Adiabatická aproximace v rozptylu

~~Chase, 19~~
Chase 1956
Phy. Rev.

$$H = T_e + V(\vec{r},\omega) + \lambda H_M(\omega)$$

$$H_M \Psi_\Gamma(\omega) = \varepsilon_\Gamma \Psi_\Gamma(\omega)$$

- ω . molekulové stupně volnosti. Uvažujme vibrace a rotace H_2. $\omega = \{R, \vartheta, \varphi\}$
- Γ indexuje vlastní čísla úplné sady komutujících operátorů
- definujme částečnou adiabatickou vlnovou fci $w_{\vec{k}}^{(+)}$ popisující částici s energií E a ostupním vektorem $\vec{k}$:

$$\boxed{[T_e + V(\vec{r},\omega)]\, w_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r},\omega) = E\, w_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r},\omega)}$$

závislost na ω je tady ryze parametrická.

- Aproximujme kanálovou vl. fci pro celý systém produktem:

$$\chi_{\vec{k}\Gamma}^{(+)}(\vec{r},\omega) = w_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r},\omega)\, \Psi_\Gamma(\omega)$$

Asymptotický tvar $w_{\vec{k}}^{(+)}$ definuje ω - modulovanou adiabatickou elastickou amplitudu $f(\vartheta,\varphi,\omega)$

$$w_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r},\omega) \xrightarrow{r\to\infty} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + f(\vartheta,\varphi,\omega)\,\frac{e^{ikr}}{r}$$

Řekneme, že $\phi_{\vec{k}\Gamma}^{(+)}(\vec{r},\omega)$ je exaktní fce pro proces, pak

$$\boxed{H\,\phi_{\vec{k}\Gamma}^{(+)}(\vec{r},\omega) = (E + \lambda\varepsilon_\Gamma)\,\phi_{\vec{k}\Gamma}^{(+)}(\vec{r},\omega)}$$

a

$$\boxed{f_{\Gamma'\Gamma} = \frac{1}{2\pi}\langle e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}}\,\Psi_{\Gamma'}(\omega)|V|\phi_{\vec{k}\Gamma}^{(+)}(\vec{r},\omega)\rangle}$$

Předpokládejme $\boxed{\phi_{\vec{k}\Gamma}^{(+)}(\vec{r},\omega) = \chi_{\vec{k}\Gamma}^{(+)}(\vec{r},\omega) + \lambda\Delta_{\vec{k}\Gamma}^{(+)}(\vec{r},\omega)}$

Pak $f_{nn'} = \frac{1}{2\pi} \langle e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \psi_{n'}(\omega) \,|\, V(\vec{r},\omega) \,|\, \overset{w_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r},\omega)\psi_n(\omega)}{\chi_{\vec{k}n}^{(+)}} + \lambda \Delta_{kn}^{(+)} \rangle =$

$$= \frac{1}{2\pi} \langle \psi_{n'}(\omega) \, \underbrace{\langle e^{i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \,|\, V(\vec{r},\omega) \,|\, w_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r},\omega) \rangle_{\vec{r}}}_{f(\vartheta,\varphi;\omega)} \psi_n(\omega) \rangle_\omega + \frac{\lambda}{2\pi} \langle \quad \rangle$$

Tj. $$\boxed{f_{nn'} = \int d\omega \, \psi^*_{n'}(\omega) \, f(\vartheta,\varphi;\omega) \, \psi_n(\omega)}$$ adiabatická aproximace pro amplitudu.
Chase's approximation

~~je potřeba ještě něco prozkoumat~~!

Tady se dopouštíme aproximace $\vec{k}' = \hat{k}' \cdot |k|$. Rozdílem je

$$\langle e^{-i\Delta\vec{k}'\cdot\vec{r}} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{r}} \,|\, V(\vec{r},\omega) \,|\, w_{\vec{k}}^{(+)}(\vec{r},\omega) \rangle_{\vec{r}}$$

$(1 - i\Delta\vec{k}'\cdot\vec{r}) \sim \Delta\vec{k}' \cdot R \leftarrow$ efektivní dosah interakce

Druhým bodem, který jsme ještě neukončili je:

$$\phi^{(+)}_{\vec{k}\Gamma} = \chi^{(+)}_{\vec{k}\Gamma}(\vec{r},\omega) + \lambda \Delta^{(+)}_{\vec{k}\Gamma}(\vec{r},\omega)$$

$$\left[T_e + V(\vec{r},\omega) + \lambda H_M(\omega) \right]\left[\chi^{(+)}_{\vec{k}\Gamma}(\vec{r},\omega) + \lambda \Delta^{(+)}_{\vec{k}\Gamma}(\vec{r},\omega) \right] = (E + \lambda \varepsilon_\Gamma)\left[\chi^{(+)} + \lambda \Delta\right]$$

$$\lambda H_M \chi^{(+)} + \lambda T_e \Delta^{(+)} + \lambda V \Delta^{(+)} = \lambda \varepsilon_\Gamma \chi^{(+)} + \lambda E \Delta^{(+)}$$

$$T_e +$$

$$(H - \lambda H_M + \lambda H_M)\left[\chi + \lambda\Delta\right] = (E + \lambda\varepsilon_\Gamma)\left[\chi + \lambda\Delta\right]$$

$$\cancel{E\chi} + \lambda H_M \chi + \lambda H \Delta = \cancel{E\chi} + \lambda \varepsilon_\Gamma \chi + E\lambda\Delta + \lambda^2 \varepsilon_\Gamma \Delta$$

$$H\Delta - E\Delta - \lambda\varepsilon_\Gamma \Delta = -H_M \chi + \lambda \varepsilon_\Gamma \chi$$

$$\boxed{\left[E + \lambda\varepsilon_\Gamma - H\right]\Delta = \underbrace{H_M \chi - \varepsilon_\Gamma \chi}_{u_\Gamma}}$$

$$(T_e + V(\vec{r},\omega) + \lambda H_M)$$

$$\Delta^{(+)}_{\vec{k}\Gamma}(\vec{r},\omega) = \sum_{\Gamma'} \psi_{\Gamma'}(\omega)\, B_{\Gamma\Gamma'}(\vec{r})$$

$$V(\vec{r},\omega)\,\psi_{\Gamma'}(\omega) = \sum_{\Gamma''} V_{\Gamma'\Gamma''}(\vec{r})\,\psi_{\Gamma''}(\omega)$$

$$U_{k\Gamma}(\vec{r},\omega) = \sum_{\Gamma'} u_{\Gamma\Gamma'}(\vec{r})\,\psi_{\Gamma'}(\omega)$$

$$\left[E + \lambda(\varepsilon_\Gamma - \varepsilon_{\Gamma'}) - T_e\right] B_{\Gamma\Gamma'} - \sum_{\Gamma''} V_{\Gamma'\Gamma''} B_{\Gamma\Gamma''}(\vec{r}) = u_{\Gamma\Gamma'}(\vec{r})$$

$$\boxed{B_{\Gamma\Gamma'} \sim \lambda^0}$$ + Diskuse

– Ano, $B_{\Gamma\Gamma'}$ je řádu λ^0, ale suma pro $\Delta^{(+)}_{\vec{k}\Gamma} = \sum_{\Gamma'} \psi_{\Gamma'}(\omega) B_{\Gamma\Gamma'}(\vec{r})$ je nekonečná a obecně může změnit charakter λ^n. Proto je adiabatická aproximace užitečná jenom v případech, kdy dodatečné fyzikální vlastnosti způsobí, že zmíněná sumace je konečná.