

## I. Rozpraszanie elektronów na atomach

Kilka podstawowych pojęć:

- **Rozpraszanie elastyczne** – energia ( $E > 0$ ) elektronu za mała, żeby wzbudzić atom (tarczę rozpraszającą),  $E \left( = \frac{k^2}{2} \right) < E_{1exc}^{at} - E_{gs}^{at}$ ; odpowiada w zasadzie rozpraszaniu na statycznym potencjale atomowym (kulombowski od jądra ekranowany elektronami tarczy);
- **Rozpraszanie nieelastyczne**

**kanały otwarte**  $e(E) + A \rightarrow A^* + e(\varepsilon)$

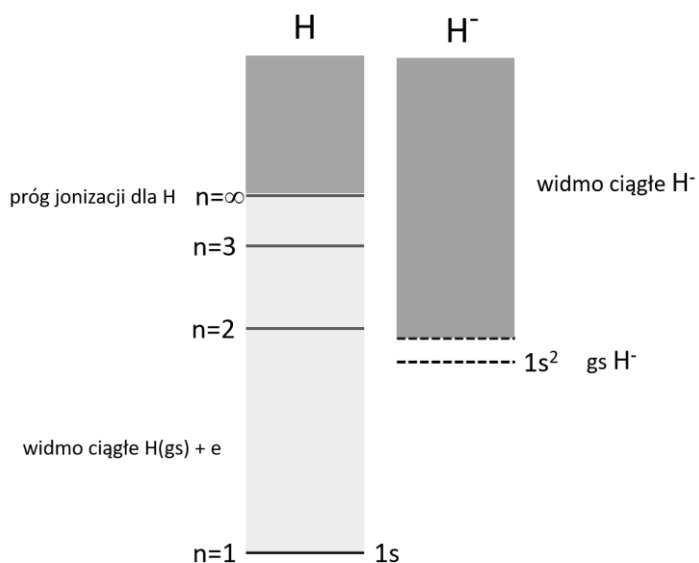
$$E = E_{i-exc}^{at} - E_{gs}^{at} + \varepsilon_i, \quad \varepsilon_i > 0, \quad i - \text{numer kanału}$$

elektron wzbudza atom i „oddala się” z energią  $\varepsilon_i < E$ ;

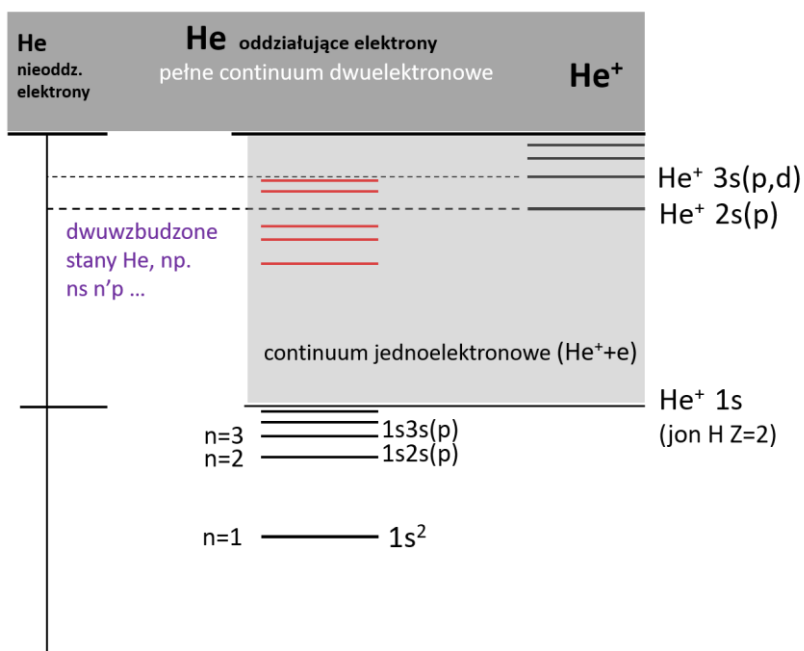
**kanały zamknięte:**  $E < E_{i-exc}^{at} - E_{gs}^{at}$  ale  $e(E) + A \rightarrow (A^-)^*$

**powstaje**  $(A^-)^*$  (*compound atom*) - jon ujemny atomu  $A$  w stanie podstawowym lub wzbudzonym - nietrwałym – leżącym energetycznie na tle widma ciągłego  $A_{(gs)} + e(E)$ , zwykle tuż pod progiem wzbudzenia nieelastycznego, mówimy wówczas o stanie rezonansowym (autojonizującym) lub po prostu o **rezonansie Feshbacha**

ilustracja dla rozpraszania na wodorze



ilustracja dla rozpraszania na  $\text{He}^+$



Stany układu  $N+1$  elektronowego, leżące na tle widma ciągłego (o tej samej symetrii – parzystości) układu  $N$ -elektronowego są krótko-życiowe (metatrwałe) i rozpadają się (autojonizują) na układ  $N$ -elektronowy + swobodny elektron;

w przekroju czynnym na zderzenie  $e + \text{tarcza } N\text{-elektronowa}$ , objawiają się jako ostre maxima (w których przesunięcia fazowe gwałtownie zmieniają się o  $\pi$ );

jeśli continuum  $N$ -elektronowe jest o innej symetrii to nierelatywistycznie te stany są trwałe, ale rozpadają się (wolniej) przez efekty relatywistyczne.

## Rozpraszanie na wodorze

- Rozważania bez uwzględnienia symetrii

Zakładając dla uproszczenia masę protonu nieskończenie większą od masy elektronów i przechodząc do układu środka masy, równanie Schroedingera wygląda tak (H1)

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{|r_1 - r_2|} - E \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$$

jeśli założymy elastyczne rozpraszanie na atomie H w stanie 1s, to w przybliżeniu możemy zapisać (bez antysymetryzowania funkcji dwuelektronowej) (H2)

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)F(\mathbf{r}_2)$$

przy czym

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{r_1} - E_{1s} \right] \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) = 0$$

a rozpisując

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{4\pi}{r_>} \sum_{l,m} \frac{1}{(2l+1)} \left(\frac{r_<}{r_>}\right)^l Y_{lm}^*(\theta_1\varphi_1) Y_{lm}(\theta_2\varphi_2)$$

wstawiając (H2) do (H1), mnożąc z lewej przez  $\psi_{1s}^*(\mathbf{r}_1)$  i całkując po  $\mathbf{r}_1$  oraz pamiętając, że przy całkowaniu po  $\mathbf{r}_1$  z  $\psi_{1s}(\mathbf{r}_1) = 2^{1/2}e^{-r_1}Y_{00}(\theta_1\varphi_1)$  zredukuje się do  $\frac{1}{r_{12}} = \frac{4\pi}{r_>}$ , pamiętając o normalizacji stałej (niezależnej od kątów) funkcji  $Y_{00}$  oraz, że całkowanie po  $\mathbf{r}_1$  trzeba podzielić na obszary  $(0-r_2)$  i  $(r_2 - \infty)$ , otrzymamy

(H2b)

$$\{\nabla_2^2 - U(r_2) + k^2\}F(\mathbf{r}_2) = 0$$

gdzie

$$U(r) = -2\left(1 + \frac{1}{r}\right)e^{-2r}, \quad k^2 = 2(E - E_{1s})$$

$U(r)$  nazywamy „statycznym potencjałem” wodorowym.

Biorąc pod uwagę równanie (3):  $F(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} A_l(k^2)u_l(r)P_l(\cos\theta)$  dostaniemy radialne równania takie jak (4) na  $u_l(r)$ :

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) + k^2 \right] u_l(r) = 0$$

i asymptotyczną postać (dla  $r \rightarrow \infty$ )

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

W praktyce: dla każdego  $l$  rozwiązujemy radialne równanie na  $u_l(r)$  (dla ustalonego  $E$ ) zaczynając od  $u_l(r) \sim r^{l+1}$  w  $r=0$ , do pewnego  $r_0$  (dla którego  $U(r)$  uznajemy za znikomo mały w porównaniu z  $\frac{l(l+1)}{r^2} + k^2$ ) i zszywamy z asymptotyczną postacią wykorzystując (9) znajdziemy wszystkie istotnie różne od zera  $\delta_l$ , za ich pomocą z (8)  $f(\theta)$  a następnie różniczkowy i całkowy przekrój czynny (robimy to dla każdego  $E$ ).

.. dla atomów alkalicznych wykorzystuje się czasami modelowy ekranowany potencjał kulombowski ..

Powyżej nie uwzględniliśmy spinu elektronów i konieczności antysemtryzowania funkcji układu elektronów (tam dwóch elektronów), ale o tym później...

### Rozpraszanie na atomach

Chcąc uwzględnić nie tylko rozpraszanie elastyczne, ale też nieelastyczne (przypadek wielokanałowy),

czyli wzięcie pod uwagę także otwartych kanałów  $E = E_{i-exc}^{at} - E_{gs}^{at} + \varepsilon_i$ ,

to nasza funkcja (H2), ale już dla układu e-atom (niekoniecznie wodór) musiałaby mieć postać

(H3)

$$\Psi(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{r}_0) \approx \sum_i \psi_i(\bar{\mathbf{r}}) F_i(\mathbf{r}_0)$$

gdzie  $\psi_i(\bar{\mathbf{r}})$  to funkcja opisująca  $i$ -ty stan atomowy,  $\bar{\mathbf{r}}$  to symbolicznie współrzędne elektronów w atomie, a  $F_i(\mathbf{r}_0)$  to  $i$ -ta funkcja opisująca rozpraszaną cząstkę gdy atom jest w stanie  $i$ ,

rozwiniecie (H3), zwane także *eigenfunction expansion method* (EE), jest podstawą podejścia zwanego **metoda silnego sprzężenia (close coupling)**;

postać asymptotyczna funkcji (przez analogię do (2a)) wyglądać będzie tak (H4)

$$\Psi(\bar{\mathbf{r}}, \mathbf{r}_0) \rightarrow e^{ik_0 r_0} \psi_0(\bar{\mathbf{r}}) + \sum_i f_{0i}(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_i) \frac{e^{ik_i r_0}}{r} \psi_i(\bar{\mathbf{r}})$$

gdzie dla sferycznie symetrycznego zagadnienia  $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_i$  definiują kąt  $\theta$  rozpraszania, [uwaga nie wybraliśmy tu  $\mathbf{r}_0$  w kierunku osi  $z$ , ale zawsze można tak  $\mathbf{r}_0$  zdefiniować];

$f_{0i}(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_i)$  to amplituda rozpraszania w kanale  $i$ -tym gdy stanem początkowym atomu jest stan „0”

Formalnie moglibyśmy uwzględnić też kanały zamknięte, ale wówczas  $k_i^2$  byłoby  $< 0$  i fala wychodząca zanikałaby exponencjalnie;

#### Ogólne uwagi:

1. w doświadczeniu zderzeń elektronów z atomami mamy **wiązkę elektronów i chmurę atomów** (tarczy  $N$ -elektronowej); nie wszystkie elektrony muszą być w tym samym stanie spinowym, tzn. rzutu spinu na wybrany kierunek (**polaryzacja**); podobnie z chmurą atomów;  
(w zasadzie powinniśmy stosować podejście macierzy gęstości);
2. rachunek teoretyczny powinien pozwalać na opis różnych sytuacji polaryzacyjnych;
3. hamiltonian układu e+H (dwóch elektronów w przypadku rozpraszania na wodorze) komutuje z operatorem kwadratu całkowitego spinu  $\mathbf{S}^2$  i rzutu spinu  $\mathbf{M}_S$  na oś z (np. oś rozpraszania), kwadratu całkowitego momentu pędu  $\mathbf{L}^2$  i  $\mathbf{M}_L$ ;

- Jednak funkcja opisująca elektrony rozproszone powinna być sumą po wszystkich **kanałach**  $\Gamma = \left( \gamma_{at}, l, L, M_L, \frac{1}{2}, S, M_S, \pi \right)$

gdzie  $\gamma_{at}$  to term atomowy określony przez („konfigurację”,  $L_{at}, S_{at}$ ),  $\frac{1}{2}$  to spin elektronu rozpraszającego,  $l$  to liczba kwantowa jego orbitalnego momentu pędu, a  $\pi$  to parzystość;  $\frac{1}{2}$  i  $S_{at}$  sumują się do  $S, M_S$ , a  $l$  i  $L_{at}$  do  $L, M_L$ , pomimo tego, że  $(\Gamma | H_{N+1} | \Gamma') = \delta_{\Gamma\Gamma'}$ ,

jednak my nie szukamy stanów związanych  $H_{N+1}$ , będących stanami własnymi  $\mathbf{S}^2$ ,  $\mathbf{S}_z$ ,  $\mathbf{L}^2$  i  $\mathbf{L}_z$ , tylko rozwijamy funkcję widma ciągłego  $H_{N+1}$  na wszystkie możliwe stany  $(N+1)$ -cząstkowe, oparte o stany własne hamiltonianu  $H_N$ .

Uogólniając (H3) możemy zapisać

(H5)

$$\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}_{N+1}) \approx \sum_{\Gamma} \psi_{\Gamma}(\mathbf{X}, \hat{\mathbf{r}}_{N+1}) F_{\Gamma}(r) = \sum_{\Gamma} \phi_{\Gamma}$$

gdzie

$\mathbf{X} = (\bar{\mathbf{r}}, \bar{\boldsymbol{\sigma}})$ ,  $F_{\Gamma}(r)$  funkcja radialna rozpraszającego elektronu, a  $\psi_{\Gamma}(\mathbf{X}, \hat{\mathbf{r}}_{N+1})$  to funkcja wynikająca z wszystkich powyższych sprzężeń momentów pędów i momentów spinowych;

Równanie (H5) jest podstawą metody **metody silnego sprzężenia (close coupling)**.

Dodatkowo powinniśmy zapewnić antysymetryczną postać funkcji falowej, tzn.

1. żądać żeby  $\psi_{at; \Gamma}(\mathbf{X})$  były antysymetryczna,
2. zapewnić antysymetrię ze względu na przestawienie par współrzędnych pomiędzy  $\mathbf{X}$  i  $\mathbf{x}_{N+1}$ , czyli tworzyć funkcje  $\Theta_{\Gamma} = \mathcal{A}\phi_{\Gamma}$ , gdzie  $\mathcal{A}$  to odpowiedni antysymetryzer i w rezultacie zapisać

(H5a)

$$\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{x}_{N+1}) = \sum_{\Gamma} \Theta_{\Gamma} .$$