

МЕТОД СИЛЬНОЙ СВЯЗИ В ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННО-АТОМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ

М. К. Гайлитис

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	665
2. Метод сильной связи и его результаты	666
3. Резонансы в сечениях и экстремальные свойства метода сильной связи	672
4. Проблемы и обобщения	674
5. Заключение	682
Цитированная литература	683

1. ВВЕДЕНИЕ

В квантовой механике рассеяние электрона на атоме описывается уравнением довольно простого вида — уравнением Шрёдингера с потенциалом кулоновского взаимодействия всех электронов между собой и с ядром. Однако оно является дифференциальным уравнением в частных производных от многих переменных, и при фактическом решении возникают значительные математические трудности. Пока энергия падающего электрона намного превышает энергию атомных электронов — проблемы нет: падающий электрон пролетает мимо атома столь быстро, что не успевает значительно изменить состояние атомных электронов и, тем более, почувствовать обратное воздействие этих изменений. Тогда взаимодействие между падающим электроном и атомом можно считать слабым и с помощью теории возмущений получить выражения для сечений рассеяния электрона, возбуждения и ионизации атома. Этот прием называется приближением Борна, и оно детально исследовано (см. ¹⁻³). С уменьшением энергии точность приближения Борна снижается. Большой практический интерес представляют расчеты сечений рассеяния при энергиях падающего электрона порядка энергии связи атомных электронов. В этом случае скорость рассеиваемого электрона не отличается существенно от скоростей атомных электронов, и в общем случае взаимодействие его с атомом нельзя рассматривать как возмущение. Поэтому приближение Борна дает результаты, правильные лишь по порядку величины.

Для расчетов в этом интервале энергий разработан и применяется ряд методов: метод сильной связи, метод искаженных волн, статическое приближение, метод поляризованных орбит, вариационные принципы Коона, Хюльтена, Рубинова и их модификации. Все они более трудоемки, чем приближение Борна. Большинство расчетов сделано методом сильной связи, а часть других методов является его вариантами. Например, статическое приближение означает, что в уравнениях метода сильной связи сохраняют лишь одно уравнение, соответствующее рассеянию на атоме в основном состоянии. Метод искаженных волн применим, если система

уравнений метода сильной связи распадается на две (или больше) подсистемы, связь которых между собой столь слаба, что ее можно учесть первым приближением теории возмущений. С развитием вычислительной техники, однако, уменьшается необходимость употреблять в таких случаях особый прием и соответственно сокращается число расчетов, проведенных методом искаженных волн. Метод поляризованных орбит, как по принципу, так и по результатам, близок к использованию псевдосостояний в обобщениях метода сильной связи.

В формулах статьи используются атомные единицы $e = \hbar = m_e = 1$.

2. МЕТОД СИЛЬНОЙ СВЯЗИ И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

Рассматривая рассеяние электрона на N электронном атоме при полной энергии, орбитальном и спиновом моментах E , L и S , необходимо найти такие полностью антисимметричные решения уравнения Шрёдингера

$$(\mathcal{H} - E) \Psi = 0, \quad (1)$$

которые, если устремить координаты одного электрона к бесконечности, ведут себя согласно

$$\Psi_j \underset{r_{N+1} \rightarrow \infty}{\sim} \sum_i \frac{\psi_i}{r_{N+1} \sqrt{k_i}} (e^{-i[k_i r_{N+1} - (\pi l_i/2)]} \delta_{ij} - e^{i[k_i r_{N+1} - (\pi l_i/2)]} S_{ij}), \quad (2)$$

и этим определяется матрица рассеяния S . Через

$$\begin{aligned} \psi_i = \sum_{M_i, m, M_{s_i}, \mu} (L_i l_i M_i m | LM) (S_i \frac{1}{2} M_{s_i} \mu | SM_s) \times \\ \times \psi_{ia}(X_1, \dots, X_N) \chi_{1/2, \mu}(\sigma_{N+1}) Y_{l_i m}(r_{N+1}) \end{aligned} \quad (3)$$

обозначены линейные комбинации произведений атомных функций ψ_{ia} , спиновых функций рассеянного электрона χ и сферических функций Y , зависящих от его направления, с коэффициентами Клебша — Гордана, соответствующими рассматриваемым моментам L , S . В граничном условии (2) необходимо суммировать по основному состоянию атома и тем возбужденным состояниям, которые при заданной энергии E можно возбудить.

Точные решения уравнения (1) неизвестны. Так как оно является дифференциальным уравнением в частных производных $3(N+1)$ переменных, непосредственно численно интегрировать его тоже не удастся. При небольших энергиях приближение Борна дает недостаточно точные результаты. Поэтому применяют прямые методы расчета, в которых гамильтониан \mathcal{H} заменяют другим, решения которого можно найти путем численного интегрирования, причем они должны быть близки к точным решениям уравнения (1).

Свободу выбора приближенных методов существенно ограничивает тот факт, что в граничных условиях (2) содержатся атомные волновые функции. Поэтому решения приближенного уравнения должны вести себя на бесконечности в той же форме (2), отличаясь от точного решения только элементами S -матрицы.

В силу этого, в так называемом методе сильной связи^{1, 4-10} для приближенной волновой функции выбирается форма по возможности ближе к форме граничного условия (2):

$$\Psi^t = A \sum_i \psi_i \frac{F_i(r_{N+1})}{r_{N+1}}. \quad (4)$$

В формуле (4) оператор A антисимметризует функцию, F_i — пока произвольные радиальные функции рассеянного электрона.

Данный метод является обобщением на задачи непрерывного спектра метода Хартри — Фока, используемого для расчета дискретного спектра. Впервые для исследования электронно-атомных столкновений его использовали Месси и Моор¹¹ в 1932 г.

Систему уравнений для функций F_i проще всего получить, подставляя (4) в уравнение (1), умножая поочередно на каждую из включенных в сумму (4) функций ψ_j^* и интегрируя по всем переменным, за исключением r_{N+1} ,

$$\int \psi_j^* (\mathcal{H} - E) \Psi^t dX_1 \dots dX_N d\Omega_{N+1} = 0. \quad (5)$$

Ту же самую систему можно вывести, используя выражение (4) в вариационном принципе для матрицы рассеяния и требуя, чтобы различие между приближенной и точной S -матрицами было квадратично мало по сравнению с различием между приближенной и точной функциями. Если бы формула (4) не содержала оператора антисимметризации, получилась бы система обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка, которых будет столько же, сколько функций F_i . Антисимметризация несколько усложняет ситуацию, уравнения получаются не дифференциальные, но интегродифференциальные

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k_j^2 - \frac{l_j(l_j+1)}{r^2} \right] F_j(r) = 2 \sum_i \left(V_{ji}(r) F_i(r) + \int_0^\infty W_{ji}(r, r') F_i(r') dr' \right). \quad (6)$$

В обменных членах вычисляемые функции F_i входят в подынтегральное выражение.

Уравнения (5), (6) можно записать и в более общем виде. Следуя Фешбаху¹², введем проекционный оператор Q_i , который из любой функции тех же аргументов, что и в Ψ^t , выделяет часть, ортогональную всем функциям вида (4) с произвольными F_i . Обозначая $P_i = 1 - Q_i$, получим систему (5) в виде

$$(P_i \mathcal{H} P_i - E) P_i \Psi^t = 0. \quad (7)$$

Видно, что уравнения приближения сильной связи отличаются от точного уравнения (1) заменой \mathcal{H} на $P_i \mathcal{H} P_i$ — на исходный гамильтониан, умноженный с обеих сторон на проекционный оператор P_i .

Разные приближения и их операторы P_i отличаются числом и выбором функций ψ_i в сумме (4). Граничные условия (2) можно удовлетворить, только если сумма (4) содержит все состояния, возбуждение которых возможно при рассматриваемой энергии. Поэтому наиболее грубое, но не противоречивое, приближение метода сильной связи заключается в учете всех этих состояний, соответствующих так называемым открытым каналам, и пренебрежении всеми остальными. Операторы P_i, Q_i такого приближения обозначим через P, Q . Приближение можно улучшить путем включения в сумму (4) состояний, возбуждение которых энергетически невозможно (закрытые каналы). Можно ожидать, что с увеличением числа функций, соответствующих закрытым каналам, точность приближения монотонно возрастает, поскольку операторы P_i выделяют все большую, а Q_i — все меньшую часть пространства функций

$$P < P_i < 1, \quad Q > Q_i > 0, \quad (8)$$

и уравнение (7) приблизится к точному (1).

Учет сильной связи

Атом	Год	Связанные атомные состояния	Литература
H	1962	$1s-2s-2p$	24-31
	1965	$1s-30$ корреляции	32
	1966	$1s-2s-2p-16$ корреляции	33
	1966	$1s-2s-2p-3s-3p-3d$	34, 35
	1967	$1s-2s-2p-20$ корреляции	36
	1969	$1s-2s-2p-2\bar{p}$	37
	1970	$1s-2s-2p-3s-3\bar{p}-3\bar{d}$	38, 39
	1970	$1s-2s-2p-3s-3\bar{p}, E > E_{10n}$	40
	1974	$1s-2s-2\bar{p}, E > E_{10n}$	41
	1974	$1s-2s-2p-3d-3s-4s-5s-3\bar{p}-4\bar{p}-5\bar{p}-4\bar{d}, E > E_{10n}$	42
He ⁺	1964	$1s-2s-2p$	43, 44
	1964	$1s-2s-2p-3s-3p$	45
	1966	$1s-2s-2p-16$ корреляции	33
	1967	$1s-2s-2p-3s-3p-3d$	46
	1969	$1s-2s-2p-20$ корреляции	47
He	1966	$1s^2 1S-1s2s^3 1S-1s2p^3 1P$	48-52
	1966	$1s^2 1S-1s2s^3 1S-1s3s^3 S$	53
	1967	$1s^2 1S-32$ корреляции	54
Li ⁺	1970	$1s^2 1S-1s2s^3 1S-1s2p^3 1P$	55
Li	1964	$2s-2p$	56-62
	1967	$2s-2p-3s$	63
	1969	$2s-2p-3d$	64
Be ⁺	1967	$2s-2p$	65
C ³⁺	1972	$1s^2 2s-1s^2 2p$	66
N ⁴⁺	1966	$1s^2 2s-1s^2 2p$	67
Be	1974	$1s^2 2s^2 1S-1s^2 2s2p^3 1P$	68
C ²⁺	1972	$1s^2 2s^2 1S-1s^2 2s2p^3 1P$	69
N ³⁺	1973	$1s^2 2s^2 1S-1s^2 2s2p^3 1P$	70
N ²⁺	1973	$1s^2 2s^2 2p^2 2P-1s^2 2s2p^2 (2D-2S)$	71
C	1967	$1s^2 2s^2 2p^2 (3P-1D-1S)$	49, 71-73
N ⁺	1966	$1s^2 2s^2 2p^3 (3P-1D-1S)$	49, 72, 74, 75
	1970	$1s^2 2s^2 2p^2 3P-1s^2 2s2p^3 (3D-5S-3P)$	76
	1974	$(1s^2 2s^2 2p^2 + 1s^2 2p^4) (3P-1D-1S)-1s^2 2s2p^3 (3D5S-3P)$	77
O ²⁺	1968	$1s^2 2s^2 2p^2 (3P-1D-1S)$	49, 70, 72, 73
	1969	$1s^2 2s^2 2p^2 (3P-1D-1S)-1s^2 2s2p^3 5S$	78
	1969	$1s^2 2s^2 2p^2 (3P-1D-1S)-1s^2 2s2p^3 3D$	78
N	1967	$1s^2 2s^2 2p^3 (4S-2D-2P)$	49, 71-73
	1973	$1s^2 2s^2 2p^3 (4S-2D-2P)-1s^2 2s2p^4 4P$	70
	1973	$1s^2 2s^2 2p^3 (4S-2D-2P)-1s^2 2s2p^3 4P$	70
O ⁺	1968	$1s^2 2s^2 2p^3 (4S-2D-2P)$	72, 73
	1973	$1s^2 2s^2 2p^3 (4S-2D-2P)-1s^2 2s2p^4 4P$	70
O	1967	$1s^2 2s^2 2p^4 (3P-1D-1S)$	49, 72, 73, 79
	1973	$1s^2 2s^2 2p^4 (3P-1D-1S)-1s^2 2s^2 2p^3 3p^3 P$	70
	1973	$1s^2 2s^2 2p^4 (3P-1D-1S)-1s^2 2s^2 2p^3 3s^3 D$	70
	1974	$1s^2 2s^2 2p^4 (3P-1D-1S)-1s^2 2s^2 2p^3 3s$ $(3S-3D-3P)-1s^2 2s^2 2p^3 \bar{n}d (3S-3D-3P)$	80

Продолжение

Атом	Год	Связанные атомные состояния	Литература
Ne ⁺	1967	$1s^2 2s^2 2p^5 \ ^2P - 1s^2 2s^2 2p^6 \ ^2S$	49, 81
Ar ⁺	1967	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \ ^2P - 1s^2 2s^2 2p^6 3s 3p^6 \ ^2S$	49, 81
Na	1965	$3s - 3p$	57-62
	1972	$3s - 3p - 3d - 4s$	82-83
Mg ⁺	1967	$3s - 3p - 3d$	65
Mg	1970	$3s^2 \ ^1S - 3s 3p \ ^3, ^1P$	68, 84, 85
K	1965	$4s - 4p$	57, 58, 60, 61, 86
Ca ⁺	1968	$4s - 4p - 3d$	87, 88
Ca	1975	$4s^2 \ ^1S - 4s 4p \ ^3, ^1P$	68
Sr	1975	$5s^2 \ ^1S - 5s 5p \ ^3, ^1P$	68
Cs	1965	$6s - 6p$	57, 58, 60, 61, 89
Ba	1975	$6s^2 \ ^1S - 6s 6p \ ^3, ^1P$	68

Метод непосредственно применим только при энергиях ниже порога ионизации, пока число возбуждаемых состояний конечно и число уравнений в системе (6) тоже конечно.

С помощью метода сильной связи пока получены результаты трех видов. Во-первых, численным интегрированием системы (6) на ЭВМ вычислены эффективные сечения рассеяния и возбуждения. Полученные при этом волновые функции в ряде случаев были использованы для нахождения сечений фотоионизации. Во-вторых, поскольку уравнения (6) — приближенные, исследовано, как влияет на результаты изменение числа функций, включенных в сумму (4), и выявлены величины, которые при этом меняются монотонно¹³⁻¹⁵. Такова, например, фаза рассеяния, которая с увеличением числа членов в Ψ^T может только возрастать. Поэтому вычисленное значение фазы всегда меньше точного. В-третьих, система (6) позволяет сделать качественные выводы о поведении сечений с изменением энергии. Получены формулы, описывающие поведение сечений вблизи порогов разных каналов, когда одно или несколько k_j малы. Это — обобщение метода длины рассеяния и эффективного радиуса для многоканальной задачи с учетом поляризуемости атома и других дальнедействующих сил¹⁶⁻²³.

Остановимся подробнее на том, что до сих пор подсчитано методом сильной связи. В таблице приведено, для каких атомов и в каких приближениях сделаны расчеты. Таблица ориентировочная, для общего представления о том, что, когда и как считалось, где опубликовано. Указаны только расчеты с учетом сильной связи по крайней мере двух состояний и обмена. Не указаны расчеты, применявшие приближения поляризованных орбит, искаженных волн или Борна. В таблицу включены и расчеты, в которых часть закрытых каналов выбрана в виде линейной комбинации конечного числа квадратично интегрируемых корреляционных функций (указано число функций), и расчеты, использующие функции псевдосостояний (символы надчеркнуты). Если менее точное приближение использовалось одновременно с более точным или после него, в таблице оставлено только более точное. Год указывает, когда численные результаты данного приближения были впервые опубликованы. В большинстве случаев считалось упругое рассеяние и переходы между всеми состояниями-

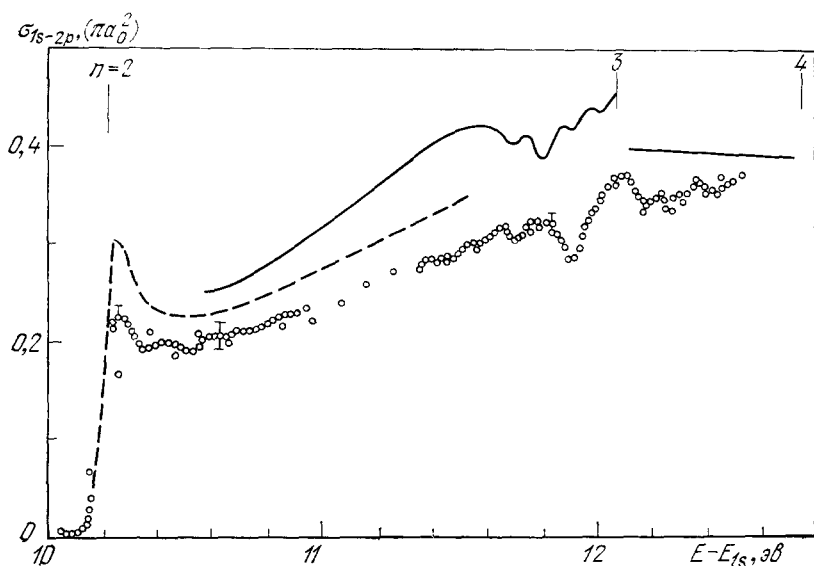


Рис. 1. Энергетическая зависимость сечения возбуждения электронами уровня $2p$ атома водорода.

Сплошная кривая — расчет в $1s-2s-2p-3s-3p-3d$ -приближении⁸⁵, штриховая — расчет в $1s-2s-2p-2a$ -корреляционном приближении⁸⁶. Приведенные кривые усреднены по спектру электронов шириной $0,07 \text{ эВ}$. Представлены также экспериментальные результаты⁹⁰.

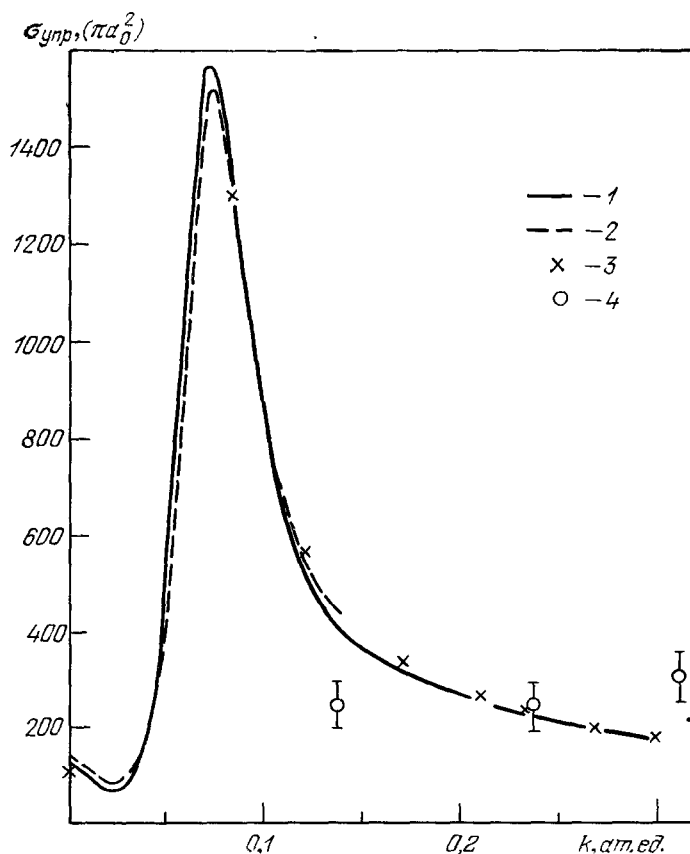


Рис. 2. Полное сечение упругого рассеяния электронов на атомах Li в $2s-2p$ -приближении.

1 — результаты Синфайлама и Несбета⁸⁰, вычисленные методом Несбета, 2 — результаты Норк-рота⁸¹, 3 — результаты Каруле⁸⁸, 4 — эксперимент⁸¹.

ми, сильная связь которых учтена. Если некоторые состояния при данной энергии закрыты, исследованы вызванные ими резонансы в сечениях.

Из таблицы видно, что первые расчеты методом сильной связи были проведены в начале шестидесятых годов. Считались сечения упругого рассеяния и возбуждения нижайших уровней атома водорода в приближениях $1s - 2s - 2p$ и $1s - 2s - 2p - 3s - 3p - 3d$ (литература указана в таблице). Потом аналогично считались рассеяния на водородоподобном ионе He^+ , на атомах щелочных металлов Li, Na, K, Cs и на атоме гелия. На рис. 1—3 показаны результаты для сечений возбуждения $2p$ -уровня атома водорода и упругого рассеяния на Li и Na.

В дальнейшем вычислялись сечения рассеяния на C, N и O с учетом сильной связи между тремя нижайшими состояниями. Эти состояния имеют одинаковую конфигурацию электронов $1s^2 2s^2 2p^q$, но отличаются разными значениями L и S . В порядке возрастания энергии они таковы: $^3P - ^1D - ^1S$ для C и O, $^4S - ^2D - ^2P$ для N. Недавно подсчитаны рассеяния и возбуждение щелочноземельных атомов Mg, Ca, Sr, Ba.

Эти расчеты проводились независимо один от другого, на разных ЭВМ. Для каждой группы атомов программы расчета составлялись практически заново. Начиная с 1968 г., выявилось стремление создать универсальные программы, позволяющие считать рассеяние на любом атоме или ионе ^{49, 66, 69, 92-96}. Перед расчетом необходимо лишь «указать» счетной машине конкретный атом и те состояния, сильную связь которых хотят учесть. Эти программы — большого размера (на тысячи перфокарт) и составлены для мощных вычислительных машин.

Теперь несколько слов о том, как практически считают. Для многоэлектронных атомов сразу же встает вопрос о приближенных атомных волновых функциях и соответствующих значениях энергии. До сих пор обычно использовались функции метода самосогласованного поля Хартри — Фока. В расчетах рассеяния на щелочных и щелочноземельных элементах ^{56-60, 62 68, 85, 86} применялись численно табулированные функции ⁹⁷⁻¹⁰¹. В других программах радиальные части атомных функций часто аналитически аппроксимируют конечными суммами степеней и экспонент слетеровского типа

$$P(r) = \sum_{\alpha} C(\alpha) r^{I(\alpha)} e^{-\xi(\alpha)r}. \quad (9)$$

Для облегчения сравнения результатов с экспериментом вместо хартри-фоковских энергий часто вставляют экспериментальные. В некоторых универсальных программах предполагается использовать также и многоконфигурационные волновые функции, опять аппроксимируя их радиальную зависимость в форме (9).

Атомные функции подставляют в формулы (3), (4), (5), вычисляют потенциалы $V_{ji}(r)$ и ядра обменных интегралов $W_{ji}(r, r')$ системы (6). Для того чтобы проинтегрировать по углам, взаимодействие электронов разлагают по мультиполям, соответствующие угловые интегралы

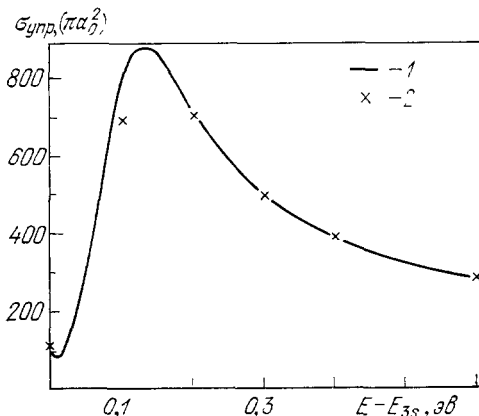


Рис. 3. Полное сечение упругого рассеяния электронов на атомах Na в $3s - 3p$ -приближении.

1 — результаты Норкросса ⁶¹, 2 — результаты Каруле ⁶⁸.

выражаются через коэффициенты Рака ⁷. В результате потенциалы выражаются через одномерные интегралы, содержащие радиальные функции атомных электронов. Аппроксимация (9) позволяет взять эти интегралы и получить аналитические формулы для потенциалов. Если пользуются табулированными радиальными функциями, интегралы вычисляют численно. Ядра обменных интегралов выражаются через радиальные функции атомных электронов $P_a(r)$ в виде

$$W_{ji}(r, r') = \sum_{a, b, \lambda} P_a(r) [A\gamma_\lambda(r, r') + B\delta_{\lambda, 0}] P_b(r'), \quad (10)$$

где

$$\gamma_\lambda(r, r') = \min\left(\frac{r^\lambda}{r'^{\lambda+1}}, \frac{r'^\lambda}{r^{\lambda+1}}\right), \quad (11)$$

A и B — константы, зависящие от i, j, a, b, λ .

До сих пор применялись три способа для численного решения системы интегродифференциальных уравнений (6). В первых расчетах обменные члены учитывались итерациями. Однако процесс итераций медленно сходится, иногда даже расходится.

В настоящее время обычно пользуются методом Друкарева — Мариота ^{102, 103}. В нем, учитывая, что ядра (10) являются конечными суммами произведений функций от r и r' , преобразуют (6) в систему обыкновенных дифференциальных уравнений более высокого порядка и систему линейных алгебраических уравнений. Третий прием предложен в работе ⁹ и запрограммирован в работе ⁶⁹. Интегродифференциальные уравнения с помощью формул численного интегрирования внутри атома преобразуют в матричные. Матрицы здесь большой размерности, для работы с ними необходимы особо составленные подпрограммы. Вне атома обменные члены исчезают и уравнения системы (6) становятся дифференциальными.

Дифференциальные уравнения во всех трех методах интегрируют численно, обычно с переменным шагом интегрирования. При этом начальные условия для разных линейно-независимых решений

$$F_{iq}(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^{l_i+1} \delta_{iq}. \quad (12)$$

Матрицу рассеяния определяет граничное условие на бесконечности, накладываемое на линейные комбинации функций $F_{iq}(r)$:

$$\sum_q F_{iq}(r) c_{qj} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{k_i}} \left[\sin\left(k_i r - \frac{\pi l_i}{2}\right) \delta_{ij} + \cos\left(k_i r - \frac{\pi l_i}{2}\right) K_{ij} \right], \quad (13)$$

$$S = (1 + iK)(1 - iK)^{-1}.$$

Для сокращения интервала численного интегрирования граничное условие (13) улучшают. Используя мультиполярное разложение $V_{ji}(r)$ вне атома, выводят асимптотические формулы для решений (6) при больших r . Эти решения имеют вид (13), но перед синусом и косинусом появляются коэффициенты в виде разложения по обратным степеням r .

3. РЕЗОНАНСЫ В СЕЧЕНИЯХ И ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТОДА СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

Метод сильной связи имеет две важные проблемы: расчет резонансов в сечениях и вопрос о зависимости точности вычислений от использованного приближения. Они оказываются взаимосвязанными.

Как в расчетах, так и в экспериментах найдено большое число резонансов ^{104, 105}. Резонансы при рассеянии на атоме водорода видны

на рис. 1 и 4. Обычно встречаются две причины резонансов, либо в одном из открытых каналов потенциал имеет своеобразную форму — за довольно широким барьером расположена яма достаточной глубины и ширины, в которой рассеивающийся электрон временно связывается в автоионизационное состояние, либо электрон связывается в автоионизационное состояние в одном из закрытых каналов.

Резонансы второго типа называют резонансами Фешбаха. Фешбах исследовал их, записывая (1) в виде системы

$$P(\mathcal{H} - E)(P + Q)\Psi = 0, \quad (14)$$

$$Q(\mathcal{H} - E)(P + Q)\Psi = 0$$

и исключая из нее $Q\Psi$. Получается уравнение¹²

$$P(\mathcal{H} - E + W)P\Psi = 0, \quad (15)$$

$$W = P\mathcal{H}Q[Q(E - \mathcal{H})Q]^{-1}Q\mathcal{H}P,$$

которое математически эквивалентно уравнению Шрёдингера (1) и удобно для разных доказательств, так как по форме близко к (7). Для прямого решения (15) менее удобно, поскольку W , называемый поляризационным (или оптическим) потенциалом, содержит оператор $[Q(\mathcal{H} - E)Q]^{-1}$, явное выражение которого не известно. Поляризационный потенциал зависит от E и ответствен за резонансы. Так как Q выделяет закрытые при рассматриваемой энергии каналы, собственные значения сплошного спектра оператора $Q\mathcal{H}Q$ всегда выше E . Если он имеет также дискретные собственные значения, они соответствуют автоионизационным состояниям в закрытых каналах. Обычно они лишь слегка ниже границы сплошного спектра $Q\mathcal{H}Q$, т. е. порога возбуждения состояний закрытых каналов. Когда E близко к одному из этих собственных значений, в поляризационном потенциале появляется большой член, а в сечениях рассеяния резонанс. Если дискретные собственные значения не слишком близки одному к другому, резонансы имеют форму Брейт-Вигнера, а их ширины выражаются через квадраты матричных элементов $Q\mathcal{H}P$.

Разные приближения метода сильной связи соответствуют замене поляризационного потенциала различными приближенными выражениями. Сравнивая формулы (15) и (7), видим, что учет сильной связи только между открытыми каналами эквивалентен пренебрежению поляризационным потенциалом и, следовательно, вызванными им резонансами. Более точные приближения эквивалентны замене \mathcal{H} на $P_t\mathcal{H}P_t$, т. е. замене поляризационного потенциала на

$$W_t = P\mathcal{H}P_tQ[QP_t(E - \mathcal{H})P_tQ]^{-1}QP_t\mathcal{H}P, \quad (16)$$

при которой приближенные величины энергии резонансов получаются как собственные значения $QP_t\mathcal{H}P_tQ$. Так как $Q\mathcal{H}Q$ является ограниченным снизу оператором, его умножение с обеих сторон на проекционный оператор P_t поднимает все собственные значения вверх. Следовательно, вычисленные в приближении сильной связи значения энергии резонансов

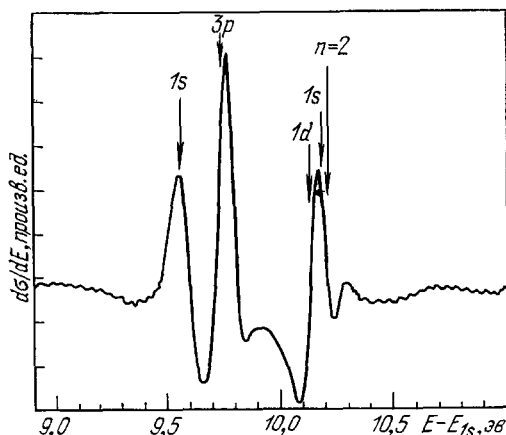


Рис. 4. Результаты экспериментального исследования серии резонансов в сечении упругого рассеяния электронов на атоме водорода ниже порога возбуждения¹⁰⁶.

Измерялась производная сечения по энергии. Стрелками указаны энергии резонансов, рассчитанные методом сильной связи.

получаются всегда над точными, и чем грубее приближение, тем выше. С улучшением приближения энергии резонансов монотонно спускаются вниз.

Если E ниже энергий всех резонансов, то оператор $Q(E - \mathcal{H})Q$ отрицателен, все его собственные и средние значения отрицательны. Его обратный оператор — тоже отрицательный. Поэтому и поляризационный потенциал получается отрицательным:

$$W < 0, \quad (17)$$

что приводит к притяжению рассеянного электрона к атому. Расчеты в приближении метода сильной связи эквивалентны замене W на оператор (16), который тоже получается отрицательным: $W_t < 0$. Однако входящий в (16) проекционный оператор P_t приводит к тому, что приближенно вычисленное притяжение рассеиваемого электрона к атому получается всегда слабее фактического

$$W < W_t, \quad (18)$$

и это можно математически строго доказать¹⁵. С улучшением приближения разность $W_t - W$ монотонно уменьшается. Эта зависимость в свою очередь вызывает монотонное изменение матриц и фаз рассеяния. Из теории возмущений следует, что с изменением потенциала на δW фаза и K -матрица меняются на

$$\begin{aligned} \delta\eta &= -2 \int_0^\infty F \delta W F dr, \\ \delta K &= -2 \int_0^\infty F^T \delta W F dr, \end{aligned} \quad (19)$$

где F — решения при неизменном потенциале.

В обоих интегралах знак подынтегрального выражения всегда совпадает со знаком изменения потенциала. Поэтому $\delta\eta$ и δK имеют знак, противоположный знаку δW . Следовательно, вычисленная в приближении сильной связи фаза рассеяния и K -матрица меньше точных и с улучшением приближения монотонно приближаются к точным снизу. Это позволяет прямо из расчетов оценить, какой результат точнее и учет каких закрытых каналов наиболее важен. Например, при рассмотрении упругого рассеяния точнее тот расчет и важнее те состояния, когда фаза рассеяния получается больше. Это, разумеется, выполняется лишь в том случае, когда численное интегрирование осуществлено достаточно точно. Говоря о монотонных зависимостях, мы предполагаем, что для открытых каналов используются точные атомные волновые функции. Если использовать приближенные атомные функции, монотонные зависимости выполняются тоже лишь приближенно.

4. ПРОБЛЕМЫ И ОБОБЩЕНИЯ

Ниже рассмотрим ряд трудностей, с какими сталкиваются, применяя метод сильной связи, и что делают для их уменьшения или полного преодоления. Основных трудностей две. Первая — в сумму (4) можно включить лишь небольшое число функций, и это снижает точность приближения. Вторая — программы расчета получаются длинными и требуют много машинного времени. Большая потребность машинного времени вызывается, в частности, тем, что вычисляют не отдельные числа, а семей-

ства кривых: для каждой парциальной волны — зависимость матриц рассеяния и сечений от энергии.

В принципе, включая в сумму (4) все атомные волновые функции, в том числе интегрируя по непрерывному спектру, мы имели бы разложение по полной системе функций и могли получить точные результаты. К сожалению, практически можно учесть лишь небольшое число дискретных состояний. Поэтому считать можно лишь рассеяния на низших состояниях, а вычислить сечение ионизации, не меняя метода, вообще нельзя.

Конечное число функций приводит также к неверному качественному поведению вычисленных сечений. Например, известно, что на больших расстояниях электрон притягивается к нейтральному атому в основном состоянии потенциалом $-\alpha/2r^4$, где

$$\alpha = 2 \sum_i \frac{|\langle \psi_{ip} | \sum_{t=1}^N r_t | \psi_{n_0s} \rangle|^2}{E_i - E_{n_0s}} \quad (20)$$

есть поляризуемость атома, из-за чего фаза упругого рассеяния при малых k^2 и $L \gg 1$ ведет себя согласно соотношению¹⁶

$$\operatorname{tg} \delta_L = \frac{\pi \alpha k^2}{(2L+3)(2L+1)(2L-1)}. \quad (21)$$

Подсчитанные методом сильной связи фазы рассеяния при малых энергиях тоже получают пропорциональными k^2 , однако с таким коэффициентом, как будто при вычислении поляризуемости в сумму (20) включили лишь те же функции, что и в сумму (4). В частности, для водорода в $1s - 2s - 2p$ -приближении при малых k^2 и $L \gg 1$ вычисленные фазы имеют лишь примерно 2/3 от их точных значений.

Подобные трудности стараются уменьшить, включая в сумму (4) помимо атомных функций и другие, которые называют функциями псевдосостояний. Поскольку характер подобных трудностей зависит от рассматриваемой энергии, с изменением энергии меняют и тип учитываемых псевдофункций. Пока псевдофункции употребляют лишь для закрытых каналов, используя для открытых атомные волновые функции, результаты сохраняют отмеченные выше экстремальные свойства.

Псевдофункцию, которая позволяет учесть правильную дипольную поляризуемость, с точностью до нормировочного множителя получают, рассматривая помещенный во внешнее электрическое поле атом в основном состоянии и выделяя из его волновой функции часть, пропорциональную внешнему полю. Она удовлетворяет неоднородному дифференциальному уравнению

$$(\mathcal{H}_{\text{ат}} - E_{n_0s}) \psi_p^- = \sum_{t=1}^N \mathbf{r}_t \psi_{n_0s}. \quad (22)$$

Для водорода ее радиальная часть^{107, 108}

$$P_{2p}^- = \text{const} \left(r^2 + \frac{r^2}{2} \right) e^{-r}. \quad (23)$$

Аналогично подсчитаны и функции псевдосостояний, дающих дипольную поляризуемость возбужденных состояний и квадрупольную поляризуемость основного состояния водорода¹⁰⁹⁻¹¹¹, а также дипольную поляризуемость^{80, 112} He, Ne, Ar, N, O. Численные расчеты рассеяния с учетом таких псевдосостояний проведены для H, He и O.

С увеличением энергии при небольших угловых моментах L требования к точности учета поляризуемости снижаются. Матисс и Оберои³⁹

нашли, что в этом случае получают большие по величине, т. е. более точные, фазы рассеяния, если учесть псевдофункции другого вида, такие, которые дают более низкие значения энергии основного и автоионизационных состояний иона H^- .

При дальнейшем увеличении энергии, особенно над порогом ионизации, ситуация опять радикально меняется. Появляется так много открытых каналов, что невозможно даже включить их все в сумму (4), чтобы удовлетворить граничные условия. Долгое время при таких энергиях методом сильной связи вообще не считали, поскольку не знали, что в такой ситуации делать. Недавно появились расчеты, в которых опять используется идея псевдосостояний⁴⁰⁻⁴². Для всех дискретных состояний, переходы между которыми считались, волновые функции атома водорода брались точными. Вместо остальных предложено брать функции, ортогональные к функциям точно учтенных атомных состояний, а в ином отношении произвольные. Из них составляют такие линейные комбинации S_i , что

$$\langle S_i | \mathcal{H}_{\text{ат}} | S_j \rangle = \bar{E}_i \delta_{ij}, \quad \langle S_i | S_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (24)$$

и считают методом сильной связи, как если бы у атома были состояния с функциями S_i и энергиями \bar{E}_i , надеясь небольшим числом псевдосостояний приближенно учесть переходы в бесконечно многие неучтенные атомные состояния. Для водорода над порогом ионизации таким способом подсчитаны возбуждение $2s$ - и $2p$ -уровней в приближении $1s - 2s - 2p - 3s - 3p$ и ионизация в приближении $1s - 2s - 2p$ ⁴¹. Для расчета сечений ионизации сперва вычисляют формальные сечения возбуждения $2s$ - и $2p$ -псевдосостояний, потом каждое умножают на весовой коэффициент непрерывного спектра в соответствующей псевдофункции и результаты складывают

$$\sigma_{\text{ion}} = \left(1 - \sum_{n=1}^{\infty} \langle 2s | ns \rangle^2\right) \sigma_{1s, 2s} + \left(1 - \sum_{n=2}^{\infty} \langle 2p | np \rangle^2\right) \sigma_{1s, 2p}. \quad (25)$$

Весовые коэффициенты записаны через суммы по дискретным состояниям для облегчения их непосредственного численного подсчета. Полученные в расчете сечения ионизации удивительно хорошо совпадают с экспериментальными.

Кроме использования псевдосостояний, точность расчета можно поднять и другими способами. Для выполнения граничных условий (2) лишь вклад открытых каналов $P\Psi$ должен иметь вид (4). Вклад закрытых каналов $Q\Psi$ можно учесть и в ином виде, в том числе как линейную комбинацию конечного числа заданных функций η_j

$$\Psi^t = A \sum_i \psi_i \frac{F_i(r_{N+1})}{r_{N+1}} + \sum_{j=1}^m c_j \eta_j. \quad (26)$$

Для расчета функций F_i получается система интегродифференциальных уравнений, для коэффициентов c_j — система алгебраических уравнений

$$(\eta_j | \mathcal{H} - E | \Psi^t) = 0. \quad (27)$$

Число функций η_j , которые называют корреляционными функциями, можно взять довольно большим, и среди их аргументов включить взаимные расстояния электронов. Соответствующие численные расчеты проведены для водорода и гелия.

В рассмотренном способе лишь закрытые каналы учитываются конечной системой линейных алгебраических уравнений (27). Можно и интегри-

рование уравнений для функций открытых каналов внутри атома преобразовать к решению системы алгебраических уравнений. Один из таких способов назван методом R -матрицы¹¹² и оформлен в виде универсальной программы для расчета рассеяния на произвольном атоме⁹⁶. Пробную функцию берут в виде (26). Выбирают расстояние a больше размеров атома, такое, что дальше все атомные функции можно считать практически нулями:

$$\psi_i = \eta_j = 0, \quad \text{если } r \geq a. \quad (28)$$

Тогда при $r \geq a$ функции F_i удовлетворяют обыкновенным дифференциальным уравнениям системы (6) без обменных членов

$$|W_{ji}(r, r') = 0, \quad (29)$$

с потенциалами, которые содержат лишь несколько отрицательных степеней

$$V_{ji}(r) = \sum_{\lambda} \frac{d_{ij}^{\lambda}}{r^{\lambda+1}}, \quad (30)$$

где d_{ji}^{λ} — мультипольные матричные элементы. При $r = a$ решения этих уравнений необходимо сплести с решениями внутри атома. Условия сплечения записывают в виде

$$F_i(a) = \sum_j R_{ij} \left(a \frac{dF_j(r)}{dr} - bF_j(r) \right) \Big|_{r=a}, \quad (31)$$

где b — произвольная постоянная. Для этого условия выбрана форма (31), потому что в теории ядерных реакций давно выяснено, как R -матрица выражается через решения следующей вспомогательной задачи.

Пусть E_q и $F_{iq}(r)$ — такие дискретные собственные значения и собственные функции, что

$$(\Psi_q | \mathcal{H} | \Psi_{q'}) = E_q \delta_{qq'}, \quad (\Psi_q | \Psi_{q'}) = \delta_{qq'} \quad (32)$$

при условии

$$a \frac{dF_{iq}(r)}{dr} \Big|_{r=a} = bF_{iq}(a), \quad (33)$$

где Ψ_q содержат $F_{iq}(r)$ в виде (26) и в матричных элементах (32) интегрирование по r проводится только в конечном интервале от 0 до a .

Тогда согласно^{113, 114}

$$R_{ij} = \frac{1}{2a} \sum_q \frac{F_{iq}(a) F_{jq}(a)}{E_q - E}. \quad (34)$$

Оба условия (31), (33) содержат произвольную постоянную b , матрица R от нее будет зависеть, однако конечные результаты — матрица рассеяния и сечения — от нее не должны зависеть.

Приближенные значения $F_{iq}(a)$ и E_q получают, подставляя в (26), (32) F_i в виде линейных комбинаций конечного числа, взаимно-ортогональных в интервале от 0 до a функций, которые все удовлетворяют граничному условию (33). В результате расчеты внутри атома сводятся к вычислению матричных элементов между этими функциями и последующему нахождению собственных значений и собственных векторов задачи (32). Важно, что этого не надо делать при каждой энергии E , а только один раз, что существенно экономит машинное время. Потом по формуле (34) для каждой энергии E вычисляют R -матрицу и, используя (31) как начальные условия, численно интегрируют систему (6) с потенциалами (30),

(29), от a до столь больших r , когда применимы асимптотические разложения решений и из (13) можно найти матрицы рассеяния. Модификации R -матричного метода предложены в ¹¹⁵⁻¹¹⁷.

Рассмотрим теперь, какого типа уравнения можно вывести, применяя основной принцип метода сильной связи — замену точного уравнения Шрёдингера (1) таким приближенным, но более простым уравнением, чтобы их решения были близкими и на больших расстояниях удовлетворяли граничным условиям одинакового типа (2). Это возможно лишь при выполнении важного требования: приближенное уравнение имеет нетривиальные решения при всех энергиях непрерывного спектра точного уравнения, а число линейно независимых решений у обоих уравнений должно совпадать. Если учтена сильная связь между всеми открытыми при данной энергии каналами, то для системы (6) это требование выполняется. Его обеспечивает дифференциальный оператор на левой стороне (6). Непрерывным спектром обладают как (1), так и (6), потому что в обоих случаях — дифференциальные уравнения: (1) в частных производных, а (6) — система обыкновенных. Требование выполняется и при учете части закрытых каналов в виде линейной комбинации (26) заданных квадратично интегрируемых функций, поскольку часть волновой функции, соответствующую открытым каналам, вычисляют, решая дифференциальные уравнения. Вид приближенной функции можно упростить и дальше, если часть, соответствующую открытым каналам, т. е. $P\Psi$, тоже представить линейной комбинацией заданных функций. Однако этим нарушается требование существования нетривиальных решений для всех энергий непрерывного спектра. В результате возникают серьезные затруднения. Тем не менее этот прием представляется заманчивым, поскольку отпадает трудоемкая и не очень точная процедура — численное интегрирование системы дифференциальных уравнений. Исследуем данный вопрос подробнее.

Пусть имеется задача с n открытыми каналами. Приближенную функцию можно составить в виде линейной комбинации

$$\Psi^t = \varphi\alpha + \eta\beta. \quad (35)$$

φ представляет собой строку $2n$ функций: первые n функций мы обозначим через S , а следующие — через C , причем при $r \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} S &\sim \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{k}} \sin \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right) \psi_i, \\ C &\sim \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{k}} \cos \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right) \psi_i; \end{aligned} \quad (36)$$

через η обозначена строка m функций, взятых из полной системы квадратично интегрируемых функций, причем число m можно менять. Коэффициенты α удобно разбить на две группы α_s и α_c ; α , α_s , α_c и β — это матрицы с $2n$, n , n и m строками соответственно, а каждый столбец относится к своему линейно-независимому решению, число которых равно числу открытых каналов n .

Уравнения для α и β можно найти аналогично тому, как получены (5) и (6). Воздействие оператора $\mathcal{H} - E$ на Ψ^t и требование ортогональности результата ко всем составляющим (35) φ и η дает

$$(\varphi | \mathcal{H} - E | \Psi^t) = 0, \quad (\eta | \mathcal{H} - E | \Psi^t) = 0. \quad (37)$$

Возникает система $2n + m$ уравнений

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{\varphi\varphi}\alpha + \mathcal{M}_{\varphi\eta}\beta &= 0, \\ \mathcal{M}_{\eta\varphi}\alpha + \mathcal{M}_{\eta\eta}\beta &= 0, \end{aligned} \quad (38)$$

в которой введены матричные обозначения

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{M}_{\varphi\varphi} &= (\varphi | \mathcal{H} - E | \varphi), & 2n \times 2n, \\ \mathcal{M}_{\varphi\eta} &= (\varphi | \mathcal{H} - E | \eta), & 2n \times m, \\ \mathcal{M}_{\eta\varphi} &= (\eta | \mathcal{H} - E | \varphi) = \mathcal{M}_{\varphi\eta}^T, & m \times 2n, \\ \mathcal{M}_{\eta\eta} &= (\eta | \mathcal{H} - E | \eta), & m \times m. \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Система (38) имеет нетривиальное решение, только если ее определитель равен нулю. При заданных функциях φ и η это условие выполняется лишь для дискретных значений энергии. Выше порога возбуждения необходимо $n > 1$ решений. Они существуют только, если ранг системы (38) из $2n + m$ уравнений равен $n + m$. Это означает, что все определители порядка больше, чем $n + m$, должны равняться нулю. Одновременно удовлетворить все эти условия и непосредственно применить систему (38) обычно не удается.

С другой стороны, величина $\Psi - S - CK$, где Ψ — точное решение и K — точная матрица реактанса, на бесконечности, должна стремиться к нулю как $O(r^{-2})$. Следовательно, ее можно разложить в ряд по функциям η , и при достаточно большом m есть основание считать приближение (35) довольно точным и ожидать, что с увеличением m точность будет расти.

Систему (38) удобно преобразовать к виду, содержащему лишь коэффициенты открытых каналов α . Это подобно введению поляризационного потенциала, переводящего точное уравнение Шрёдингера (1) в уравнение (15), которое определяет лишь часть открытых каналов волновой функции $P\Psi$. Из второго уравнения (38) выразим β через α :

$$\beta = -\mathcal{M}_{\eta\eta}^{-1} \mathcal{M}_{\eta\varphi} \alpha. \quad (40)$$

Подстановка (40) в (38) дает систему $2n$ уравнений

$$M \cdot \alpha = 0, \quad (41)$$

$$M = \mathcal{M}_{\varphi\varphi} - \mathcal{M}_{\varphi\eta} \mathcal{M}_{\eta\eta}^{-1} \mathcal{M}_{\eta\varphi}. \quad (42)$$

Удобно $2n \times 2n$ -матрицу M разбить на четыре $n \times n$ -матрицы

$$M \equiv \begin{pmatrix} M_{ss} & M_{sc} \\ M_{cs} & M_{cc} \end{pmatrix} \quad (43)$$

и (41) записать в виде

$$M_{ss} \alpha_s + M_{sc} \alpha_c = 0, \quad (44)$$

$$M_{cs} \alpha_s + M_{cc} \alpha_c = 0.$$

Система (44) состоит из $2n$ уравнений. Она должна иметь n нетривиальных решений, следовательно, ее ранг тоже должен быть n , поэтому половина ее уравнений линейно независимы, остальные — их линейные комбинации.

При $\alpha_s = 1$ согласно (13) $K = \alpha_c$ и при большом r

$$\Psi^t \sim S + CK. \quad (45)$$

В общем случае $K = a_c \alpha_s^{-1}$. Матрицу реактанса можно подсчитать как из первых n уравнений системы (44)

$$K = -M_{sc}^{-1} M_{ss}, \quad (46)$$

так и из последующих

$$K = -M_{cc}^{-1} M_{cs} \quad (47)$$

при условии, что матрицы M_{sc}^{-1} и M_{cc}^{-1} существуют.

В пределе $m \rightarrow \infty$ ранг системы (44) всегда равен n и оба результата, (46) и (47), совпадают.

При конечных m определитель системы (44) обычно отличен от нуля и уравнения (44) несовместимы. Это означает, что значения (46) и (47) будут различны, и встают вопросы, которое из них лучше и нельзя ли найти K точнее, учитывая как-то все уравнения (44). Кроме того, подсчитанные по формулам (46), (47) приближенные K -матрицы при конечном m часто получаются слегка несимметричными, а по принципу детального равновесия точная K -матрица строго симметрична.

Точность можно поднять, используя вариационные принципы¹¹⁸, в частности, Коона (48) или Рубинова (49):

$$K = \text{St} [K^t - 2 (\Psi^t | \mathcal{H} - E | \Psi^t)], \quad (48)$$

$$K^{-1} = \text{St} [K^{i-1} + 2 (\Psi^t | \mathcal{H} - E | \Psi^t)]. \quad (49)$$

Из условий стационарности следует, что, подставляя в (48) или (49) неточные волновые функции Ψ^t с неточными K^t , получим результаты с квадратично малыми ошибками по сравнению с ошибкой Ψ^t . Используя (47) как приближенное значение K^t , выбирая Ψ^t в виде (35) с $\alpha_s = 1$, $\alpha_c = K_t$, вычисляя β по формуле (40) и подставляя K^t и Ψ^t в (48), с учетом

$$M_{sc} - M_{cs}^T = \frac{1}{2} \quad (50)$$

получим

$$K = -2 [M_{ss} - M_{cs}^T M_{cc}^{-1} M_{cs}]. \quad (51)$$

Используя аналогично (46) и (49), находим

$$|K^{-1} = 2 [M_{cc} - M_{sc}^T M_{ss}^{-1} M_{sc}]. \quad (52)$$

Эти выражения дают симметричную K -матрицу. В наиболее точных до сих пор численных расчетах фаз e — H -рассеяния применялось выражение (51). Для $L = 0$ их подсчитал Шварц¹¹⁹ в 1961 г. В качестве η он использовал функции в форме Хиллерасса

$$e^{-\kappa(r_1+r_2)} r_1^i r_2^j r_1^k. \quad (53)$$

Аналогично Армстед¹²⁰ в 1968 г. подсчитал фазы при $L = 1$.

К более сложным процессам подобные методы долго не применялись в основном потому, что в расчетах Шварца фаза оказалась неустойчивой относительно коэффициента κ в экспоненте (53). При каждой энергии для большинства использованных Шварцем значений κ результаты были очень близки, однако при некоторых κ сильно отличались. Последние случаи он игнорировал, а в качестве конечного результата для каждой энергии брал среднее значение фаз при всех остальных κ . Это создало впечатление, что неупругие процессы, когда вычисляются не одно число — фаза, а матрицы, вариационными методами считать вообще не удастся. Неустойчивости Шварц объяснял тем, что в формуле (42) определитель матрицы $M_{\eta\eta}$ при некоторых κ обращается в нуль.

В 1968 г. Несбет^{121, 122} обратил внимание на то, что такое объяснение не вполне оправдано, поскольку матрица $M_{\eta\eta}^{-1}$ вызывает сингулярности одинаковой формы во всех элементах M -матрицы и с такими коэффициентами, что в (51) эти сингулярности в конечном итоге исчезают. Он указал, что по формуле (51) K -матрица имеет особенности при тех значениях κ , когда $\text{Det } M_{cc} = 0$, и вблизи таких κ более чувствительна к ошибкам именно элементов M_{cc} матрицы. Вычисленная же по формуле (52) K^{-1} наоборот, более чувствительна к ошибкам в M_{ss} в областях, где $|\text{Det } M_{ss}|$

мал. Несбет предложил сравнивать определители, и если

$$\left| \frac{\text{Det } M_{cc}}{\text{Det } M_{ss}} \right| \geq 1, \quad (54)$$

использовать (51), а в противоположном случае — сначала по (52) вычислить K^{-1} , затем, обращая, получить K .

В 1971 г. Сейлер и др.³¹ этот способ проверили, вычисляя e — H -рассеяние. Пробную функцию они брали в виде (4), в приближении сильной связи $1s - 2s - 2p$ -состояний. В ней для F_i использовали линейные комбинации бесселевых функций с полупелыми индексами (что соответствует φ в (35)) и функций $r^k e^{-\kappa r} c$ с разными k и κ (что соответствует η в (35)). Такой выбор пробной функции сводится к решению уравнений приближения сильной связи $1s - 2s - 2p$ -состояний методом Несбета. Результаты близки к результатам численного интегрирования²⁴⁻³⁰, а время расчета существенно меньше. Следовательно, метод Несбета можно использовать непосредственно для решения уравнений приближения сильной связи. Результаты соответствующих расчетов^{31, 50, 51, 95} опубликованы для рассеяния электронов на атомах H, He, Li, Na, K, C, N и O. На рис. 2 видно, как согласуются сечения упругого рассеяния электронов на Li, вычисленные методом Несбета, с сечениями, полученными численным интегрированием уравнений сильной связи.

Предложены и другие варианты метода¹²³⁻¹²⁵. Возможность и желательность улучшения его видны из следующих простых соображений. Из-за законов сохранения K -матрица клеточно диагональна. Каждая клетка имеет свою совокупность значений сохраняющихся величин. Можно подсчитать любую клетку в отдельности, составляя функцию (35) из членов, соответствующих определенным значениям сохраняющихся величин. Можно считать и несколько клеток совместно, используя в формуле (35) базис, составленный из всех функций, использованных при подсчете тех же клеток в отдельности. Тогда матрицы M_{ss} , M_{sc} , M_{cs} и M_{cc} тоже клеточно диагональны и составлены из матриц, полученных при независимом вычислении каждой клетки. Левая часть критерия (54) будет произведением левых частей, получаемых при независимых расчетах, поскольку определитель клеточно диагональной матрицы равен произведению определителей диагональных клеток. Если соотношение (54) выполняется для всех клеток, оно выполняется и при их совместном вычислении, в этом случае всегда используется формула (51), а результаты отдельного и совместного подсчетов совпадают. Аналогичное совпадение имеет место, когда (54) не выполняется ни для одной клетки. В остальных случаях часть клеток будет считаться по (51), другая — по (52). При совместном счете все клетки будут вычисляться по одной из формул (51) либо (52), в зависимости от выполнения (54). Это означает, что будет использована «геометрически в среднем» лучшая по рассматриваемым клеткам формула. Некоторые клетки будут считаться совместно по одной формуле, а при раздельном счете — по другой. Сильное различие результатов ожидается, правда, лишь при случайном совпадении, когда одновременно для одной клетки отношение в (54) очень большое и для нее явно неприменимо (52), а для другой отношение очень малое и неприменимо (51). Однако отсюда видно, что метод имеет элементы произвола. Выбор критерия (54) тоже не является строгим. Фактически ясно лишь, что (51) неприменима при очень малых, а (52) — при очень больших отношениях в (54). Требование менять формулы при в точности равных определителях наложено произвольно. Наконец, вместо (48), (49) можно пользоваться и другими вариационными принципами.



Как оптимальный вариант, Несбет и Оберои¹²⁵ предложили по мере изменения матрицы M непрерывно менять и используемый вариационный принцип так, чтобы критерий вида (54) выполнялся по возможности лучше, а нефизические сингулярности вообще не возникали. С этой целью выбирают такое унитарное преобразование U , которое

а) преобразует матрицу M в верхнюю треугольную матрицу (под главной диагональю у нее только нули)

$$M' = U^+ M U, \quad (55)$$

б) диагональные элементы в M' располагает в порядке возрастания их абсолютных величин.

Обе матрицы U и M' удобно разбить на четыре $n \times n$ -матрицы

$$U = \begin{vmatrix} U_{s0} & U_{s1} \\ U_{c0} & U_{c1} \end{vmatrix}, \quad M' = \begin{vmatrix} M'_{00} & M'_{01} \\ M'_{10} & M'_{11} \end{vmatrix}, \quad (56)$$

и первые n из $2n$ функций $\varphi' = \varphi U$ обозначить через φ'_0 , следующие n — через φ'_1 .

Граничное условие (45) заменяется на

$$\Psi \sim \varphi'_0 + \varphi'_1 K' \quad (57)$$

и этим определяется матрица K' . Матрицу реактанса можно выразить через U и K'

$$K = (U_{c0} + U_{c1} K') (U_{s0} + U_{s1} K')^{-1}. \quad (58)$$

Для K' в работе¹²⁵ выведен вариационный принцип типа Коона. В окончательном результате

$$K' = -M'^{-1}_{01} M_{00} \quad (59)$$

имеет лишь один член $M'_{10} = 0$ в силу треугольности матрицы M' , и второй член исчезает аналогично второму члену в формуле (51) при $M_{cs} = 0$. Показано, что M'^{-1}_{01} существует, следовательно, соотношение (59) нефизических сингулярностей не дает. Расположение диагональных элементов M' в возрастающем порядке приводит к наименьшему возможному отношению $|\text{Det } M'_{00} / \text{Det } M'_{11}|$, что указывает на оптимальный выбор вариационного принципа.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируя изложенное, можно сказать, что с начала шестидесятих годов методом сильной связи вычислены сечения упругого и неупругого рассеяния электронов на многих атомах и ионах. Исследовались также качественные особенности сечений, в том числе резонансы. Были усовершенствованы приемы расчета. Одновременно возросла техника и точность экспериментов. В результате существенно улучшилось совпадение экспериментальных и рассчитанных данных. В качестве примера на рис. 5 приведены измеренные Вильямсом¹²⁶ в 1974 г. абсолютные дифференциальные сечения упругого рассеяния электронов на атомах водорода. Указанные им экспериментальные ошибки заметно меньше различий результатов разных приближений метода сильной связи. Эксперимент практически совпадает как с расчетами, в которых использовались псевдофункции, учитывающие поляризацию атома, так и с расчетами, использующими корреляционные функции для закрытых каналов, и с вариационными расчетами. Результаты статического приближения и приближения сильной связи только $1s - 2s - 2p$ -состояний находятся уже за пределами экспериментальных ошибок. Отметим, что при малых ϑ кривые

не перпендикулярны оси ординат, как это часто экстраполируется в экспериментальных работах. Такое поведение сечений вызвано наличием

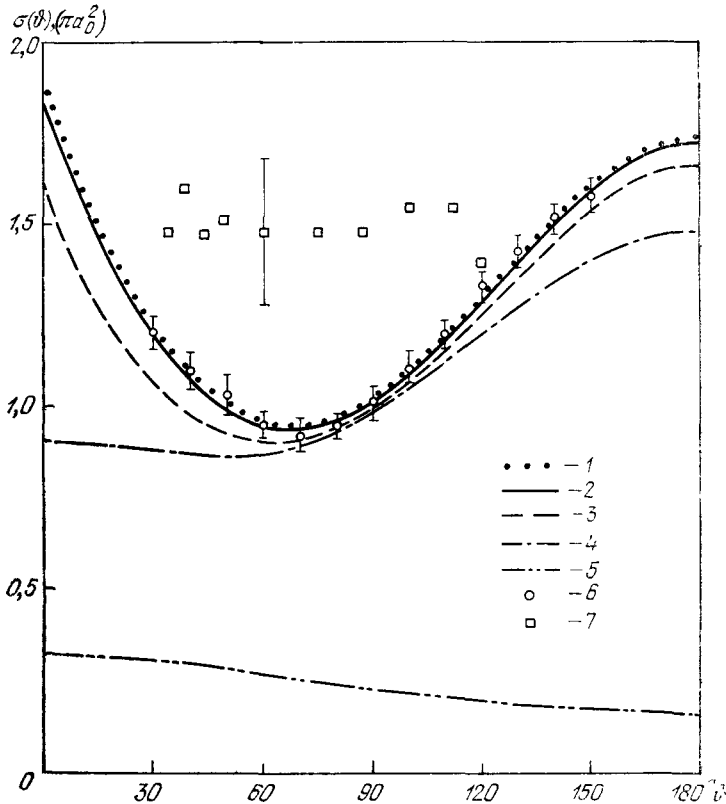


Рис. 5. Дифференциальные сечения упругого рассеяния на атомах водорода при $E - E_{1s} = 3,4$ эв $\approx 0,125$ ат. ед.

1 — вариационные расчеты (использованы s -, p - и d -фазы из работ ^{32, 119, 120} соответственно); 2 — $1s - 2s - 2p$ — $2p$ -приближение ³⁷; 3 — $1s - 2s - 2p$ -приближение; указанные приближения использовались для низших парциальных волн с моментами $L \leq 2$; Фазы рассеяния при $L \geq 3$ вычислялись по формуле (21); 4 — статическое приближение; 5 — борновское приближение; 6 — эксперимент Вильямса ¹²⁶; 7 — эксперимент Гилибоди и др. ¹²⁷ при 3,8 эв 1961 г.

поляризационного притяжения $-\alpha/2r^4$ между электронами и атомами ¹²⁸. На рис. 5 представлен и результат приближения Борна. Видна его явная несостоятельность при столь малой энергии.

В заключение я хотел бы поблагодарить Р. Х. Прошина за стимулирующие обсуждения.

Институт физики АН Латв. ССР,
Рига — Саласпилс

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Мотт, Г. Месси, Теория атомных столкновений, М., «Мир», 1969.
2. A. R. Holt, B. L. Moisevitch, in: Advances in Atomic and Molecular Physics, v. 4, N. Y.—L., Academic Press, 1968, p. 143.
3. Л. А. Вайнштейн, И. И. Собельман, Е. А. Юков, Сечения возбуждения атомов и ионов электронами, М., «Наука», 1973.
4. I. C. Percival, M. J. Seaton, Proc. Cambr. Phil. Soc. 53, 654 (1957).
5. P. G. Burke, K. Smith, Rev. Mod. Phys. 34, 458 (1962); K. Smith, The Calculation of Atomic Collision Processes, N.Y., J. Wiley, 1971.
6. Г. Ф. Друкарев, Теория столкновений электронов с атомами, М., Физматгиз, 1963.

7. И. И. Соболевман, Введение в теорию атомных спектров, М., Физматгиз, 1963.
8. R. Peterkop, V. Veldre, in: *Advances in Atomic and Molecular Physics*, v. 2, N.Y.—L., Academic Press, 1966, p. 263.
9. П. Бэрк, М. Ситон, в кн. *Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений*, М., «Мир», 1974, стр. 9—81; M. J. Seaton, *Comput. Phys. Comm.* 6, 247 (1974).
10. В. П. Жигунов, Б. Н. Захарьев, *Методы сильной связи каналов в квантовой теории рассеяния*, М., Атомиздат, 1974.
11. H. S. W. Massey, C. B. O. Mohr, *Proc. Roy. Soc. A* **136**, 289 (1932).
12. H. Feshbach, *Ann. Phys. (N. Y.)* 5, 357 (1958); **19**, 287 (1962).
13. I. Percival, *Proc. Phys. Soc. A* **70**, 494 (1957); *Phys. Rev.* **119**, 159 (1960).
14. Y. Hahn, T. F. O'Malley, L. Spruch, *ibid.* **128**, 932 (1962); **130**, 381 (1963); **B134**, 397, 911 (1964).
15. М. Гайлитис, *ЖЭТФ* **47**, 160 (1964).
16. T. F. O'Malley, L. Spruch, L. Rosenberg, *J. Math. Phys.* **2**, 491 (1961).
17. T. F. O'Malley, *Phys. Rev.* **130**, 1020 (1963).
18. М. Гайлитис, Р. Дамбург, *ЖЭТФ* **44**, 1644 (1963).
19. M. Gailitis, R. Damburg, *Proc. Phys. Soc.* **82**, 192 (1963).
20. а) М. Гайлитис, *ЖЭТФ* **44**, 1974 (1963); б) в кн. *Атомные столкновения*, Рига, Изд-во АН Латв.ССР, 1963, стр. 99.
21. M. J. Seaton, *Proc. Phys. Soc.* **88**, 801 (1966).
22. R. J. Damburg, *J. Phys.* **B2**, 1001 (1968).
23. М. Гайлитис, *Теор. и матем. физ.* **3**, 364 (1970).
24. P. G. Burke, H. M. Scheu, *Phys. Rev.* **126**, 147 (1962).
25. Р. Я. Дамбург, Р. К. Петеркоп, *ЖЭТФ* **43**, 1765 (1962); цит. в ²⁰⁶ сборник, стр. 17.
26. P. G. Burke, H. M. Scheu, K. Smith, *Phys. Rev.* **129**, 1258 (1963).
27. R. P. McEachran, P. A. Fraser, *Proc. Phys. Soc.* **82**, 1038 (1963).
28. R. Damburg, M. Gailitis, *ibid.*, p. 1068.
29. K. Omidvar, *Phys. Rev.* **A133**, 970 (1964).
30. R. Marriott, M. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 722 (1968).
31. G. J. Seiler, R. S. Oberoi, J. Callaway, *Phys. Rev.* **A3**, 2006 (1971).
32. М. К. Гайлитис, в кн. *Эффективные сечения столкновений электронов с атомами*, Рига, Изд-во АН Латв.ССР, 1965, стр. 155.
33. P. G. Burke, A. J. Taylor, *Proc. Phys. Soc.* **88**, 549 (1966).
34. P. G. Burke, S. Ormonde, W. Whitaker, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 800 (1966).
35. P. G. Burke, S. Ormonde, W. Whitaker, *Proc. Phys. Soc.* **92**, 319 (1967).
36. A. J. Taylor, P. G. Burke, *ibid.*, p. 336.
37. P. G. Burke, D. F. Gallaher, S. Geltman, *J. Phys.* **B2**, 1142 (1969).
38. S. Geltman, P. G. Burke, *ibid.* **B3**, 1062 (1970).
39. J. J. Matese, R. S. Oberoi, *Phys. Rev.* **A4**, 569 (1971).
40. P. G. Burke, T. G. Webb, *J. Phys.* **B3**, L131 (1970).
41. D. F. Gallaher, *ibid.* **B7**, 362 (1974).
42. J. Callaway, J. Wooten, *Phys. Rev.* **A9**, 1924 (1974).
43. P. G. Burke, D. D. McVicar, K. Smith, *Proc. Phys. Soc.* **83**, 397 (1964).
44. R. McCarrol, *ibid.*, p. 409.
45. P. G. Burke, D. D. McVicar, K. Smith, *ibid.* **84**, 749.
46. S. Ormonde, W. Whitaker, L. Lipsky, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1161 (1967).
47. P. G. Burke, A. J. Taylor, *J. Phys.* **B2**, 44 (1969).
48. P. G. Burke, J. W. Cooper, S. Ormonde, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 345 (1966); *Phys. Rev.* **183**, 245 (1969).
49. S. Ormonde, B. W. Torres, K. Thomas, *Electron-Atom Scattering. Codes and Related Topics*, New Mexico, AFWL, 1970.
50. A. L. Sinfailam, R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* **A6**, 2118 (1972); **A7**, 1987 (1973).
51. R. S. Oberoi, R. K. Nesbet, *ibid.* **A8**, 2969.
52. E. Wichmann, P. Heiss, *J. Phys.* **B7**, 1042 (1974).
53. R. Marriot, *Proc. Phys. Soc.* **87**, 407 (1966).
54. Р. К. Петеркоп, в кн. *Рассеяние электронов на атомах*, Рига, Изд-во АН Латв.ССР, 1967, стр. 69.
55. J. W. Cooper, M. J. Conneely, K. Smith, S. Ormonde, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1540 (1970).

56. Э. М. Каруле, Р. К. Петеркоп, *Опт. и спектр.* **16**, 958 (1964).
57. Э. М. Каруле, Р. К. Петеркоп, *цит. в* ³² *сборник*, стр. 3.
58. Э. М. Каруле, *ibid.*, стр. 33.
59. Э. М. Каруле, *Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук*, № 3, 9 (1970).
60. Э. М. Каруле, Р. К. Петеркоп, *ibid.*, № 1, 3 (1971).
61. D. W. Norcross, *J. Phys.* **B4**, 1458 (1971).
62. E. M. Karule, *ibid.* **B5**, 2051 (1972).
63. R. Marriot, M. Rotenberg, in: *Abstracts of V ICPEAC, Leningrad, 1967*, p. 379.
64. P. G. Burke, A. J. Taylor, *J. Phys.* **B2**, 869 (1969).
65. D. L. Moores, *цит. в* ⁶³ *сборник*, p. 383.
66. M. J. Seaton, P. M. H. Wilson, *J. Phys.* **B5**, L1 (1973).
67. P. G. Burke, J. H. Tait, B. A. Levis, *Proc. Phys. Soc.* **87**, 209 (1966).
68. И. И. Фабрикант, в кн. *Атомные процессы*, Рига, «Зинатне», 1975, стр. 80.
69. W. Eissner, in: *Proc. of VII ICPEAC (1971), Amsterdam, North-Holland, 1972*, p. 460.
70. S. Ormonde, K. Smith, B. W. Torres, A. R. Davies, *Phys. Rev.* **A8**, 262 (1973).
71. K. Smith, R. J. W. Henry, P. G. Burke, *ibid.* **157**, 51 (1967).
72. K. Smith, M. J. Conneely, L. A. Morgan, *ibid.* **177**, 196 (1968).
73. R. J. W. Henry, P. G. Burke, A. L. Sinfailam, *ibid.* **178**, 218 (1969).
74. H. E. Saraph, M. J. Seaton, J. Shemming, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 27 (1966).
75. S. Ormonde, M. J. Conneely, *Phys. Rev.* **A4**, 1432 (1971).
76. K. Smith, S. Ormonde, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 563 (1970).
77. H. E. Saraph, M. J. Seaton, *J. Phys.* **B7**, L36 (1974).
78. W. E. Eissner, H. Nusbaumer, H. E. Saraph, M. J. Seaton, *ibid.* **B2**, 341 (1969).
79. R. J. W. Henry, *Phys. Rev.* **162**, 56 (1967).
80. S. P. Routree, E. R. Smith, R. J. W. Henry, *J. Phys.* **B7**, L167 (1974).
81. J. M. Cooper, L. Lipsky, *цит. в* ⁶³ *сборник*, p. 126.
82. D. L. Moores, D. W. Norcross, *J. Phys.* **B5**, 1482 (1972).
83. D. L. Moores, D. W. Norcross, V. B. Sheorey, *ibid.* **B7**, 371 (1974).
84. J. K. van Blerkom, *ibid.* **B3**, 932 (1970).
85. I. I. Fabrikant, *ibid.* **B7**, 91 (1974).
86. Э. М. Каруле, *Изв. АН Латв.ССР, сер. физ. и техн. наук*, № 6, 10 (1970).
87. P. G. Burke, D. L. Moores, *J. Phys.* **B1**, 575 (1968).
88. H. E. Saraph, *ibid.* **B3**, 952 (1970).
89. P. G. Burke, J. F. B. Mitchell, *ibid.* **B6**, L161 (1973).
90. J. W. McGowan, J. F. Williams, E. K. Curley, *Phys. Rev.* **180**, 132 (1969).
91. J. Perel, P. Englander, B. Bederson, *ibid.* **128**, 1148 (1962).
92. K. Smith, L. A. Morgan, *ibid.* **165**, 110 (1968).
93. K. Smith, *цит. в* ⁶⁹ *сборник*, p. 443.
94. J. D. Lyons, R. K. Nesbet, C. C. Rankin, A. C. Yates, *J. Comput. Phys.* **13**, 229 (1973).
95. R. K. Nesbet, *Comput. Phys. Comm.* **6**, 275 (1974).
96. K. A. Berrington, P. G. Burke, J. J. Chang, A. T. Chivers, W. D. Robb, K. T. Taylor, *ibid.* **8**, 149.
97. Е. М. Андерсон, В. А. Зилилис, *Опт. и спектр.* **16**, 177, 382 (1964).
98. Е. М. Андерсон, В. А. Зилилис, Э. С. Сорокина, *ibid.* **23**, 188 (1967).
99. В. А. Зилилис, *ibid.* **25**, 641 (1968).
100. Е. М. Андерсон, в кн. *Расчеты атомных и ядерных констант*, вып. 1 (Уч. зап. Латв. ГУ, т. 134), Рига, 1970, стр. 3.
101. В. А. Зилилис, *ibid.*, стр. 15.
102. Г. Ф. Друкарёв, *ЖЭТФ* **25**, 139 (1953).
103. R. Marriot, *Proc. Phys. Soc.* **72**, 121 (1958).
104. P. G. Burke, *цит. в* ² *сборник*, стр. 173.
105. G. J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 378 (1973).
106. L. Sanchez, P. D. Burrow, *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1639 (1972).
107. R. Damburg, E. Karule, *Proc. Phys. Soc.* **90**, 637 (1967).
108. Р. Я. Дамбург, Э. М. Каруле, *цит. в* ⁵⁴ *сборник*, стр. 5.
109. R. Damburg, S. Geltman, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 485 (1968).
110. R. J. Damburg, *цит. в* ⁶⁹ *сборник*, p. 200.
111. S. Geltman, *ibid.*, p. 216.

- 112. P. G. Burke, A. Hibbert, W. D. Robb, J. Phys. **B4**, 153 (1971).
 - 113. E. P. Wigner, L. Eisenbud, Phys. Rev. **72**, 29 (1947).
 - 114. A. M. Lane, R. G. Thomas, Rev. Mod. Phys. **30**, 257 (1958) (см. перевод: А. Лейн, Р. Томас, Теория ядерных реакций при низких энергиях, М., ИЛ, 1960).
 - 115. J. Matese, R. J. W. Henry, Phys. Rev. **A5**, 222 (1972).
 - 116. R. S. Oberoi, R. K. Nesbet, *ibid.* **A8**, 215 (1973).
 - 117. U. Fano, C. M. Lee, Phys. Rev. Lett. **31**, 1573 (1973).
 - 118. Ю. Н. Демков, Вариационные принципы в теории столкновений, М., Физматгиз, 1958.
 - 119. C. Schwartz, Phys. Rev. **124**, 1468 (1961).
 - 120. R. L. Armstead, *ibid.* **171**, 91 (1968).
 - 121. R. K. Nesbet, *ibid.* **175**, 134.
 - 122. R. K. Nesbet, *ibid.* **179**, 60 (1969).
 - 123. F. E. Harris, H. H. Michel, in: Methods in Computational Physics, v. 10, N. Y.—L., Academic Press, 1971, p. 143 (см. перевод: Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений, М., «Мир», 1974, стр. 141).
 - 124. R. K. Nesbet, J. D. Lyons, Phys. Rev. **A4**, 1812 (1971).
 - 125. R. K. Nesbet, R. S. Oberoi, *ibid.* **A5**, 1855 (1972).
 - 126. J. F. Williams, J. Phys. **B7**, 156 (1974).
 - 127. H. B. Gilbody, R. F. Stebbings, W. L. Fite, Phys. Rev. **121**, 794 (1961).
 - 128. T. F. O'Malley, *ibid.* **130**, 1020 (1963).
-