

Opis rozpraszania na atomach na bazie metody Hartiego-Focka

Funkcji jednocząstkowej $F(\mathbf{r}_{N+1})$ opisującej rozpraszany elektron w procesie $e + H(N)$, rozpraszania na N – elektronowej tarczy atomowej nie można znajdować przez bezpośrednie wykorzystywać metody Hartiego-Focka do funkcji $N+1$ cząstkowej, bo zawsze dostaniemy najniższą energię (metoda wariacyjna z kryterium minimalizacji energii całkowite układu E_{N+1}) czyli $\varepsilon = 0$.

Tu nie szukamy energii orbitala $N+1$, bo ją znamy, lecz szukamy przesunięcia fazowego δ_l^S poprzez narzucenie na $F(\mathbf{r}_{N+1})$ odpowiednik warunków asymptotycznych.

Rozważymy najprostszy przypadek

Rozpraszanie na atomach zamknięto-powłokowych
w przybliżeniu „zamrożonego kadłuba”

Równania H-F dla zamknięto-powłokowego układu N -elektronowego (atomu tarczy)
(F1)

$$\mathbf{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$$

gdzie

$$\mathbf{F} = h + \sum_{i=1}^N (J_i - K_i)$$

h - operator jednocząstkowy

J_i - operator kulombowski

K_i - operator wymiany

ε_i - energie orbitalne

a funkcja $\Psi^N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \det\{\varphi_1(\mathbf{x}_1), \varphi_2(\mathbf{x}_2), \dots, \varphi_N(\mathbf{x}_N)\}$ opisuje stan podstawowy tarczy, gdzie $\mathbf{x}_i$ to współrzędne przestrzenne i spinowe elektronu ($\mathbf{r}_i \sigma_i$).

W widmie $\mathbf{F}$ są nie tylko orbitale obsadzone φ_i , $i = 1, \dots, N$, ale także orbitale „wirtualne” (wzbudzone) o energiach $0 > \varepsilon_j > \varepsilon_N$.

Jeśli rozważyć taki układ z dodatkowym elektronem to równania H-F wyglądają tak:
(F2)

$$\tilde{\mathbf{F}}\tilde{\varphi}_i = \sum_{j=1}^{N+1} \varepsilon_{ij}\tilde{\varphi}_j$$

$\tilde{\mathbf{F}}$ to operator Focka zbudowany z $N+1$ orbitali, a ε_{ij} to mnożniki Lagrange'a, których nie daje się zdiagnozować.

Ale, działanie $\tilde{\mathbf{F}}$ na $N+1$ orbital wygląda tak

$$\begin{aligned}\tilde{\mathbf{F}}\tilde{\varphi}_{N+1} &= h\tilde{\varphi}_{N+1} + \sum_{i=1}^{N+1} (\tilde{J}_i - \tilde{K}_i)\tilde{\varphi}_{N+1} \\ &= h\tilde{\varphi}_{N+1} + \sum_{i=1}^N (\tilde{J}_i - \tilde{K}_i)\tilde{\varphi}_{N+1}\end{aligned}$$

gdyż wyrazy kulombowski i wymienny dla $i=N+1$ się kasują ($\tilde{J}_{N+1} = \tilde{K}_{N+1}$) (pod całkami są tylko orbitale $\tilde{\varphi}_{N+1}$);

Jeśli zbudujemy operator Focka z orbitali φ_j , $j = 1, \dots, N$ będących rozwiązaniem zagadnienia N -elektronowego, (przybliżenie zamrożonego kadłuba) to równanie na spinorbital $\tilde{\varphi}_{N+1}$ ma (za F2) postać:

$$\tilde{\mathbf{F}}\tilde{\varphi}_{N+1} = \varepsilon_{N+1}\tilde{\varphi}_{N+1} + \sum_{j \neq N+1}^N \varepsilon_{j,N+1}\varphi_j$$

ale $\tilde{\mathbf{F}}$ to ten sam operator co $\mathbf{F}$ z równania (F1), a $\tilde{\varphi}_{N+1}$ to jego $N+1$ -wsze rozwiązanie - „orbital wirtualny” - który jest ortogonalny do wszystkich φ_j , $j=1, \dots, N$, $\langle \tilde{\varphi}_{N+1} | \varphi_j \rangle = 0$, a to oznacza, że wszystkie mnożniki Lagrange'a $\varepsilon_{j,N+1}$ znikają $\varepsilon_{j,N+1} = 0$.

Pozostajemy zatem z równaniem F1

$$\mathbf{F}\varphi = \varepsilon\varphi$$

dla dowolnego spinorbitala opisującego dodatkowy elektron w polu atomu w przybliżeniu *zamrożonego kadłuba*;

jeśli szukamy φ w postaci

$$\varphi(\mathbf{x}) = \frac{1}{r} f_l(r) Y_l^{m_l}(\hat{\mathbf{r}}) \chi_{m_s}$$

to ostatecznie równania radialne na $f_l(r)$ mają postać (F3)

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{r} + 2\varepsilon \right] f_l(r) = -2V^{HF}(r)f_l(r) - 2W^{HF}(r)f_l(r)$$

gdzie $2\varepsilon = k^2$, a V^{HF} i W^{HF} to potencjały kulombowski i wymienny określone jako

$$V^{HF}(r) = \sum_{n'l'} 2(2l' + 1)Y_0^{HF}(P_{n'l'}, P_{n'l'}; r)$$

$$W^{HF}(r) = \sum_{\lambda} \sum_{n'l'} \frac{2l' + 1}{2l + 1} [C(l', \lambda, 0, 0, l, 0)]^2 Y_{\lambda}^{HF}(P_{n'l'}, f_l; r)$$

a $Y_{\lambda}^{HF}(F, G; r) = r^{-\lambda-1} \int_0^r F(s)G(s)s^{\lambda}ds + \int_r^{\infty} F(s)G(s)s^{-\lambda-1}ds$,
 $P_{n'l'}(r)$ - radialne orbitale „zamrożonego kadłuba” atomowego.

Jeśli na funkcje $f_l(r)$ narzucić warunki asymptotyczne (5b)

$$f_l(r) \sim \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l\right)$$

[zamiast poszukiwania ε , przy zadanej energii poszukujemy δ_l]

to rozwiązania $f_l(r)$ odpowiadają radialnym częściom fal parcjalnych opisujących stan elektronu rozpraszanego na statycznie-wymiennym potencjale tarczy

$$\tilde{W}^{HF} = 2V^{HF}(r) + 2W^{HF}(r).$$

Uwaga 1: przybliżenie zamrożonego kadłuba oznacza, że zaniedbujemy wpływ elektronu rozpraszanego na elektrony tarczy; ten wpływ uwzględnia się czasami dodając przybliżony statyczny potencjał mający opisywać polaryzację tarczy przez nadlatującą cząstkę.

Uwaga 2: to co powyżej uzyskaliśmy to *jednokanałowy przypadek metody close-coupling w przybliżeniu zamrożonego kadłuba*.

Formalizm funkcji Greena, przybliżenie Borna

Równanie (1) można zapisać w postaci
 (G1)

$$(E - H_0)\psi(\mathbf{r}) = V\psi(\mathbf{r})$$

gdzie $H_0 = \frac{1}{2}\nabla^2$ hamiltonian cząstki swobodnej; formalnie jest to równanie różniczkowe niejednorodne; rozwiązanie równania jednorodnego zapiszemy jako

$$(E - H_0)\varphi(\mathbf{r}) = 0$$

i formalnie można pewne rozwiązanie (G1) zapisać jako
(G2)

$$\psi = (E - H_0)^{-1}V\psi$$

przy czym, skoro H_0 jest operatorem różniczkowym, to $(E - H_0)^{-1}$ jest operatorem całkowym (rozwiązując należy wybrać jakąś stałą całkowania); matematycznie: rozwiązanie równania niejednorodnego można zawsze zapisać jako sumę rozwiązania równania jednorodnego i rozwiązania szczególnego równania niejednorodnego; zatem w ogólności

(G3)

$$\psi = \varphi + (E - H_0)^{-1}V\psi$$

Operator całkowy $(E - H_0)^{-1}$ nosi nazwę funkcji Greena $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ będącą rozwiązaniem równania

(G4)

$$(\nabla^2 + \mathbf{k}^2)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

zatem (G3) można zapisać w postaci

(G5)

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')V(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')d^3r'.$$

[Uwaga: To równanie (oraz G3) nosi często nazwę równania Lippmana-Schwingera. W sensie operatorowym można je symbolicznie zapisać tak

$$\psi = \varphi + \hat{G}V\psi$$

a jeśli do prawej strony wstawić rozwiązanie z lewej to otrzymamy

$$\psi = \varphi + \hat{G}V\varphi + \hat{G}V\hat{G}V\varphi + \dots [O(V^3)]$$

co jest niczym innym jak rodzajem rachunku zaburzeń – Brillouina-Wignera.]

Jeśli operator $(E - H_0)^{-1}$ wyrazić spektralnie w bazie funkcji własnych H_0 , które są falami płaskimi $(2\pi)^{-3/2}e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ (fale płaskie wybiegające), to funkcję Greena da się (po dość skomplikowanych zabiegach) przedstawić w postaci

(G6)

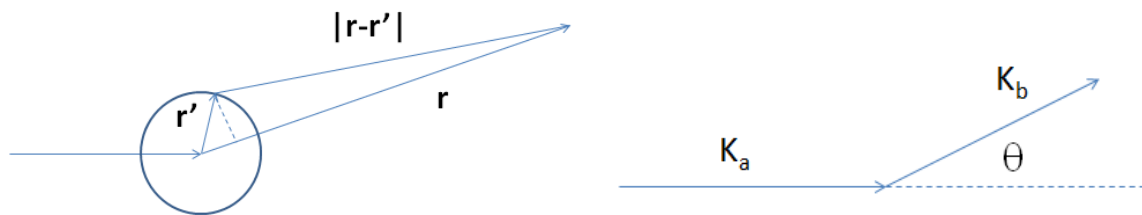
$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{2\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

Wówczas równanie (G5) przyjmie postać
(G7)

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) - \frac{1}{2\pi} \int \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3 r'.$$

[uwaga: rozwiązanie ψ znajduje się również pod całką].

Dla dużych $r \gg d$ (od zasięgu potencjału V)



$$k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = kr - \mathbf{k}_b \mathbf{r}', \quad \mathbf{k}_b = k \frac{\mathbf{r}}{r}$$

równanie (G7) sprowadza się do
(G8)

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) + A_{ba} \frac{e^{ikr}}{r},$$

gdzie

$$A_{ba} = -\frac{1}{2\pi} \int \exp(-i\mathbf{k}_b \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3 r',$$

tzn.

$$A_{ba} = -\frac{1}{2\pi} \langle \varphi | V | \psi \rangle$$

[indeksy ab wiążą $\mathbf{k}$ fali padającej (a) z $\mathbf{k}$ fali wychodzącej (b)]
a z uwagi na [1*] zapisuje się (G8) jako

$$\psi = e^{ikz} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr}$$

(!) dostajemy nic innego jak znana nam już postać, którą na początku postulowaliśmy
...

Gdy $V(r)$ jest małe i można potraktować jako zaburzenie, to równanie (G7) można rozwiązać metodą kolejnych przybliżeń (k – krok iteracji):

$$\psi^{(k+1)}(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) - \frac{1}{2\pi} \int \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \psi^{(k)}(\mathbf{r}') d^3 r'$$

inaczej:

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}) - \frac{1}{2\pi} \int \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') d^3 r' + \dots$$

i tym samym amplituda rozpraszania:

$$A_{ba} = -\frac{1}{2\pi} \langle \varphi | V | \varphi \rangle + \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 \int \varphi^*(\mathbf{r}) \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') d^3 r d^3 r' + \dots$$

Pozostawienie tylko I-go wyrazu to tzw. **przybliżenie Borna**

$$A_{ba} = -\frac{1}{2\pi} \langle \varphi | V | \varphi \rangle$$

i

$$d\sigma^{(B)} = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^2 |\langle \varphi | V | \varphi \rangle|^2 d\Omega$$

Warunek stosowalności przybliżenia Borna.

Pozostawienie w rozwinięciu tylko jednego wyrazu jest dopuszczalne gdy

$$|\varphi(\mathbf{r})| \gg \left| \frac{1}{2\pi} \int \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') d^3 r' \right|$$

ale $|V(r)|$ jest na ogół największe w $r = 0$, gdzie $\varphi(\mathbf{r})$ jest skończone i nie większe niż 1, zatem kładąc $r=0$, (φ to fala płaska) i pamiętając, że $k^2 = 2E$, a małe energie oznaczają $kd \ll 1$ (d to zasięg potencjału), więc exp pod całką można zastąpić jedynką, zatem w przybliżeniu mamy:

$$1 \gg \left| \frac{1}{2\pi} \int \frac{1}{r} V(\mathbf{r}) d^3 r \right|,$$

definiując $\bar{V} = \frac{1}{4\pi d^2} \left| \int \frac{1}{r} V(\mathbf{r}) d^3 r \right|$ - w przybliżeniu jako wartość średnią z potencjału V w objętości d^3 , dostaniemy

$$\bar{V} \ll \frac{1}{2d^2}$$

ale $\frac{1}{2d^2}$ można uważać za „rzęd” wartości energii kinetycznej swobodnej cząstki w obszarze o liniowych rozmiarach „ d ” -

(za zasadą nieoznaczoności - $\Delta x \Delta p \geq 1/2$, $p \sim k$, nieoznaczoność Δx jest rzędu d , to nieoznaczoność pędu k jest rzędu $1/(2d)$, nieoznaczoność kwadratu k^2 rzędu $1/(4d^2)$, ale $k^2 = 2E$), zatem warunek Borna oznacza, że:

energia kinetyczna cząstki musi być znacznie większa od energii potencjalnej.

...