37
3.1	Hilbert-Raum $\mathcal{H} = \mathcal{H}_\infty$ und Teilräume \mathcal{A} und $\mathcal{B} = \mathcal{B}_\infty$	49
3.2	Inertiales Laborsystem in BGM	56
3.3	Inertiales Koordinatensystem in TCBGM	61
4.1	Schematische Darstellung der Eikonalnäherung	76
5.1	$p - H$: Totaler Wirkungsquerschnitt für Einfang im Stoßsystem $p - H$ als Funktion der Einschussenergie. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung; Experiment: [195].	85
5.2	$p - H$, $E_P = 25$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM ($n = 1$), TCBGM (Σn) und TCBGM-NN (Σn) sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Einelektroneneinfang entsprechend in die erste Schale und alle Schalen (KLMNO) mit und ohne Kern-Kern-Phasenfaktor für Coulomb-Potential und TCBGM CL ($n = 1$) ist der mit (4.46) berechnete klassische DCS für Einfang in die erste Schale. Weitere Theorien: RIA , IA , CB2, CDW [214], TSAE [200, 201], CC-SF [198, 199, 192], IPFA [221], CTMC (a) [222] Experiment: DCS für Einfang in alle Schalen [14].	91
5.3	$p - H$, $E_P = 60$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels. CTMC (b) [223]. Beschreibung der anderen theoretischen Rechnungen und der experimentellen Daten entspricht Abbildung 5.2.	92
5.4	$p - H$, $E_P = 125$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels. Beschreibung der theoretischen Rechnungen und der experimentellen Daten entspricht den Abbildungen 5.2-5.3.	93
5.5	$p - H$, $E_P = 1$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels über der logarithmischen (links) und linearen (rechts) Winkelskala. Theorie: aktuelle TCBGM(Σn)-Rechnung; die END(Σn)-Rechnung [225]. Experiment: Einfang in alle Zustände [196].	94
5.6	$p - H$, $E_P = 2$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels über der logarithmischen (links) und linearen (rechts) Winkelskala. Theorie: aktuelle TCBGM(Σn)-Rechnung; die END(Σn)-Rechnung [225]. Experiment: Einfang in alle Zustände [196].	94
6.1	$p - He$: Totaler Wirkungsquerschnitt für Einfang im Stoßsystem $p - He(1s^2)$ als Funktion der Einschussenergie. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung für Einfacheinfang (IEM) und Nettoeinfang (entspricht dem SAE-Modell), BDW-4B-Rechnung (BDW) für Einfacheinfang [93]; Experiment: (a) Einfacheinfang [195], (b) Nettoeinfang [230], (c) und (d) Einfacheinfang [231, 232], (e) Nettoeinfang [233], (f) Einfacheinfang [234].	100

6.2	p – He, $E_P = 1.5 - 5$ keV: Diffraktionsbilder (links) aus der TCBGM-Rechnung und differentielle Wirkungsquerschnitte $d\sigma/d\theta$ (rechts) für Elektroneneinfangprozesse in alle Schalen als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM-Rechnung TCBGM (Σn) mit IEM, MO-Rechnung MO (Σn) [236]. Experiment: [236].	103
6.3	p – He, $E_P = 1.5 - 5$ keV: Übergangswahrscheinlichkeiten für Elektroneneinfangprozess in den Grundzustand aus der TCBGM-Rechnung als Funktion des Stoßparameters.	104
6.4	p – He, $E_P = 1.5 - 20$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM ($n = 1$) und TCBGM (Σn) sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Eielektroneneinfang entsprechend in die erste und alle Schalen (KLMN) des Wasserstoffatoms, MO-Rechnung MO(Σn) [236]. Experiment: Exprt. (1) - Einfang in alle Schalen [236].	105
6.5	p – He, $E_P = 25 - 75$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM (Σn): IEM, SAE sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Eielektroneneinfang in alle Schalen (KLMN) mit IEM und SAE-Modell, und TCBGM (Σn) IEM-NN ist die Rechnung ohne Kern-Kern-Phasenfaktor für das Coulomb-Potential. TCBGM(Σn) CL ist der mit (4.46) berechnete klassische DCS für Einfang in alle Schalen (KLMN). Weitere Theorien: Born-Distorted-Wave-Rechnung (BDW) [93]. Experiment: Exprt. (2) [238], Exprt. (3) [240, 241] – Einfang in alle Schalen.	106
6.6	p – He, $E_P = 100 - 300$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM (Σn): IEM, SAE sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Eielektroneneinfang in alle Schalen (KLMN) mit IEM und SAE-Modell, und TCBGM (Σn) IEM-NN ist die Rechnung ohne Kern-Kern-Phasenfaktor für das Coulomb-Potential. TCBGM ($n = 1$) IEM ist die TCBGM-Rechnung mit IEM für Einfang in die erste Schale. Weitere Theorien: CDW-BFS [94], BDW [93], CDW-3B [242], CDW-EIS2 [235]. Experiment: Exprt. (4) - Einfang in die erste Schale [229], Exprt. (5) - Einfang in alle Schalen [243], Exprt. (6) - Einfang in alle Schalen von Loftager P, 2002 (aus [93]).	108
6.7	p – He, $E_P = 400 - 2800$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM (Σn): IEM, SAE sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Eielektroneneinfang in alle Schalen (KLMN) mit IEM und SAE-Modell, und TCBGM (Σn) IEM-NN ist die Rechnung ohne Kern-Kern-Phasenfaktor für das Coulomb-Potential. TCBGM ($n = 1$) IEM ist die TCBGM-Rechnung mit IEM für Einfang in die erste Schale. Weitere Theorien: CDW-BIS [242], CDW-BFS [94], CDW-EIS1 [244] und CDW-EIS2 [235]. Experiment: Exprt. (4) - Einfang in die erste Schale [229], Exprt. (5) - Einfang in alle Schalen [243], Exprt. (6) - Einfang in alle Schalen von Loftager P, 2002 (aus [93]), Exprt. (7) - Einfang in die erste Schale [245].	109
6.8	p – He, $E_P = 60 - 300$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfangprozesse nach $n=1$ (SC1) und $n>1$ (SC2) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM IEM ($n > 1$) ist die TCBGM-Rechnung für Eielektroneneinfang in $n > 1$ Schalen (LMN) mit IEM. TCBGM IEM ($n = 1$) ist die TCBGM-Rechnung mit IEM für Einfang in die erste Schale. Experiment: Exprt. (4) [229].	111
6.9	p – He, $E_P = 25 - 75$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Transferanregung (SC3) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: IEM sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Transferanregung (SC3) mit IEM und CL ist der mit (4.46) berechnete klassische DCS für SC3. Experiment: Exprt. (3) [240] entspricht dem Prozess SC3 in der Tabelle 6.1.	114
6.10	p – He, $E_P = 60 - 300$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Transferanregung (SC3 und SC4) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: in Eikonalnäherung mit TCBGM berechneter DCS für Transferanregung (SC3 und SC4) mit IEM für Zweielektronenamplitude. Experiment: Exprt. (4) [229].	115

6.11	p – He, $E_P = 50$ keV: Ratio R von differentiellen Wirkungsquerschnitten der Transferanregung (SC3) zu Einfachemfang (SC1+SC2) versus Doppelanregung (DE) zu Einfachanregung (SE) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: in dieser Arbeit berechnete Ratios mit IEM (für alle Amplituden), SAE-Modell (SAE für SE und SC1+SC2; IEM für TE und DE) und mit dem klassischen Ansatz CL für DCS. Experiment: Exprt. (3) [240].	117
6.12	p – He, $E_P = 50$ keV: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Einfach- und Doppelanregung (SE und DE) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: TCBGM: IEM, SAE sind die in dieser Arbeit berechneten DCS in Eikonalnäherung für Einfachanregung (SE) und Doppelanregung (DE) mit IEM und SAE-Modell und TCBGM CL ist der mit (4.46) berechnete klassische DCS für entsprechende Prozesse. Experiment: Exprt. (3) [248, 240].	118
6.13	He ²⁺ – He: Totaler Wirkungsquerschnitt für Einfachemfang in alle Schalen als Funktion der Einschussenergie. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung mit IEM; Experiment: (a) [195], (b) [259, 260], (c) [253], (d) [255], (e) [231], (f) [254], (g) [232].	121
6.14	He ²⁺ – He: Totaler Wirkungsquerschnitt für Doppelmfang in alle Schalen als Funktion der Einschussenergie. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung mit IEM; Experiment: (a) [195], (b) [259, 260], (c) [253], (d) [261, 255], (e) [262], (f) [254].	121
6.15	He ²⁺ – He, $E_P = 40 - 630$ keV/amu: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfang- und Transferanregungsprozesse (SC1, SC2, SC3) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung. Experiment: [229].	123
6.16	He ²⁺ – He, $E_P = 40 - 300$ keV/amu: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Doppelmfangprozess (DC1) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung. Experiment: [229].	124
6.17	⁴ He ²⁺ – ⁴ He, $E_P = 375$ keV/amu: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Doppelmfang als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung für Doppelmfang in die erste Schale (IEM ($n = 1$)) und in alle Schalen (IEM (Σn)). Weitere Theorien: „CI folded“ und „CI unfolded“ sind CDW-Rechnungen mit statischer Korrelation im Anfangs- und Endzustand [263, 264], BDW-4B, BCIS-4B und CB1-4B [94]. Experiment: Doppelmfang in alle Schalen [264].	125
6.18	He ²⁺ – He, $E_P = 60 - 630$ keV/amu: Differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfang und Transferanregung (SC4) als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung. Experiment: [229].	127
6.19	Ar ^{q+} – He, $q = 15 - 18$, $E_P = 14$ keV $\times q$: Mit dem Stoßparameter gewichtete schalenspezifische IEM-Übergangswahrscheinlichkeiten für Eielektroneneinfang als Funktion des Stoßparameters.	130
6.20	Ar ^{q+} – He, $q = 15 - 18$, $E_P = 14$ keV $\times q$: Schalenspezifische relative Wirkungsquerschnitte. Theorie: TCBGM(I) ist der in dieser Arbeit mit (4.40) berechnete TCS im Rahmen des IEMs, TCBGM(II) ist der in dieser Arbeit mit (4.37) berechnete TCS integriert bis zum maximalen experimentellen Winkel und TCBGM(III) ist der in dieser Arbeit mit (4.40) berechnete TCS im Rahmen des SAE-Modells für die Zweielektronenübergangsamplitude. Weitere Theorien: nCTMC [270] bei $E_P = 6.75$ keV/amu. Experiment: Exprt. (1) [276] mit $E_P = 6.30$ keV/amu für Ar ¹⁸⁺ , 5.95 keV/amu für Ar ¹⁷⁺ , 5.60 keV/amu für Ar ¹⁶⁺ und 5.25 keV/amu für Ar ¹⁵⁺ , Exprt. (2) [270] bei $E_P = 6.75$ keV/amu, Exprt. (3) [272] bei $E_P = 6.00$ keV/amu.	135
6.21	Ar ^{q+} – He, $q = 15 - 18$, $E_P = 14$ keV $\times q$: Schalenspezifische differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfang als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: mit TCBGM in dieser Arbeit berechnete DCS. Experiment: [276].	136
6.22	Ar ¹⁶⁺ – He, $E_P = 5.60$ keV/amu: Schalenspezifische differentielle Wirkungsquerschnitte für Elektroneneinfang als Funktion des Projektilwinkels. Theorie: mit TCBGM in dieser Arbeit berechnete DCS. Experiment: [276].	137
6.23	Ar ^{q+} – He, $q = 15 - 16$, $E_P = 14$ keV $\times q$: schalenspezifische theoretische totale Wirkungsquerschnitte $\sigma_{DT}(nl, n'l') \times 10^{-16}$ cm ² mit IEM und IEV-Modell für Doppelmfang im Vergleich.	140

6.24	Ar ^{q+} – He, q = 17 – 18, E _P = 14 keV × q: schalenspezifische theoretische totale Wirkungsquerschnitte $\sigma_{DT}(nl, n'l') \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ mit IEM und IEV-Modell für Doppeleinfang im Vergleich.	141
7.1	p – Na: Übersicht der nichtelastischen Prozesse im Stoßsystem p – Na. Theorie: TCBGM-Rechnung für Netto-Verlust (loss), Netto-Einfang (cap), Netto-Ionisation (ion) und Netto-Anregung (exc). Experiment: Einelektronenverlust σ_1 [102], Einelektroneneinfang $\sigma_1^{10}(a)$ [305], $\sigma_1^{10}(b)$ [303], $\sigma_1^{10}(c)$ [102], Einelektronenionisation $\sigma_1^{11}(a)$ [307], $\sigma_1^{11}(b)$ [102], und q-Elektronenionisation $\sum_n \sigma_n^{11} \approx \sigma_1^{11}$ [304].	146
7.2	p – Na: Totaler Wirkungsquerschnitt für Anregung im Stoßsystem p – Na als Funktion der Einschussenergie. Theorie: TCBGM-Rechnung für Netto-Anregung (net exc) und für Anregung des 3s-Elektrons in die 3p-Zustände (3s-3p exc). Weitere Rechnungen für Anregung des 3s-Elektrons in 3p-Zustände: Basisentwicklung mit B-Splines (a) [312], Zweizentrenbasisentwicklung mit Slater-Orbitalen (b) [316], Zweizentrenbasisentwicklung mit Sturmschen Funktionen (c) [309]; Experiment: Anregung des 3s-Elektrons in 3p-Zustände: 3s-3p exc [306].	148
7.3	p – Na: Totaler Wirkungsquerschnitt für Einfachionisation im Stoßsystem p – Na als Funktion der Einschussenergie. Theorie: TCBGM-Rechnung für Netto-Ionisation (TCBGM (net)) und für die Ionisation des 3s-Elektrons (TCBGM (OSC)). Weitere Rechnungen für die Ionisation des 3s-Elektrons: Zweizentrenbasisentwicklung mit Sturmschen Funktionen (TC-ST) [309], die Rechnungen mit der CTMC-Methode (CTMC (a)) [310] und (CTMC (b)) [311], AO-Zweizentrenbasisentwicklung mit den Pseudozuständen (AO+) [319], Zweizentrenbasisentwicklung mit den Slater-Orbitalen (TCAO) [316]; Experiment: Einfachionisation σ_1^{11} (Exprt. (a)) [102] und (Exprt. (c)) [307], Mehrfachionisation $\sum_n \sigma_n^{11}$ (Exprt. (b)) [304].	149
7.4	p – Na: Totaler Wirkungsquerschnitt für Einfacheinfang im Stoßsystem p – Na als Funktion der Einschussenergie. Theorie: TCBGM-Rechnung für Netto-Einfang (TCBGM (net)) und für Einfang des 3s-Elektrons (TCBGM (OSC)). Weitere Rechnungen für Einfang des 3s-Elektrons: TC-ST [309], TCAO [316], CTMC [311], IPFA [320]; Experiment: σ_1^{10} (a) [305], (b) [306], (c) [303], (d) [321, 102].	150
7.5	p – Na: Totaler Wirkungsquerschnitt für Elektronentransfer im Stoßsystem p – Na als Funktion der Einschussenergie. Vergleich der BGM- und TCBGM-Rechnungen. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung für Netto-Einfang (TCBGM (net)), für Einfang des 3s-Elektrons (TCBGM (OSC)) und für Netto-Einfang in den Grundzustand des Wasserstoffatoms (TCBGM (net n=1)), BGM-Rechnung für Netto-Einfang (BGM (net)), für Einfang des 3s-Elektrons (BGM (OSC)) und für Netto-Einfang in den Grundzustand des Wasserstoffatoms (BGM (net n=1)); Experiment: σ_1^{10} (a) [305], (b) [306], (c) [303], (d) [321, 102]).	152
7.6	p – Na: Partielle Wirkungsquerschnitte für Einfacheinfang in verschiedene Schalen des Wasserstoffatoms als Funktion der Einschussenergie. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnungen für Netto-Einfang in alle Schalen (net (Σn)), Netto-Einfang in den Grundzustand (net ($n = 1$)), Einfacheinfang des 3s-Elektrons in entsprechende Schalen des Wasserstoffatoms (OSC); Experiment: Einfacheinfang des 3s-Elektrons in entsprechende Schalen des Wasserstoffatoms (OSC) und Einfacheinfang aus allen Schalen in den Grundzustand des Wasserstoffatoms (ISC+OSC ($n=1$)) [102].	153
7.7	p – Na: Wirkungsquerschnitte für Einfacheinfang aus verschiedenen Schalen des Natriumatoms als Funktion der Einschussenergie. Theorie: Netto-Einfang (net), Differenz zwischen dem Netto-Einfang und dem Einfang aus der äußeren Schale (net-OSC), Komponenten des Einfangs aus den inneren Schalen: ISC des 2p-Elektrons (ISC (from 2p)) und ISC des 2s-Elektrons (ISC (from 2s)); Experiment: ISC des 2p-Elektrons [321].	154
7.8	p – Na: Totale Wirkungsquerschnitte für Einfach- und Doppelverlust der Elektronen vom Target im p – Na Stoßsystem als Funktion der Einschussenergie. Theorie: aktuelle TCBGM-Rechnung für Einfachverlust σ_1 , Doppelverlust σ_2 , Doppeleinfang σ_2^{1-1} und Differenz zwischen dem Doppelverlust und dem Doppeleinfang $\sigma_2 - \sigma_2^{1-1}$; Experiment: Einfachverlust σ_1 und Doppelverlust σ_2 [321], Doppeleinfang σ_2^{1-1} [305].	155

7.9	p – Na: Totale Wirkungsquerschnitte für Transferionisation im Stoßsystem p – Na als Funktion der Einschussenergie. Theorie: TCBGM-Rechnung für Transferionisation σ_2^{10} und ihre Komponenten anhand der Multinomialstatistik: (2p,3s)-Transferionisation $\sigma_{3s\ ion}^{2p\ cap} + \sigma_{2p\ ion}^{3s\ cap}$, (2p,2p)-Transferionisation $\sigma_{2p\ ion}^{2p\ cap}$ und Transferionisation mit der Beteiligung von mindestens einem 2s-Elektron $\sigma_2^{10}(2s)$: Experiment: Transferionisation σ_2^{10} [304], Doppelverlust σ_2 [321].	156
7.10	p – Na: Relative Wirkungsquerschnitte für ISC nach $H(n = 1)$ assoziiert mit den Endzuständen $Na^+(2p^53s)$ und $Na^+(2p^53p)$ des Targets im p – Na Stoßsystem als Funktion der Einschussenergie. Theorie: TCBGM, Experiment: [321].	157
9.1	Klassische Streuung.	164

Tabellenverzeichnis

6.1	Verschiedene Reaktionskanäle im Stoßsystem p – He und verwendete Nomenklatur. . .	98
6.2	Eigenenergien des Heliumatoms, die mit dem OPM-Potential [154] berechnet wurden.	99
6.3	Verschiedene Reaktionskanäle im Stoßsystem He ²⁺ – He(1s ²) und deren verwendete Nomenklatur.	122
6.4	Ar ¹⁸⁺ – He, $E_P = 6.30$ keV/amu : Schalenspezifische absolute und relative totale Wirkungsquerschnitte. TCBGM(I) ist der in dieser Arbeit mit (4.40) berechnete TCS im Rahmen des IEMs für die Zweielektronenübergangsamplitude. Experiment: COLTRIMS (1) [276].	132
6.5	Ar ¹⁷⁺ – He, $E_P = 5.95$ keV/amu : Schalenspezifische absolute und relative totale Wirkungsquerschnitte. TCBGM(I) ist der in dieser Arbeit mit (4.40) berechnete TCS im Rahmen des IEMs für die Zweielektronenübergangsamplitude. Experiment: COLTRIMS (1) [276].	132
6.6	Ar ¹⁶⁺ – He, $E_P = 5.60$ keV/amu : Schalenspezifische absolute und relative totale Wirkungsquerschnitte. TCBGM(I) ist der in dieser Arbeit mit (4.40) berechnete TCS im Rahmen des IEMs für die Zweielektronenübergangsamplitude. Experiment: COLTRIMS (1) [276].	133
6.7	Ar ¹⁵⁺ – He, $E_P = 5.25$ keV/amu : Schalenspezifische absolute und relative totale Wirkungsquerschnitte. TCBGM(I) ist der in dieser Arbeit mit (4.40) berechnete TCS im Rahmen des IEMs für die Zweielektronenübergangsamplitude. Experiment: COLTRIMS (1) [276].	133
7.1	Einige Q-Werte und Reaktionskanäle im p – Na(3s) Stoßsystem [102].	145
7.2	Die Ionisationspotentiale des Natriumatoms. Potential I entspricht der Bildung von Na ¹⁺ -Ion, Potential II – Na ¹⁺ → Na ²⁺ usw. [318].	148
9.1	Physikalische Größen im atomaren Einheitensystem.	163
9.2	Differentielle und totale Wirkungsquerschnitte im Labor- und Schwerpunktsystem. . .	164

Literaturverzeichnis

- [1] E. Rutherford. The scattering of alpha and beta particles by matter and the structure of the atom. *Phil. Mag.*, 21:669–688, May 1911. [cited at p. 5]
- [2] P. R. Berman, editor. *Atom interferometry*. Academic Press, 1997. [cited at p. 6]
- [3] J. Baudon, R. Mathevet, and J. Robert. Atomic interferometry. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32(15):R173–R195, 1999. [cited at p. 6]
- [4] J. Ullrich, R. Dörner, V. Mergel, O. Jagutzki, L. Spielberger, and H. Schmidt-Böcking. Cold-target Recoil Ion Momentum Spectroscopy: First results and future perspectives of a novel high-resolution technique for the investigation of collision induced many-particle reactions. *Comments At. Mol. Phys.*, 30(5):285–304, May 1994. [cited at p. 6]
- [5] R. Dörner, V. Mergel, R. Ali, U. Buck, L. C. Cocke, K. Froshauer, O. Jagutzki, S. Lencinas, W. E. Meyerhof, S. Nüttgens, E. E. Olson, H. Schmidt-Böcking, L. Spielberger, K. Tökesi, J. Ullrich, M. Unverzagt, and W. Wu. Electron-electron interaction in projectile ionization investigated by high resolution Recoil Ion Momentum Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 72(20):3166–3169, May 1994. [cited at p. 6]
- [6] W. Wu, K. L. Wong, R. Ali, C. Y. Chen, C. L. Cocke, V. Frohne, J. P. Giese, M. Raphaelian, B. Walch, R. Dörner, V. Mergel, H. Schmidt-Böcking, and W. E. Meyerhof. Experimental separation of electron-electron and electron-nuclear contributions to ionisation of fast hydrogenlike ions colliding with He. *Phys. Rev. Lett.*, 72(20):3170, May 1994. [cited at p. 6]
- [7] R. Moshhammer, J. Ullrich, M. Unverzagt, W. Schimdt, P. Jardin, R. E. Olson, J., R. Dörner, V. Mergel, U. Buck, and H. Schmidt-Böcking. Low-energy electrons and their dynamical correlation with the recoil-ions for single ionization of helium by fast, heavy-ion impact. *Phys. Rev. Lett.*, 73(25):3371, Dec 1994. [cited at p. 6]
- [8] J. Ullrich, editor. *Ten Years Of Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy and Reaction Microscopes*. Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg, 2007. [cited at p. 7]
- [9] M. van der Poel, C. V. Nielsen, M. A. Gearba, and N. Andersen. Fraunhofer diffraction of atomic matter waves: Electron transfer studies with a laser cooled target. *Phys. Rev. Lett.*, 87(12):123201, Aug 2001. [cited at p. 7, 101]
- [10] X. Flechard, H. Nguyen, E. Wells, I. B. Itzhak, and B. D. DePaola. Kinematically complete charge exchange experiment in the $Cs^+ + Rb$ collision system using a MOT target. *Phys. Rev. Lett.*, 87(12):123203, Aug 2001. [cited at p. 7]
- [11] J. W. Turkstra, R. Hoekstra, S. Knoop, D. Meyer, R. Morgenstern, and R. E. Olson. Recoil momentum spectroscopy of highly charged ion collisions on magneto-optically trapped Na. *Phys. Rev. Lett.*, 87(12):123202, Aug 2001. [cited at p. 7]
- [12] L. H. Thomas. On the capture of electrons by swiftly moving electrified particles. *Proc. Roy. Soc. A*, 114(768):561–576, Apr 1927. [cited at p. 7, 86]
- [13] S. Y. Ovchinnikov, G. N. Ogurtsov, J. H. Macek, and Yu. S. Gordeev. Dynamics of ionization in atomic collisions. *Physics Reports*, 389:119–159, 2004. [cited at p. 8]

-
- [14] P. J. Martin, D. M. Blankenship, T. J. Kvale, E. Redd, J. L. Peacher, and J. T. Park. Electron capture at very small scattering angles from atomic hydrogen by 25–125-keV protons. *Phys. Rev. A*, 23(6):3357–3360, Jun 1981. [cited at p. 8, 84, 86, 88, 91, 180]
- [15] S. Krüdener. Differential scattering in ion-ion collisions of He. In L. J. Dube, J. B. A. Mitchell, J. W. McConkey, and C. E. Brion, editors, *The Physics of Electronic and Atomic Collisions, XIX ICPEAC*, volume 360, pages 677–686. American Institute of Physics, Jul 1995. [cited at p. 8]
- [16] P. O. Löwdin. Quantum theory of many-particle systems. III. extension of the Hartree-Fock scheme to include degenerate systems and correlation effects. *Phys. Rev.*, 97(6):1509–1520, Mar 1955. [cited at p. 9]
- [17] T. Kinoshita. Ground state of the helium atom. *Phys. Rev.*, 105(5):1490–1502, Mar 1957. [cited at p. 9]
- [18] H. Nakashima and H. Nakatsujia. Solving the Schrödinger equation for helium atom and its isoelectronic ions with the free iterative complement interaction (ICI) method. *J. Chem. Phys.*, 127:224104, Dec 2007. [cited at p. 9]
- [19] E. K. U. Gross, M. Petersilka, and T. Grabo. Density functional theory. In B. B. Laird, R. B. Ross, and T. Ziegler, editors, *Chemical Applications of Density Functional Theory*. American Chemical Society, 1996. [cited at p. 9]
- [20] D. S. F. Crothers. *Relativistic Heavy-Particle Collision Theory*. Kluwer, New York, 2000. [cited at p. 15]
- [21] J. Eichler. *Lectures on ion-atom collisions from nonrelativistic to relativistic velocities*. Elsevier, Amsterdam, 2005. [cited at p. 15, 100]
- [22] M. R. C. McDowell and J. P. Coleman. *Introduction to the theory of ion-atom collisions*. North-Holland Publ., Amsterdam, 1970. [cited at p. 17]
- [23] J. S. Briggs and J. M. Rost. Time dependence in quantum mechanics. *Eur. Phys. J. D*, 10(3):311–318, May 2000. [cited at p. 17]
- [24] J. S. Briggs and J. M. Rost. On the derivation of the time-dependent equation of Schrödinger. *Foundations of Physics*, 31(4):693–712, 2001. [cited at p. 17]
- [25] N. F. Mott and H. S. W. Massey, editors. *The Theory of Atomic Collisions*. Oxford University Press, Oxford, 1965. [cited at p. 21]
- [26] J. B. Delos. Theory of electronic transitions in slow atomic collisions. *Rev. Mod. Phys.*, 53(2):287–357, Apr 1981. [cited at p. 21]
- [27] P. A. M Dirac. Note on exchange phenomena in the Thomas–Fermi atom. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 26:276, 1930. [cited at p. 23]
- [28] K. C. Kulander, K. R. S. Devi, and S. E. Koonin. Time-dependent Hartree-Fock theory of charge exchange: Application to $He^{2+} + He$. *Phys. Rev. A*, 25(6):2968–2975, Jun 1982. [cited at p. 23, 24]
- [29] A. Kerman and S. E. Koonin. Hamiltonian formulation of time-dependent variational principles for the many-body system. *Ann. Phys.*, 100:332–358, Sep 1976. [cited at p. 23]
- [30] K. R. S. Devi and S. E. Koonin. Mean-field approximation to $p + He$ scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 47(1):27–30, Jul 1981. [cited at p. 23]
- [31] K. R. S. Devi and J. D. Garcia. $He^{2+} + He$ collisions in time-dependent Hartree-Fock theory. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 16(15):2837–2847, 1983. [cited at p. 23, 24, 119]
- [32] K. R. S. Devi and J. D. Garcia. TDHF theory: an approach to accurate many-body ion-atom collision calculations. *Comments At. Mol. Phys.*, 14(1-2):33–41, 1983. [cited at p. 23]
- [33] K. R. S. Devi and J. D. Garcia. Coriolis coupling effects in time-dependent Hartree-Fock calculations of ion-atom collisions. *Phys. Rev. A*, 30(1):600–603, Jul 1984. [cited at p. 24]

-
- [34] J. D. Garcia. Time-dependent Hartree-Fock theory for ion-atom collisions. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 240:552–558, Nov 1985. [cited at p. 24]
- [35] W. Stich, H. J. Lüdde, and R. M. Dreizler. TDHF calculations for two-electron systems. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 18(6):1195–1207, 1985. [cited at p. 24]
- [36] C. Bottcher. Time dependent Hartree-Fock theory of ion-atom collisions: application to $F^{9+} + Ne$. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 11:7–11, May 1985. [cited at p. 24]
- [37] D. T. Yeager and P. Jorgensen. A multiconfigurational time-dependent Hartree-Fock approach. *Chem. Phys. Lett.*, 65:77–80, Aug 1979. [cited at p. 24]
- [38] P. Albertsen, P. Jorgensen, and D. T. Yeager. Indirect nuclear spin-spin coupling constants within the coupled multiconfiguration Hartree-Fock approximation. *Chem. Phys. Lett.*, 76:354–358, Dec 1980. [cited at p. 24]
- [39] P. Albertsen, P. Jorgensen, and D. T. Yeager. Frequency dependent polarizabilities in a multiconfigurational time dependent Hartree-Fock approximation. *Mol. Phys.*, 41:409–420, Oct 1980. [cited at p. 24]
- [40] P. Albertsen, P. Jorgensen, and D. T. Yeager. Multiconfigurational time dependent Hartree-Fock calculation of vertical excitation energies and transition moments of O_2 . *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 14:289, 1980. [cited at p. 24]
- [41] E. Dalgaard. Time-dependent multiconfigurational Hartree-Fock theory. *J. Chem. Phys.*, 72(2):816–823, 1980. [cited at p. 24]
- [42] D. E. Micha. Time-evolution of multiconfiguration density functions driven by nuclear motions. *Int. J. Quantum Chem.*, 60(1):109–118, 1996. [cited at p. 24]
- [43] T. Bronk, J. F. Reading, and A. L. Ford. Intermediate-state dynamic correlation in the ionization of helium. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31(11):2477–2488, 1998. [cited at p. 25]
- [44] M. Foster, J. Colgan, and M. S. Pindzola. Fully correlated electronic dynamics for antiproton impact ionization of helium. *Phys. Rev. Lett.*, 100(3):033201, 2008. [cited at p. 25, 35]
- [45] L. H. Andersen, P. Hvelplund, H. Knudsen, S. P. Møller, K. Elsener, K. G. Rensfelt, and E. Uggerhøj. Single and double ionization of helium by fast antiproton and proton impact. *Phys. Rev. Lett.*, 57(17):2147–2150, Oct 1986. [cited at p. 25]
- [46] P. Hvelplund, H. Knudsen, U. Mikkelsen, E. Morenzoni, S. P. Møller, E. Uggerhøj, and T. Worm. Ionization of helium and molecular hydrogen by slow antiprotons. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27(5):925–934, 1994. [cited at p. 25]
- [47] H. Knudsen, H.-P. E. Kristiansen, H. D. Thomsen, U. I. Uggerhøj, T. Ichioka, S. P. Møller, C. A. Hunniford, R. W. McCullough, M. Charlton, N. Kuroda, Y. Nagata, H. A. Torii, Y. Yamazaki, H. Imao, H. H. Andersen, and K. Tokesi. Ionization of helium and argon by very slow antiproton impact. *Phys. Rev. Lett.*, 101(4):043201, 2008. [cited at p. 25]
- [48] D. R. Bates and R. McCarroll. Electron capture in slow collisions. *Prog. Roy. Soc. London A*, 245(1241):175–183, Jun 1958. [cited at p. 27]
- [49] L. F. Errea, L. Méndez, A. Riera, C. Harel, H. Jouin, and B. Pons. Common-translation-factor method with an atomic basis. *Phys. Rev. A*, 50(1):418–422, Jul 1994. [cited at p. 27]
- [50] W. Fritsch and C. D. Lin. The semiclassical close-coupling description of atomic collisions: Recent developments and results. *Phys. Rep.*, 202:1–97, Apr 1991. [cited at p. 27, 96]
- [51] C. Harel, H. Jouin, B. Pons, L. F. Errea, L. Méndez, and A. Riera. Description of ionization in the molecular approach to atomic collisions. *Phys. Rev. A*, 55(1):287–302, Jan 1997. [cited at p. 28]
- [52] L. F. Errea, C. Harel, C. Illescas, H. Jouin, L. Méndez, B. Pons, and A. Riera. Convergent molecular close-coupling calculations for ion-atom collisions from low to intermediate energies. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 31(14):3199–3214, 1998. [cited at p. 28]

-
- [53] A. Macias, F. Martin, A. Riera, and M. Yaanez. A practical solution to the unknown normalization problem. *Int. J. Quantum Chem.*, 33(4):279–300, 1988. [cited at p. 28]
- [54] A. Riera. A simple example to introduce continuum discretization. *Am. J. Phys.*, 59(1):62–64, Jan 1991. [cited at p. 28]
- [55] K. A. Hall, J. F. Reading, and A. L. Ford. Single-centred calculations of excitation and electron removal in intermediate energy collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29(10):1979–1994, 1996. [cited at p. 28]
- [56] L. F. Errea, L. Méndez, and A. Riera. Non-adiabatic transitions to a continuum or quasi-continuum. *Chem. Phys. Lett.*, 164:261–266, Dec 1989. [cited at p. 28]
- [57] L. F. Errea and P. Sanchez. Application of regularized probability absorber states to $He^+ + H^+$ collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27(16):3677–3686, Aug 1994. [cited at p. 28]
- [58] A. Henne, H. J. Lüdde, and R. M. Dreizler. Optimized dynamical representation study of $He^{2+} - H$ in the impact energy range of 2 - 2000 keV. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 30(17):L565–L570, Sep 1997. [cited at p. 28]
- [59] A. L. Ford, J. F. Reading, and K. A. Hall. Single-centred calculations of excitation and electron removal in intermediate energy proton-hydrogen collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 26(23):4537–4551, 1993. [cited at p. 28]
- [60] D. F. Gallaher and L. Wilets. Coupled-state calculations of proton-hydrogen scattering in the Sturmian representation. *Phys. Rev.*, 169(1):139–149, May 1968. [cited at p. 29]
- [61] T. G. Winter. Electron transfer, excitation, and ionization in alpha -H collisions studied with a Sturmian basis. *Phys. Rev. A*, 76(6):062702, 2007. [cited at p. 29]
- [62] W. Fritsch, R. Shingal, and C. D. Lin. Close-coupling study of electron excitation in 1-300-keV/u $He^{2+} - H$ collisions. *Phys. Rev. A*, 44(9):5686–5692, Nov 1991. [cited at p. 29]
- [63] N. Toshima. Ionization and charge transfer of atomic hydrogen in collision with multiply charged ions. *Phys. Rev. A*, 50(5):3940–3947, Nov 1994. [cited at p. 29]
- [64] J. Kuang and C. D. Lin. Convergent TCAO close-coupling calculations for electron transfer, excitation and ionization in intermediate keV collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 30(1):101–113, Jan 1997. [cited at p. 29]
- [65] H. A. Slim and A. Ermolaev. Theoretical study of the n=2 excitation of atomic hydrogen by proton impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27(9):L203–L209, 1994. [cited at p. 29]
- [66] J. Kuang and C. D. Lin. On the convergence of the two-centre AO close-coupling method in ion - atom collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29(6):1207–1218, 1996. [cited at p. 29]
- [67] J. Kuang and C. D. Lin. Comprehensive convergence study of TCAO close-coupling method for the excitation and ionization in keV collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29(22):5443–5457, 1996. [cited at p. 29]
- [68] N. Toshima. On the instability of excitation and capture cross sections in the two-centre AO close-coupling calculations. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 30(5):L131–L136, 1997. [cited at p. 29]
- [69] D. G. M. Anderson, M. G. Antal, and M. B. McElroy. The triple centre approximation for charge exchange in atomic scattering theory. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 7(4):L118–L121, Mar 1974. [cited at p. 29]
- [70] M. G. Antal, D. G. M. Anderson, and M. B. McElroy. Foundations of the triple centre approximation. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 8(9):1513–1521, Jun 1975. [cited at p. 29]
- [71] C. D. Lin, T. G. Winter, and W. Fritsch. Three-center atomic expansion method for ion-atom collisions. *Phys. Rev. A*, 25(4):2395–2398, Apr 1982. [cited at p. 29]
- [72] T. G. Winter and C. D. Lin. Triple-center treatment of electron transfer and excitation in $p - H$ collisions. *Phys. Rev. A*, 29(2):567–582, Feb 1984. [cited at p. 29]

-
- [73] T. G. Winter and C. D. Lin. Triple-center treatment of ionization in $p - H$ collisions. *Phys. Rev. A*, 29(6):3071–3077, Jun 1984. [cited at p. 29]
- [74] T. G. Winter. Triple-center treatment of electron transfer and ionization in $He^{2+} - H$ and $p - He^+$ collisions. *Phys. Rev. A*, 37(12):4656–4670, Jun 1988. [cited at p. 29]
- [75] R. Abrines and I. C. Percival. Classical theory of charge transfer and ionization of hydrogen atoms by protons. *Proc. Phys. Soc.*, 88(4):861–872, 1966. [cited at p. 30]
- [76] R. E. Olson and A. Salop. Charge-transfer and impact-ionization cross sections for fully and partially stripped positive ions colliding with atomic hydrogen. *Phys. Rev. A*, 16(2):531–541, Aug 1977. [cited at p. 30]
- [77] R. L. Becker and A. D. MacKellar. Theoretical initial l dependence of ion-Rydberg-atom collision cross sections. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 17(19):3923–3942, 1984. [cited at p. 31]
- [78] R. E. Olson. n, l distributions in $A^{q+} + H$ electron-capture collisions. *Phys. Rev. A*, 24(4):1726–1733, Oct 1981. [cited at p. 31]
- [79] R. E. Olson, J. Ullrich, and H. Schmidt-Böcking. Dynamics of multiply charged ion-atom collisions: $U^{32+} + Ne$. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 20(23):L809–L814, 1987. [cited at p. 31]
- [80] D. J. W. Hardie and R. E. Olson. Charge transfer and ionisation processes involving multiply charged ions in collision with atomic hydrogen. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 16(11):1983–1996, 1983. [cited at p. 31]
- [81] C. J. Wood, C. R. Feeler, and R. E. Olson. Projectile charge-state dependence on final-state momentum distributions for single ionization of helium. *Phys. Rev. A*, 56(5):3701–3709, Nov 1997. [cited at p. 31]
- [82] G. W. F. Drake, editor. *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*. Springer Science, 2006. [cited at p. 31, 37, 98, 180]
- [83] D. P. Dewangan and J. Eichler. Charge exchange in energetic ion-atom collisions. *Phys. Rep.*, 247:59–219, 1994. [cited at p. 32]
- [84] B. A. Lippmann and J. Schwinger. Variational principles for scattering processes. I. *Phys. Rev.*, 79(3):469–480, Aug 1950. [cited at p. 33, 74]
- [85] H. C. Brinkman and H. A. Kramers. Zur Theorie der Einfangung von Elektronen durch alpha-Teilchen. *Proc. Acad. Sci. Amst.*, 33:973–984, 1930. [cited at p. 34, 84]
- [86] J. R. Oppenheimer. On the quantum theory of the capture of electrons. *Phys. Rev.*, 31(3):349–356, Mar 1928. [cited at p. 34, 84, 88]
- [87] R. Bates and A. Dalgarno. Electron capture I: Resonance capture from hydrogen atoms by fast protons. *Proc. Phys. Soc. A*, 65(11):919–925, 1952. [cited at p. 34]
- [88] J. D. Jackson and H. Schiff. Electron capture by protons passing through hydrogen. *Phys. Rev.*, 89(2):359–365, Jan 1953. [cited at p. 34, 84]
- [89] I. M. Cheshire. Continuum distorted wave approximation; resonant charge transfer by fast protons in atomic hydrogen. *Proc. Phys. Soc.*, 84(1):89–98, 1964. [cited at p. 34, 89]
- [90] A. E. Martínez, G. R. Deco, R. D. Rivarola, and P. D. Fainstein. K-shell vacancy production in asymmetric collisions. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 34:32–36, 1988. [cited at p. 34]
- [91] P. N. Abufager, A. E. Martínez, R. D. Rivarola, and P. D. Fainstein. CDW-EIS model for single-electron capture in ion-atom collisions involving multielectronic targets. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 37:817–827, 2004. [cited at p. 34]
- [92] D. Belkić, R. Gayet, J. Hanssen, I. Mančev, and A. Nuñez. Dynamic electron correlations in single capture from helium by fast protons. *Phys. Rev. A*, 56(5):3675–3681, Nov 1997. [cited at p. 35]
- [93] I. Mančev, V. Mergel, and L. Schmidt. Electron capture from helium atoms by fast protons. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 36(13):2733–2746, 2003. [cited at p. 35, 100, 102, 106, 108, 109, 180, 181]

-
- [94] D. Belkić, I. Mančev, and J. Hanssen. Four-body methods for high-energy ion-atom collisions. *Rev. Mod. Phys.*, 80:249, 2008. [cited at p. 35, 108, 109, 125, 126, 181, 182]
- [95] M. S. Pindzola and D. R. Schultz. Time-dependent lattice methods for ion-atom collisions in Cartesian and cylindrical coordinate systems. *Phys. Rev. A*, 77(1):014701, 2008. [cited at p. 35]
- [96] T. Minami, M. S. Pindzola, T. G. Lee, and D. R. Schultz. Numerical study of charge transfer in $H^+ + He^+$ and $He^{2+} + Li^{2+}$ collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40(18):3629–3645, 2007. [cited at p. 35]
- [97] M. S. Pindzola, F. Robicheaux, S. D. Loch, J. C. Berengut, T. Topcu, J. Colgan, M. Foster, D. C. Griffin, C. P. Ballance, D. R. Schultz, T. Minami, N. R. Badnell, M. C. Witthoef, D. R. Plante, D. M. Mitnik, J. A. Ludlow, and U. Kleiman. The time-dependent close-coupling method for atomic and molecular collision processes. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40(7):R39–R60, 2007. [cited at p. 35]
- [98] D. R. Schultz, J. C. Wells, P. S. Krstić, and C. O. Reinhold. Lattice Schrödinger-equation approach for excitation and ionization of He^+ by antiproton impact. *Phys. Rev. A*, 56(5):3710–3713, Nov 1997. [cited at p. 35]
- [99] K. Momberger, A. Belkacem, and A. H. Sørensen. Numerical treatment of the time-dependent Dirac equation in momentum space for atomic processes in relativistic heavy-ion collisions. *Phys. Rev. A*, 53(3):1605–1622, Mar 1996. [cited at p. 35]
- [100] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, Nov 1964. [cited at p. 38]
- [101] E. Runge and E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52(12):997–1000, Mar 1984. [cited at p. 39, 44]
- [102] S. Knoop. *Electron Dynamics in Ion-Atom Interactions*. PhD thesis, Rijksuniversiteit Groningen, Groningen, 2006. [cited at p. 40, 145, 146, 148, 149, 150, 152, 153, 158, 161, 162, 183, 185]
- [103] A. Görling. Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem. *Phys. Rev. A*, 59(5):3359–3374, May 1999. [cited at p. 40]
- [104] A. Görling. Proper treatment of symmetries and excited states in a computationally tractable Kohn-Sham method. *Phys. Rev. Lett.*, 85(20):4229–4232, Nov 2000. [cited at p. 40]
- [105] A. K. Theophilou. The energy density functional formalism for excited states. *J. Phys. C*, 12(24):5419–5430, 1979. [cited at p. 40]
- [106] J. P. Perdew and M. Levy. Extrema of the density functional for the energy: Excited states from the ground-state theory. *Phys. Rev. B*, 31(10):6264–6272, May 1985. [cited at p. 41]
- [107] M. Petersilka, U. J. Gossmann, and E. K. U. Gross. Excitation energies from time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 76(8):1212–1215, Feb 1996. [cited at p. 41]
- [108] T. Grabo, M. Petersilka, and E. K. U. Gross. Molecular excitation energies from time-dependent density functional theory. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 501(28):353–367, Apr 2000. [cited at p. 41]
- [109] M. E. Casida. Time-dependent density functional response theory for molecules. In D. P. Chong, editor, *Recent Advances in Density Functional Methods*, volume 1. World Scientific, Singapore, 1995. [cited at p. 41]
- [110] J. Jamorski, M. E. Casida, and D. R. Salahub. Dynamic polarizabilities and excitation spectra from a molecular implementation of time-dependent density-functional response theory: n_2 as a case study. *J. Chem. Phys.*, 104(13):5134–5147, 1996. [cited at p. 41]
- [111] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr. Density functional theory of electronic structure. *J. Phys. Chem.*, 100(31):12974–12980, 1996. [cited at p. 41]
- [112] E. J. Baerends and O. V. Gritsenko. A quantum chemical view of density functional theory. *J. Phys. Chem. A*, 101(30):5383, 1997. [cited at p. 41]

-
- [113] R. Stowasser and R. Hoffmann. What do the Kohn-Sham orbitals and eigenvalues mean? *J. Am. Chem. Soc.*, 121(14):3414–3420, 1999. [cited at p. 41]
- [114] M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke, and E. K. U. Gross, editors. *Time-dependent density functional theory*, volume 706 of *Lecture Notes in Physics*. Springer, 2006. [cited at p. 41]
- [115] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965. [cited at p. 41]
- [116] R. van Leeuwen. Mapping from densities to potentials in time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 82(19):3863–3866, May 1999. [cited at p. 42]
- [117] W. Kohn. v-representability and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 51(17):1596–1598, Oct 1983. [cited at p. 42]
- [118] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross. *Density-Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer, Berlin, 1990. [cited at p. 42]
- [119] C. A. Ullrich and W. Kohn. Degeneracy in density-functional theory: Topology in the v and n spaces. *Phys. Rev. Lett.*, 89(15):156401, Sep 2002. [cited at p. 42, 45]
- [120] R. van Leeuwen. Density-functional approach to the many-body problem: Key concepts and exact functionals. *Adv. Quant. Chem.*, 43:25–94, 2003. [cited at p. 42]
- [121] W. Kohn. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71(5):1253–1266, Oct 1999. [cited at p. 42]
- [122] M. Levy. Electron densities in search of Hamiltonians. *Phys. Rev. A*, 26(3):1200–1208, Sep 1982. [cited at p. 42]
- [123] E. H. Lieb. Density functionals for coulomb systems. *Int. J. Quantum Chem.*, 24(3):243–277, 1983. [cited at p. 42]
- [124] E. K. U. Gross, C. A. Ullrich, and U. J. Grossman. *Density Functional Theory*. NATO ASI Series B. [cited at p. 44]
- [125] E. K. U. Gross, J. F. Dobson, and M. Petersilka. Density functional theory. In R. F. Nalewajski, editor, *Topics in Current Chemistry*, volume 181, page 81. Springer, Heidelberg, 1996. [cited at p. 44]
- [126] R. van Leeuwen. Causality and symmetry in time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 80(6):1280–1283, Feb 1998. [cited at p. 44]
- [127] R. van Leeuwen. Key concepts in time-dependent density-functional theory. *Int. J. Mod. Phys. B*, 15(14):1969–2023, Jan 2001. [cited at p. 44]
- [128] G. Vignale. Real-time resolution of the causality paradox of time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 77(6):062511, 2008. [cited at p. 44]
- [129] C. G. Gray, G. Karl, and V. A. Novikov. Progress in classical and quantum variational principles. *Rep. Prog. Phys.*, 67(2):159–208, 2004. [cited at p. 44]
- [130] J. Schirmer and A. Dreuw. Critique of the foundations of time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. A*, 75(2):022513, 2007. [cited at p. 45]
- [131] N. T. Maitra, K. Burke, and R. van Leeuwen. Comment on "critique of the foundations of time-dependent density functional theory"[Phys. Rev. A. 75, 022513 (2007)]. arXiv.org:0710.0018, 2007. [cited at p. 45]
- [132] J. Schirmer and A. Dreuw. Reply to "comment on 'critique of the foundations of time-dependent density functional theory'". arXiv.org:0803.4172, 2008. [cited at p. 45]
- [133] N. T. Maitra, K. Burke, and C. Woodward. Memory in time-dependent density functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 89(2):023002, Jun 2002. [cited at p. 45]

-
- [134] R. Baer. On the mapping of time-dependent densities onto potentials in quantum mechanics. arXiv.org:0704.1787, 2007. [cited at p. 45]
- [135] E. K. U. Gross and W. Kohn. Local density-functional theory of frequency-dependent linear response. *Phys. Rev. Lett.*, 55(26):2850–2852, Dec 1985. [cited at p. 45]
- [136] E. K. U. Gross and W. Kohn. Local density-functional theory of frequency-dependent linear response. *Phys. Rev. Lett.*, 57(7):923, Aug 1986. [cited at p. 45]
- [137] G. Vignale and W. Kohn. Current-dependent exchange-correlation potential for dynamical linear response theory. *Phys. Rev. Lett.*, 77(10):2037–2040, Sep 1996. [cited at p. 45]
- [138] G. Vignale, C. A. Ullrich, and S. Conti. Time-dependent density functional theory beyond the adiabatic local density approximation. *Phys. Rev. Lett.*, 79(24):4878–4881, Dec 1997. [cited at p. 45]
- [139] J. F. Dobson, M. J. Büchner, and E. K. U. Gross. Time-dependent density functional theory beyond linear response: An exchange-correlation potential with memory. *Phys. Rev. Lett.*, 79(10):1905–1908, Sep 1997. [cited at p. 45]
- [140] I. V. Tokatly and O. Pankratov. Local exchange-correlation vector potential with memory in time-dependent density functional theory: The generalized hydrodynamics approach. *Phys. Rev. B*, 67(20):201103, May 2003. [cited at p. 45]
- [141] C. A. Ullrich and G. Vignale. Erratum: Time-dependent current-density-functional theory for the linear response of weakly disordered systems *phys. rev. b* 65, 245102 (2002). *Phys. Rev. B*, 70(23):239903, Dec 2004. [cited at p. 45]
- [142] Y. Kurzweil and R. Baer. Time-dependent exchange-correlation current density functionals with memory. *J. Chem. Phys.*, 121(18):8731–8741, 2004. [cited at p. 45]
- [143] I. V. Tokatly. Quantum many-body dynamics in a Lagrangian frame: 1. *Phys. Rev. B*, 71(16):165104, 2005. [cited at p. 45]
- [144] I. V. Tokatly. Quantum many-body dynamics in a Lagrangian frame: 2. Geometric formulation of time-dependent density functional theory. *Phys. Rev. B*, 71(16):165105, 2005. [cited at p. 45]
- [145] C. A. Ullrich and I. V. Tokatly. Non-adiabatic electron dynamics in time-dependent density-functional theory. arXiv.org:cond-mat/0602324, 2006. [cited at p. 45]
- [146] M. Thiele, E. K. U. Gross, and S. Kümmel. Adiabatic approximation in nonperturbative time-dependent density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 100(15):153004, 2008. [cited at p. 45]
- [147] J. B. Krieger, Y. Li, and G. J. Iafrate. Construction and application of an accurate local spin-polarized Kohn-Sham potential with integer discontinuity: Exchange-only theory. *Phys. Rev. A*, 45(1):101–126, Jan 1992. [cited at p. 45, 47]
- [148] C. A. Ullrich, U. J. Gossmann, and E. K. U. Gross. Time-dependent optimized effective potential. *Phys. Rev. Lett.*, 74(6):872–875, Feb 1995. [cited at p. 45]
- [149] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 76(12):6062–6065, 1979. [cited at p. 46]
- [150] R. T. Sharp and G. K. Horton. A variational approach to the unipotential many-electron problem. *Phys. Rev.*, 90(2):317, Apr 1953. [cited at p. 46]
- [151] J. D. Talman and W. F. Shadwick. Optimized effective atomic central potential. *Phys. Rev. A*, 14(1):36–40, Jul 1976. [cited at p. 46, 47]
- [152] V. Sahni, J. Gruenebaum, and J. P. Perdew. Study of the density-gradient expansion for the exchange energy. *Phys. Rev. B*, 26(8):4371–4377, Oct 1982. [cited at p. 46]
- [153] D. C. Langreth and M. J. Mehl. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Phys. Rev. B*, 28(4):1809–1834, Aug 1983. [cited at p. 46]

-
- [154] E. Engel and S. H. Vosko. Accurate optimized-potential-model solutions for spherical spin-polarized atoms: Evidence for limitations of the exchange-only local spin-density and generalized-gradient approximations. *Phys. Rev. A*, 47(4):2800–2811, Apr 1993. [cited at p. 46, 98, 99, 185]
- [155] S. Kümmel and L. Kronik. Orbital-dependent density functionals: Theory and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 80(1):3, 2008. [cited at p. 46]
- [156] E. Engel. Orbital-dependent functionals for the exchange-correlation energy: A third generation of density functionals. In C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. L. Marques, editors, *A Primer in Density Functional Theory*, volume 620 of *Lecture Notes in Physics*, pages 56–122. Springer, Berlin, 2003. [cited at p. 46, 47]
- [157] S. K. Ghosh and R. G. Parr. Density-determined orthonormal orbital approach to atomic energy functionals. *J. Chem. Phys.*, 82(7):3307–3315, 1985. [cited at p. 47]
- [158] M. Levy and J. P. Perdew. Hellmann-Feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. *Phys. Rev. A*, 32(4):2010–2021, Oct 1985. [cited at p. 47]
- [159] S. Hirata, S. Ivanov, I. Grabowski, R. J. Bartlett, K. Burke, and J. D. Talman. Can optimized effective potentials be determined uniquely? *J. Chem. Phys.*, 115(4):1635–1649, Jul 2001. [cited at p. 47]
- [160] C. Kollmar and M. Filatov. Optimized effective potential method: Is it possible to obtain an accurate representation of the response function for finite orbital basis sets? *J. Chem. Phys.*, 127(11):114104, 2007. [cited at p. 47]
- [161] T. Kirchner, M. Horbatsch, H. J. Lüdde, and R. M. Dreizler. Time-dependent screening effects in ion-atom collisions with many active electrons. *Phys. Rev. A*, 62(4):042704, Sep 2000. [cited at p. 48]
- [162] T. Kirchner, M. Horbatsch, and H. J. Lüdde. Time-dependent independent-particle model calculation of multiple capture and ionization processes in p-Ar and $He^{2+} - Ar$ collisions. *Phys. Rev. A*, 66(5):052719, Nov 2002. [cited at p. 48, 96]
- [163] T. Kirchner, M. Horbatsch, and H. J. Lüdde. Nonperturbative calculation of charge-changing processes in C^{4+} scattering from neon atoms. *Phys. Rev. A*, 64(1):012711, Jun 2001. [cited at p. 49]
- [164] M. Keim. *Untersuchungen lokaler Responseffekte in interatomaren Stößen mit zwei aktiven Elektronen im Rahmen zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie*. PhD thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2005. [cited at p. 49, 58, 68, 99, 119, 122, 162]
- [165] H. Lüdde, H. J. Ast and R. M. Dreizler. Optical potentials in time-dependent quantum systems. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 21(24):4131–4141, 1988. [cited at p. 50]
- [166] H. J. Lüdde and R. M. Dreizler. Optical potentials in a two-centre atomic orbital approach. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 22(20):3243–3254, 1989. [cited at p. 50]
- [167] H. J. Lüdde, A. Henne, A. Salin, A. Toepfer, and R. M. Dreizler. Time-dependent optical potentials: non-Markovian and doorway approaches. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 26(16):2667–2683, 1993. [cited at p. 50, 54]
- [168] H. J. Lüdde, A. Henne, T. Kirchner, and R. M. Dreizler. Optimized dynamical representation of the solution of time-dependent quantum problems. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29(19):4423–4441, 1996. [cited at p. 52, 53, 54, 58]
- [169] T. Kirchner. *Quantentheoretische Beschreibung von Vielelektronenprozessen in Ion-Atom-Stößen*. PhD thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 1999. [cited at p. 53, 55, 57, 58, 60, 67, 68]
- [170] A. Henne, H. J. Lüdde, A. Toepfer, T. Gluth, and R. M. Dreizler. Doorway approximation of the optical potential: application to one-electron ion-atom scattering systems. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 26(21):3815–3833, 1993. [cited at p. 54]

-
- [171] O. J. Kroneisen, H. J. Lüdde, T. Kirchner, and R. M. Dreizler. The basis generator method: optimized dynamical representation of the solution of time-dependent quantum problems. *J. Phys. A*, 32(11):2141–2156, 1999. [cited at p. 54, 55]
- [172] T. Kirchner, H. J. Lüdde, and M. Horbatsch. A time-dependent quantal approach to electronic transitions in atomic collisions. In *Recent Research Developments in Physics*, volume 5, pages 434–461. Transworld Research Network, Kerala, 2004. [cited at p. 60, 96]
- [173] H. J. Lüdde and R. M. Dreizler. Method for the calculation of global probabilities for many-electron systems. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 16(21):3973–3981, 1983. [cited at p. 67]
- [174] H. J. Lüdde and R. M. Dreizler. Comment on inclusive cross sections. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 18(1):107–112, 1985. [cited at p. 67, 68, 158]
- [175] M. Dürr, B. Najjari, M. Schulz, A. Dorn, R. Moshhammer, A. B. Voitkiv, and J. Ullrich. Analysis of experimental data for ion-impact single ionization of helium with monte carlo event generators based on quantum theory. *Phys. Rev. A*, 75(6):062708, 2007. [cited at p. 70]
- [176] F. Járαι-Szabó and L. Nagy. Semiclassical description of kinematically complete experiments. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40:4259–4267, 2007. [cited at p. 70]
- [177] P. T. Greenland. Differential cross sections in the impact parameter treatment of charge transfer. 14(19):3707–3715, 1981. [cited at p. 73, 87, 107, 167]
- [178] A. S. Davydov. *Quantum Mechanics*. Pergamon Press, 1969. [cited at p. 74, 75]
- [179] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. North-Holland Publ., Amsterdam, 1975. [cited at p. 75, 89]
- [180] R. J. Glauber. High-energy collision theory. In W. E. Brittin and L. G. Dunham, editors, *Lectures in theoretical physics*, volume 1, pages 315–414. Interscience Publ, New York, 1959. [cited at p. 76]
- [181] R. McCarroll and A. Salin. Impact parameter treatment of atomic collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1(2):163–171, 1968. [cited at p. 76]
- [182] L. Wilets and S. J. Wallace. Eikonal method in atomic collisions. I. *Phys. Rev.*, 169(1):84–91, May 1968. [cited at p. 76]
- [183] R. D. Piacentini and A. Salin. Multistate molecular treatment of atomic collisions in the impact parameter approximation. II – Calculation of differential cross-sections from the transition amplitudes for the straight line case. *Comp. Phys. Comm.*, 13:57–62, 1977. [cited at p. 78, 79]
- [184] M. Born and E. Wolf. *Principles of optics*. Cambridge U. Press, Cambridge, 7 edition, 2005. [cited at p. 78, 101]
- [185] V. Barone and E. Predazzi. *High-energy particle diffraction*. Springer-Verlag, Berlin, 1 edition, 2002. [cited at p. 78]
- [186] J. E. Miraglia, R. D. Piacentini, and R. D. Rivarola. Computational methods for eikonal differential cross sections. *Comp. Phys. Comm.*, 19:299–303, 1980. [cited at p. 79]
- [187] T. G. Winter, G. J. Hatton, A. R. Day, and N. F. Lane. Differential cross sections for electron transfer and elastic scattering in collisions between alpha particles and hydrogen atoms. *Phys. Rev. A*, 36(2):625–640, Jul 1987. [cited at p. 79]
- [188] W. Fritsch and C. D. Lin. One- and two-electron transitions in slow $C^{5+} - He$ collisions: Total and angle-differential cross sections and coherence parameters. *Phys. Rev. A*, 54(6):4931–4942, Dec 1996. [cited at p. 79, 128]
- [189] R. Piessens, E. de Doncker-Kapenga, C. Uberhuber, and D. Kahaner. *Quadpack: a Subroutine Package for Automatic Integration*, volume 1 of *Springer Series in Computational Mathematics*. Springer Verlag, 1983. p. 368. [cited at p. 79]
- [190] H. Takahasi and M. Mori. Double exponential formulas for numerical integration. *Publ. Res. Inst. Math. Sci.*, 9(3):721–741, 1977. [cited at p. 79]

-
- [191] T. Ooura. Numerical automatic integrator for improper integral. <http://www.kurims.kyoto-u.ac.jp/~ooura/intde.html>. Stand: 10.06.2008. [cited at p. 79]
- [192] R. Shakeshaft. Coupled-state calculations of proton- hydrogen-atom scattering using a scaled hydrogenic basis set. *Phys. Rev. A*, 18(5):1930–1934, Nov 1978. [cited at p. 84, 88, 91, 180]
- [193] D. Belkić, S. Saini, and H. S. Taylor. Critical test of first-order theories for electron transfer in collisions between multicharged ions and atomic hydrogen: The boundary condition problem. *Phys. Rev. A*, 36(4):1601–1617, Aug 1987. [cited at p. 84]
- [194] H. J. Lüdde and R. M. Dreizler. Direct and capture processes in proton-hydrogen scattering. II. total cross sections for bombarding energies of 1 to 50 keV. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 15(16):2703–2711, 1982. [cited at p. 85]
- [195] C. F. Barnett, J. A. Ray, E. Ricci, M. I. Wilker, E. W. McDaniel, E. W. Thomas, and H. B. Gilbody, editors. *Atomic Data for Controlled Fusion Research*, volume 1. National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1990. [cited at p. 85, 100, 121, 180, 182]
- [196] J. C. Houver, J. Fayeton, and M. Barat. Elastic and inelastic differential measurements for H^+ on H collisions in the 250 eV – 2000 eV energy range. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 7(11):1358–1369, 1974. [cited at p. 86, 92, 94, 180]
- [197] H. Vogt, R. Schuch, E. Justiniano, M. Schulz, and W. Schwab. Experimental test of higher-order electron-capture processes in collisions of fast protons with atomic hydrogen. *Phys. Rev. Lett.*, 57(18):2256–2259, Nov 1986. [cited at p. 86]
- [198] R. Shakeshaft. Coupled-state calculations of proton-hydrogen-atom scattering with a Sturmian expansion. *Phys. Rev. A*, 14(5):1626–1633, Nov 1976. [cited at p. 88, 91, 180]
- [199] R. Shakeshaft. Angular distribution for electron capture by protons from hydrogen atoms in the energy range 15-200 keV. *Phys. Rev. A*, 18(1):307–308, Jul 1978. [cited at p. 88, 91, 180]
- [200] C. D. Lin and S. C. Soong. Two-state atomic expansion methods for electron capture from multielectron atoms by fast protons. *Phys. Rev. A*, 17(5):1646–1654, May 1978. [cited at p. 88, 91, 180]
- [201] C. D. Lin and S. C. Soong. Differential cross sections for electron capture in fast proton-multielectron-atom collisions. *Phys. Rev. A*, 18(2):499–505, Aug 1978. [cited at p. 88, 91, 180]
- [202] G. F. Chew. The inelastic scattering of high energy neutrons by deuterons according to the impulse approximation. *Phys. Rev.*, 80(2):196–202, Oct 1950. [cited at p. 88]
- [203] G. F. Chew and G. C. Wick. The impulse approximation. *Phys. Rev.*, 85(4):636–642, Feb 1952. [cited at p. 88]
- [204] G. F. Chew and M. L. Goldberger. The scattering of elementary particles by complex nuclei – a generalization of the impulse approximation. *Phys. Rev.*, 87(5):778–782, Sep 1952. [cited at p. 88]
- [205] D. Belkić. Reformulated impulse approximation (RIA) for charge exchange in fast ion-atom collisions. *Physica Scripta*, 53(4):414–430, 1996. [cited at p. 88]
- [206] D. Belkić. Second Born approximation for charge exchange with correct boundary conditions. *EPL (Europhysics Letters)*, 7(4):323–327, 1988. [cited at p. 89]
- [207] D. Belkić. Exact second-order Born approximation with correct boundary conditions for symmetric charge exchange. *Phys. Rev. A*, 43(9):4751–4770, May 1991. [cited at p. 89]
- [208] F. Decker and J. Eichler. Exact second-order Born calculations for charge exchange with coulomb boundary conditions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 22(5):L95–L99, 1989. [cited at p. 89]
- [209] F. Decker and J. Eichler. Consistent treatment of electron screening in charge transfer. *Phys. Rev. A*, 39(3):1530–1533, Feb 1989. [cited at p. 89]
- [210] N. Toshima and T. Ishihara. Coulomb boundary conditions in high-energy theories for electron-capture processes. *Phys. Rev. A*, 40(2):638–641, Jul 1989. [cited at p. 89]

-
- [211] N. Toshima and A. Igarashi. Second Born approximation differential cross sections for $p + H$ and $p + He$ charge-exchange collisions. *Phys. Rev. A*, 45(9):6313–6317, May 1992. [cited at p. 89]
- [212] A. Igarashi and N. Toshima. Destructive and constructive interferences of the second Born amplitudes for positronium formation. *Phys. Rev. A*, 46(3):R1159–R1162, Aug 1992. [cited at p. 89]
- [213] A. Igarashi, N. Toshima, and T. Ishihara. Exact calculation of the second-order Born terms for exotic-atom formation into excited states. *Phys. Rev. A*, 46(9):5525–5530, Nov 1992. [cited at p. 89]
- [214] D. Belkić. *Principles of Quantum Scattering Theory*. Series in Atomic and Molecular Physics. Institute of Physics Publishing, Bristol, 2004. [cited at p. 89, 91, 94, 180]
- [215] D. S. F. Crothers. *Semiclassical Dynamics And Relaxation*. Springer Verlag, New York, 1 edition, 2007. p. 177. [cited at p. 89]
- [216] R. Gayet. Charge exchange scattering amplitude to first order of a three body expansion. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 5(3):483–491, 1972. [cited at p. 89]
- [217] D. Belkić and R. Gayet. Electron capture from atomic hydrogen by fast protons and alpha particles. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 10(10):1911–1921, 1977. [cited at p. 89]
- [218] L. D. Faddeev. Scattering theory for a system of three particles. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 39:1457–1467, Nov 1960. [cited at p. 89]
- [219] K. M. Watson. The effect of final state interactions on reaction cross sections. *Phys. Rev.*, 88(5):1163–1171, Dec 1952. [cited at p. 89]
- [220] C. Lovelace. Practical theory of three-particle states. I. Nonrelativistic. *Phys. Rev.*, 135(5B):B1225–B1249, Sep 1964. [cited at p. 89]
- [221] E. O. Alt, A. S. Kadyrov, and A. M. Mukhamedzhanov. Three-body approach to proton-hydrogen charge exchange and elastic scattering. *Phys. Rev. A*, 60(1):314–322, Jul 1999. [cited at p. 89, 91, 180]
- [222] R. E. Olson. Ion-atom differential cross sections at intermediate energies. *Phys. Rev. A*, 27(4):1871–1878, Apr 1983. [cited at p. 89, 91, 180]
- [223] N. Toshima, T. Ishihara, A. Ohsaki, and T. Watanabe. Impact-parameter treatment of classical trajectory Monte Carlo calculations for ion-atom collisions. *Phys. Rev. A*, 40(4):2192–2194, Aug 1989. [cited at p. 89, 92, 180]
- [224] D. Eichenauer, N. Grün, and W. Scheid. Classical-trajectory calculations of the differential cross section for charge transfer in $H^+ - H$ collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 15(1):L17–L20, 1982. [cited at p. 89]
- [225] B. J. Killian, R. Cabrera-Trujillo, E. Deumens, and Y. Öhrn. Resonant charge transfer between H^+ and H from 1 to 5000 eV. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 37:4733–4747, 2004. [cited at p. 90, 94, 159, 180]
- [226] E. Deumens, A. Diz, R. Longo, and Y. Öhrn. Time-dependent theoretical treatments of the dynamics of electrons and nuclei in molecular systems. *Rev. Mod. Phys.*, 66(3):917–983, Jul 1994. [cited at p. 90]
- [227] M. Kimura and N. F. Lane. The low-energy, heavy-particle collisions – a close-coupling treatment. *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 26:79–160, 1990. [cited at p. 96]
- [228] T. Kirchner, H. J. Lüdde, and R. M. Dreizler. Effective single-particle description of single and multiple processes in $p + Ne$ collisions. *Phys. Rev. A*, 61(1):012705, Dec 1999. [cited at p. 96, 145]
- [229] M. Schöffler. *Grundzustandskorrelationen und dynamische Prozesse untersucht in Ion-Helium-Stößen*. PhD thesis, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 2006. [cited at p. 98, 108, 109, 110, 111, 113, 115, 119, 120, 122, 123, 124, 127, 181, 182]

-
- [230] M. E. Rudd, R. D. DuBois, L. H. Toburen, C. A. Ratcliffe, and T. V. Goffe. Cross sections for ionization of gases by 5-4000-keV protons and for electron capture by 5-150-keV protons. *Phys. Rev. A*, 28(6):3244–3257, Dec 1983. [cited at p. 100, 180]
- [231] M. B. Shah and H. B. Gilbody. Single and double ionisation of helium by H^+ , He^{2+} and Li^{3+} ions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 18(5):899–913, 1985. [cited at p. 100, 121, 180, 182]
- [232] M. B. Shah, P. McCallion, and H. B. Gilbody. Electron capture and ionisation in collisions of slow H^+ and He^{2+} ions with helium. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 22(19):3037–3045, 1989. [cited at p. 100, 121, 180, 182]
- [233] L. M. Welsh, K. H. Berkner, S. N. Kaplan, and R. V. Pyle. Cross sections for electron capture by fast protons in H_2 , He , N_2 , and Ar . *Phys. Rev.*, 158(1):85–92, Jun 1967. [cited at p. 100, 180]
- [234] U. Schryber. Electron capture by fast protons in gases. *Helv. Phys. Acta*, 40:1023–1051, Jan 1967. [cited at p. 100, 180]
- [235] P. N. Abufager, P. D. Fainstein, A. E. Martínez, and R. D. Rivarola. Single electron capture differential cross section in $H^+ + He$ collisions at intermediate and high collision energies. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 38(1):11–22, 2005. [cited at p. 102, 108, 109, 111, 181]
- [236] L. K. Johnson, R. S. Gao, R. G. Dixon, K. A. Smith, N. F. Lane, R. F. Stebbings, and M. Kimura. Direct and charge-transfer scattering of keV-energy H^+ and He^+ projectiles from rare-gas atoms to obtain small-angle absolute differential cross sections. *Phys. Rev. A*, 40(9):4920–4925, Nov 1989. [cited at p. 102, 103, 105, 181]
- [237] H. A. Slim, E. L. Heck, B. H. Bransden, and D. R. Flower. Theoretical differential cross sections for proton-helium scattering at intermediate energies. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 24:2353–2358, 1991. [cited at p. 102, 107]
- [238] P. J. Martin, K. Arnett, D. M. Blankenship, T. J. Kvale, J. L. Peacher, E. Redd, V. C. Sutcliffe, J. T. Park, C. D. Lin, and J. H. McGuire. Differential cross sections for electron capture from helium by 25- to 100-keV incident protons. *Phys. Rev. A*, 23(6):2858–2865, Jun 1981. [cited at p. 102, 104, 106, 107, 181]
- [239] R. Schuch, H. Ingwersen, E. Justiniano, H. Schmidt-Böcking, M. Schulz, and F. Ziegler. Interference effects in K vacancy transfer of hydrogenlike S ions colliding with Ar . *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 17(11):2319–2338, 1984. [cited at p. 102]
- [240] A. Hasan, B. Tooke, M. Zapukhlyak, T. Kirchner, and M. Schulz. Kinematically complete experiment on transfer excitation in intermediate-energy $p + He$ collisions. *Phys. Rev. A*, 74(3):032703, 2006. [cited at p. 106, 112, 114, 116, 117, 118, 181, 182]
- [241] M. Schulz, T. Vajnai, and J. A. Brand. Differential double capture cross sections in $p + He$ collisions. *Phys. Rev. A*, 75(2):022717, 2007. [cited at p. 106, 181]
- [242] I. Mančev. Single-electron capture from helium-like atomic systems by bare projectiles. *EPL (Europhysics Letters)*, 69(2):200–206, 2005. [cited at p. 108, 109, 181]
- [243] V. Mergel, R. Dörner, Kh. Khayyat, M. Achler, T. Weber, O. Jagutzki, H. J. Lüdde, C. L. Cocke, and H. Schmidt-Böcking. Strong correlations in the He ground state momentum wave function observed in the fully differential momentum distributions for the $p + He$ transfer ionization process. *Phys. Rev. Lett.*, 86(11):2257–2260, Mar 2001. [cited at p. 108, 109, 110, 181]
- [244] R. D. Rivarola, A. Salin, and M. Stockli. Differential electron-capture cross-sections in high energy ion-atom collisions : comparison of experiment and theory for the Thomas peak. *J. Phys. Lett.*, 45(6):259–264, 1984. [cited at p. 109, 181]
- [245] E. Horsdal-Pedersen, C. L. Cocke, and M. Stockli. Experimental observation of the Thomas peak in high-velocity electron capture by protons from He. *Phys. Rev. Lett.*, 50(24):1910–1913, Jun 1983. [cited at p. 109, 181]
- [246] C. Forster, R. Shingal, D. R. Flower, B. H. Bransden, and A. S. Dickinson. Total and differential cross sections for charge transfer in $He^{2+} - He^+$ collisions: trajectory effects. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 21:3941–3948, 1988. [cited at p. 112]

-
- [247] J. H. McGuire. *Electron Correlation Dynamics in Atomic Collisions*. Cambridge University Press, Cambridge, 1997. p. 132. [cited at p. 113, 138]
- [248] M. Schulz, W. T. Htwe, A. D. Gaus, J. L. Peacher, and T. Vajnai. Differential double-excitation cross sections in 50-150 keV proton-helium collisions. *Phys. Rev. A*, 51(3):2140–2150, Mar 1995. [cited at p. 116, 118, 182]
- [249] L. Opradolce, P. Valiron, and R. McCarroll. Single charge exchange in $Ar^{6+} - He$ collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 16(11):2017–2028, 1983. [cited at p. 116]
- [250] E. Horsdal, B. Jensen, and K. O. Nielsen. Critical angle in electron capture. *Phys. Rev. Lett.*, 57(12):1414–1416, Sep 1986. [cited at p. 118]
- [251] R. Gayet and A. Salin. Differential scattering in ionisation processes. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 56:82, May 1991. [cited at p. 118, 119]
- [252] V. Mergel, R. Dörner, M. Achler, Kh. Khayyat, S. Lencinas, J. Euler, O. Jagutzki, S. Nüttgens, M. Unverzagt, L. Spielberger, W. Wu, R. Ali, J. Ullrich, H. Cederquist, A. Salin, C. J. Wood, R. E. Olson, D. Belkić, C. L. Cocke, and H. Schmidt-Böcking. Intra-atomic electron-electron scattering in $p - He$ collisions (Thomas process) investigated by Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 79(3):387–390, Jul 1997. [cited at p. 119]
- [253] K. H. Berkner, R. V. Pyle, J. W. Stearns, and J. C. Warren. Single- and double-electron capture by 7.2- to 181-keV $^3He^{++}$ ions in He . *Phys. Rev.*, 166(1):44, Feb 1968. [cited at p. 119, 121, 182]
- [254] J. E. Bayfield and G. A. Khayrallah. Electron transfer in keV-energy $^4He^{2+}$ atomic collisions. i. single and double electron transfer with He , Ar , H_2 , and N_2 . *Phys. Rev. A*, 11(3):920–929, Mar 1975. [cited at p. 119, 121, 182]
- [255] V. V. Afrosimov, A. A. Basalaev, G. A. Leiko, and M. N. Panov. Formation of He^+ ions in various electronic states in $He^{2+} - He$ collisions. *Soviet Physics - JETP*, 47(5):837–842, 1978. [cited at p. 119, 121, 182]
- [256] C. Harel and A. Salin. Application of OEDM orbitals to many-electron systems: $He^{2+} - He$ collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 13(4):785–798, 1980. [cited at p. 119]
- [257] M. Kimura. Single- and double-electron capture in $He^{2+} - He$ collisions and single-electron capture in $He^+ - He^+$ collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 21(2):L19–L24, 1988. [cited at p. 119]
- [258] W. Fritsch. Theoretical study of electron processes in slow $He^{2+} - He$ collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27(15):3461–3474, 1994. [cited at p. 119]
- [259] R. DuBois. Ionization and charge transfer in He^{2+} -rare-gas collisions. *Phys. Rev. A*, 33(3):1595–1601, Mar 1986. [cited at p. 121, 182]
- [260] R. DuBois. Ionization and charge transfer in He^{2+} -rare-gas collisions. II. *Phys. Rev. A*, 36(6):2585–2593, Sep 1987. [cited at p. 121, 182]
- [261] V. V. Afrosimov, G. A. Leiko, Yu. A. Mamaev, and M. N. Panov. Elementary processes of variation of particle charge states in the $He^{2+} - He$ interaction. *Soviet Physics - JETP*, 40(4):661–666, 1975. [cited at p. 121, 182]
- [262] M. B. Shah and H. B. Gilbody. Formation of $He^+(2S)$ metastable ions in passage of 10-60 keV $^3He^{2+}$ ions through gases. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 7(2):256, 1974. [cited at p. 121, 182]
- [263] G. Deco and N. Grün. An approximate description of the double capture process in $He^{2+} + He$ collisions with static correlation. *Z. Phys. D*, 18(4):339–343, Dec 1991. [cited at p. 125, 182]
- [264] R. Schuch, E. Justiniano, H. Vogt, G. Deco, and N. Gruen. Double electron capture of He^{2+} from He at high velocity. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 24(5):L133–L138, 1991. [cited at p. 125, 126, 182]
- [265] M. S. Schoffler, J. Titze, L. Ph. H. Schmidt, T. Jahnke, O. Jagutzki, H. Schmidt-Böcking, R. Dörner, and I. Mancev. State selective differential cross sections for single and double electron capture in $He^{1,2+} - He$ and $p - He$ collisions. arXiv.org:0711.4920v1, 2007. [cited at p. 126]

-
- [266] J. D. Gillaspay. Highly charged ions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 34:R93–R130, 2001. [cited at p. 128]
- [267] H. F. Beyer and Shevelko V. P. *Introduction to the Physics of Highly Charged Ions*. Atomic and Molecular Physics. IOP Publishing Ltd, Bristol and Philadelphia, 2003. [cited at p. 128]
- [268] M. Druetta, S. Martin, T. Bouchama, C. Harel, and H. Jouin. Spectroscopic study of the charge-exchange collision between Ar^{8+} and He or H_2 at beam energies of 80, 40, and 8 keV. *Phys. Rev. A*, 36(7):3071–3076, Oct 1987. [cited at p. 128]
- [269] S. Martin, A. Denis, J. Désesquelles, and Y. Ouerdane. Rydberg transition emission after multielectron capture in low-energy collisions of Ar^{9+} with He , Ne , and Ar . *Phys. Rev. A*, 42(11):6564–6569, Dec 1990. [cited at p. 128]
- [270] A. Cassimi, S. Duponchel, X. Flechard, P. Jardin, P. Sortais, D. Hennecart, and R. E. Olson. State-selective electron capture in low velocity multiply charged ion, helium collisions. *Phys. Rev. Lett.*, 76(20):3679–3682, May 1996. [cited at p. 128, 129, 131, 132, 135, 182]
- [271] M. A. Abdallah, W. Wolff, H. E. Wolf, E. Sidky, E. Y. Kamber, M. Stöckli, C. D. Lin, and C. L. Cocke. Cold-target recoil-ion-momentum spectroscopy study of single electron capture from He by slow Ar^{8+} ions. *Phys. Rev. A*, 57(6):4373–4378, Jun 1998. [cited at p. 128]
- [272] M. A. Abdallah, W. Wolff, H. E. Wolf, E. Y. Kamber, M. Stöckli, and C. L. Cocke. Single and double electron capture from He by Ar^{16+} studied using cold-target recoil-ion momentum spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 58(4):2911–2919, Oct 1998. [cited at p. 128, 129, 132, 135, 137, 138, 182]
- [273] W. Wu, J. P. Giese, I. Ben-Itzhak, C. L. Cocke, P. Richard, M. Stockli, R. Ali, H. Schöne, and R. E. Olson. Velocity dependence of one- and two-electron processes in intermediate-velocity $Ar^{16+} + He$ collisions. *Phys. Rev. A*, 48(5):3617–3625, Nov 1993. [cited at p. 128, 131, 138]
- [274] J. P. Hansen and K. Taulbjerg. Electron correlation in highly-charged-ion collisions. *Phys. Rev. A*, 45(7):R4214–R4217, Apr 1992. [cited at p. 128]
- [275] J. P. Hansen and K. Taulbjerg. Partial cross sections for single- and double-electron capture by multiply charged ions colliding with He. *Phys. Rev. A*, 47(4):2987–2994, Apr 1993. [cited at p. 128]
- [276] S. Knoop, D. Fischer, Y. Xue, M. Zapukhlyak, C. J. Osborne, Th. Ergler, T. Ferger, J. Braun, G. Brenner, H. Bruhns, C. Dimopoulou, S. W. Epp, A. J. González Martínez, G. Sikler, R. Soria Orts, H. Tawara, T. Kirchner, J. R. Crespo López-Urrutia, R. Moshhammer, J. Ullrich, and R. Hoekstra. Single-electron capture in keV $Ar^{15+ \dots 18+} + He$ collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 41(19):195203, 2008. [cited at p. 129, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 182, 185]
- [277] E. K. Janev and L. P. Presnjakov. Collision processes of multiply charged ions with atoms. *Phys. Rep.*, 70(1):1–107, 1987. [cited at p. 131]
- [278] J. Vancura, V. J. Marchetti, J. J. Perotti, and V. O. Kostroun. Absolute total and one- and two-electron transfer cross sections for Ar^{q+} ($8 \leq q \leq 16$) on He and H_2 at $2.3q$ keV. *Phys. Rev. A*, 47(5):3758–3768, May 1993. [cited at p. 131, 138]
- [279] H. Cederquist, C. Biedermann, N. Selberg, and P. Hvelplund. Measurements of translational energy gain for one- and two-electron transfer in slow $Ar^{q+} - He$ ($q=15-18$) collisions. *Phys. Rev. A*, 51(3):2169–2178, Mar 1995. [cited at p. 131, 138, 139]
- [280] J.-Y. Chesnel, H. Merabet, X. Husson, F. Frémont, D. Lecler, H. Jouin, C. Harel, and N. Stolterfoht. Energy dependence of cross sections for double-electron capture in 48–132-keV $C^{6+} + He$ collisions. *Phys. Rev. A*, 53(4):2337–2344, Apr 1996. [cited at p. 138]
- [281] J.-Y. Chesnel, F. Frémont, C. Sulik, H. Ruiz-Méndez, H. Merabet, C. Bedouet, X. Husson, M. Grether, and N. Stolterfoht. Double-electron capture and radiative stabilization processes in slow ion-atom collisions. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 154:142–152, Jun 1999. [cited at p. 138]
- [282] V. K. Nikulin and N. A. Guschina. Theory of double electron capture in slow collisions involving multiply charged ions. *Physica Scripta*, T71:134–139, 1997. [cited at p. 138]

-
- [283] I. Y. Tolstikhina, O. I. Tolstikhin, and H. Tawara. Shake-off mechanism of two-electron transitions in slow ion-atom collisions. *Phys. Rev. A*, 57(6):4387–4393, Jun 1998. [cited at p. 138]
- [284] F. Frémont, C. Bedouet, X. Husson, and J.-Y. Chesnel. Scaling laws for single and double electron capture in $A^{q+} + He$ collisions ($q \geq Z_A - 2$) at low impact velocities. *Phys. Rev. A*, 57(6):4379–4386, Jun 1998. [cited at p. 138]
- [285] Hualin Zhang, X. Fléchar, A. Cassimi, L. Adoui, F. Frémont, D. Lecler, G. Cremer, L. Guillaume, D. Lelievre, A. Lepoutre, and D. Hennecart. Experimental investigation of state-selective single and double electron capture in slow $C^{5+} - He$ collisions. *Phys. Rev. A*, 60(5):3694–3701, Nov 1999. [cited at p. 138]
- [286] X. Flechard, C. Harel, H. Jouin, B. Pons, L. Adoui, F. Frémont, A. Cassimi, and D. Hennecart. Single- and double-electron capture in low-energy $Ne^{10+} - He$ collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 34(14):2759–2779, 2001. [cited at p. 138]
- [287] Hualin Zhang, X. Fléchar, A. Cassimi, L. Adoui, G. Cremer, F. Frémont, and D. Hennecart. Experimental study of single, double, and multiple electron capture in slow $^{15}N^{7+} + Ne$ collisions using recoil-ion momentum spectroscopy. *Phys. Rev. A*, 64(1):012715, Jun 2001. [cited at p. 138]
- [288] Yu De-Yang, Cai Xiao-Hong, Lu Rong-Chun, Shao Cao-Jie, Lu Jun, Ruan Fang-Fang, Zhang Hong-Qiang, Cui Ying, Xu Xu, Shao Jian-Xiong, Ding Bao-Wei, Yang Zhi-Hu, and Chen Xi-Meng. Double electron processes in low energy isotope bare ions $^{13}C^{6+}$ with helium collisions. *Chinese Physics Letters*, 22(6):1398–1400, 2005. [cited at p. 138]
- [289] Deyang Yu, Xiaohong Cai, Rongchun Lu, Fangfang Ruan, Caojie Shao, Hongqiang Zhang, Ying Cui, Jun Lu, Xu Xu, Jianxiong Shao, Baowei Ding, Zhihu Yang, Ximeng Chen, and Zhaoyuan Liu. Slow isocharged sequence ions with helium collisions: Projectile core dependence. *Phys. Rev. A*, 76(2):022710, 2007. [cited at p. 138]
- [290] N. Stolterfoht, C. C. Havener, R. A. Phaneuf, J. K. Swenson, S. M. Shafroth, and F. W. Meyer. Evidence for correlated double-electron capture in low-energy collisions of O^{6+} with He . *Phys. Rev. Lett.*, 57(1):74–77, Jul 1986. [cited at p. 138]
- [291] H. Winter, M. Mack, R. Hoekstra, A. Niehaus, and F. J. de Heer. Comment on 'evidence for correlated double-electron capture in low-energy collisions of O^{6+} with He '. *Phys. Rev. Lett.*, 58(9):957, Mar 1987. [cited at p. 138]
- [292] A. Bordenave-Montesquieu, P. Moretto-Capelle, A. Gonzalez, M. Benhenni, H. Bachau, and I. Sanchez. Investigation by high resolution electron spectroscopy of the helium-like $3lnl'$ Rydberg series in double capture processes at low collision velocity: auto transfer to rydberg states and electron stabilization. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27(18):4243–4261, 1994. [cited at p. 138]
- [293] S. Knoop. private Mitteilung, 2008. [cited at p. 139]
- [294] M. G. von Hellermann, W. G. F. Core, J. Frieling, L. D. Horton, R. W. T. Konig, W. Mandl, and H. P. Summers. Observation of alpha particle slowing-down spectra in JET helium beam fuelling and heating experiments. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 35(7):799–824, 1993. [cited at p. 143]
- [295] M. G. O'Mullane, M. Mattioli, R. Giannella, I. H. Coffey, and N. J. Peacock. Characterization of the edge plasma in JET from the C V and C VI XUV spectrum. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 41(1):105–116, 1999. [cited at p. 143]
- [296] D. Bodewits, Z. Juhasz, R. Hoekstra, and A. G. G. M. Tielens. Catching some sun: Probing the solar wind with cometary X-ray and far-ultraviolet emission. *The Astrophysical Journal Letters*, 606(1):L81–L84, 2004. [cited at p. 143]
- [297] C. M. Lisse, K. Dennerl, J. Englhauser, M. Harden, F. E. Marshall, M. J. Mumma, R. Petre, J. P. Pye, M. J. Ricketts, J. Schmitt, J. Trumper, and R. G. West. Discovery of X-ray and Extreme Ultraviolet Emission from Comet C/Hyakutake 1996 B2. *Science*, 274(5285):205–209, 1996. [cited at p. 143]

-
- [298] A. A. Hasan, E. D. Emmons, G. Hinojosa, and R. Ali. Evidence for significant target outer-shell excitation in multiple-electron capture collisions of slow highly charged ions with many-electron atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 83(22):4522–4525, Nov 1999. [cited at p. 143]
- [299] G. de Nijs, H. O. Folkerts, R. Hoekstra, and R. Morgenstern. Multiple target ionization in collisions between highly charged ions and Ar. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29(1):85–95, 1996. [cited at p. 143]
- [300] G. Lubinski, Z. Juhász, R. Morgenstern, and R. Hoekstra. Low-energy state-selective charge transfer by multiply charged ions. *Phys. Rev. Lett.*, 86(4):616–619, Jan 2001. [cited at p. 143]
- [301] S. Knoop, J. W. Turkstra, R. Morgenstern, R. E. Olson, and R. Hoekstra. Multi-electron processes in slow $He^{2+} - Na$ collisions measured with MOTRIMS. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 205:560–567, 2003. [cited at p. 143]
- [302] F. W. Meyer, C. J. Anderson, and L. W. Anderson. Total charge-transfer cross sections for H^+ , H_2^+ , H_3^+ , He^+ , N^+ , N_2^+ , Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ , and Xe^+ incident on Cs. *Phys. Rev. A*, 15(2):455–462, Feb 1977. [cited at p. 143]
- [303] R. D. DuBois and L. H. Toburen. Electron capture by protons and helium ions from lithium, sodium, and magnesium. *Phys. Rev. A*, 31(6):3603–3611, Jun 1985. [cited at p. 143, 144, 146, 150, 152, 183]
- [304] R. D. DuBois. Charge transfer leading to multiple ionization of neon, sodium, and magnesium. *Phys. Rev. A*, 34(4):2738–2745, Oct 1986. [cited at p. 143, 144, 146, 148, 149, 151, 155, 156, 183, 184]
- [305] F. Ebel and E. Salzborn. Charge transfer of 0.2-5.0 keV protons and hydrogen atoms in sodium-, potassium- and rubidium-vapour targets. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 20(17):4531–4542, 1987. [cited at p. 144, 146, 150, 152, 155, 183]
- [306] F. Aumayr, G. Lakits, and H. Winter. Charge transfer and target excitation in $H^+ - Na(3s)$ collisions (2-20 keV). *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 20(9):2025–2030, 1987. [cited at p. 144, 147, 148, 150, 152, 183]
- [307] B. G. O’Hare, R. W. McCullough, and H. B. Gilbody. Ionization of sodium and potassium vapour by 20-100 keV H^+ and He^+ ions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 8(18):2968–2978, 1975. [cited at p. 144, 146, 148, 149, 150, 183]
- [308] R. Shingal, B. H. Bransden, A. M. Ermolaev, D. R. Flower, C. W. Newby, and C. J. Noble. Charge transfer in $H^+ - Na^0$ collisions: atomic orbital calculations. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 19(3):309–320, 1986. [cited at p. 144]
- [309] A. Jain and T. G. Winter. Electron transfer, target excitation, and ionization in $H^+ + Na(3s)$ and $H^+ + Na(3p)$ collisions in the coupled-Sturmian-pseudostate approach. *Phys. Rev. A*, 51(4):2963–2973, Apr 1995. [cited at p. 144, 147, 148, 149, 150, 151, 183]
- [310] C. J. Lundy and R. E. Olson. A classical analysis of proton collisions with ground-state and excited, aligned sodium targets. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 29(9):1723–1736, 1996. [cited at p. 144, 149, 183]
- [311] A. N. Perumal and D. N. Tripathi. Charge transfer and ionization in proton-alkali atoms collisions with and without electric field. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66:3783–3789, Oct 1997. [cited at p. 144, 149, 150, 183]
- [312] A. Lühr and A. Saenz. Antiproton and proton collisions with the alkali-metal atoms Li, Na, and K. *Phys. Rev. A*, 77(5):052713, 2008. [cited at p. 144, 147, 148, 183]
- [313] C. H. Liu, Y. Z. Qu, L. Liu, J. G. Wang, Y. Li, H. P. Liebermann, P. Funke, and R. J. Buenker. Charge transfer and excitation in slow proton collisions with sodium. *Phys. Rev. A*, 78:024703, 2008. [cited at p. 144, 147]
- [314] M. Zapukhlyak, T. Kirchner, H. J. Lüdde, S. Knoop, R. Morgenstern, and R. Hoekstra. Inner- and outer-shell electron dynamics in proton collisions with sodium atoms. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 38(14):2353–2369, 2005. [cited at p. 144]

-
- [315] T. Kirchner, H. J. Lüdde, M. Horbatsch, and R. M. Dreizler. Quantum-mechanical description of ionization, capture, and excitation in proton collisions with atomic oxygen. *Phys. Rev. A*, 61(5):052710, Apr 2000. [cited at p. 145]
- [316] R. Shingal and B. H. Bransden. Charge transfer, target excitation and ionisation in $H^+ + Na(3s)$ collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 20(18):4815–4825, 1987. [cited at p. 147, 148, 149, 150, 183]
- [317] F. Aumayr, G. Lakits, and H. Winter. Electron capture and target excitation in slow ion-alkali atom collisions. *Z. Phys. D*, 6(2):145–153, Jun 1987. [cited at p. 147]
- [318] K. Saito, editor. *Chemistry And Periodic Table*. Number 5 in Iwanami Modern Chemistry Series. Iwanami Shoten, Publ., Tokyo, 1979. [cited at p. 148, 185]
- [319] W. Fritsch. Theoretical study of Na excitation and ionization in $H^+ + Na$ collisions. *Phys. Rev. A*, 35(5):2342–2344, Mar 1987. [cited at p. 149, 183]
- [320] G. V. Avakov, L. D. Blokhintsev, A. S. Kadyrov, and A. M. Mukhamedzhanov. Electron capture in proton collisions with alkali atoms as a three-body problem. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 25(1):213–219, 1992. [cited at p. 150, 183]
- [321] S. Knoop, R. Morgenstern, and R. Hoekstra. Direct observation of pure one-electron capture from the target inner shell in low-energy $p + Na$ collisions. *Phys. Rev. A*, 70(5):050702, Nov 2004. [cited at p. 150, 151, 152, 154, 155, 156, 157, 183, 184]
- [322] S. Hayakawa, K. Kadomura, M. Kimura, and C. M. Dutta. Double- and single-electron transfer in $H^+ + K$ collisions from 0.3 to 4 keV: Separation of direct double transfer and two-step successive single-electron transfer. *Phys. Rev. A*, 70(2):022708, Aug 2004. [cited at p. 155]
- [323] G. N. Watson. *A Treatise on the Theory of Bessel Function*. Cambridge Press, Cambridge, 1966. [cited at p. 174]
- [324] G. B. Arfken and H. J. Weber. *Mathematical Methods for Physicists*. Elsevier Academic Press, 6 edition, 2005. p.690. [cited at p. 174]
- [325] H. Bateman and A. Erdelyi. *Tables Of Integral Transforms*, volume 1. McGraw-Hill, New York, 1954. [cited at p. 176]

Lebenslauf

Myroslav Zapukhlyak

Name: Myroslav Zapukhlyak
Geburtsdaten: 09.02.1979, in Ivano-Frankivsk, Ukraine
Staatsangehörigkeit: Ukraine
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

HOCHSCHULBILDUNG

08.2003–dato Promotion in theoretischer Physik
Abteilung für Quantendynamik von Mehrteilchensystemen, Institut für Theoretische Physik, Technische Universität Clausthal, Deutschland
Titel der Doktorarbeit: *Einblicke in die atomare Vielteilchendynamik von Streuprozessen durch ab-initio-Rechnungen*

07.2001–08.2003 Erweiterungsstudium der Physik und Physikalischen Technologien, Technische Universität Clausthal, Deutschland

09.1996–06.2001 Dipl.-Physiker (Magisterdiplom mit Auszeichnung)
Fakultät für Physik und Mathematik, Vorkarpatische Nationale Vasyl-Stefanyk-Universität, Ivano-Frankivsk, Ukraine
Schwerpunkt: Festkörperphysik
Titel der Diplomarbeit: *Elektrische Eigenschaften der aus der Dampfphase aufgezogenen PbTe-Dünnschichten*

SCHULBILDUNG

09.1985–06.1996 Allgemeinbildende Schule der 1.-3. Stufe im Dorf Spas, Bezirk Roznyativ, Gebiet Ivano-Frankivsk, Ukraine
Abschluss: Abitur, Abschlusszeugnis mit Auszeichnung
Fakultativkurse für Physik und Mathematik

BERUFSERFAHRUNG / PRAKTIKA

08.2003–dato Wissenschaftlicher Angestellter, Institut für Theoretische Physik, Technische Universität Clausthal, Deutschland

10.2001–05.2003 Studentische Hilfskraft, Institut für Metallurgie, Technische Universität Clausthal, Deutschland

11.2000–03.2001 IAESTE-Fachpraktikum, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Technische Universität Clausthal, Deutschland

09.1998–05.2000 Praktikum im Institut für Physik und Chemie der Festkörper, Vorkarpatische Nationale Vasyl-Stefanyk-Universität, Ivano-Frankivsk, Ukraine

Clausthal-Zellerfeld, 28. Oktober 2008

Publikationen

VERÖFFENTLICHUNGEN

- **Single-electron capture in keV Ar15⁺...18⁺ + He collisions**
S. Knoop, D. Fischer, Y. Xue, M. Zapukhlyak, C. J. Osborne, Th. Ergler, T. Ferger, J. Braun, G. Brenner, H. Bruhns, C. Dimopoulou, S. W. Epp, A. J. González Martínez, G. Sikler, R. Soria Orts, H. Tawara, T. Kirchner, J. R. Crespo López-Urrutia, R. Moshhammer, J. Ullrich, and R. Hoekstra,
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 41(19):195203, 2008.
- **Projectile angular-differential cross sections for transfer and transfer excitation in proton collisions with helium**
M. Zapukhlyak, T. Kirchner, A. Hasan, B. Tooke, and M. Schulz,
Phys. Rev. A 77(1):012720, 2008.
- **Angular differential cross sections for multiple ionization of rare gas atoms by protons with inclusion of Auger-like processes**
T. Spranger, M. Zapukhlyak, and T. Kirchner,
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 40(5):1081–1088, 2007.
- **Kinematically complete experiment on transfer excitation in intermediate energy p + He collisions**
A. Hasan, B. Tooke, M. Zapukhlyak, T. Kirchner, and M. Schulz,
Phys. Rev. A 74(3):032703, 2006.
- **Inner- and outer-shell electron dynamics in proton collisions with sodium atoms**
M. Zapukhlyak, T. Kirchner, H. J. Lüdde, S. Knoop, R. Morgenstern, and R. Hoekstra,
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 38(14):2353–2369, 2005.

KONFERENZBEITRÄGE

- **Theoretical study on one- and two-electron processes involving capture in ion-helium collisions**
T. Kirchner and M. Zapukhlyak,
61st Annual Gaseous Electronics Conference 2008,
October 13 - 17, 2008, Dallas, Texas, USA
- **Projectile angular-differential cross sections for inelastic processes in proton collisions with helium**
M. Zapukhlyak, N. Henkel, and T. Kirchner,
DPG Frühjahrstagung des AMOP,
March 10 - 14, 2008, Darmstadt, Germany
- **Theoretical investigation of angular differential cross sections for transfer-excitation processes in proton collisions with helium**
M. Zapukhlyak, T. Kirchner, A. Hasan, B. Tooke, M. Schulz,
XXV International Conference On Photonic, Electronic And Atomic Collisions (ICPEAC),
July 25 - 31, 2007, Freiburg, Germany
- **Angular differential cross sections for multiple ionisation of rare gas atoms by protons with inclusion of auger-like processes**
T. Spranger, M. Zapukhlyak, and T. Kirchner,
XXV International Conference On Photonic, Electronic And Atomic Collisions (ICPEAC),
July 25 - 31, 2007, Freiburg, Germany

- **Differential cross sections ratios for various processes in p+He collisions**
M. Schulz, A. Hasan, B. Tooke, T. Kirchner, M. Zapukhlyak, and T. Vajnai,
XXV International Conference On Photonic, Electronic And Atomic Collisions (ICPEAC),
July 25 - 31, 2007, Freiburg, Germany
- **Differential cross sections ratios for p+He collisions**
M. Schulz, A. Hasan, T. Vajnai, M. Zapukhlyak, and T. Kirchner,
Annual Meeting of the Division of Atomic, Molecular and Optical Physics (DAMOP 2007),
June 5 - 9, 2007, Calgary, Alberta, Canada
- **Kinematically complete study on transfer-excitation in intermediate-energy p-He collisions**
M. Zapukhlyak, T. Kirchner, A. Hasan, B. Tooke, M. Schulz,
DPG Frühjahrstagung des AMOP,
March 19 - 23, 2007, Düsseldorf, Germany
- **Winkeldifferentielle Wirkungsquerschnitte für Edelgasmehrfachionisation durch Protonen unter Berücksichtigung von Auger-ähnlichen Zerfallsprozessen**
T. Spranger, M. Zapukhlyak und T. Kirchner
DPG Frühjahrstagung des AMOP,
March 19 - 23, 2007, Düsseldorf, Germany
- **Basis Generator Method calculations for collisions of He⁺ ions with noble gas atoms**
M. Zapukhlyak, T. Spranger, M. Keim, T. Kirchner, H. J. Lüdde,
International Wilhelm and Else Heraeus Summerschool: Few-body dynamics in atomic and molecular systems,
September 10 - 23, 2006, Wittenberg, Germany
- **Basis Generator Method calculations for collisions of He⁺ ions with noble gas atoms**
T. Spranger, M. Zapukhlyak, M. Keim, T. Kirchner, H. J. Lüdde,
DPG Frühjahrstagung des AMOP,
March 13 - 17, 2006, Frankfurt am Main, Germany
- **Vielfachionisation und -einfang in F⁹⁺ – Ne Stößen**
M. Keim, T. Spranger, M. Zapukhlyak, T. Kirchner und H. J. Lüdde,
DPG Frühjahrstagung des AMOP,
March 13 - 17, 2006, Frankfurt am Main, Germany
- **One and two-center Basis Generator Method calculations for ion collisions with noble gas atoms**
T. Spranger, M. Zapukhlyak, M. Keim, T. Kirchner, and H. J. Lüdde,
International Workshop on Atomic Physics,
November 28 - December 2, 2005, Dresden, Germany
- **Experimental and theoretical investigation of the inner- and outer-shell electron dynamics in ion collisions from sodium atoms**
M. Zapukhlyak, M. Keim, T. Kirchner, H. J. Lüdde, S. Knoop, R. Morgenstern, R. Hoekstra,
XXIV International Conference On Photonic, Electronic And Atomic Collisions (ICPEAC),
July 20 - 26, 2005, Rosario, Argentina
- **Inner- and outer-shell electron dynamics in p – Na collisions**
M. Zapukhlyak, T. Kirchner, H. J. Lüdde, S. Knoop, R. Morgenstern, R. Hoekstra,
EAS 26 (Energierreiche atomare Stöße),
January 31 - February 4, 2005, Riezlern, Austria
- **Direct observation of inner-shell electron capture at low energy**
S. Knoop, M. Zapukhlyak, T. Kirchner, H. J. Lüdde, R. Morgenstern, and R. Hoekstra,
8th Workshop on Fast Ion-Atom Collisions (FIAC '04),
September 1 - 3, 2004, Debrecen, Hungary

- **Direct observation of inner-shell electron capture at low energy**
S. Knoop, M. Zapukhlyak, T. Kirchner, H. J. Lüdde, R. Morgenstern, and R. Hoekstra,
European Conference on Atomic and Molecular Physics (ECAMP VIII),
July 6 - 10, 2004, Rennes, France