

Szóráselmélet - általánosítás

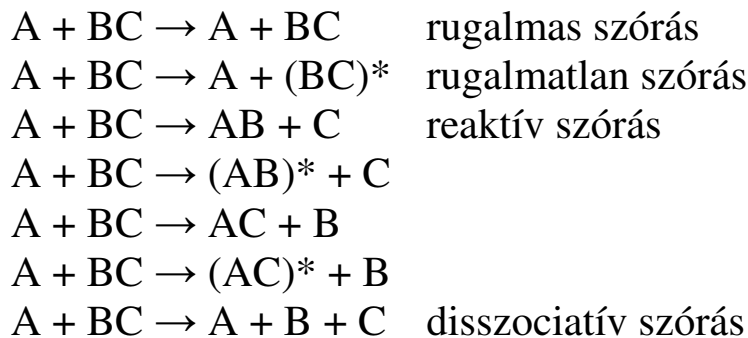
Általánosítási irányok:

Atom-molekula ütközés: rugalmatlan ütközések

→ belső szerkezet következménye: rotációs, vibrációs állapotok megváltozása – eddig ez nem volt!

→ további komplikáció: több csatornán lezajló ütközések

Példa:



Nyitott csatornák: energetikailag hozzáférhetőek

Zárt csatornák: energetikailag nem hozzáférhetőek

→ rugalmatlan ütközések jellemzői:

Leíráshoz szükséges változók száma megnő: $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_{BC}$

A teljes impulzusnyomaték a megmaradó mennyiség

Csatornák definiálása a belső kvantumszámokkal és az impulzusnyomaték kvantumszámaival történik.

N bemenő csatorna, N kimenő csatorna: jellemzőik egy $N \times N$ mátrixot határoznak meg

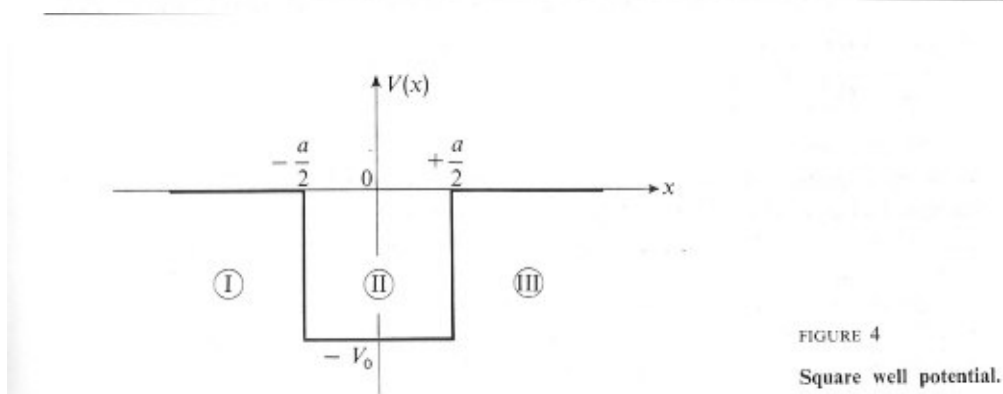
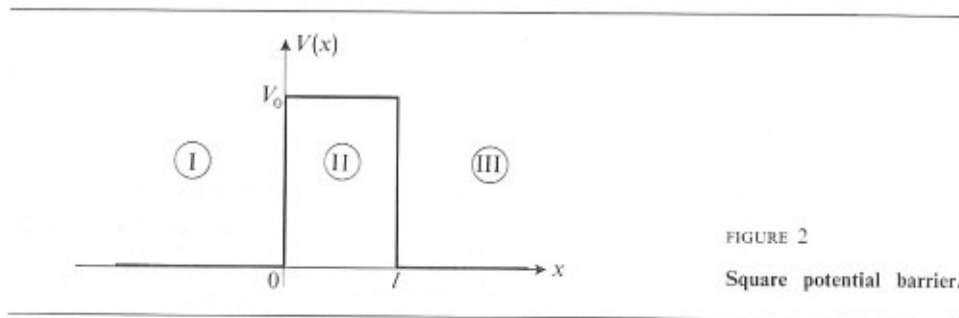


szórási vagy S-mátrix

S-mátrix (szórási mátrix)

Definíció:

→ Egyszerű egydimenziós potenciálgát vagy potenciálgödör (vonzó vagy taszító potenciálok) segítségével:



→ Ami érdekes: $E > V_0$ (fenti esetre) vagy $E > 0$ (lenti esetre), de érdekes lehet potenciálgátnál az $E < V_0$ eset is!

→ végtelen megoldás: fizikai megfontolások kellenek.

→ Általános megoldás (példa az $E > V_0$ esetre):

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{ik_1 x} + A_1' e^{-ik_1 x}$$

$$\varphi_2(x) = A_2 e^{ik_2 x} + A_2' e^{-ik_2 x}$$

$$\varphi_3(x) = A_3 e^{ik_3 x} + A_3' e^{-ik_3 x}$$

függ V magasságától, szélességétől.

→ Aszimptotikus alak: balra haladó és jobbra haladó hullám lineáris kombinációja.

Jelölés:

A két hullám legyen a bázis. A koefficiensek alkotják az állapotvektorok komponenseit.

→ Legyen a kiindulási hfv egy tiszta jobbra haladó hullám.

$$\psi_i = e^{ikx}$$

Állapotvektor jelölésben: $|i\rangle = \begin{bmatrix} c_R^i \\ c_L^i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$

→ Az aszimptotikus szórt alak:

$$\psi_f = c_R^f e^{ikx} + c_L^f e^{-ikx}$$

Állapotvektor jelölésben: $|f\rangle = \begin{bmatrix} c_R^f \\ c_L^f \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t \\ r \end{bmatrix}$

A kiindulási és a végállapot vektorok közötti kapcsolat: egy operátor, melynek mátrixa az S-mátrix:

$$|f\rangle = \hat{S}|i\rangle, \text{ azaz}$$

$$\begin{bmatrix} c_R^f \\ c_L^f \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_R^i \\ c_L^i \end{bmatrix}$$

→ Mik lesznek S mátrix elemei?

$$\begin{bmatrix} t \\ r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$S_{11}=t$, $S_{21}=r$, ez egyszerű. Probléma paritásából (jobbról érkező hullám): $S_{12}=r$, $S_{22}=t$

Az S mátrix tulajdonságai:

→ S unitér:

részecske-megmaradásból:

$$\langle f|f\rangle = \langle i|i\rangle$$

mivel:

$$|f\rangle = \hat{S}|i\rangle \text{ és } \langle f| = \langle i|\hat{S}^+$$

$$\langle f|f\rangle = \langle i|\hat{S}^+\hat{S}|i\rangle = \langle i|i\rangle$$

ebből már látszik!

Emlékeztető:

\hat{S}^+ az \hat{S} operátor adjungáltja. Az operátor elemekre: $(S^+)_{ij} = S_{ji}^*$

Ha $\hat{S}^+ = \hat{S}^{-1}$, akkor az \hat{S} operátor unitér.

→ T-mátrix (transition matrix, átmeneti mátrix):

$$S = I + iT$$

→ uniteritás következménye:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t^* & r^* \\ r^* & t^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} t & r \\ r & t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} |r|^2 + |t|^2 & rt^* + r^*t \\ r^*t + rt^* & |r|^2 + |t|^2 \end{bmatrix}$$

diagonális elemek: valószínűségi sűrűség megmaradás

off-diagonálisok: új kényszer!

→ fáziseltolódás:

r és t általában komplexek:

$$r = |r|e^{i\delta_r}$$

$$t = |t|e^{i\delta_t}$$

$$2|r||t|\left(\frac{e^{i(\delta_r - \delta_t)} + e^{-i(\delta_r - \delta_t)}}{2}\right) = 0$$

↓

$$\cos(\delta_r - \delta_t) = 0$$

↓

$$(\delta_r - \delta_t) = (n + 1/2)\pi$$

90 fokos fáziseltolódás!

Az S mátrix formája: rugalmas szórás

Általában, ha valamely fizikai tulajdonság megmarad, akkor az $|i\rangle$ állapotból induló szórás nem eredményezhet olyan $|f\rangle$ melyben megváltozna a megmaradó mennyiség kvantumszáma!

Példa: rugalmas szórás valamely $V(r)$ potenciálban, l megmaradó kvantumszám, a hfv ezen állapotok lineáris kombinációja (parciális hullámok összege):

$$\phi(r, \Theta) = \sum c_l R_l(r) P_l(\cos \Theta) = \sum c_l \phi_l$$

Ekkor:

$$|i\rangle = \begin{pmatrix} c_0^i \\ c_1^i \\ c_2^i \end{pmatrix}$$

Mivel a végső koefficiensek csak a kiindulási koefficiensekkel arányosak:

$$\underline{\underline{S}} = \begin{bmatrix} e^{i\delta_0} & & & \\ & e^{i\delta_1} & & \\ & & e^{i\delta_2} & \\ & & & e^{i\delta_\infty} \end{bmatrix}$$

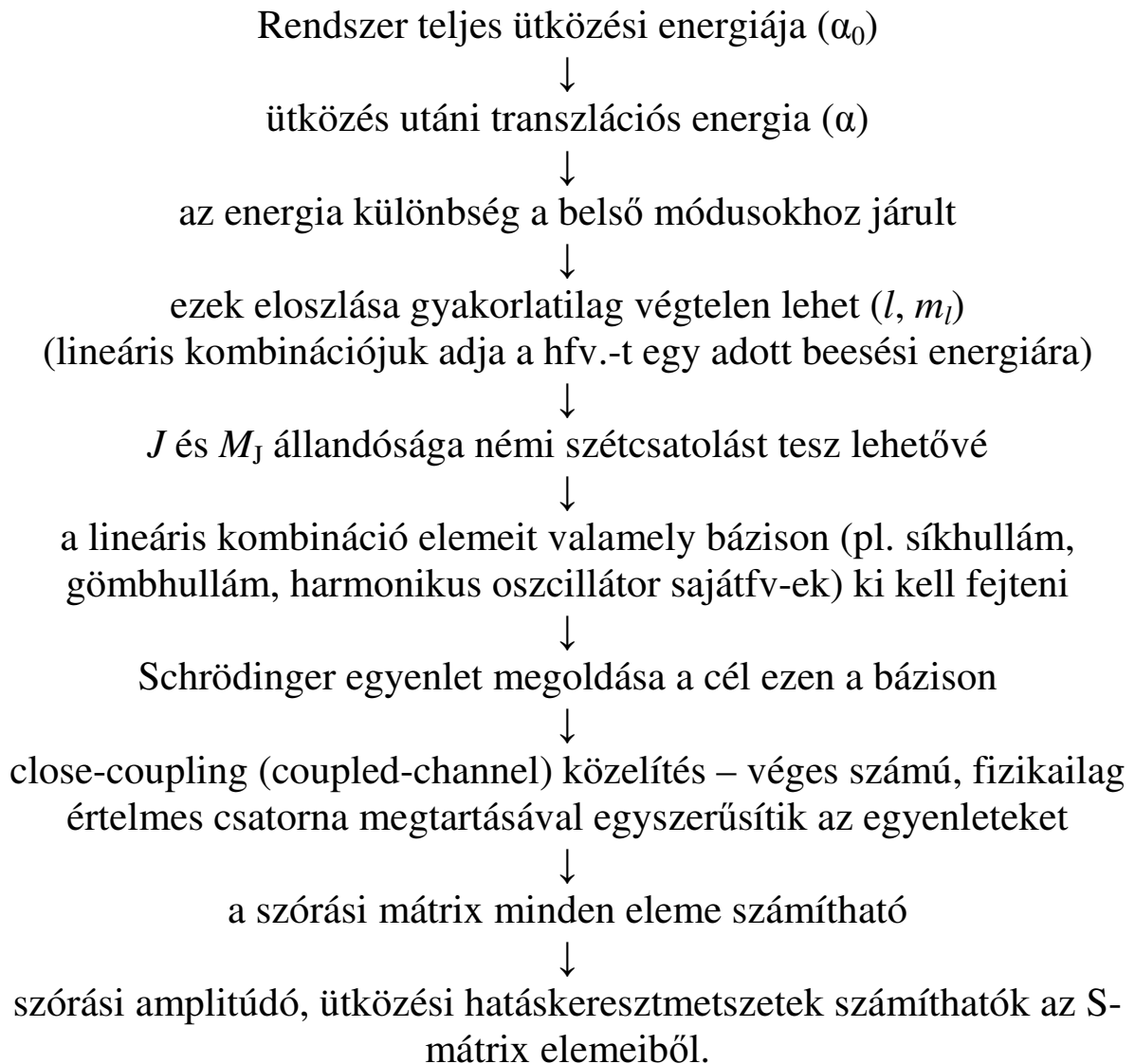
Diagonális mátrix (nem egység-mátrix!), ahol a fáziseltolódások szerepelnek a diagonális elemekben (ld. parciális szórási állapotok módszere).

Az S mátrix általános formája: blokk-diagonális!

→ Rugalmatlan ütközések

Parciális hullám sokcsatornás szórási állapotok összegeként írjuk fel a sokcsatornás stacionárius szórási állapotot.

Jelölésük a rendszerre jellemző kvantumszámokkal: pl. l, m_l, α



→ Reaktív ütközések tovább bonyolítják a helyzetet ...

↓
Az S-matrix elemeivel kapcsolatba hozható $k(T)$!

Példák:

Dianat, Gros, „High-dimensional quantum dynamical study of the dissociation of H₂ on Pd(110)” JCP, 120, 5339, 2004.

Schatz, Hankel, Whiteley, Connor „Influence of Spin-Orbit Effects on Chemical Reactions: Quantum Scattering Studies for the Cl(²P) + HCl → ClH + Cl(²P) Reaction Using Coupled ab Initio Potential Energy Surfaces” JPC, 107, 7278, 2003.