

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

УДК 544.147.5; 544.183.4

ОСОБЕННОСТИ ТЕОРИИ РЕЗОНАНСНОГО РАССЕЙЯНИЯ
ЭЛЕКТРОНОВ НА АТОМАХ

© 2021 г. С. О. Адамсон^{1*}, Д. Д. Харлампи², Г. В. Голубков^{1, 3},
Ю. А. Дьяков^{1, 4}, С. Я. Уманский¹, М. Г. Голубков¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Московский педагогический государственный университет, Москва, Россия

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

⁴Исследовательский центр экологических изменений, Академия Синика, Тайбэй, Тайвань

*E-mail: sergey.o.adamson@gmail.com

Поступила в редакцию 02.02.2021;

после доработки 09.03.2021;

принята в печать 22.03.2021

При рассмотрении многих задач физики плазмы используются кинетические уравнения, для решения которых требуются сечения упругого и неупругого рассеяния электронов на атомах и молекулах. Для построения сечений требуются современные расчеты характеристик резонансного рассеяния электронов, которые основаны на применении методов, оперирующих с комплексным гамильтоном. Метод комплексного абсорбирующего потенциала (КАП) используется для подобного класса задач, но характеризуется неустойчивыми оценками параметров резонансов. В настоящей работе для одноканальной проблемы с явной параметризацией матрицы рассеяния проведен анализ особенностей метода КАП. Показано, что в зависимости от выбора начальных условий существует два типа КАП-траекторий с действительными пределами при стремлении комплексного масштабирующего множителя к нулю. Траектории первого типа характеризуются наличием оптимальной точки, а траектории второго типа – наличием замкнутого участка в окрестности резонанса. Также показано, что при конечных значениях масштабирующего множителя КАП-траектория не проходит через резонанс. Данные выводы качественно подтверждаются результатами независимого применения метода КАП к расчетам модельных и многоэлектронных систем.

Ключевые слова: комплексный абсорбирующий потенциал, оптический потенциал, метод стабилизации, резонансные состояния.

DOI: 10.31857/S0207401X21100022

1. ВВЕДЕНИЕ

При решении многих важных задач физики плазмы используются кинетические уравнения, для решения которых используются сечения упругого и неупругого рассеяния электронов на атомах и молекулах. Наибольший интерес для химической физики верхней атмосферы представляют сечения для энергий столкновения, не превышающих порога ионизации. Эти сечения рассчитываются теоретически или оцениваются в пучковых экспериментах [1].

Теоретические расчеты, большинство из которых основано на использовании метода парциальных волн, также весьма трудоемки. Основные сложности здесь обусловлены тем, что потенциалы взаимодействия электрона с атомами известны довольно плохо, а для многоэлектронных систем они не могут быть введены однозначно. Понятие

потенциала взаимодействия в этом случае весьма условно, так как задача рассеяния электрона на атоме является многочастичной и в общем случае описывается оператором многоэлектронного взаимодействия. При решении многоэлектронной задачи используется “эффективный потенциал”, включающий поляризационное взаимодействие, кулоновское взаимодействие с остовом и потенциал обменного взаимодействия. Для большинства атомов хорошо установленным является поляризационный потенциал. Параметризация же потенциалов других типов связана с большими трудностями [2]. Более того, преобразование задачи рассеяния к одноэлектронному варианту с подгоночным эффективным потенциалом придает ей “полуэмпирический” характер. Тем не менее при соответствующем выборе параметров потенциала метод позволяет хорошо подогнать результаты расчета к экспериментальным данным.

В зависимости от постановки задачи фазы рассеяния и параметры автоионизационных резонансов вплоть до настоящего времени рассчитывались различными приближенными методами. Резонансам отвечают квазистационарные состояния непрерывного спектра электрона в поле возбужденного атома, где фазы рассеяния, как известно, резко изменяются [3].

Возможность расчета энергии и ширины резонансного состояния путем введения мнимого масштабируемого потенциала в исходный гамильтониан впервые была показана более тридцати лет назад [4–8]. Вычислительная процедура предполагала построение зависимости комплексных собственных значений стационарного уравнения Шредингера от масштабирующего множителя, а также проведение оценки энергии и ширины резонанса как геометрического центра замкнутой области при ее наличии у полученной зависимости (траектории). Теория подхода предполагала, что замкнутая область является следствием неполноты базиса, и при его пополнении должна стягиваться к одной из точек траектории [8]. Данный подход показал достаточную точность при решении модельных задач [4–9], хотя в работе [9] положение резонанса оценивалось по одной из точек траектории.

Ключевым моментом в развитии данного подхода стала работа [10], в которой было дано теоретическое обоснование и представлены результаты расчетов метастабильного $^2\Pi_g$ состояния аниона молекулы N_2 . Успешное применение данного подхода, получившего название “метод комплексного абсорбирующего потенциала” (КАП), и относительная простота его реализации в сравнении с методом комплексной координаты [11] стали причинами применения этого метода для расчетов резонансов в многоэлектронных системах. Достаточно полный список статей, посвященных расчетам многоэлектронных систем методом КАП, можно найти в [12]. Из работ, в него не вошедших, следует отметить работу [13], а также методические работы [14–20] и обзоры [21, 22].

При практическом использовании метода КАП используется единый базис атомных орбиталей (АО) для внутренней и внешней областей. Данный прием позволяет сохранить непрерывность волновой функции на границе внутренней и внешней областей, однако не позволяет отделить ошибки учета электронной корреляции во внутренней области от ошибок параметризации КАП. Эта особенность может быть устранена методом сшивки независимых решений на границе внутренней и внешней областей с использованием, например, формализма метода R -матрицы [23]. Подобные подходы с успехом использовались, в частности, для решения задач реакционного рассеяния [22, 24–26], а также при расчете парамет-

ров резонансов рассеяния методом комплексного масштабирования (комплексной координаты) [27, 28].

Разработку подхода, комбинирующего КАП и метод R -матрицы, необходимо начать с рассмотрения модельных проблем, решение которых позволит выявить его особенности и недостатки. По этой причине в настоящей работе рассматривается построение КАП-траекторий для случая явно параметризованной R -матрицы. Отметим, что данный тип модельных задач использовался при построении теории метода КАП [10], а также для качественного анализа поведения КАП-траекторий в окрестности резонансного полюса [12].

В разд. 2 работы рассмотрена модельная проблема, комбинирующая методы комплексного абсорбирующего потенциала и R -матрицы. В разд. 3 приведены детали расчета, а в разд. 4 обобщаются полученные результаты.

2. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МЕТОДА КАП

Пусть в области $r \geq R$ функция $\psi_{ext}(E, r)$ является решением уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{ext}(r) - E \right] \psi_{ext}(E, r) = 0. \quad (1)$$

Здесь m – масса движущейся частицы в потенциале $V_{ext}(r)$, \hbar – постоянная Планка. Допустим, что в области координат $r \geq R$ существует система функций $\{\phi_n(r)\}$ совместно с биортогонально сопряженной системой $\{\tilde{\phi}_n(r)\}$. Для их элементов должно выполняться следующее требование:

$$\int_R^\infty \tilde{\phi}_n(r) \phi_m(r) dr = \delta_{nm}, \quad (2)$$

где δ_{nm} – символ Кронекера. Свойство (2) позволяет представить функцию $\psi_{ext}(E, r)$ в виде рядов

$$\psi_{ext}(E, r) = \sum_n A_n \phi_n = \sum_n \tilde{A}_n \tilde{\phi}_n \quad (3)$$

с коэффициентами, определенными выражениями

$$A_n = \int_R^\infty \psi_{ext}(E, r) \tilde{\phi}_n(r) dr,$$

$$\tilde{A}_n = \int_R^\infty \psi_{ext}(E, r) \phi_n(r) dr.$$

Умножая уравнение (1) слева на функции $\tilde{\phi}_n(r)$ ($n = 1, 2, \dots$) и интегрируя по области $r \in [R, \infty)$, получаем

$$\int_R^\infty \tilde{\phi}_n(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{ext}(r) - E \right] \Psi_{ext}(E, r) dr =$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} W(\tilde{\phi}_n(r), \Psi_{ext}(E, r)) \Big|_{r=R} + \quad (4)$$

$$+ \int_R^\infty \Psi_{ext}(E, r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{ext}(r) - E \right] \tilde{\phi}_n(r) dr = 0,$$

где

$$W(f, g) = f \frac{\partial g}{\partial r} - g \frac{\partial f}{\partial r}$$

есть вронскиан, возникающий в результате интегрирования по частям слагаемого, содержащего вторую производную. Если использовать оператор Блоха [23, 29, 30] в виде

$$\hat{L}_b = \frac{\hbar^2}{2m} \delta(r - R) \left[\frac{\partial}{\partial r} - b(E) \Big|_{r=R} \right], \quad (5)$$

где $\delta(r - R)$ – дельта-функция, а величина

$$b(E) \Big|_{r=R} = \frac{\partial}{\partial r} (\ln \Psi_{ext}(E, r)) \Big|_{r=R}$$

является постоянной, то слагаемое, содержащее вронскиан в (4), можно представить в следующей интегральной форме:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial \Psi_{ext}(E, r)}{\partial r} F^T G(E) \tilde{F} - \Psi_{ext}(E, r) F^T G(E) \tilde{F}' \right) \Big|_{r=R} = -F^T A \Big|_{r=R} = -\Psi_{ext}(E, r) \Big|_{r=R}. \quad (8)$$

После приведения подобных слагаемых это уравнение преобразуется к виду

$$\frac{\hbar^2}{2m} F^T G(E) \tilde{F} \Big|_{r=R} =$$

$$= R(E) \left(\frac{\hbar^2}{2m} F^T G(E) \tilde{F}' - 1 \right) \Big|_{r=R}, \quad (9)$$

где $R(E) \Big|_{r=R} = (b(E))^{-1} \Big|_{r=R}$ – элемент R -матрицы.

Если предположить, что при $0 \leq r \leq R$ имеется уравнение

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{int}(r) - E \right] \Psi_{int}(E, r) = 0, \quad (10)$$

для решения которого при $\Psi_{int}(E, r)$ ($\Psi_{int}(E, r = 0) = 0$) выполняются условия непрерывности

$$\Psi_{int}(E, r) \Big|_{r=R-0} = \Psi_{ext}(E, r) \Big|_{r=R+0}, \quad (11)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} W(\tilde{\phi}_n(r), \Psi_{ext}(E, r)) \Big|_{r=R} =$$

$$= -\int_R^\infty \Psi_{ext}(E, r) \hat{L}_s \tilde{\phi}_n(r) dr. \quad (6)$$

Для проведения дальнейшего исследования следует представить волновую функцию Ψ_{ext} в виде ряда (3), объединяя коэффициенты A_n , функции $\tilde{\phi}_n(r)$ и их производные в векторы-столбцы

$$A = \begin{bmatrix} A_1 \\ \dots \\ A_n \end{bmatrix}, \quad \tilde{F} = \begin{bmatrix} \tilde{\phi}_1 \\ \dots \\ \tilde{\phi}_n \end{bmatrix}, \quad \tilde{F}' = \begin{bmatrix} \partial \tilde{\phi}_1 / \partial r \\ \dots \\ \partial \tilde{\phi}_n / \partial r \end{bmatrix},$$

а соответствующие интегралы – в матрицу H_{ext} с элементами

$$H_{nm}^{ext} = \int_R^\infty \phi_n(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{ext}(r) - E \right] \tilde{\phi}_m(r) dr.$$

После этого преобразуем (4) в матричную форму:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial \Psi_{ext}(E, r)}{\partial r} \tilde{F} - \Psi_{ext}(E, r) \tilde{F}' \right) \Big|_{r=R} +$$

$$+ (H_{ext} - IE) A = 0. \quad (7)$$

Далее, умножая (7) слева на произведение вектора-строки $F^T = |\phi_1 \dots \phi_n|$ и на матрицы $G(E) = (H_{ext} - IE)^{-1}$, получаем следующее уравнение:

$$\frac{\partial \Psi_{int}(E, r)}{\partial r} \Big|_{r=R-0} = \frac{\partial \Psi_{ext}(E, r)}{\partial r} \Big|_{r=R+0}, \quad (12)$$

то, используя (9), можно восстановить значение $R(E) \Big|_{r=R}$ на границе внутренней и внешней областей по известному значению энергии. В частности, этот подход применялся при комбинировании методов R -матрицы и комплексного масштабирования [27, 28], а также при построении теории метода КАП [10].

В этом методе гамильтониан системы $\hat{H}(s)$ представляется в виде

$$\hat{H}(s) = \hat{H}_0 + sV_{КАП}, \quad (13)$$

где \hat{H}_0 – исходный гамильтониан, s – масштабирующий параметр и $V_{КАП}$ – абсорбирующий потенциал, вид которого зависит от исходного гамильтониана системы. В частности, для радиальной проблемы (10) абсорбирующий потенциал будет удовлетворять условиям

$$V_{\text{КАП}} = 0, \quad r < R, \quad (14)$$

$$\text{Re}(V_{\text{КАП}}) > 0, \quad r \geq R, \quad (15)$$

где R – точка наложения потенциала [10]. Строгих требований к виду поглощающего потенциала здесь не предъявляется, поэтому при решении радиальной задачи используются потенциалы $\sim r^\beta$, $\beta \geq 2$ [9, 10].

С целью оценки положения резонансного состояния для значений параметра $s = -i\eta_1, -i\eta_2, \dots, -i\eta_n$ (η_n – действительное число и $\eta_{n+1} > \eta_n$) решается уравнение

$$\hat{H}(s)\psi(s) = E(s)\psi(s). \quad (16)$$

Здесь $\psi(s)$ – собственная функция и $E(s)$ – собственное число. Предполагается, что при наличии резонанса траектория $E(s)$ имеет так называемую оптимальную точку $E(\tilde{s})$, в которой функция $|E(\tilde{s}) - E_{\text{res}}|$ имеет минимальное значение (величина $E_{\text{res}} = E_0 - i\Gamma/2$, где E_0 – энергия и Γ – ширина резонанса). Отметим, что оптимальная точка в методе КАП определяется неоднозначно, так как было предложено несколько вариантов ее определения, приводивших к близким оценкам энергии и ширины резонанса [10].

Рассмотрим теперь применение уравнения (9) для построения КАП-траекторий. Как и в [10], возьмем поглощающий потенциал вида

$$V_{\text{ext}}(r) = \frac{s}{2}(r - R)^2, \quad (17)$$

где $s = -i\eta$ – масштабирующий множитель. Для разложения $\psi_{\text{ext}}(E, r)$ выберем функции Эрмита

$$\tilde{\phi}_n(x) = C_n H_n(x) \exp(-x^2/2). \quad (18)$$

Здесь $H_n(x)$ есть полином Эрмита n -й степени, переменная $x = \beta^{1/2}(r - R)$, где β – параметр, и $C_n = (\beta^{1/2}/2^n n! \pi^{1/2})^{1/2}$ – нормирующий коэффициент. Функции (18) можно рассматривать как решения задачи о гармоническом осцилляторе с массой m , потенциалом $V_\phi(r) = (\lambda/2)(r - R)^2$, величиной $\beta = (m\lambda)^{1/2}/\hbar$ и собственными значениями

$$E_n = \frac{\hbar^2 \beta}{m} \left(n + \frac{1}{2}\right) = \hbar \sqrt{\frac{\lambda}{m}} (n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

В случае $\beta > 0$ интегрирование функций (18) по интервалу $x \in (-\infty, +\infty)$ приводит к равенству

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\phi}_n(x) \tilde{\phi}_m(x) dx = \delta_{nm}. \quad (19)$$

Это условие доказывает ортонормированность системы функций $\tilde{\phi}_n(x)$. Более того, эта система является полной и замкнутой [31, 32].

Представляя (19) в виде суммы интегралов:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\phi}_n(x) \tilde{\phi}_m(x) dx = \int_0^{+\infty} \tilde{\phi}_n(x) \tilde{\phi}_m(x) dx + \int_0^{+\infty} \tilde{\phi}_n(-x) \tilde{\phi}_m(-x) dx = \delta_{nm}, \quad (20)$$

нетрудно заметить, что

$$\int_0^{+\infty} \tilde{\phi}_n(x) \tilde{\phi}_m(x) dx = \delta_{nm}/2, \quad (21)$$

$$\int_0^{+\infty} \tilde{\phi}_n(x) \tilde{\phi}_m(x) dx \neq 0, \quad (22)$$

в зависимости от того, является ли $n + m$ четным (21) или нечетным (22) числом. Из выражений (21), (22) следует, что функции четных и нечетных степеней образуют две взаимно неортогональные системы ортонормированных функций. При переходе к комплексным значениям параметра β свойства (21) и (22) сохраняются. Это позволяет определить биортогонально сопряженные функции как $\tilde{\phi}_n(x) = \phi_n(x)$. Необходимо отметить, что полнота системы функций Эрмита четных или нечетных степеней на всей комплексной плоскости значений x не доказана, но, по крайней мере, известно, что системы полиномов Эрмита являются замкнутыми, но необязательно полными [33, 34].

Так как ранее вывод уравнения (9) и его последующие преобразования проводились с использованием дополнительного условия $\tilde{F}'|_{r=R} = 0$ [10, 23, 28], разложим решение уравнения (1) $\psi_{\text{ext}}(E, r)$ в ряд по системе функций Эрмита четных степеней. В этом случае $\partial\phi_n(x)/\partial r|_{r=R} = 0$, и, как следствие, $F'|_{r=R} = \tilde{F}'|_{r=R} = 0$, что приводит к упрощению уравнения (9):

$$R(E)|_{r=R} = -\frac{\hbar^2}{2m} F^T G(E) F|_{r=R}. \quad (23)$$

Подставляя функции Эрмита в выражения для элементов матрицы H_{ext} , получаем

$$H_{nm}^{\text{ext}} = E_m \delta_{nm} + \frac{s - \lambda}{2} V_{nm}, \quad (24)$$

где

$$V_{nm} = \int_R^\infty \phi_n(r) (r - R)^2 \phi_m(r) dr.$$

Используя рекурсивное соотношение

$$H_{n+1}(x) - 2xH_n(x) + 2nH_{n-1}(x) = 0,$$

можно показать, что H^{ext} является трехдиагональной матрицей с ненулевыми элементами

$$V_{n,n} = (2n + 1/2)/\beta, \quad V_{n,n+1} = [(n + 1/2)(n + 1)]^{1/2}/\beta, \\ V_{n,n-1} = [n(n - 1/2)]^{1/2}/\beta.$$

Построение траектории $E(s)$ в методе КАП можно осуществить двумя способами: 1) определить функции $\{\tilde{\phi}_n(x)\}$ и далее решать уравнение (16) для всех требуемых значений параметра s , 2) масштабировать функции $\phi_n(x)$ в каждой точке траектории. Первый способ применялся в большинстве исследований многоэлектронных систем, так как не требует пересчета одно- и двухэлектронных интегралов. Второй способ был введен в качестве модельной проблемы при построении теории КАП [10]. Оба способа легко реализуются при решении уравнения (23): первый – за счет выбора параметра $\lambda > 0$, второй – наложением требования $s - \lambda = 0$. В этом случае в матрице H^{ext} сохраняются только диагональные элементы ($H_{nm}^{ext} = E_m \delta_{nm}$), что позволяет заменить (23) суммой

$$R(E)|_{r=R} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_n \frac{(\phi_n(r))^2}{E_n - E} \Big|_{r=R}, \quad (25)$$

включающей слагаемые с четными значениями $n = 2l$ ($l = 0, 1, 2, \dots$).

Подставляя в (25) значения E_n и $\phi_n(r)$ из (18) с учетом изменения нормировки ($C_n \rightarrow \sqrt{2}C_n$) и проводя необходимые преобразования, получаем

$$R(E)|_{r=R} = -\frac{1}{2\pi\beta^{1/2}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Gamma(l + 1/2)}{l!(l + 1/4 - z)}. \quad (26)$$

Здесь $\Gamma(x)$ – гамма-функция, l – целое число ($l = 0, 1, 2, \dots$).

$$z = \frac{E}{2\hbar} \sqrt{\frac{m}{\lambda}} = \frac{k^2}{4\beta},$$

$k = (2mE)^{1/2}/\hbar$ – волновое число. Входящий в (26) ряд можно привести к более удобному для анализа виду несколькими способами. Один из них был использован в работе [10], однако удобнее воспользоваться методом, приведенным в монографии [35]. С этой целью разделим слагаемые ряда на величину $\Gamma(a)\Gamma(a/2 - z)/\Gamma(1 + a/2 - z)$, где $a = 1/2$, и заменим отношения гамма-функций символами Похгаммера $(a)_n = \Gamma(a + n)/\Gamma(a)$. В результате исходный ряд (26) можно привести к следующему виду:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Gamma(l + 1/2)}{l!(l + 1/4 - z)} = \\ = \frac{\Gamma(a)\Gamma(a/2 - z)}{\Gamma(1 + a/2 - z)} \left[(a)_0 + \frac{(a)_1(a/2 - z)_1}{(1 + a/2 - z)_1} + \dots \right] = \quad (27) \\ = \frac{\Gamma(a)\Gamma(a/2 - z)}{\Gamma(1 + a/2 - z)} F(a, a/2 - z, 1 + a/2 - z; 1),$$

где $F(a, b, c; x)$ – гипергеометрическая функция Гаусса. При выполнении условий $\text{Re } c > \text{Re } b > 0$ и $\text{Re}(1 - a) > 0$ можно представить гипергеометрическую функцию следующим образом:

$$F(a, b, c; 1) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c - b)} \int_0^1 t^{b-1} (1-t)^{c-b-a-1} dt = \quad (28) \\ = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(b)\Gamma(c - b)} B(b, c - b - a) = \frac{\Gamma(c)\Gamma(c - b - a)}{\Gamma(c - b)\Gamma(c - a)},$$

где $B(x, y) = \Gamma(x)\Gamma(y)/\Gamma(x + y)$ – бета-функция. Как было показано ранее, исходные ограничения, налагаемые на величину параметров, можно заменить более слабыми условиями: $\text{Re}(c - a - b) > 0$ и $c \neq 0, -1, -2, \dots$ (см. [35], разд. 2.8). Для ряда (27) первое условие несущественно, так как выполняется при любых значениях z , а второе условие следует записать в виде $z \neq 5/4 + n$, где $n = 0, 1, 2, \dots$. Полагая, что последнее условие выполняется, подставим (28) в (27), что дает

$$\sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Gamma(l + 1/2)}{l!(l + 1/4 - z)} = \pi \frac{\Gamma(1/4 - z)}{\Gamma(3/4 - z)}, \quad (29)$$

а подстановка (29) в (26) приводит к окончательному выражению:

$$R(E)|_{r=R} = -\frac{1}{2\beta^{1/2}} \frac{\Gamma(1/4 - z)}{\Gamma(3/4 - z)}. \quad (30)$$

3. МЕТОД РАСЧЕТА

Для проверки эффективности метода КАП было проведено численное решение уравнений (23) и (30). В обоих случаях предполагалось, что функция $\psi_{int}(E, r)$ при $r \rightarrow R$ (для $r < R$) имеет вид

$$\psi_{int}(E, r) \sim e^{-ikr} - S(k)e^{ikr}, \quad (31)$$

где $S(k)$ – матрица рассеяния, k – волновое число. При наличии в системе нескольких изолированных резонансов Брейта–Вигнера матрицу рассеяния S можно представить как сумму

$$S(k) = S_0(k) - \sum_n \frac{iT_n}{E - E_n}, \quad (32)$$

где $S_0(k) = e^{2i\delta_0}$ – потенциальная (нерезонансная) часть матрицы рассеяния, δ_0 – нерезонансная

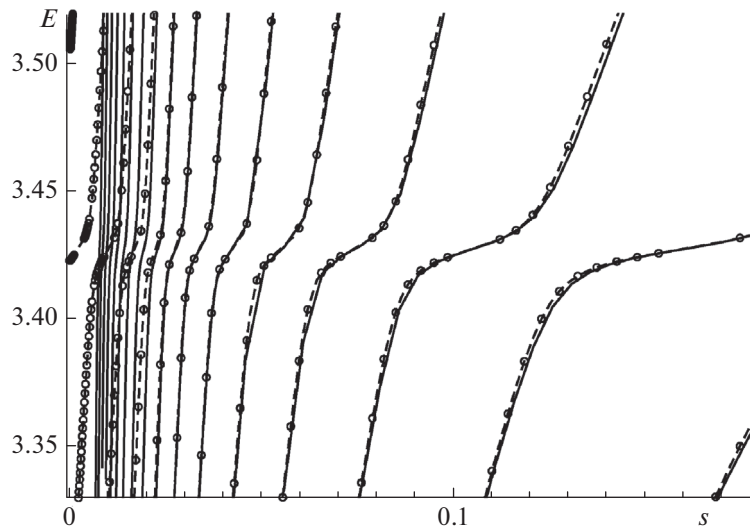


Рис. 1. Вид функции $E(s)$ при $s > 0$. Сплошные линии соответствуют полному набору функций, штриховые линии с точками (\circ) – конечному набору функций ($\lambda = 1.6$, $N = 100$).

компонента фазового сдвига, $E_n = E_{0n} - i\Gamma_n/2$ – положение n -го полюса, а T_n – комплексные числа [36]. Воспользовавшись свойством унитарности матрицы рассеяния при действительных значениях энергии, представление (32) можно заменить произведением:

$$S(k) = S_0(k) \prod_n \frac{E - E_n^*}{E - E_n}. \quad (33)$$

Параметризация матрицы рассеяния (33) предполагает наличие единственного резонанса с энергией $E_0 = 3.42639031 - 0.00638724i$ а.е., совпадающей с энергией низшего резонанса в потенциале из

работы [37] и постоянной нерезонансной компонентой фазового сдвига $\delta_0 = \pi/4$. Уравнения (23) и (29) решались итерационно с $R = 20$ а.е.; порог сходимости по энергии составлял 10^{-10} а.е. Масса частицы полагалась равной $m = 1$ а.е. Для вычисления гамма-функций комплексного аргумента был использован метод, описанный в работе [38]. Обращение трехдиагональной матрицы в (23) проводилось методом, предложенным в работе [39].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Умножение обеих частей (27) на величину $-ik$ и подстановка выражения (31) в уравнение (23)

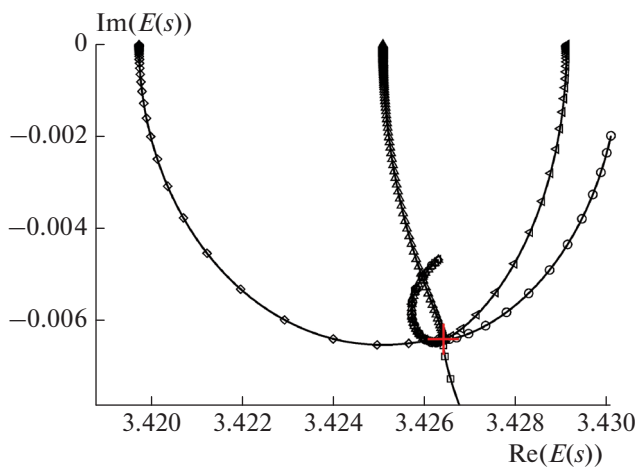


Рис. 2. КАП-траектории (полный набор функций) при следующих значениях λ : \circ – 0.01, \square – 0.0103, \diamond – 0.0106, \triangle – 0.0109, \triangleleft – 0.0112; знак “плюс” – положение резонанса.

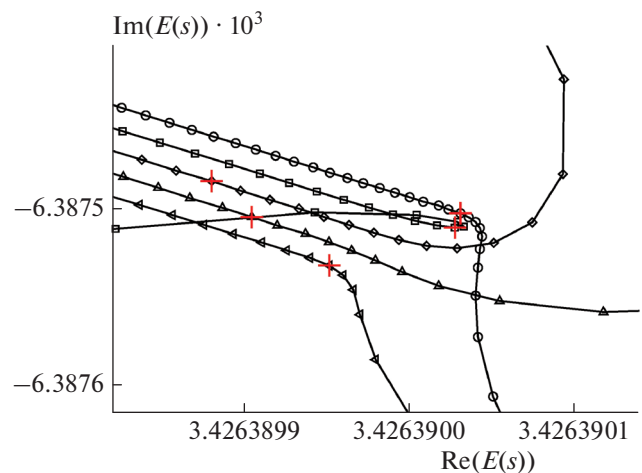


Рис. 3. Оптимальные точки КАП-траекторий (полный набор функций) при следующих значениях λ : \circ – 0.01, \square – 0.0103, \diamond – 0.0106, \triangle – 0.0109, \triangleleft – 0.0112; знак “плюс” – положение оптимальной точки.

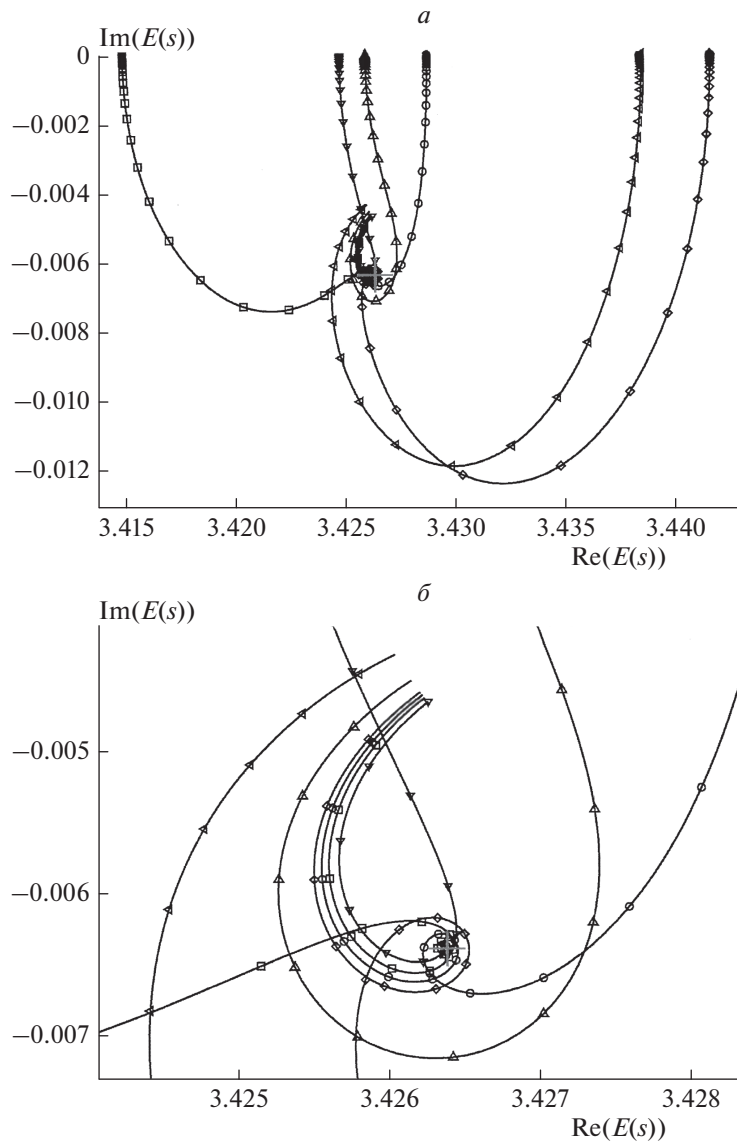


Рис. 4. КАП-траектории (полный набор функций) при следующих значениях λ : \triangleright – 0.1, \circ – 0.2, \square – 0.4, \diamond – 0.8, \triangle – 1.6, \triangleleft – 3.2; знак “плюс” – положение резонанса; a – общий вид траектории, b – окрестность оптимальной точки.

позволяют записать последнее в окончательном виде:

$$-ikR(E)|_{r=R} = \frac{e^{-ikr} - S(k)e^{ikr}}{e^{-ikr} + S(k)e^{ikr}} = i\sqrt{z} \frac{\Gamma(1/4 - z)}{\Gamma(3/4 - z)}. \quad (34)$$

Численное решение уравнений (23) и (34) позволяет построить КАП-траектории для случая явно параметризованной матрицы рассеяния. Для бесконечного набора функций при действительных значениях параметра s ($\lambda = s$) оба уравнения имеют только действительные корни, причем $E(s)$ является многозначной функцией, ветви которой имеют общий предел $E(s \rightarrow 0) \rightarrow 0$ и конечные пределы при $s \rightarrow \infty$. Для конечного набора

функций конечные пределы при $\lambda \rightarrow \infty$ сохраняются, а при $s \rightarrow 0$ каждая ветвь имеет конечный, отличный от нуля предел. Также можно отметить, что при $s > s_c$, где s_c – некоторое значение параметра s (для рассматриваемого примера $s_c \approx 0.02$), решения (23) приближаются к решениям (34) – см. рис. 1.

Из многозначности функции $E(s)$ при $s > 0$ следует, что для случая $s = \lambda - i\eta$ ($\eta > 0$) можно построить несколько КАП-траекторий с одинаковыми действительными пределами при $\eta \rightarrow 0$. Если в одной из точек КАП-траектории выполняется условие $E(s = i\eta) = E_0$, где E_0 – положение

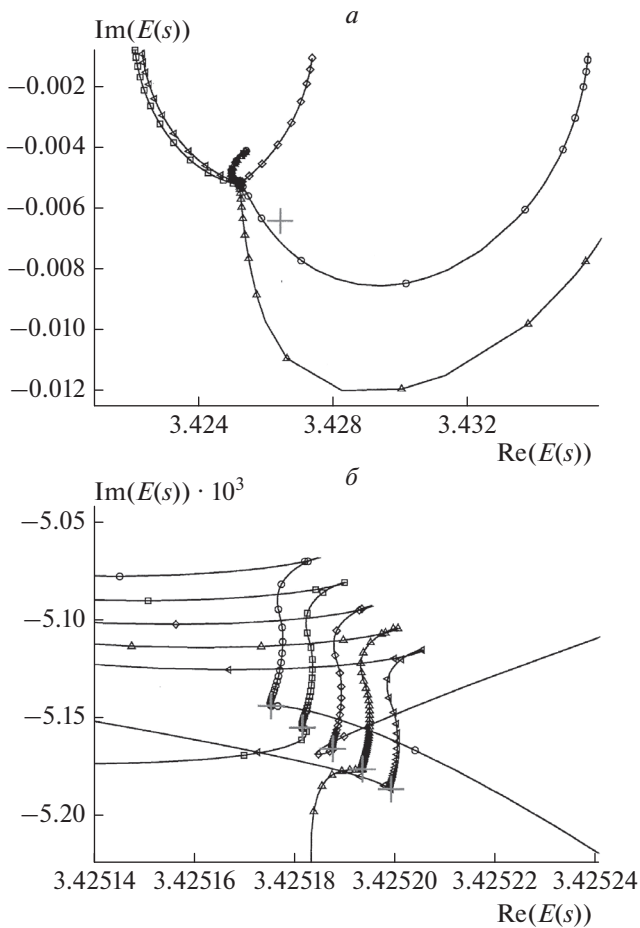


Рис. 5. КАП-траектории (конечный набор функций, $N = 100$): *a* – общий вид траекторий, знак “плюс” – положение резонанса; *б* – окрестность оптимальной точки, знак “плюс” – положение оптимальной точки; значения λ : \circ – 0.01, \square – 0.0103, \diamond – 0.0106, \triangle – 0.0109, \triangleleft – 0.0112.

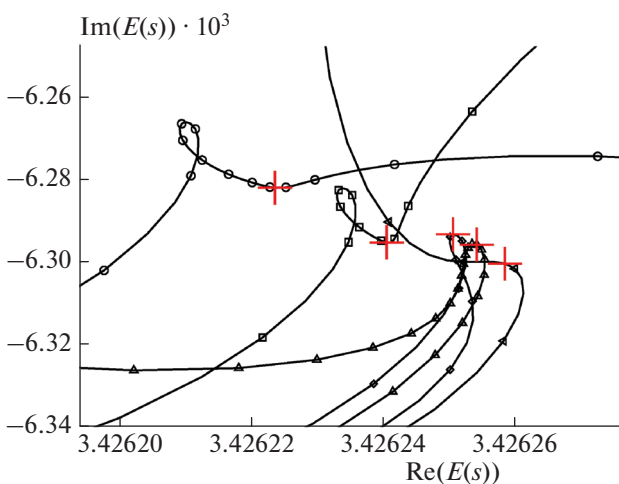


Рис. 6. КАП-траектории в окрестности оптимальной точки (конечный набор функций, $N = 100$) при следующих значениях λ : \circ – 100, \square – 200, \diamond – 360, \triangle – 400, \triangleleft – 500, знак “плюс” – положение оптимальной точки.

резонанса, то уравнение (34) упрощается до трансцендентного уравнения:

$$-ikR(E)|_{r=R} = i\sqrt{z} \frac{\Gamma(1/4 - z)}{\Gamma(3/4 - z)} = -1. \quad (35)$$

Используя свойства гамма-функции, несложно убедиться, что уравнение (35) не имеет решения. Отсюда следует, что условие $E(s = i\eta \rightarrow 0) \rightarrow E_0$, сформулированное в работе [10] для метода КАП, не выполняется.

При численном решении уравнения (34) найдено два вида КАП-траекторий. Траектории первого типа ($\lambda \leq 0.1$) разбиваются на две области точкой $\eta = \eta_{opt}$, в которой выполняется условие $\min = |\eta \partial E(s = i\eta) / \partial \eta|$ (в терминологии КАП – оптимальная точка [10]). В области $\eta < \eta_{opt}$, наблюдается сильная зависимость от малых изменений величины параметра λ , а при $\eta > \eta_{opt}$ – слабая. Оптимальная точка не совпадает с резонансом, но находится вблизи него (см. рис. 2, 3). Траектории второго типа ($\lambda > 0.1$) имеют оптимальную точку, и их вид полностью определяется выбором значения λ (см. рис. 4). Данные результаты в целом согласуются с опытом применения метода КАП к расчетам модельных и реальных систем [8, 10].

Оба типа траекторий обнаруживаются при решении уравнения (23), однако переход к траекториям второго типа имеет место только при больших значениях параметра $\lambda > 360$ (см. рис. 5, 6).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе для одноканальной проблемы с явной параметризацией матрицы рассеяния проведен анализ особенностей метода КАП. Показано, что в зависимости от выбора начальных условий существует два типа КАП-траекторий с действительными пределами при стремлении комплексного масштабирующего множителя к нулю. Траектории первого типа характеризуются наличием оптимальной точки, а траектории второго типа – наличием замкнутого участка в окрестности резонанса. Также показано, что при конечных значениях масштабирующего множителя КАП-траектория не проходит через резонанс. Данные выводы качественно подтверждаются результатами независимого применения метода КАП к расчетам модельных и многоэлектронных систем.

Проведенное исследование открывает новые возможности для описания целого ряда прикладных приложений, которые представляют большой интерес для химической физики нижней ионосферы [40]. Например, во внешнем электрическом поле Земли на высотах 80–95 км образуются высоковозбужденные состояния атомов, которые являются автоионизационными [41]. При этом

появляются медленные электроны, которые могут резонансно рассеиваться на атомах водорода и кислорода [42], что является особенно важным для кинетики формирования на этих высотах фотоионизационной плазмы [40]. Время жизни такой плазмы обычно не превышает 30 мин. В этот период наблюдается значительный рост ошибки позиционирования глобальных навигационных спутниковых систем [43]. Более детальное рассмотрение этих вопросов выходит за рамки настоящей работы и будет предметом будущих исследований.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А19-119010990034-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. Москва: Атомиздат, 1968.
2. Друкарев Г.Ф. Столкновения электронов с атомами и молекулами. М.: Наука, 1978.
3. Nesbet R.K., Lyons J.D. // Phys. Rev. A. 1971. V. 4. № 5. P. 1812.
4. Jolicard G., Austin E.J. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. № 1–2. P. 106.
5. Jolicard G., Austin E.J. // Chem. Phys. 1986. V. 103. № 2–3. P. 295.
6. Jolicard G., Perrin M.Y. // Chem. Phys. 1987. V. 116. № 1. P. 1.
7. Jolicard G., Humbert J. // Chem. Phys. 1987. V. 118. № 3. P. 397.
8. Jolicard G., Leforestier C., Austin E.J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 2. P. 1026.
9. Rom N., Lipkin N., Moiseyev N. // Chem. Phys. 1991. V. 151. № 2. P. 199.
10. Riss U.V., Meyer H.D. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1993. V. 26. № 23. P. 4503.
11. Reinhardt W.P. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 223.
12. Адамсон С.О., Харламиди Д.Д., Голубков Г.В. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 9.
13. Ingr M., Meyer H.D., Cederbaum L.S. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1999. V. 32. № 19. P. L547.
14. Sahoo S., Ho Y.K. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. V. 33. № 12. P. 2195.
15. Santra R., Cederbaum L.S. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 15. P. 6853.
16. Sajeev Y., Vysotskiy V., Cederbaum L.S. et al. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 21. 21102.
17. Landau A., Moiseyev N. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. № 16. 164111.
18. White A.F., Epifanovsky E., McCurdy C.W. et al. // J. Chem. Phys. 2017. V. 146. № 23. 234107.
19. Thodika M., Fennimore M., Karsili T.N.V. et al. // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. № 24. 244104.
20. Phung Q.M., Komori Y., Yanai T. et al. // J. Chem. Theor. Comp. 2020. V. 16. № 4. P. 2606.
21. Santra R., Cederbaum L.S. // Phys. Rep. 2002. V. 368. № 1. P. 1.
22. Muga J.G., Palao J.P., Navarro B. et al. // Phys. Rep. 2004. V. 395. № 6. P. 357.
23. Zvijac D.J., Heller E.J., Light J.C. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1975. V. 8. № 7. P. 1016.
24. Huarte-Larranaga F., Gimenez H., Aguilar A. et al. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 291. № 3–4. P. 346.
25. Huarte-Larranaga F., Gimenez H., Aguilar A. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 14. P. 5761.
26. Huarte-Larranaga F., Gimenez H., Lucas J.M. et al. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 5. P. 1979.
27. Halley M.H., Delande D., Taylor K.T. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1992. V. 25. № 21. P. L525.
28. Halley M.H., Delande D., Taylor K.T. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1993. V. 26. № 12. P. 1775.
29. Bloch C. // Nucl. Phys. 1957. V. 4. P. 503.
30. Schneider B.I. // Phys. Rev. A. 1981. V. 24. № 1. P. 1.
31. Szego G. Orthogonal polynomials. Providence, Rhode Island: Amer. Mathem. Soc., 1939.
32. Ахизер Н.И., Глазман И.М. Теория линейных операторов в гильбертовом пространстве. Т. 1. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1977.
33. Казьмин Ю.А. // Вестн. МГУ. Сер. 1, Математика, механика. 1960. № 2. С. 6.
34. Рындина В.В. // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1962. Т. 26. № 1. С. 143.
35. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Т. 1. М.: Наука, 1973.
36. Davies K.T.R., Baranger M. // Ann. Phys. 1962. V. 19. № 3. P. 383.
37. Bain R.A., Bardsley J.N., Junker B.R. et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1974. V. 7. № 16. P. 2189.
38. Zhang S., Jin J. Computation of Special Functions. N.Y.: John Wiley & Sons, 1996.
39. Ting T.C.T. // Quart. Appl. Math. 1964. V. 22. № 2. P. 105.
40. Kuverova V.V., Adamson S.O., Berlin A.A. et al. // Adv. Space Res. 2019. V. 64. № 10. P. 1876.
41. Голубков Г.В., Бычков В.Л., Арделян Н.В. и др. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 7. С. 23.
42. Голубков Г.В., Маслов Т.А., Бычков В.Л. и др. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 10. С. 47.
43. Голубков Г.В., Манжелей М.И., Берлин А.А. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 3. С. 86.