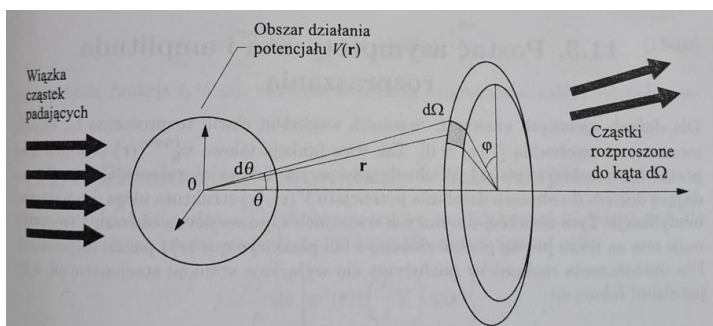


# Wstęp do kwantowej teorii rozpraszania

## I. Rozpraszanie przez statyczny potencjał



(LA, Mechanika kwantowa)

Założymy krótko-zasięgowy i sferycznie-symetryczny potencjał rozpraszający  $V(\mathbf{r}) = V(r)$  – układ współrzędnych w środku potencjału ; równanie Schroedingera [**stacjonarne zagadnienie własne** dla hamiltonianu cząstki w potencjale  $V(r)$  ], w jednostkach atomowych

(1)

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r})$$

równanie może mieć rozwiązania odpowiadające stanom związanym cząstki (elektronu) w potencjale  $V(r)$  ;

założymy  $V(r) \rightarrow 0$ , dla  $r \rightarrow \infty$  ;

nas interesuje przypadek  $E > 0$  , czyli w obszarze widma ciągłego energii – wszystkie  $E$  dozwolone; nie szukamy  $E$ , lecz:

badamy prawdopodobieństwo rozproszenia cząstki padającej z kierunku  $z$ , w kąt bryłowy  $d\Omega$ , określony przez  $\theta, \phi$  ; czyli przechodzących przez powierzchnię  $dS = r^2 d\Omega$  ;

to prawdopodobieństwo nazywamy **różniczkowym przekrojem czynnym**  $\sigma(\theta)$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{gęstość prądu fali rozproszonej (w } d\Omega \text{)}}{\text{gęstość prądu fali padającej (w jedn. pow.)}}$$

Dla sferycznie symetrycznego  $V(r)$  i elektronów padających opisanych falą płaską  $\sim e^{ikr}$  , gdzie  $k^2 = 2E$  , możemy dla dużych  $r$  przybliżyć  $\psi(\mathbf{r})$  jako

(2a)

$$\psi(\mathbf{r}) \sim e^{ikr} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r}$$

a dla kierunku padania cząstek  $z$

(2)

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

$$r \rightarrow \infty$$

a  $f(\theta)$  nazywamy amplitudą rozpraszania (zależy od  $E$ );

[uwaga: formalnie  $f(\theta)$  może zależeć też od  $\phi$ , ale dla sferycznie-symetrycznego potencjału  $V(r)$  i wiązce cząstek padających w kierunku  $z$ , hamiltonian jest niezmienniczy wzgl. obrotów wokół osi  $z$ ];

gęstość prądu prawdopodobieństwa przechodząca przez  $d\mathbf{S}$  to

$$\mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} = \frac{1}{2i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \cdot d\mathbf{S}$$

gęstość prądu fali padającej to  $k$ ,

a obliczając gęstość fali rozproszonej,

dla  $r \rightarrow \infty$  można w gradiencie zostawić tylko składową radialną  $\nabla_r = \frac{\partial}{\partial r}$  i

przy pominięciu wyrazów  $\sim 1/r^3$ , jako małych w porównaniu z wyrazami  $\sim 1/r^2$  dostaniemy

$$\mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} = \frac{k|f(\theta)|^2}{r^2} r^2 d\Omega$$

i ostatecznie

(2c)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2$$

a całkowity przekrój czynny otrzymujemy (po wyciąkowaniu po  $\phi$  i  $\theta$ ):

$$\sigma = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin\theta d\theta$$

### Analiza fal parcyjnych

Ze względu na osiową ( $z$ ) symetrię funkcję  $\psi$  można rozłożyć na zupełny układ wielomianów Legendre'a  $P_l(\cos\theta)$

(3)

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} A_l(k^2) u_l(r) P_l(\cos\theta)$$

gdzie  $A_l$  to współczynniki rozwinięcia,

lub zapisać jako

(3b)

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l R_l(r) P_l(\cos\theta)$$

wstawiając (3) do (1), mnożąc przez  $P_l^*(\cos\theta)$ , całkując po  $\theta$  i pamiętając, że wielomiany  $P_l$  są funkcjami własnymi operatora  $\mathbf{L}^2$ ,

$$\mathbf{L}^2 P_l(\cos\theta) = l(l+1) P_l(\cos\theta)$$

a operator Laplace'a we współrzędnych sferycznych ma postać

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)$$

gdzie część zależna tylko od kątów to  $\mathbf{L}^2$

dostaniemy równania na  $u_l(r)$

(4)

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

gdzie  $U(r) = 2V(r)$ .

Funkcje  $u_l(r)$  i  $R_l(r)$  spełniają to samo równanie (3) gdyż różnią się tylko stałym czynnikiem.

Podobnie jak dla stanów związanych atomów (np. wodoru) gdzie  $U(r) \sim \frac{1}{r}$ , możemy w  $r \rightarrow 0$  rozwinąć  $u_l(r) \sim r^n$ , i żądając regularności w  $r = 0$ , dostajemy (z równania 4) dwa możliwe zachowania:

$$u_l(r) \sim r^{l+1}, \text{ lub } u_l(r) \sim r^{-l}$$

ale dla wszystkich dodatnich wartości  $l$  skończoną gęstość w  $r = 0$  daje tylko  $u_l(r) \sim r^{l+1}$  (rozwiązanie mające sens fizyczny).

Dla  $r \rightarrow \infty$ , gdzie  $V(r) \rightarrow 0$ , mamy

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

którego rozwiązaniami są powiązane ze sferycznymi funkcjami Bessela  $j_l$  i von Neumanna  $\eta_l$  (4a)

$$kr j_l(kr) \sim \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right), \quad kr \eta_l(kr) \sim \cos\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right)$$

$r \rightarrow \infty$

i każde rozwiązanie może być przedstawione jako kombinacja

(5a)

$$u_l(r) = kr[a \cdot j_l(kr) + b \cdot \eta_l(kr)]$$

przy  $|a|^2 + |b|^2 = 1$ , można przedstawić  $a$  i  $b$  jako  $\cos \delta$  i  $\sin \delta$ ; i korzystając ze wzoru na  $\sin(\alpha + \beta)$ , dostaniemy asymptotycznie

(5b)

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

a  $\delta_l$  nazywamy przesunięciem fazowym  $l$ -tej fali parcjalej.

Ponieważ falę płaską  $e^{ikz}$  będącą funkcją opisującą elektrony padające też można przedstawić w postaci rozwinięcia

(6a)

$$e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos\theta)$$

albo jako

$$e^{ikz} = \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l q_l(r) P_l(\cos\theta)$$

przy czym asymptotyczna postać  $q_l(r)$  jest

(6b)

$$\sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right) = \frac{i}{2} \left\{ e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} - e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} \right\}$$

[gdyż  $e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha$ ].

Jeśli chodzi o funkcje  $R_l(r)$  [czy  $u_l(r)$ ] to asymptotycznie, dla dużych  $r$ , będą one zawierały zarówno wkłady od fali padającej  $e^{ikz}$ , jak i od rozproszonej  $e^{ikr}$ ; jednak asymptotycznie amplituda kulistych fal rozproszonych będzie inna niż padających ze względu na oddziaływanie z potencjałem  $V(r)$ , zatem możemy **dla dużych  $r$**  przedstawić  $R_l(r)$  jako

(7)

$$R_l(r) = \frac{i}{2} \left\{ e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} - S_l e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} \right\} = \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right) + \frac{i}{2} (-i)^l (1 - S_l) e^{ikr}$$

[tu trzeba skorzystać z faktu, że (6b) można zapisać

w postaci  $\frac{i}{2} e^{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)} = \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right) + \frac{i}{2} e^{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)}$  a drugi wyraz to  $\frac{i}{2} e^{ikr} (-i)^l$

oraz z tego, że  $e^{-i\frac{l\pi}{2}} = (-i)^l$ ];

$S_l$  nazywa się macierzą rozpraszania (tu: diagonalnym elementem macierzy rozpraszania); w rzeczywistości jest to stosunkiem amplitudy fali wychodzącej do amplitudy fali przychodzącej;  
w postaci prawdziwie macierzowej pojawia się w rozpraszaniu nieelastycznym - wielokanałowym (na atomach), w którym cząstka padająca może wzbudzać atom do różnych stanów (o tym później).

Wstawiając (6a) [z asymptotyczną postacią (6b)] do (2) i porównując wyrazy szeregu (3) [z asymptotyczną postacią  $R_l(r)$  (7) ]  
(7a)

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

$$f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} = \frac{1}{kr} \sum_l (2l+1)(i)^l P_l[R_l - krj_l]$$

co asymptotycznie  
z (7) daje (podstawiając (4a) )

$$f(\theta)e^{ikr} = \frac{1}{k} \sum_l (2l+1)(i)^l P_l \left[ \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right) + \frac{i}{2}(-i)^l(1 - S_l)e^{ikr} - \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right) \right]$$

czyli  
(8)

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(S_l - 1)P_l(\cos\theta)$$

gdyż  $(i)^l(-i)^l = 1^l = 1$ .

A z drugiej strony, asymptotyczna postać  $u_l(r)$

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

$$\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l) = \frac{i}{2} \left( e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)} - e^{i(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)} \right) = \frac{i}{2} e^{-i\delta_l} (e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2})} - e^{i(kr - \frac{l\pi}{2})} e^{2i\delta_l})$$

oznacza [przez porównanie z (7)], że  
(8a)

$$S_l = e^{2i\delta_l}, \quad \text{czyli} \quad S_l - 1 = 2ie^{i\delta_l} \sin \delta_l$$

[ skorzystałem z wzorów na  $\sin(2a)=2\sin(a)\cos(a)$  i  $\cos(2a)=\cos^2(a)-\sin^2(a)$  ]  
zatem  
(8b)

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)P_l(\cos\theta).$$

Ponieważ  $\int |P_l(\cos\theta)|^2 d\Omega = \frac{4\pi}{2l+1}$

to całkowity przekrój czynny  $\sigma = 2\pi \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin\theta d\theta$

wyniesie

(9)

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l = \sum_{l=0}^{\delta_l} \sigma_l$$

Uwaga: wielkość  $1 - S_l = T$  nazywa się macierzą przejścia (*transition*);

w asymptotycznej postaci

$$\begin{aligned} u_l(r) &\sim \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l\right) \sim \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right) + \tan \delta_l \cos\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right) \\ &= \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right) + R \cos\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right) \end{aligned}$$

$\tan \delta_l$  nazywamy macierzą **R** (*reactance*) – tutaj jest skalarem,

proste przekształcenia prowadzą do związku  $S = \frac{1+iR}{1-iR}$ .

### Obliczenia w praktyce

Żeby obliczyć różniczkowy i całkowity przekrój czynny należy znaleźć wszystkie  $\delta_l$ ; numerycznie całkuje się równanie (4) w obszarze  $r < r_0$  dla każdego  $l$  oddzielnie (lub wyznacza się analityczną funkcję przybliżoną w tym obszarze) i zszywa się dla  $r \geq r_0$ , (gdzie  $r_0 = d$  to odległość, dla której  $U(r)$  w (4) jest do zaniedbania) z asymptotyczną postacią (5a),  $\delta_l$  wyznacza się z warunków zszycia.

Uwaga: W praktyce zwykle tylko skończona ilość  $\delta_l$  wnosi istotny wkład do sumy po  $l$ , co widać z równania (4), gdyż dla dużych  $l$  wyraz  $\frac{l(l+1)}{r^2}$  „zdominuje” potencjał  $U(r)$  – odpowiedzialny za rozproszenie i  $\delta_l$ .

Ciągłość funkcji i pochodnej można zapewnić poprzez żądanie ciągłości pochodnej

logarytmicznej  $(\ln R(r))' = \frac{R'}{R}$ ;

jeśli  $\gamma_l$  to pochodna logarytmiczna w punkcie  $r=d$  rozwiązania za obszaru  $r < d$ , to z (5a) dostajemy

$$\frac{k[j'_l(kd) \cos \delta_l + \eta'_l(kd) \sin \delta_l]}{[j_l(kd) \cos \delta_l + \eta_l(kd) \sin \delta_l]} = \gamma_l$$

wzór ten często upraszcza się dla szczególnych przypadków „silnego”  $U(r)$ , małych energii, lub dużych wartości  $l$ ; np. w odległości  $r \gg d$  od centrum rozpraszającego energia w równaniu (4) jest praktycznie określona przez potencjał odśrodkowy  $\frac{l(l+1)}{r^2} \sim k^2$  i

wyznaczone stąd  $r_{0l} = \frac{1}{k} \sqrt{l(l+1)}$  nazywa się „odległością największego zbliżenia” (klasycznie *parametrem zderzenia*);

innymi słowy: fale parcjalne o  $\sqrt{l(l+1)} \gg kd$ , (czyli w przybliżeniu o  $l \gg kd$ ), nie ulegają „rozproszeniu” – nie wnoszą istotnego  $\delta_l$ ;

dla  $l = 0$ ,  $kd \ll 1$  mówimy o *rozpraszaniu cząstek powolnych*.

Analizując  $f(\theta)$  dla  $\theta = 0$ , czyli „ku przodowi” (w kierunku padającej fali) dostajemy [z (8) i (8a)]

$$\text{Im}f(0) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l$$

a zatem z (9)

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im}f(0)$$

co nosi nazwę *twierdzenia optycznego*.

### Rozpraszanie cząstek powolnych (w skrócie) (AD)

Wróćmy do równania (4)

(4p1)

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

jeśli  $U(r) = 0$  to mówimy o ruchu swobodnym i odpowiednie równanie

(4p2)

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

przy warunkach regularności w zerze  $R_l(0)$  i  $g_l(0) = 0$ ;

mnożąc (4p1) przez  $g_l(r)$  i (4p2) przez  $R_l(r)$ , odejmując je stronami całkując od 0 do  $\rho$  dostaniemy

$$\left[ g_l \frac{dR_l}{dr} - R_l \frac{dg_l}{dr} \right]_{r=\rho} = \int_0^\rho U(r) R_l(r) g_l(r) dr$$

ale  $g_l(r) = krj_l(kr)$  i dla dużych  $\rho$  przyjmuje asymptotyczną postać  $\sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi\right)$  ( $kr \gg l$ ) a asymptotyczna postać  $R_l$  jest  $R_l(r) = \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l\right)$ , to asymptotycznie dostaniemy

$$k \sin \delta_l = - \int_0^\rho U(r) R_l(r) g_l(r) dr$$

[ wzory na  $\sin(a+b) = \sin(a)\cos(b) + \cos(a)\sin(b)$  i  $\cos(a+b) = \cos(a)\cos(b) - \sin(a)\sin(b)$  ]

W przybliżeniu możemy  $R_l$  zastąpić pod całką  $g_l$  i wtedy

$$k \sin \delta_l = -k^2 \int_0^\rho U(r) r^2 j_l^2(kr) dr$$

jeśli  $d$  jest zasięgiem potencjału  $U$  i  $kd \ll 1$  – **dla powolnych cząstek**

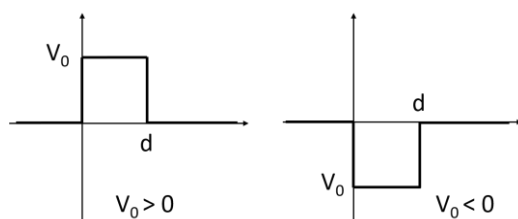
jeśli posłużyć się asymptotycznym przedstawieniem funkcji Bessla

$$j_l(kr) \approx \frac{(kr)^l}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots \cdot (2l+1)}$$

To dalej można pokazać, że przesunięcia fazowe są nieparzystymi funkcjami  $k$  i szybko maleją ze wzrostem  $l$  i dla  $kd \ll 1$ , a to oznacza, że w zderzeniach cząstek powolnych udział biorą tylko fale parcjalne  $l = 0$  (fale  $s$ ); dla takich cząstek rozwiązujemy równanie (4p3)

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - U(r) + k^2 \right] R_0(r) = 0$$

### Rozpraszanie na prostokątnym potencjale 1D – przypomnienie



a. Przypadek  $V_0 > 0$  - tunelowanie przez barierę

Rozwiązania równania  $-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} u(x) = E u(x)$  w odpowiednich obszarach  $[x < 0, 0 < x < d, x > d]$  mają postać

- I.  $A e^{ikx} + B e^{-ikx}$
- II.  $F e^{ikx} + G e^{-ikx}$
- III.  $C e^{ikx}$

gdzie  $k = \sqrt{2E}$ ,  $\kappa = \sqrt{2(E - V_0)}$ ;

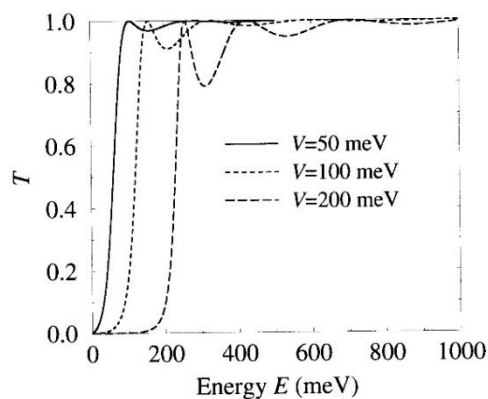


[ uwaga: dla  $E < V_0$   $\kappa$  staje się urojone i funkcje w obszarze II. są wykładnicze ];  
 żądanie ciągłości funkcji i pochodnych dla  $x=0$  oraz  $x=d$  daje cztery równania (na 5  
 niewiadomych  $A, B, C, F, G$ ; po wyeliminowaniu  $F$  i  $G$

współczynnik przejścia (tunelowania)  $T$  definiuje się jako  $T = \left| \frac{C}{A} \right|^2$  i wynosi  
 (10)

$$T = \left[ 1 + \frac{4E(E - V_0)}{V_0^2 \sin^2 \kappa d} \right]^{-1}$$

dla  $E > V_0$  transmisja z prawdopodobieństwem  $T=1$  zachodzi gdy  $\kappa d = \pi, 2\pi$ , wtedy, gdy  
 wewnątrz szerokości bariery znajdzie się całkowita liczba połówek długości fali  $e^{i\kappa x}$ ,  
mówimy o rezonansowym rozpraszaniu;  
 dla innych  $E$   $T < 1$ . [wykres]

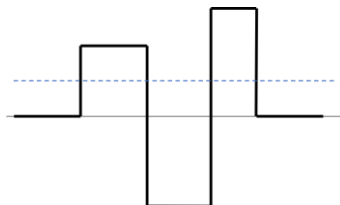


b. Przypadek  $V_0 < 0$  - rozpraszanie na studni

Rezonansowe rozpraszania z  $T=1$  zachodzą także w tym przypadku; we wzorze (10)  $V_0$   
 zastępujemy przez  $-V_0$ .

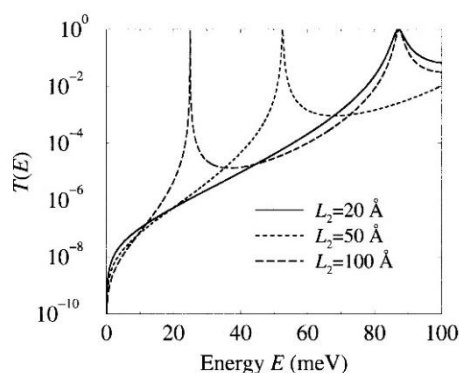
Wartości  $E$ , dla których  $T=1$  nazywamy *wirtualnymi poziomami energii* (dla obu znaków  $V_0$ ).

c. Przypadek podwójnej bariery ze studnią



Rozpraszanie z  $T=1$  zachodzi dla  $E$  bliskich stanom związanym w studni, gdyby bariery były  
 nieskończenie szerokie, mówimy wówczas o **tunelowaniu rezonansowym**.

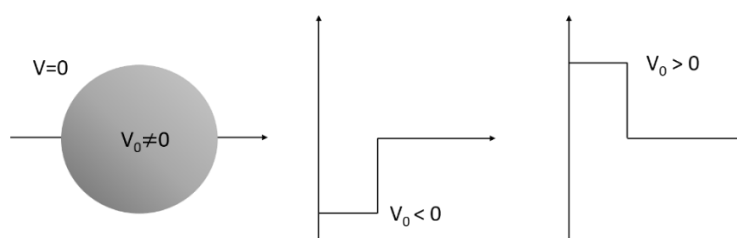
Przykładowy wykres  $T$  dla podwójnej bariery (bez studni) dla różnych odległości  $L_2$  między barierami



przy czym maksima odpowiadające rezonansowemu tunelowaniu mają w otoczeniu energii rezonansowej  $E_r$  Lorentzowski kształt

$$T(E) = \frac{1}{1 - \left(\frac{E - E_r}{2\Gamma}\right)^2}$$

#### Rozpraszanie na stałym, kulistym potencjale (AD)



$$V(r) = \begin{cases} V_0, & \text{dla } r \leq d \\ 0, & \text{dla } r > d \end{cases}$$

Rozważymy tylko powolne cząstki, tzn.  $kd \ll 1$ , czyli istotny wkład tylko od fal parcyjnych  $l = 0$ ; zatem asymptotycznie

$$R_0(r) \sim \sin(kr + \delta_0)$$

Wewnątrz studni ( $V_0$  ujemne) lub bariery ( $V_0$  dodatnie) równanie na funkcję radialną ma postać

(11)

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + K^2\right)R_{01}(r) = 0$$

gdzie  $K^2 = k^2 \pm K_0^2$  gdzie  $K_0^2 = 2V_0$ , [ plus występuje dla studni a minus dla bariery ] (równanie (4)), dla  $r < d$  i  $K^2 > 0$  [tzn. ponad barierą lub ponad studnią], rozwiązanie ma postać

$$R_{01}(r) = C_1 \sin(Kr)$$

gdź dla  $r=0$  musi zachodzić  $R_{01}(0) = 0$  ;

a dla  $V_0 > 0$  i  $k^2 < 2V_0$  (wewnątrz bariery):

$$R_{01}(r) = C_1 \sinh(Qr)$$

gdzie  $Q = \sqrt{2V_0 - k^2}$  ;

a)  $V_0 < 0$

Przyrównanie pochodnych logarytmicznych  $R_0(r)$  i  $R_{01}(r)$  dla  $r=d$

Daje (11a)

$$k \operatorname{ctg}(kd + \delta_0) = K \operatorname{ctg}(Kd)$$

Dla głębokich studni potencjału i małych energii ruchu względnego [  $|V_0| \gg k^2$  ], po przekształceniu i uproszczeniu (11a) można pokazać, że

(11b)

$$\sigma_0 \approx 4\pi d^2 \left(1 - \frac{\tan(K_0 d)}{K_0 d}\right)^2$$

a to oznacza, że dla bardzo małych energii i pewnych głębokości studni potencjału, tzn. gdy spełniony jest warunek

(11c)

$$\tan(K_0 d) = K_0 d$$

nie ma wcale rozpraszania fali  $s$  ( $\sigma_0 \approx 0$ ) ; to jest tzw. zjawisko Ramsauera-Townsenda obserwowane przy niskoenergetycznym rozpraszaniu elektronów na gazach szlachetnych (dla których potencjał atomowy szybko zanika przez ekranowanie kulombowskie i może być przybliżony potencjałem kuli).

b)  $V_0 > 0$

Ponieważ

$$R_0(r) \sim \sin(kr + \delta_0) = \sin(kr) + \tan \delta_0 \cos(kr)$$

to przybliżenie dla przypadku  $V_0 \sim \infty$ , tzn. „nieprzenikalnej kuli”,  $R_0(d) = 0$ , mamy

$$\tan \delta_0 = -\frac{\sin(kd)}{\cos(kd)}, \quad \text{to} \quad \delta_0 = -kd$$

i całkowity przekrój czynny dla  $k$  bliskich zero, za równaniem (9), wynosi  $\sigma = 4\pi d^2$  jest 4 razy większy niż klasyczne przybliżenie....

Uwaga:

Model rozpraszania na kuli – posługujący się jednym parametrem „ $d$ ” zasięgu potencjału - jest przydatny w przybliżonym opisie niskoenergetycznego rozpraszania na atomach; potencjał atomu szybko zanika ze względu na ekranowanie potencjału jądra przez elektrony i dla pewnych odległości możemy przyjąć  $V = 0$ .

Szczególnie interesujący jest przypadek bardzo małych energii rozpraszanej cząstki,  $k \rightarrow 0$ , w tym przypadku wyższe fale parcjale odgrywają zdecydowanie mniejszą rolę niż fala „ $s$ ” ( $l=0$ ) i asymptotyczne rozwiązanie równania radialnego w obszarze gdzie  $V = 0$  jest w przybliżeniu liniową funkcją  $k$ , gdyż równanie radialne  $\frac{d^2}{dr^2} u_0(r) = 0$  ma ogólną postać rozwiązania  $u_0(r) = Ar + B$ ;

ale jednocześnie w tym obszarze  $u_0(r) = \sin(kr) + \tan \delta_0 \cos(kr)$ , co dla  $k \rightarrow 0$  przyjmuje postać  $u_0(r) = k(r - a)$ , przy zdefiniowaniu „długości rozpraszania” „ $a$ ” jako  $a = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\tan \delta_0}{k}$ ;

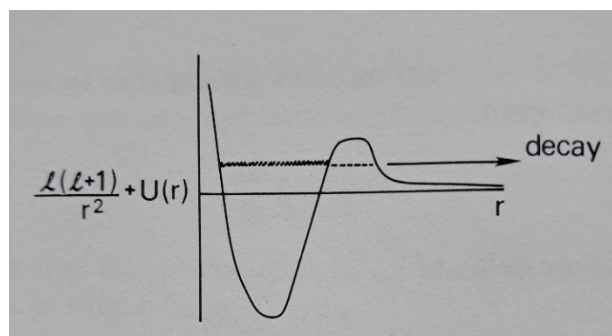
innymi słowy:  $a$  jest miejscem gdzie asymptotyczna postać funkcji, która zaczyna się od miejsca efektywnego zasięgu ( $R \sim d$ ) przecina oś  $r$ ;

„długość rozpraszania” – pozwala nam interpretować niskoenergetyczne rozpraszanie fal „ $s$ ” i związać tę wielkość z „efektywnym zasięgiem” potencjału rozpraszającego;

dla  $V < 0$  długość rozpraszania może być także ujemna;

### Rozpraszanie rezonansowe

Całkowity potencjał w równaniu (4) ma postać  $\frac{l(l+1)}{r^2} + U(r)$ , przy ujemnym  $U(r)$  i dodatnim wyrazie  $\frac{l(l+1)}{r^2}$  może wygenerować „górkę” dla pewnych wartości  $r$



i oprócz stanów związanych dla  $E < 0$  ( $k^2 < 0$ ) może mieć dla  $E > 0$  tzw. stany rezonansowe - rezonanse kształtu (*shape resonances*), które są nazywane także metatrwałymi stanami autojonizującymi;

zarówno stany związane jak i stany rezonansowe można identyfikować przez bieguny macierzy rozpraszania na zespolonej płaszczyźnie  $k$  (stany związane występują dla  $k$  urojonego);

stany rezonansowe mają skończony czas życia, rozpadają się z emisją przechwyconej „chwilowo” cząstki;

płaszczyzna zespolona  $k$  odpowiada w zasadzie zespolonym energiom; biorąc pod uwagę ewolucję układu kwantowego w czasie, która opisana jest zależnością funkcji falowej od czasu

$$e^{(-i\frac{E}{\hbar}t)}$$

żeby móc opisać skończony czas życia układu w stanie rezonansowym (zanik w czasie) można wprowadzić zespoloną energię stanu rezonansowego

$$E_{res} = E_r - i\frac{1}{2}\Gamma$$

zatem

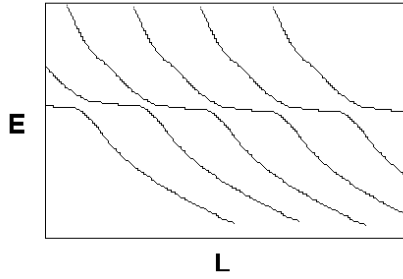
$$e^{(-i\frac{E}{\hbar}t)} = e^{(-i\frac{E_r}{\hbar}t)} e^{(-\frac{\Gamma}{2\hbar}t)}$$

drugi czynnik opisuje zanik z *czasem połowicznego rozpadu*  $\tau = \frac{\hbar}{\Gamma}$ .

Pokrótkie zarysujemy dwie metody obliczania  $E_{res} = E_r - i\frac{1}{2}\Gamma$

#### 1. Metoda stabilizacji

- cały układ zamykamy w „dużym” pudle o objętości  $\Omega = np \cdot L^3$  i nieskończonym potencjale na brzegach, dzięki czemu wszystkie stany mają charakter związany (funkcje znikają na brzegach pudła);
- diagonalizujemy macierz hamiltonianu w odpowiedniej i dużej bazie (unormowanej do objętości pudła  $\Omega$ );
- wykreślamy i śledzimy zależność poziomów energetycznych od wielkości pudła ( $L$ ), dla energii stanu rezonansowego zachowanie jest takie:



z wykresu odczytujemy położenie  $E_r$  i szacunkową szerokość  $\Gamma$  rezonansu.

## 2. Metoda obrotu zespolonej współrzędnej

Z rzeczywistą współrzędną radialną  $r$  przechodzimy na płaszczyznę zespoloną

(R1)

$$r \rightarrow r e^{i\theta}$$

funkcja radialna odpowiadająca stanowi rezonansowemu nie jest kwadratowo całkowalna i daje się zapisać jako

$$u(r) = u_{loc}(r) + u_{asym}(r)$$

przy podstawieniu R1 funkcja

$$u(r) \rightarrow u(r e^{i\theta}) = \tilde{u}(r)$$

staże się kwadratowo całkowalna, daje się więc przedstawić w bazie funkcji kwadratowo całkowalnych  $\{\varphi_i(r)\}$

$$\tilde{u}(r) = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i(r)$$

transformacja odwrotna współrzędnej  $r$  da

$$u(r) = \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i(r e^{i\theta})$$

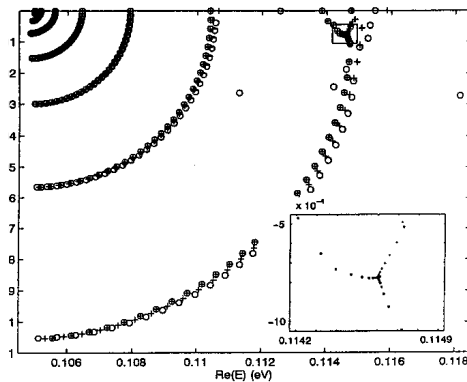
ale funkcje bazowe pozostają nadal kwadratowo całkowalne; np. funkcje Gaussowskie  $e^{-ar^2} \rightarrow e^{-ar^2} e^{2i\theta}$  choć oscylują zanikając dla  $r \rightarrow \infty$ .

Elementy macierzowe hamiltonianu w takiej bazie są zespolone (macierz jest niehermitowska) i energie własne są zespolone

$$E(\theta) = E_r(\theta) + iE_i(\theta)$$

i w funkcji  $\theta$  tworzą tzw.  $\theta$ -trajektorie; reprezentacje widma ciągłego zachowują się regularnie w funkcji  $\theta$ , tzn. tworzą „łuki”; stany związane są praktycznie stabilne na osi  $E_r(\theta)$  i niezależne od  $\theta$ ,

natomiast stanom rezonansowym odpowiadają punkty stabilizacji na płaszczyźnie  $E=E_r+i E_i$



## II. 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**  $e(E) + A \rightarrow A^* + e(\varepsilon)$

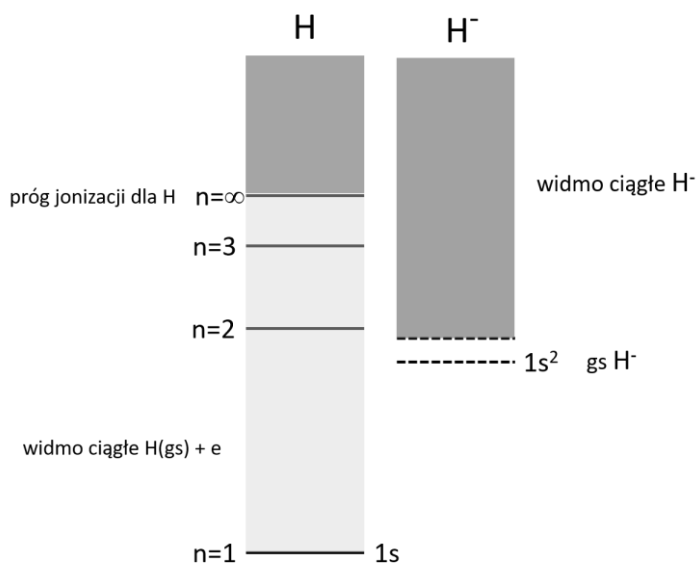
$$E = E_{i-exc}^{at} - E_{gs}^{at} + \varepsilon_i, \quad \varepsilon_i > 0, \quad i - \text{numer kanału}$$

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

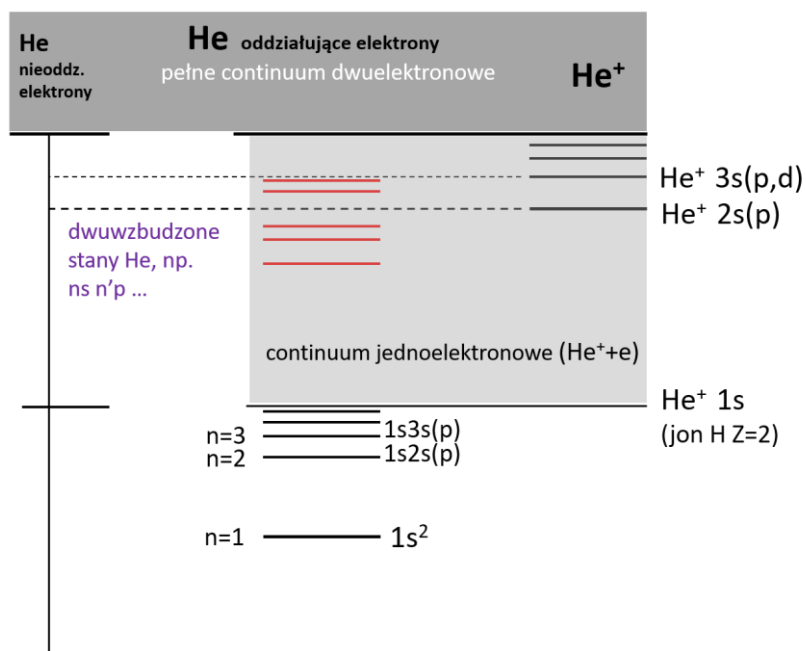
**kanały zamknięte:**  $E < E_{i-exc}^{at} - E_{gs}^{at}$  ale  $e(E) + A \rightarrow (A^-)^*$

**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 He<sup>+</sup>



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 + tarcza N-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)

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

gdzie  $\psi_i(\vec{r})$  to funkcja opisująca  $i$ -ty stan atomowy,  $\vec{r}$  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 **metodą silnego sprzężenia (*close coupling*)**;

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

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

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 rozpraszanego,  $l$  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 rozpraszanego 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)

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

Wróćmy do elastycznego rozpraszania na wodorze z uwzględnieniem spinu.

Podobnie jak w (H2) rozważmy tylko niskoenergetyczne elektrony i tylko jeden kanał oparty na stanie podstawowym 1s wodoru H (całkowity  $L=0$ ), możemy mieć natomiast dwa stany spinowe dwóch elektronów : singlet i tryplet, i zatem funkcja będzie wyglądała tak:

(H6)

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_{M_S}^S(1,2)[1 + (-1)^S P_{12}] \psi_0(\mathbf{r}_1) F_0^S(\mathbf{r}_2)$$

gdzie  $\psi_0(\mathbf{r}_1) = \psi_{at,1s}(\mathbf{r}_1)$  ,  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$  , a  $\mathbf{r}_2$  to przestrzenna współrzędna rozpraszanego elektronu;

pamiętamy, że

(H6b)

$$\chi_{M_S}^S(1,2) = \sum_{m_1, m_2} C\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, m_1, m_2, S, M_S\right) \chi_{m_1}^{\frac{1}{2}}(1) \chi_{m_2}^{\frac{1}{2}}(2)$$

gdzie  $C\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, m_1, m_2, S, M_S\right)$  to współczynniki Clebsaha-Gordana wynikające ze składania momentów, czyli z przejścia od bazy iloczynowej  $\chi_{m_1}^{\frac{1}{2}}(1) \chi_{m_2}^{\frac{1}{2}}(2)$  (dla  $m_1, m_2 = \pm \frac{1}{2}$ ) do bazy  $S, M_S$  ( $S=1,3$ ;  $M_S = -S, \dots, S$ ),  $\chi_{M_S}^S$  ;

w szczególności dla trypletu ( $S=1$ )  $\chi_1^1 = \alpha(1)\alpha(2)$  ,  $\chi_{-1}^1 = \beta(1)\beta(2)$  ,

$\chi_0^1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$  , a dla singletu ( $S=0$ )  $\chi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$  .

Funkcja (H6) jest funkcją własną hamiltonianu

(H7)

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} - E \right] \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = 0$$

Działając podobnie jak dla (H1) i (H2), tzn. mnożąc (H7) z lewej przez  $\chi_{M_S'}^{S' *} (1,2) \psi_0^*(\mathbf{r}_1)$  i całkując po  $\mathbf{r}_1$  oraz sumując po spinach otrzymamy

(H8)

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{00} - W_{00} - (E - E_{1s}) \right] F_0^S(\mathbf{r}) = 0$$

(nie musimy już numerować współrzędnej),

i ponownie biorąc pod uwagę równanie (3):  $F(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} A_l(k^2) u_l(r) P_l(\cos\theta)$ , lub (H8a)

$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l R_l(r) P_l(\cos\theta)$  oraz  $\psi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} R_{1s}(r) Y_0^0(\hat{\mathbf{r}})$  dostaniemy ponownie (H9)

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) + 2W_{00} + k^2 \right] u_l^S(r) = 0$$

gdzie  $U(r) = -2 \left(1 + \frac{1}{r}\right) e^{-2r}$  (to już znamy),  $k^2 = 2(E - E_{1s})$ , a  $2W_{00}$  jest potencjałem wymiennym (który w działaniu na  $u_l^S(r)$  wciąga ją pod całkę a „wyrzuca”  $R_{1s}(r)$ ;

asymptotyczne postaci  $u_l^S(r)$  są  $u_l^S(r) \sim \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l^S)$ ;

$-U(r) + 2W_{00}$  nazywamy „potencjałem statyczno-wymiennym”.

Różnica dla  $S=0$  i  $S=1$  jest taka, że  $W_{00}$  ma w sobie zaszyty znak  $(-1)^S$ .

Przejdźcie do obliczenia amplitud rozpraszania nie już takie *strightforward* ... gdyż zakładając, że przed zderzeniem (elektron rozpraszany w  $-\infty$ ) elektron rozpraszany jest w stanie spinowym  $\chi_{m_1}^{\frac{1}{2}}(1)$ , a elektron w atomie  $\chi_{m_2}^{\frac{1}{2}}(2)$  i biorąc pod uwagę (H4) możemy dla  $r_2 \rightarrow \infty$  zapisać

(H10)

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \sim \psi_0(\mathbf{r}_1) \chi_{m_1}^{\frac{1}{2}}(1) \chi_{m_2}^{\frac{1}{2}}(2) e^{ikz_2} + \sum_{m_1' m_2'} \psi_0(\mathbf{r}_1) \chi_{m_1'}^{\frac{1}{2}}(1) \chi_{m_2'}^{\frac{1}{2}}(2) M_{m_1' m_2', m_1, m_2}(\theta) \frac{e^{ikr_2}}{r_2}$$

a zapisując składnikami oznaczmy jako  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \sim „A” + „B”$ .

Ponieważ (H10a)

$\chi_{m_1}^{\frac{1}{2}}(1) \chi_{m_2}^{\frac{1}{2}}(2) = \sum_S C\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, m_1, m_2, S, m_1 + m_2\right) \chi_{m_1+m_2}^S(1,2)$  jako transformacja odwrotna do (H6b) [dla różnych, ale ustalonych wartości  $M_S = m_1 + m_2 = 0, 1$  lub  $-1$ ] i rozwijając  $e^{ikz_2}$  jak w (6b)  $\{ e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos\theta) \}$  pierwszy składnik „A” w (H10) będzie

$$\sum_{lS} C\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, m_1, m_2, S, m_1 + m_2\right) \chi_{m_1+m_2}^S(1,2) (2l+1) i^l P_l(\cos(\theta_2)) j_l(kr_2)$$

który, korzystając z rozkładu (H6B – teraz pojawią się  $m_1'$  i  $m_2'$  primowane jako indeksy przebiegające sumę) będzie miał postać

(H10b)

$$\sum_{lS} \sum_{m'_1 m'_2} C\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, m_1, m_2, S, m_1 + m_2\right) C\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, m'_1, m'_2, S, m_1 + m_2\right) \times \\ \times \chi_{m'_1}^{\frac{1}{2}}(1) \chi_{m'_2}^{\frac{1}{2}}(2) (2l+1) i^l P_l(\cos(\theta_2)) j_l(kr_2)$$

Oznaczając całą naszą funkcję  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  jako „C” możemy zapisać asymptotycznie

$$„C” = „A” + „B”, \text{ czyli } „B” = „C” - „A”$$

Funkcja  $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  musi jednocześnie

- (a) być zapisana w postaci rozkładu na stany własne tarczy (H3) [ tu  $\psi_0(\mathbf{r}_1) \chi_{m_1}^{\frac{1}{2}}(1)$  ], mnożonych przez funkcje opisującą rozpraszany elektron  $F(\mathbf{r}_2)$  o postaci (H8a),
- (b) być kombinacją stanów własnych układu „tarcza-elektron” (H5), tzn. kombinacją stanów własnych całkowitego  $S$ ,

To zadanie jest niełatwe, ale w zasadzie już mamy je wykonane w (H10b) - jest suma po  $S$ , jest suma po stanach tarczy  $m'_1$ , ( a suma po  $m'_2$  wynika ze sprzęgania do  $S$  ), tylko  $j_l(kr_2)$  trzeba zastąpić przez  $R_l(r)$ , czyli człon „C” przyjmie postać:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{kr} \sum_{lS} \sum_{m'_1 m'_2} C\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, m_1, m_2, S, m_1 + m_2\right) C\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, m'_1, m'_2, S, m_1 + m_2\right) \times \\ \times \chi_{m'_1}^{\frac{1}{2}}(1) \chi_{m'_2}^{\frac{1}{2}}(2) (2l+1) i^l P_l(\cos(\theta_2)) R_l(r_2)$$

Znając asymptotyczną postać  $j_l(kr_2)$  (6b) oraz  $R_l(r_2)$  [które teraz zależy od spinu  $S$  -  $R_l^S(r_2)$ ] i porównując w „B” = „C” - „A” wyrazy przy tym samym  $(m_1, m_2)$  dostaniemy:

$$M_{m'_1 m'_2, m_1, m_2}(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{lS}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\delta_l^S} - 1) P_l(\cos\theta) \\ \times C\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, m_1, m_2, S, m_1 + m_2\right) C\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, m'_1, m'_2, S, m_1 + m_2\right)$$

to jest amplituda rozpraszania ze stanu (e+H) określonego przez  $(m_1, m_2)$  do stanu określonego przez  $(m'_1, m'_2)$ ;

możemy w zasadzie mówić o „kanałach spinowych”  $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right), \left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$ , ta amplituda  $M_{m'_1 m'_2, m_1, m_2}(\theta)$  jest macierzą 4x4;

wartości współczynników Clebscha-Gordana są:  $1, 0, \pm\sqrt{\frac{1}{2}}$ , możemy zatem *explicite* napisać macierz  $M_{m'_1 m'_2, m_1, m_2}(\theta)$

$$\begin{bmatrix} F(\theta) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}[F(\theta) + G(\theta)] & \frac{1}{2}[F(\theta) - G(\theta)] & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}[F(\theta) - G(\theta)] & \frac{1}{2}[F(\theta) + G(\theta)] & 0 \\ 0 & 0 & 0 & G(\theta) \end{bmatrix}$$

gdzie

$$F(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\delta_l^1} - 1)P_l(\cos\theta)$$

amplituda rozpraszania w stanie trypletowym układu (e+H)

$$G(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{2i\delta_l^0} - 1)P_l(\cos\theta)$$

Uwaga: wiersze macierzy  $M$  to pary  $(m'_1, m'_2)$  a kolumny to pary  $(m_1, m_2)$ .

Jeśli nie włączymy wymiany, tzn. przyjmiemy  $W_{00} = 0$ , to  $\delta_l^1 = \delta_l^0$ ,  $F(\theta) = G(\theta)$  i  $M$  jest diagonalna z elementami diagonalnymi równymi  $F(\theta)$  - nie następuje wymiana spinów między elektronem tarczy a elektronem rozpraszonym;

#### Procedura obliczeniowa w praktyce:

- rozwiązujemy (H9), tzn. „całkujemy” równanie od  $r=0$  do granicy asymptotycznej,
- asymptotycznie przyrównujemy  $u_l^S(r) \sim \sin(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l^S)$  i znajdujemy  $\delta_l^S$ ,
- budujemy macierz amplitudy rozpraszania  $M$ .

Teraz możemy obliczać różne różniczkowe i całkowite przekroje czynne, np. dla procesu rozpraszania niespolaryzowanej wiązki elektronów na spolaryzowanych atomach tarczy (tarcza w stanie  $m_1$ ), należy uśrednić po obu rzutach spinu elektronu rozpraszanego (1/2 sumy po  $m_2$ ) oraz wysumować po wszystkich możliwych stanach końcowych układu  $m'_1, m'_2$ , co daje (zgodnie z (2c)):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2} \sum_{m_2} \sum_{m'_1, m'_2} |M_{m'_1 m'_2, m_1, m_2}(\theta)|^2$$

co daje

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{3}{4} |F(\theta)|^2 + \frac{1}{4} |G(\theta)|^2$$

rezultat zgodny z oczekiwaniem, gdyż tryplet jest trzykrotnie zdegenerowany a singlet jednokrotnie...

### 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 bezpośrednio 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  $\delta_l^S$  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

$\varepsilon_i$  - 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  $\varphi_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ , 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  $\varepsilon_{ij}$  to mnożniki Lagrange'a, których nie daje się zdiagonalizować.

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  $\varphi_j$ ,  $j = 1, \dots, N$  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  $\varphi_j$ ,  $j=1, \dots, N$ ,  $\langle \tilde{\varphi}_{N+1} | \varphi_j \rangle = 0$ , 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  $\varphi$  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  $\varepsilon$ , przy zadanej energii poszukujemy  $\delta_l$  ]

to rozwiązania  $f_l(r)$  odpowiadają radialnym częściom fal parcjalnych opisujących stan elektronu rozpraszanego na statyczno-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)

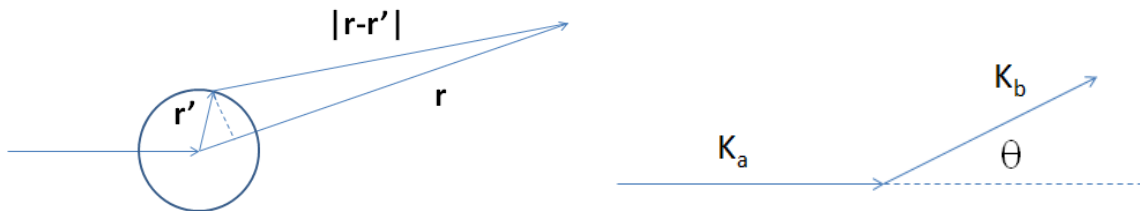
$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{2\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

Wówczas równanie (G5) przyjmie postać (G7)

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

[ uwaga: rozwiązanie  $\psi$  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

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

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  $r=0$ , ( $\varphi$  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  $\Delta x$  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.**

...