Andrzej Raczyński
Mechanika kwantowa cz. 7

1 Zderzenia - ciąg dalszy

1.1 Zderzenia wielokanałowe

Dotąd rozważano zderzenia, w których zmieniał się jedynie kierunek pędu cząstki rozproszonej w porównaniu z kierunkiem pędu cząstki padającej. Znacznie ogóniejsza jest sytuacja, gdy przynajmniej jeden ze zderzających się obiektów ma strukturę wewnętrzną, a w wyniku zderzenia może zmienić się stan wewnętrzny układu. W takim przypadku mówimy o zderzeniu niesprężystym. Zachowana jest oczywiście całkowita energia układu, ale energia kinetyczna i energia wewnętrzna mogą ulec zmianie. Można mieć na uwadze zderzenie atom-drobina lub dwø'ch drobin z możliwością zmiany stanów oscylacyjnych i rotacyjnych drobiny lub zderzenie atom-atom albo elektron-atom z możliwością zmiany stanu elektronowego atomu (choć w ogólności muszą być wzięte pod uwagę efekty nierozróżnialności elektronów).

Formuły z poprzednich rozdziałów muszą ulec pewnemu uogólnieniu. Hamiltonian swobodny składa się teraz z energii kinetycznej ruchu względnego $T_{\mathbf{r}} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2$ oraz hamiltonianu wewnętrznego - H_{wewn}. Masa m powinna być masą zredukowaną zderzających się podukładów; $\mathbf{r}$ jest, jak poprzednio współrzędną zderzeniową, a zespół współrzędnych wewnętrznych oznaczymy przez $\mathbf{R}$. Pełny hamiltonian ma postać

$$H = T_{\mathbf{r}} + H_{wewn} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \equiv H_0 + V. \tag{1}$$

Wektory własne operatora H_{wewn} czyli rozwiązania równania

$$H_{wewn} F_n(\mathbf{R}) = E_n F_n(\mathbf{R}). \tag{2}$$

muszą być znane.

Stan początkowy układu ma postać

$$|\phi_{\mathbf{k}i}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}}\rangle |F_i\rangle, \tag{3}$$

gdzie $\langle \mathbf{r}|\phi_{\mathbf{k}}\rangle = \exp(i\mathbf{kr})$. Asymptotyczna postać funkcji falowej w reprezentacji położeniowej dana jest

$$\psi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \sim_{r\to\infty} \exp(i\mathbf{kr})F_i(\mathbf{R}) + \sum_n f_n(\theta,\phi)\frac{ik_n r}{r}F_n(\mathbf{R}). \tag{4}$$

Początkowo pęd ruchu względnego podukładów wynosił $\hbar\mathbf{k}$, a stan wewnętrzny był F_i. Po zderzeniu stan wewnętrzny jest opisany którąś z funkcji F_n, a ruch względny reprezentowany jest przez funkcje kuliste o wartości liczby falowej k_n, tak że zachowana jest całkowita energia $\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_i = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} + E_n = E$. W szczególności dla $n = i$ zderzenie jest sprężyste. Liczba n numeruje kanały zderzenia. Jeśli z bilansu energii wynika, że k_n jest urojone, kanał nazywa się zamkniętym.

Równanie Schrödingera można, jak poprzednio, napisać w postaci

$$\psi_{\mathbf{k}i} = \phi_{\mathbf{k}i} + \frac{1}{E - H_0 + i\epsilon}V\psi_{\mathbf{k}i}, \tag{5}$$

lub w reprezentacji położeniowej

$$\psi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})F_i(\mathbf{R}) + \int d^3r'dR'\langle\mathbf{r}|\langle\mathbf{R}|\frac{1}{E - T - H_{wewn} + i\epsilon}|\mathbf{R}'\rangle|\mathbf{r}'\rangle V(\mathbf{r}',\mathbf{R}')\psi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}',\mathbf{R}'). \tag{6}$$

Wstawienie do elementu macierzowego propagatora operatora jednostkowego w postaci $I = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3q|\phi_{\mathbf{q}}\rangle\langle\phi_{\mathbf{q}}|\sum_n |F_n\rangle\langle F_n|$ pozwala napisać

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r},\mathbf{R}) &= \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})F_i(\mathbf{R}) + \sum_n F_n(\mathbf{R})\frac{1}{(2\pi)^3}\\ &\times \int d^3q d^3r' dR' \frac{\exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')]}{\frac{\hbar^2k^2}{2m} + E_i - \frac{\hbar^2q^2}{2m} - E_n + i\epsilon}F_n^*(\mathbf{R}')V(\mathbf{r}',\mathbf{R}')\psi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}',\mathbf{R}'). \end{aligned}\tag{7}$$

Całkę można wykonać tą samą metodą, jak w przypadku zderzenia potencjalnego. Wynosi ona

$$\frac{-m}{2\pi\hbar^2}\frac{\exp[ik_n|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|]}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \tag{8}$$

Równanie Lippmanna-Schwingera przyjmujr więc postać

$$\begin{aligned}&\psi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})F_i(\mathbf{R})\\ + \quad &\frac{-m}{2\pi\hbar^2}\sum_n F_n(\mathbf{R})\int d^3r'dR'\frac{\exp[ik_n|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|]}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}F_n^*(\mathbf{R}')V(\mathbf{r}',\mathbf{R}')\psi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}',\mathbf{R}').\end{aligned}\tag{9}$$

Asymptotyczną postać funkcji falowej można otrzymać tak jak poprzednio

$$\begin{aligned}
&\psi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r},\mathbf{R}) \sim_{\to\infty} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})F_i(\mathbf{R}) \\
+ \quad &\sum_n F_n(\mathbf{R})\frac{\exp(ik_n r)}{r}\frac{-m}{2\pi\hbar^2}\int d^3r'dR'\exp(-i\mathbf{k}_n\mathbf{r}')F_n^*(\mathbf{R}')V(\mathbf{r}',\mathbf{R}')\psi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}',\mathbf{R}')
\end{aligned} \tag{10}$$

gdzie wektor $\mathbf{k}_n = k_n\frac{\mathbf{r}}{r}$. Amplituda rozproszenia do kanału n wynosi więc

$$f_n(\mathbf{k}_n,\mathbf{k}) = \frac{-m}{2\pi\hbar^2}\int d^3r'dR'\exp(-i\mathbf{k}_n\mathbf{r}')F_n^*(\mathbf{R}')V(\mathbf{r}',\mathbf{R}')\psi_{\mathbf{k}i}(\mathbf{r}',\mathbf{R}'), \tag{11}$$

zaś przekrój czynny

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \frac{k_n}{k}|f_n(\mathbf{k}_n,\mathbf{k})|^2. \tag{12}$$

Równanie Lippmanna-Schwingera można tu także próbować rozwiązywać przez iterację, generując szereg Borna.

1.2 Metoda fal parcjalnych

Rozważmy zderzenie potencjalne, w którym potencjał zderzeniowy $V = V(r)$ jest funkcją sferycznie symetryczną, tzn. zależy tylko do długości wektora $r = |\mathbf{r}|$. W takich warunkach zachowany jest moment pędu, bo komutuje z hamiltonianem. Istota metody fal parcjalnych polega na tym, że falę padającą rozkłada się na fale o danym momencie pędu (parcjalne), opisuje się zderzenie dla każdego momentu pędu z osobna, a w końcu zbiera wyniki w całość.

Równanie Schrödingera dla cząstki swobodnej we współrzędnych sferycznych ma postać

$$[\frac{-\hbar^2}{2m}(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r})+\frac{L^2}{2mr^2}-E]\psi(r,\theta,\phi)=0, \tag{13}$$

gdzie L^2 jest kwadratem momentu pędu. Jeśli zapostulować rozwiązanie w postaci

$$\psi(r,\theta,\phi) = j_l(kr)Y_{lm}(\theta,\phi), \tag{14}$$

gdzie $E = \frac{\hbar^2k^2}{2m}$, to korzystając z faktu, że funkcje kuliste są funkcjami własnymi L^2 do wartości własnej $\hbar^2 l(l+1)$, otrzymuje się, że funkcje j_l spełniają równanie ($x = kr$)

$$[\frac{d^2}{dx^2}+\frac{2}{x}\frac{d}{dx}-\frac{l(l+1)}{x^2}+1]j_l(x)) = 0, \tag{15}$$

Rozwiązania tego równania znane są jako połówkowe funkcje Bessela i wyrażają się przez funkcje elementarne

$$j_l(x) = (-1)^l x^l (\frac{1}{x}\frac{d}{dx})^l \frac{\sin x}{x}, \tag{16}$$

co można pokazać metodą indukcji.

Drugie niezależne rozwiązanie nazywa się funkcją Neumanna i jest dane jako

$$n_l(x) = (-1)^{l+1} x^l (\frac{1}{x}\frac{d}{dx})^l \frac{\cos x}{x}. \tag{17}$$

Dominującym wyrazem dla $x \sim \infty$ jest ten, w którym różniczkowano wielokrotnie funkcję trygonometryczną, a nie różniczkowano potęgowej. Otrzymamy

$$\begin{aligned} j_l(x) &\sim_{x\to\infty} \frac{\sin(x - \frac{l\pi}{2})}{x}, \\ n_l(x) &\sim_{x\to\infty} -\frac{\cos(x - \frac{l\pi}{2})}{x}. \end{aligned} \tag{18}$$

Na przykład

$$\begin{aligned} j_0(x) &= \frac{\sin x}{x}, \\ n_0(x) &= -\frac{\cos x}{x}, \end{aligned} \tag{19}$$

$$\begin{aligned} j_1(x) &= \frac{x\cos x - \sin x}{x^2}, \\ n_1(x) &= \frac{x \sin x - \cos x}{x^2}... \end{aligned} \tag{20}$$

Funkcje Bessela dla małych x zachowują się jak x^l, natomiast funkcje Neumanna - jak x^{-l-1} (są osobliwe w zerze).

Fala płaska $\exp(i\mathbf{kr})$ daje się złożyć z rozwiązań powyższego typu

$$\exp(i\mathbf{kr}) = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l j_l(kr)P_l(\hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{r}}) \equiv \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} 4\pi i^l j_l(kr) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})Y^*_{lm}(\hat{\mathbf{k}}), \tag{21}$$

gdzie $P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l$ są wielomianami Legendre'a, daszek na wektorem oznacza wektor jednostkowy w kierunku tego wektora; $\hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{r}}$ to kosinus kąta między tymi wektorami, zapis $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \equiv Y_{lm}(\theta, \phi)$. Faktu, że fala płaska jako nieosobliwa w $r = 0$ rozwiązanie równania Schrödingera rozkłada się na funkcje Bessela (nie Neumanna) i że pojawiają się wielomiany Legendre'a, proporcjonalne do Y_{l0}, należało oczekiwać. Współczynnik liczbowy i związek między wielomianami Legendre'a a funkcjami kulistymi użyty w ostatniej relacji można znaleźć w tablicach funkcji specjalnych i nie będą one tu dowodzone.

Rozwińmy teraz pełne rozwiązanie równania Schrödingera na fale parcjalne, analogicznie do rozwinięcia dla fali płaskiej

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l f_{kl}(r) P_l(\hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{r}}) \equiv \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} 4\pi i^l f_{kl}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}). \quad (22)$$

Funkcja fali parcjalnej czującej oddziaływanie V spełnia równanie

$$[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 - U(r)] f_{kl}(r) = 0, \quad (23)$$

Jest to równanie analogiczne do tego dla rozwązania swobodnego, z tym że dodano potencjał oddziaływania $U(r) = \frac{2m}{\hbar^2}V(r)$. Należy wymusić na rozwiązaniu warunki brzegowe odpowiadające zderzeniu. Jeśli potencjał oddziaływania $V(r)$ zmierza do zera szybciej niż $\frac{1}{r^2}$, to dla dużych wartości r rozwiązanie zachowuje się jak superpozycja rozwiązań swobodnych

$$f_{kl}(r) \sim_{r\to\infty} A_l j_l(kr) + B_l n_l(kr) \sim A_l \frac{\sin(kr - \frac{l\pi}{2})}{kr} - B_l \frac{\cos(kr - \frac{l\pi}{2})}{kr} = C_l \frac{\sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)}{kr}, \quad (24)$$

gdzie (A_l, B_l) lub (C_l, δ_l) są zestawami stałych, które trzeba wybrać.

Fala rozproszona, jako różnica pełnej funkcji i fali padającej zachowuje się jak

$$\begin{aligned}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) &= \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l[f_{kl}(r) - j_l(kr)]P_l(\hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{r}}) \\ &\sim \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l[C_l\frac{\sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)}{kr} - \frac{\sin(kr - \frac{l\pi}{2})}{kr}]P_l(\hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{r}}) \\ &= \frac{1}{kr}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l\frac{1}{2i}[C_l\exp\{i(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)\} - C_l\exp\{-i(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)\} \\ &\quad - \exp\{i(kr - \frac{l\pi}{2)}\} + \exp\{-i(kr - \frac{l\pi}{2})\}]P_l(\hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{r}}).(25)\end{aligned}$$

Powyższe wyrażenie zawiera fale kuliste zarówno rozchodzące się, jak i schodzące się. Te ostatnie nie powinny się pojawić; można je wyeliminować dobierając $C_l = \exp(i\delta_l)$.

Fala rozproszona ma więc postać

$$\frac{1}{kr}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)i^l\frac{1}{2i}\exp(i(kr-\frac{l\pi}{2}))[\exp(2i\delta_l)-1]P_l(\hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{r}}). \tag{26}$$

Amplituda rozproszenia daje się więc napisać jako

$$f(\theta)=\frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp(i\delta_l)\sin\delta_l P_l(\cos\theta), \tag{27}$$

gdzie θ jest kątem, rozproszenia; jest zmienną kulistą wektora $\mathbf{r}$ dla fali padającej wzdłuż osi z.

Zysk polega więc na tym, że zamiast rozwiązywć równanie różniczkowe cząstkowe, wystarczy rozwiązać równania zwyczajne dla każdej wartości l z osobna. Jeśl energia zderzenia jest mała i potencjał rozpraszający jest krótkozasięgowy, to w praktyce suma po l sprowadza się do niewielkiej liczby składników, w skrajnym przypadku tylko do $l = 0$ (rozumując klasycznie: duży moment pędu to albo duża wartść r, nieważna przy małym zasięgu, albo duży pęd, co oznaczałoby znaczną energię. Porównują wzory na klasyczny i kwantowy moment pędu można stwierdzić, że do przekroju czynnego nie dadzą wkładu wyrazy z l takim, że $kd < \sqrt{l(l+1)}$, gdzie d jest miarą zasięgu potencjału.

Całkowy przekrój czynny, charakteryzujący łącznie rozproszenie we wszystkich kierunkach, otrzymamy jako

$$\sigma=\int|f(\theta)|^2\sin\theta d\theta d\phi=\frac{4\pi}{k^2}\sum_l(2l+1)\sin^2\delta_l, \tag{28}$$

gdzie skorzystano z ortogonalności wielomianów Legendre'a $\int_{-1}^{1}P_l(x)P_k(x)dx = \frac{2}{2l+1}\delta_{lk}$.

Przesunięcie fazowe δ_l można wyznaczyć zamieniając równanie różniczkowe na całkowe. Podstawmy $f_{kl}(r) = \frac{F_{kl}(r)}{kr}$. Funkcja F_{kl} spełnia równanie

$$[\frac{d^2}{dr^2}-\frac{l(l+1}{r^2}+k^2]F_{kl}(r)=U(r)F_{kl}(r). \tag{29}$$

Funkcję Greena dla operatora po lewej stronie można wybrać w postaci

$$G_l(r,r') = \frac{1}{W(\hat{j}_l,\hat{n}_l)}\hat{j}_l(kr_<)\hat{n}_l(kr_>), \tag{30}$$

gdzie $j_l(x) = \frac{\hat{j}_l(x)}{x}$, $n_l(x) = \frac{\hat{n}_l(x)}{x}$ (funkcje "z daszkiem" są nazywane funkcjami Riccattiego-Bessela). Wyznacznik Wrońskiego, jako stała, może być obliczony w dowolnym punkcie, np. dla bardzo dużych argumentów, gdzie funkcje Bessela i Neumanna przyjmują postać asmymptotyczną: $W(\sin(kr - \frac{l\pi}{2}), -\cos(kr - \frac{l\pi}{2})) = k$ Równanie całkowe ma postać

$$F_{kl}(r) = \hat{j}_l(kr) + \frac{1}{k}\int dr'\hat{j}_l(kr_<)\hat{n}_l(kr_> U(r')F_{kl}(r'). \tag{31}$$

Asymptotyczna postać funkcji F_{kl} jest

$$F_{kl}(r) \sim_{r\to\infty} \sin(kr - \frac{l\pi}{2}) - \cos(kr - \frac{l\pi}{2})\frac{1}{k}\int dr'\hat{j}_l(kr')U(r')F_{kl}(r'). \tag{32}$$

Wstawiając

$$\tan\delta_l = -\frac{1}{k}\int dr'\hat{j}_l(kr')U(r')F_{kl}(r'). \tag{33}$$

otrzymamy, że funcja $F_{kl}(r)$ zachowuje się jak $\sin(kr - \frac{l\pi}{2}) + \tan\delta_l\cos(kr - \frac{l\pi}{2}) = \frac{1}{\cos\delta_l}\sin(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)$, a więc tak zdefiniowane przesunięcie fazowe okazuje się właściwe.

Zastępując w całce funkcję $F_{kl}(r')$ falą padającą $\hat{j}_l(r')$ otrzymamy przesunięcie fazowe w pierwszym przybliżeniu Borna.

Jako przykład rozważmy rozpraszanie niskoenergetycznych cząstek na trójwymiarowej prostokątnej studni lub barierze potencjału

$$\begin{aligned} V(r) = U,\ \ dla\ \ r < d, \\ V(r) = 0,\ \ dla\ \ r \geq d. \end{aligned} \tag{34}$$

Funkcja F_{k0} spełnia równwanie

$$[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - U(r)]F_{kl}(r) = 0. \tag{35}$$

Dla $r \geq d$ ogólne rozwiązanie można napisać jako

$$F_{k0}(r) = C\sin(kr + \delta_0). \tag{36}$$

Dla $r < d$ rozwiązanie jest podobnego typu

$$F_{k0}(r) = D \sin(qr + \alpha), \tag{37}$$

gdzie $q^2 = k^2 - U$. Stałe należy wyznaczyć z warunków brzegowych w $r = 0$ oraz z ciągłości funkcji i pochodnej w $r = d$. Dla potencjału przyciągającego $U < 0$ mamy:

$$\begin{aligned} &D \sin \alpha = 0, \;\; czyli \;\; \alpha = 0 \\ &C \sin(kd + \delta_0) = D \sin qd, \\ &kC \cos(kd + \delta_0) = qD \cos qd. \end{aligned} \tag{38}$$

Dzieląc równania stronami otrzymuje się $\tan(kd + \delta_0) = \frac{k}{q} \tan qd$ lub

$$\delta_0 = -kd + \arctan \frac{k}{q} \tan qd. \tag{39}$$

Ponieważ k jest małe, można przyjąć $\arctan x \sim x$. Wtedy

$$\delta_0 \sim kd(\frac{\tan qd}{qd} - 1), \tag{40}$$

a całkowy przekrój czynny wynosi

$$\sigma = 4\pi d^2(\frac{\tan qd}{qd} - 1)^2. \tag{41}$$

Przy pewnych wartościach energii i parametrów studni $\frac{\tan qd}{qd} = 1$ i przkrój czynny w tym przybliżeniu się zeruje. Zjawisko to zaobserwowano dla rozpraszania elektronów na atomach i nosi nazwę efektu Ramsauera.

Dla potencjału odpychającego mamy barierę $U > 0$ i $q^2 < 0$ wtedy rozwiązanie dla $r < d$ ma postać $F_{k0} = D \sinh qr$. Warunki ciągłości funkcji i pochodne prowadzą do warunku $\tan(kd + \delta_0) = \frac{k}{q} \tanh qd$. Dla małych warości k otrzymuje się analogicznie jak poprzednio

$$\sigma = 4\pi d^2(\frac{\tanh qd}{qd} - 1)^2. \tag{42}$$

Dla tzw. potecjału twardych kul, tzn. dla $U \to \infty$ $q \to \infty$, a $\sigma \to 4\pi d^2$. Jest to wartość czterokrotnie większa, niż klasyczny przekrój bariery.