Lekce IX

Metoda parciálních vln

- vychází z atomárních metod 40-50-tých let
- Poprvé použita pro diatomikum, kaio 1960
- V problémech hledání vázaných stavů molekul byla opuštěna a nahrazena mnoho-centrickými bazemi GTO, STO, ..
- V problémech rozptylu používána dodnes, Itikawa, F.A. Gianturco
- Výhodou je, že pracuje v asymptotických stavech
- Většina prezentovaných metod ji dodatečně používají
- Odvození pro anizotropní potenciál $V(\vec{r})$
- Motivace

$$V(\vec{r}) = \underbrace{V_e(\vec{r})\,\delta(\vec{r}-\vec{r}\,')}_{\text{lokální interakce}} + \underbrace{W(\vec{r},\vec{r}\,')}_{\text{nelokální část}}$$

$W(\vec{r},\vec{r}\,')$ .... výměnná interakce v HF aproximaci

.... komplikovaná korelační interakce, která postihuje odezvu molekuly na přítomnost rozptylovaného elektronu

Řešíme Schrödingerovu rovnici v 3D

$$\left[-\tfrac{1}{2}\nabla^2 - E\right]\psi(\vec{r}) = -V_e(\vec{r})\,\psi(\vec{r}) - \int d^3\vec{r}\,'\, W(\vec{r},\vec{r}\,')\,\psi(\vec{r}\,'),$$

Zvolíme střed expanze, a rozvíjíme do parciálních vln:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r}\sum_{\ell' m'} u_{\ell' m'}(r)\, Y_{\ell' m'}(\hat{r})$$

Dosadíme do Schr. ~~rovnice~~ rovnice a vyprojektujeme na $Y_{\ell m}$. Konkrétně aplikujeme $-2r\int d\hat{r}\, Y^*_{\ell m}(\hat{r})$

Použijeme identitu:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r}\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{\hat{L}^2}{2r^2}\right](r\psi(r,\vartheta,\varphi))$$

Výsledkem je soustava svázaných integro-diferenciálních rovnic

$$\boxed{\left[\frac{d^2}{dr^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}+k^2\right]u_{lm}(r) = 2\sum_{l'm'}V_{lm}^{l'm'}(r)u_{l'm'}(r) + 2\sum_{l'm'}\int_0^\infty dr'\, W_{lm}^{l'm'}(r,r')u_{l'm'}(r')}$$

$$V_{lm}^{l'm'}(r) \equiv \int d\hat{r}\; Y_{lm}^*(\hat{r})\, V_e(\vec{r})\, Y_{l'm'}(\hat{r})$$

$$W_{lm}^{l'm'}(r) \equiv rr'\int d\hat{r}\, d\hat{r}'\, Y_{lm}^*(\hat{r})\, W(\vec{r},\vec{r}')\, Y_{lm}(\vec{r})$$

- Pojďme zanedbat nelokální člen. Dále $(lm)\equiv i$ a $j\equiv(l'm')$

$$\boxed{\left[\frac{d^2}{dr^2}-\frac{l_i(l_i+1)}{r^2}+k^2\right]u_i(r) = 2\sum_{k} V_{ik}(r)\,u_k(r)}$$

Pro l_{max} máme $N=(l_{max}+1)^2$ rovnic

<u>Matematika</u>: Řešení je specifikováno volbou 2 ze 4 okrajových podmínek: $u_i(0)$; $u_i(\infty)$; $u_i'(0)$; $u_i'(\infty)$

Bez volby podmínek máme $2N$ řešení:
N .. regulárních a N ... neregulárních. Substituce $\psi=\frac{1}{r}\sum_i u_i Y_i$ ale fixuje $u_i(0)=0$, tím odpadnou iregulární. Takže máme N řešení, které uložíme do N sloupců a přidáme index j, který indexuje nezávislá řešení:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}-\frac{l_i(l_i+1)}{r^2}\right]u_{ij}(r) = 2\sum_k V_{ik}(r)\,u_{kj}(r)$$

Na začátku jsme se vydali hledat 1 řešení ψ 3-d Schr. rovnice, ale matematika nám řekla, že řešení je N:

$$\psi_j(\vec{r}) = \frac{1}{r}\sum_i u_{ij}(r)\,Y_i(\hat{r})$$

(Přesněji ∞ řešení, protože dimenze N je velikost angulárního prostoru, který jsme uřízli přes l_{max})

- Otázka: které z řešení $\psi_j(\vec{r})$ je rozptylové řešení

s asymptotikou $\psi^{(+)}_{\vec{k}}(\vec{r}) \xrightarrow{r\to\infty} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + f(\vartheta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}$?

- Odpověď: žádné, ale správná lineární kombinace (je opět řešení Schr. rovnice) $\psi^{(+)}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_j a_j \psi_j(\vec{r})$ tuto asymptotiku mít může.

Důkaz a poznámky. Dokážeme tak získat amplitudu $f(\vartheta,\varphi)$ ze sady řešení $u_{ij}(r)$?

Pro $r\to\infty$ je řešení $u_{ij}(r)$ lineární kombinací volných řešení

$$u_{ij}(r) \xrightarrow{r\to\infty} e^{-i(kr-l_j\frac{\pi}{2})}\delta_{ij} - e^{i(kr-l_j\frac{\pi}{2})}S_{ij}$$

Chceme

$$\psi^{(+)}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{r}\sum_j a_j \psi_j(\vec{r}) = \sum_{ij} a_j u_{ij}(r) Y_i(\hat{r}) \xrightarrow{r\to\infty} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + f(\vartheta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}$$

Pro $r\to\infty$ máme:

$$\frac{1}{r}\sum_{ij} a_j Y_i(\hat{r})\left[e^{-i(kr-l_j\frac{\pi}{2})}\delta_{ij} - e^{i(kr-l_j\frac{\pi}{2})}S_{ij}\right] = \frac{4\pi}{kr}\sum_i i^{l_i}\left[e^{i(kr-l_i\frac{\pi}{2})} - e^{-i(kr-l_i\frac{\pi}{2})}\right]\frac{1}{2i}Y_i^*(\hat{k})Y_i(\hat{r})$$
$$+ f(\vartheta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}$$

$$\boxed{a_j = \frac{2\pi i}{k}\, i^{l_j}\, Y_j^*(\hat{k})}$$

$$\boxed{f(\vartheta,\varphi) = -\frac{2\pi i}{k}\sum_{ij} Y_j^*(\hat{k})\left[S_{ij}-\delta_{ij}\right]Y_i(\hat{r})}$$

- Rotační perioda molekul při pokojové teplotě $\sim 10^{-12}$ s
- Interakční čas elektronu s 1eV a interakční oblasti 20Å $\sim 10^{-14}-10^{-15}$ s.

$\Rightarrow$ V první aproximaci je molekula rotačně fixní, popsána smíšeným stavem s náhodnou orientací

Integrální účinný průřez σ se spočte integrací $|f(\hat{k},\hat{r})|^2$ přes $\hat{r}$ a průměrováním přes $\hat{k}$:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k} \int d\hat{r}\, |f(\hat{k},\hat{r})|^2$$

$$|f(\hat{k},\hat{r})|^2 = \frac{4\pi^2}{k^2} \sum_{\substack{ij\\mn}} \left(Y_i(\hat{r}) \underbrace{[S_{ij} - \delta_{ij}]}_{T_{ij}} Y_j^*(\hat{k}) \right) \left(Y_m^*(\hat{r}) [S_{mn} - \delta_{mn}]^* Y_n(\hat{k}) \right)$$

$$\boxed{\sigma = \frac{\pi}{k^2} \sum_{ij} |T_{ij}|^2} \boxed{= \frac{\pi}{k^2} \sum_{ij} |S_{ij} - \delta_{ij}|^2}$$

– Diagonalizace $S = U \Lambda U^+$; $\Lambda_k = e^{2i\delta_k}$; $S_{ij} = \sum_k U_{ik} e^{2i\delta_k} U_{jk}^*$

δ_k ... vlastní fázové posuny (eigenphases)

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2} \sum_{ij} (S_{ij} - \delta_{ij})(S_{ij} - \delta_{ij})^* = \frac{\pi}{k^2} \sum_{ij} \left[\sum_k U_{ik} (e^{2i\delta_k} - 1) U_{jk}^* \right] \left[\sum_l U_{il}^* (e^{2i\delta_l} - 1)^* U_{jl} \right]$$

$$\boxed{\sigma = \frac{\pi}{k^2} \sum_k |e^{2i\delta_k} - 1|^2 = \frac{4\pi}{k^2} \sum_k \sin^2 \delta_k}$$

zobecněná unitární limita

Pro $V(\vec{r}) = V(r)$: $\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_l (2l+1) \sin^2 \delta_l$