Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Zdeněk Mašín

Časový vývoj rezonančních srážek elektronů s molekulami

Ústav teoretické fyziky

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Karel Houfek, Ph.D., ÚTF
Studijní program: Fyzika, Teoretická fyzika

2009

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci napsal samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Praze dne Zdeněk Mašín

Obsah

1 Úvod **6**

2 Multikanálový radiální problém **8**
2.1 Vlnové funkce 8
2.1.1 Časový vývoj 9
2.1.2 Obecný tvar Hamiltoniánu 9

3 Metoda komplexního škálování **11**
3.1 Spektrum komplexně škálovaného Hamiltoniánu 12
3.2 Vnější komplexní škálování 15
3.2.1 Aplikace ECS na časový vývoj v kvantové mechanice 15
3.3 Obecná formulace metody ECS 19

4 Numerické metody **20**
4.0.1 Konečné elementy a Reprezentace diskrétní proměnnou 21
4.0.2 Vnější komplexní škálování 25
4.0.3 Zobecněná Crankova-Nicholsonova metoda 25

5 Aplikace **28**
5.1 Časově závislý přístup k teorii rozptylu 28
5.1.1 Časově závislý výpočet S-matice 30
5.2 Modelový rozptylový problém 32
5.3 Dynamika srážky $e + H_2$ 40
5.3.1 Diskretizace kontinua 43
5.3.2 Fyzikální parametry modelu 45
5.3.3 Časový vývoj 46
5.3.4 Účinné průřezy 50
5.4 Závěr 51

Literatura **58**

Název práce: Časový vývoj rezonančních srážek elektronů s molekulami
Autor: Zdeněk Mašín
Katedra (ústav): Ústav teoretické fyziky
Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Karel Houfek, Ph.D
e-mail vedoucího: Karel.Houfek@mff.cuni.cz

Abstrakt: V předložené práci studujeme alternativní formulaci tzv. nelokálního rezonančního modelu, který popisuje srážky elektronů s molekulami. V našem přístupu řešíme systém diferenciálních rovnic popisujících časový vývoj jaderné dynamiky těchto srážek namísto obvyklé rovnice s nelokálním potenciálem. Cílem práce bylo nalézt vhodnou numerickou metodu pro řešení tohoto systému dif. rovnic, otestovat ji na modelovém problému a na problému rezonanční srážky elektronu s molekulou H_2. Obdržené výsledky jsou ve velmi dobré shodě s referenčními výsledky získanými standardních postupů.

Klíčová slova: časová Schrödingerova rovnice, nelokální rezonanční model, metoda konečných elementů, metoda komplexního škálování, Crankova-Nicholsonova metoda

Title: Time evolution of resonant collisions of electrons with molecules
Author: Zdeněk Mašín
Department: Department of theoretical physics
Supervisor: RNDr. Karel Houfek, Ph.D.
Supervisor's e-mail address: Karel.Houfek@mff.cuni.cz

Abstract: In the present work we study an alternative formulation of the so called nonlocal resonant model, which describes collisions of electrons with molecules. In our approach we solve a system of differential equations describing time-dependent nuclear dynamics of the collision process instead of solving a standard equation with nonlocal potential. The goal of this work was to find a suitable numerical method for solution of those equations, test it on a model problem and on the problem of resonant collision of electron with molecule H_2. Obtained results are in very good agreement with reference results from the standard calculations.

Keywords: time-dependent Schrödinger equation, nonlocal resonance model, finite elements method, complex scaling method, Crank-Nicholson method

Kapitola 1

Úvod

Cílem této práce je studium dynamiky jader molekuly H_2 při rezonančním záchytu nízkoenergetického nalétávajícího elektronu a výpočet souvisejících účinných průřezů vibrační excitace H_2.

Vibrační excitace molekuly AB

$$e^- + AB(\nu_i) \to e^- + AB(\nu_f), \tag{1.1}$$

je proces, při kterém dochází vlivem srážky nalétávajícího elektronu s molekulou ke změně vibračního stavu molekuly z počátečního stavu označeného jako ν_i do koncového stavu $\nu_f > \nu_i$ přičemž energie odlétajícího elektronu je snížena o rozdíl energií těchto dvou vibračních stavů molekuly.

Kromě vibrační excitace může také při srážce dojít i k disociačnímu záchytu elektronu,

$$e^- + AB(\nu_i) \to A^- + B, \tag{1.2}$$

kdy naopak dochází k rozbití molekuly, která je ve vibračním stavu ν_i, a k zachycení elektronu na jeden z atomů původní molekuly.

Tyto dva procesy představují kvantové rozptylové problémy, které se dají řešit v rámci nečasového nebo časového přístupu k rozptylu (viz např. [6]). V této práci se budeme zabývat časovým přístupem, který má oproti nečasovému přístupu výhodu toho, že umožňuje přímo sledovat dynamiku jader, ovšem za cenu obecně nižší přesnosti získaných účinných průřezů a delšího výpočetního času. Hlavním cílem této práce je otestování alternativní formulace nelokálního modelu dynamiky jader H_2, který je popsán v poslední kapitole.

Atomové jednotky

Pokud není řečeno jinak, používáme ve všech rovnicích a grafech Hartreeho atomové jednotky, ve kterých se následující veličiny pokládají rovny jedné: redukovaná Planckova konstanta $\hbar$, hmotnost elektronu m_e, elementrání náboj e, Hartreeho energie $E_\hbar$ a Bohrův poloměr a_0. Tyto veličiny mají v soustavě SI následující hodnoty:

$$\begin{aligned}
\hbar &= 6,62606896 \times 10^{-34} \text{ J.s}, \\
m_e &= 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}, \\
e &= 1,602176487 \times 10^{-19} \text{ C}, \\
E_\hbar &= 4.35974417 \times 10^{-18} \text{ J}, \\
a_0 &= 0,52917720859 \times 10^{-10} \text{ m}.
\end{aligned}$$

Atomová jednotka času má pak hodnotu:

$$1\ t_{au} \equiv \frac{\hbar}{E_\hbar} = 2,41888433 \times 10^{-17} \text{ s} \doteq 0,02419 \text{ fs}. \tag{1.3}$$

Harteeho energie se nejčastěji uvádí v elektronvoltech:

$$E_\hbar = 27,21138386 \text{ eV}.$$

Kapitola 2

Multikanálový radiální problém

Jak bude ukázáno v části 5.3, teoretická formulace dynamiky jader při procesech (1.1) a (1.2) má podobu jednorozměrného multikanálového radiálního rozptylového problému. Proto se tímto problémem budeme zabývat nejdříve obecně.

Představme si systém tvořený třemi částicemi a, b, c, z nichž dvě (b, c) mají několik vázaných stavů. Příkladem multikanálového rozptylového problému pak je srážka částice a s komplexem (bc), ve kterém může dojít například k následujícím procesům:

$$a + (bc) \rightarrow \begin{cases} a + b + c \text{ rozpad (bc)} \\ a + (bc) \text{ elastický rozptyl} \\ a + (bc)^* \text{ excitace} \\ b + (ac) \text{ přeskupení} \end{cases} . \tag{2.1}$$

2.1 Vlnové funkce

Stav systému s n kanály v čase t budeme popisovat vektorem

$$|\mathbf{\Psi}(t)\rangle^T = \{|\Psi_1(t)\rangle, \ldots, |\Psi_n(t)\rangle\} , \tag{2.2}$$

kde vlnové funkce $|\Psi_i(t)\rangle$ představují stav systému v kanálu i. Například počáteční stav systému z příkladu (2.1) vypadá takto:

$$|\mathbf{\Psi}(0)\rangle^T = \{0, |\Psi_2(0)\rangle, 0, 0, 0\} , \tag{2.3}$$

kde $|\Psi_2(0)\rangle$ je vektor popisující systém $a + (bc)$ vstupující odpovídajícím kanálem.

Nyní se omezíme pouze na jednočásticový případ (tj. například na srážku dvou částic bez vnitřních stupňů volnosti) a vlnovou funkci zapíšeme v radiálních souřadnicích. Pokud je navíc problém sféricky symetrický, můžeme pro $\mathbf{\Psi}^T(r,t)$ psát

$$\mathbf{\Psi}^T(r,t) = \left\{ \frac{\Psi_1(r,t)}{r} Y_{J_1 m_1}(\theta,\phi), \ldots, \frac{\Psi_n(r,t)}{r} Y_{J_n m_n}(\theta,\phi) \right\}. \tag{2.4}$$

Dospíváme tak k radiálnímu multikanálovému problému, jehož podstatou je nalezení vlnové funkce

$$\Psi(r,t) = \{\Psi_1(r,t), \ldots, \Psi_n(r,t)\}. \tag{2.5}$$

2.1.1 Časový vývoj

Časový vývoj multikanálového kvantového systému je dán Schrödingerovou rovnicí:

$$\imath \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \mathbf{H}\Psi(r,t) \tag{2.6}$$

s počátečním stavem

$$\Psi(r,0)^T = \{\Psi_1(r,0), \ldots, \Psi_n(r,0)\} \tag{2.7}$$

nebo také ekvivalentně pomocí evolučního operátoru

$$\Psi(r,t) = \exp\left(-\imath \mathbf{H} t\right) \Psi(r,0). \tag{2.8}$$

V našem případě bude vždy

$$\Psi(r,0)^T = \{\Psi_1(r,0) \neq 0, \ldots, 0\}. \tag{2.9}$$

2.1.2 Obecný tvar Hamiltoniánu

V nejobecnějším případě je multikanálový radiální problém popsán Hamiltoniánem, který je tvořený plnou maticí následujícího tvaru:

$$\mathbf{H} \equiv \mathbf{H}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}\left(T_N + V_\alpha^{eff}(r)\right) + V_{\alpha\beta}(r), \tag{2.10}$$

$$T_N = -\frac{1}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}, \tag{2.11}$$

$$V_\alpha^{eff}(r) = \frac{J_\alpha(J_\alpha+1)}{2\mu r^2} + E_\alpha. \tag{2.12}$$

Indexy α a β probíhají jednotlivé kanály:

$$\alpha = 1, \ldots, n$$
$$\beta = 1, \ldots, n$$

a μ označuje redukovanou hmotnost. Člen $\delta_{\alpha\beta}$ zajišťuje, že výraz v závorkách obsahující kinetickou a efektivní energii je pouze na diagonále matice $\mathbf{H}_{\alpha\beta}$. Efektivní energie $V_\alpha^{eff}(r)$ se skládá z odstředivé energie závislé na momentu hybnosti J_α v daném kanálu a z energie E_α odpovídající prahové energii tohoto kanálu. Potenciál $V_{\alpha\beta}(r)$ je tzv. *coupling potential* neboli vazbový potenciál, který způsobuje tok hustoty pravděpodobnosti z kanálu β do kanálu α.

Matice $\mathbf{H}_{\alpha\beta}$ tedy vypadá schématicky takto:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{\alpha\beta} &= \begin{pmatrix} D_1 + V_{11}(r) & V_{12}(r) & V_{13}(r) & \cdots & V_{1n}(r) \\ V_{21}(r) & D_2 + V_{22}(r) & V_{23}(r) & \cdots & V_{2n}(r) \\ V_{31}(r) & V_{32}(r) & D_3 + V_{33}(r) & \cdots & V_{3n}(r) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{n1}(r) & V_{n2}(r) & V_{n3}(r) & \cdots & D_n + V_{nn}(r) \end{pmatrix}, \\
D_\alpha &= T_N + V_\alpha^{eff}(r).
\end{aligned}$$

Kapitola 3

Metoda komplexního škálování

Metoda komplexního škálování (Complex scaling - CS) se často používá k nalezení parametrů (pozice a šířky) rezonancí v atomové a molekulové fyzice, ale také při řešení rozptylových problémů.

Hlavní výhodou této metody (přesněji řečeno metody vnějšího komplexního škálování, která bude popsána dále) při řešení rozptylových problémů je umožnění výpočtů účinných průřezů bez nutnosti použití často komplikovaných okrajových podmínek na hledanou rozptylovou vlnovou funkci. V časovém přístupu se použití této metody promítne v tom, že se odcházející vlnové balíky nebudou odrážet od konců gridu. Zároveň budeme schopni získat hledané vlnové funkce ve fyzikálně zajímavé oblasti. Detailní přehled metody komplexního škálování ve vztahu k hledání parametrů rezonancí a základní aplikace lze nalézt například v [1] a [2]. My se zde omezíme jen na stručný výklad základních principů a výsledků.

Uvažujme kvantový systém (např. atom či molekulu) popsaný hamiltoniánem H. Energie E příslušející nějakému rezonančnímu (např. elektronickému) stavu je komplexní

$$E = E_{res} - i\Gamma/2 \tag{3.1}$$

a tedy tato energie E nemůže být přímočaře nalezena jako vlastní hodnota hermitovského operátoru H, jehož vlastní hodnoty jsou pouze reálné.

Mějme například N-částicový systém se vzájemnou coulombickou interakcí. Hamiltonián takového systému má tvar

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \tag{3.2}$$

kde první člen v rovnici značí kinetickou energii N-částic a druhý zahrnuje všechny vzájemné coulombické interakce. Metoda *komplexního škálování* spočívá v přechodu ke *komplexním souřadnicím* podle předpisu

$$r \to re^{i\theta}; \theta \in R, \tag{3.3}$$

což odpovídá přechodu k vlnové funkci:

$$\Psi(\theta; r) \equiv U(\theta)\,\Psi(r) = e^{iN\theta/2}\Psi(re^{i\theta}). \tag{3.4}$$

Proměnná r zde pro zjednodušení zahrnuje všechny radiální souřadnice popisující daný systém. Snadno lze ukázat, že komplexně škálovaný Hamiltonián tohoto systému má tvar

$$H(\theta) \equiv U(\theta)\,HU(\theta)^{-1} = e^{-i2\theta}\sum_{i=1}^{N}\frac{\nabla_i^2}{2m_i} + e^{-i\theta}\frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N}\frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \tag{3.5}$$

Transformace (3.5) není unitární a nabízí se tedy otázka, jak se touto transformací změní spektrum Hamiltoniánu H. Tato problematika byla detailně studována (viz. [3], [1]) pro případ tzv. *analyticky rozšiřitelných* (*dilatation analytic*) potenciálů. Exaktní definici a teorii analyticky rozšířených potenciálů lze nalézt v [4]. Jedná se o větší restrikci na tvar potenciálu než jednoduchá analytičnost. Zde se omezíme pouze na konstatování, že mezi tyto potenciály patří například Coulombický potenciál a Yukawův potenciál.

3.1 Spektrum komplexně škálovaného Hamiltoniánu

Hlavní výsledky teorie spektra komplexně škálovaných Hamiltoniánů s analyticky rozšířenými potenciály, ve vztahu ke spektru původního Hamiltoniánu jsou následující (viz např. [5]):

1. Vlastní hodnoty příslušející vázaným stavům se nezmění za podmínky $|\theta| \leq \pi/2$.

2. Segmenty spojitého spektra jsou otočeny o úhel 2θ do komplexní roviny kolem každé prahové energie.

3. Operátor $H(\theta)$ může mít izolované komplexní vlastní hodnoty odpovídající L^2 integrovatelným funkcím $\chi(r)$. *Tyto vlastní hodnoty přiřazujeme rezonancím.*

Tyto tři vlastnosti komplexního škálování lze snadno demonstrovat na jednorozměrném radiálním problému

$$\frac{d^2}{dr^2}u_l(k,r) + 2\left(E - V(r) - \frac{l(l+1)}{2r^2}\right)u_l(k,r) = 0, \tag{3.6}$$

kde $V(r)$ je pro jednoduchost krátkodosahový potenciál a $E = k^2/2$. Řešení Schrödingerovy rovnice (3.6) regulární v počátku má asymptotické chování (viz [6])

$$u_l(k,r) \to [f_l(k)h_l^{(-)}(kr) - f_l(-k)h_l^{(+)}(kr)], r \to \infty \tag{3.7}$$

kde $h_l^{(\pm)}(kr)$ jsou sférické Riccatiho-Hankelovy funkce a $f_l(k)$ jsou Jostovy funkce, které vystupují rovněž ve vyjádření elementu S-matice

$$S_l(k) = \frac{f_l(-k)}{f_l(k)}. \tag{3.8}$$

Spektrum operátoru je určeno asymptotickým chováním vlastních funkcí, kterým se tedy musíme zabývat.

Póly S-matice (3.8) jsou určeny podmínkou $f_l(k_0) = 0$. Z rovnice (3.7) pak vyplývá, že asymptotická část vlnové funkce obsahuje pouze odcházející vlnu pro Re $(k_0) > 0$ nebo jen příchozí vlnu pro Re $(k_0) < 0$.

Vázané stavy leží na kladné části imaginární osy, tj. $k_0 = i\beta, \beta > 0$ a tedy asyptotický průběh $u_l(k,r)$ je následující:

$$e^{-\beta r}. \tag{3.9}$$

Po transformaci (3.3) dostáváme průběh

$$e^{-\kappa r\cos\theta}e^{-i\kappa\sin\theta}. \tag{3.10}$$

Pro zachování exponenciálního poklesu tedy musí být splněno $|\theta| \leq \pi/2$, přičemž neklademe žádnou podmínku na koeficient κ. Vlastní hodnoty příslušné vázaným stavům se tedy nezmění.

Vlnové funkce spojitého spektra mají v případě krátkodosahových interakcí asymptotické chování úměrné lineární kombinaci e^{ikr} a e^{-ikr}. Provedením komplexního škálování dostaneme asymptotické chování $e^{\pm ikre^{i(\theta)}}$. Odtud je zřejmé, že současně s r musíme přeškálovat i k dle vztahu

$$k \to ke^{-i\theta} \tag{3.11}$$

jinak bude jedna z exponenciál divergovat. Tedy hybnosti odpovídající spojitému spektru se otočí o úhel θ do komplexní roviny a energie $E = k^2/2 \to \frac{|k|^2}{2} e^{-i2\theta}$ se otočí o úhel 2θ do komplexní roviny. V případě dalekodosahového coulombického pole je asymptotické chování radiální funkce složitější (viz. [7]):

$$A \sin\left\{kr\left(1 + \frac{\ln(2kr)}{k^2 r}\right)\right\} + B \cos\left\{kr\left(1 + \frac{\ln(2kr)}{k^2 r}\right)\right\}, \tag{3.12}$$

ale protože $\ln(2kr)/r \to 0$ při $r \to \infty$, dostaneme v kombinaci s (3.11) opět správné asymptotické chování.

Posledním důležitým případem jsou póly S-matice (3.8) ležící v dolní komplexní polorovině, tedy póly s $\mathrm{Im}\, k < 0$ a $\mathrm{Re}\, k \neq 0$. Tyto póly přísluší rezonancím. Vlnové funkce odpovídající rezonancím se asymptoticky chovají jako e^{ikr}. Označme $k = |k|e^{-i\alpha}, \alpha \in (0, \pi)$. Po komplexním škálování bude mít $u_l(k, r)$ asymptotický průběh

$$e^{i|k|r\cos(\theta-\alpha)} e^{-|k|r\sin(\theta-\alpha)}. \tag{3.13}$$

Požadavek normalizovatelnosti vlnové funkce implikuje podmínku

$$\sin(\theta - \alpha) > 0 \tag{3.14}$$

bez dodatečné podmínky na k. Vidíme tedy, že hybnost (energie) odpovídající rezonanci se nezmění, ale ve spektru $H(\theta)$ se příslušná energie objeví a bude nezávislá na θ až když tuto energii odkryje větev odpovídající spojitému spektru (otočenému o 2θ). Spojité spektrum a rezonance tvoří komplexní část spektra Hamiltoniánu $H(\theta)$. *Vyřešení vlastního problému $H(\theta)$ pro dvě různé hodnoty θ umožňuje nalezení energie rezonance neboť ta na úhlu θ nezávisí.*

3.2 Vnější komplexní škálování

Všechny tři zmíněné vlastnosti komplexně škálovaného Hamiltoniánu závisí pouze na asymptotickém chování. Lze tedy nahlédnout, že zůstanou zachovány i tehdy, pokud se neomezíme jen na zobrazení typu (3.3), ale povolíme i obecnější předpis $R(r)$ splňující asymptotické podmínky

$$\begin{aligned} R(r) &\to r, \quad r \to 0 \\ R(r) &\to re^{i\theta}. \quad r \to \infty \end{aligned} \tag{3.15}$$

Speciálním případem tohoto zobrazení je tzv. vnější komplexní škálování (Exterior complex scaling - **ECS**), které je definováno předpisem

$$R(r) = \begin{cases} r, & r < R_0 \\ R_0 + (r - R_0)e^{i\theta}. & r \geq R_0 \end{cases} \tag{3.16}$$

Poprvé tuto metodu navrhl Simon v [8] motivován tím, že potenciály v Bornově-Oppenheimerově aproximaci nejsou analyticky rozšiřitelné jako funkce elektronických souřadnic. Jím navržená metoda ECS pak v principu umožňuje výpočty rezonancí a rozptylu i pro potenciály, které nejsou analytické v oblasti $(0, R_0)$. Vnější komplexní škálování je navíc přínosné pro teorii rozptylu tím, že umožňuje počítat vlnové funkce v *reálných* (fyzikálně relevantních) hodnotách souřadnic.

Použití metody ECS v rámci nečasového přístupu k rozptylu bylo popsáno například v [5] a nebudeme se jím zde blíže zabývat.

3.2.1 Aplikace ECS na časový vývoj v kvantové mechanice

Numerický výpočet časového vývoje srážek v kvantové mechanice naráží na problém nefyzikálního odrazu balíku od konců zvoleného gridu (oblasti výpočtu). Tento problém lze řešit například zavedením absorbujícího komplexního potenciálu blízko konců gridu [9] nebo právě pomocí metody vnějšího komplexního škálování. Druhý zmiňovaný přístup je elegantní a hlavně umožňuje výpočty v principiálně libovolné přesnosti.

V této části budeme sledovat především práci [10], ve které byla metoda ECS na časový vývoj aplikována a kde bylo ukázáno, že použití této metody velmi efektivně řeší problém nefyzikálního odrazu vlnového balíku od konců gridu. Pro tyto účely nám postačí jednodimenzionální problém.

Diskretizace Schrödingerovy rovnice

Prvním krokem při numerickém řešení časové Schrödingerovy rovnice

$$\imath \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = H\Psi(x,t) \tag{3.17}$$

je standardně volba vhodné reprezentace vlnové funkce $\Psi(x,t)$ buď pomocí diskretizace reálné souřadnice x nebo přechodem ke konečné bázi $\{|\phi_n\rangle\}_{n=1}^N$. Oba přístupy mají za následek omezení časového vývoje vlnové funkce na konečnou oblast souřadnicového nebo Hilbertova prostoru. V druhém kroku se pak řeší samotný časový vývoj, kterým se nyní nebudeme zabývat. Pro další výklad bude výhodné zvolit druhý přístup, tedy volbu konečné báze Hilbertova prostoru. V tomto případě spojité spektrum Hamiltoniánu H

$$H\Psi_E(x) = E\Psi_E(x) \tag{3.18}$$

okamžitě přechází v diskrétní spektrum

$$E_n = \frac{k_n^2}{2},\ n = 1, \ldots, N \tag{3.19}$$

a vlastní funkce Hamiltoniánu nalezneme jako vlastní vektory Ψ_n

$$\langle \Psi_n | H | \Psi_m \rangle = E_n \delta_{nm} \tag{3.20}$$

matice Hamiltoniánu. Evoluční operátor pak můžeme v konečné bázi $\{|\phi_n\rangle\}_{n=1}^N$ přibližně vyjádřit jako sumu

$$e^{-\imath H t} \approx U_N(t) \equiv \sum_{n=1}^{N} |\phi_n\rangle e^{-\imath E_n t} \langle \phi_n|. \tag{3.21}$$

Greenova funkce a komplexní škálování

Greenova funkce Schrödingerovy rovnice hraje v teorii rozptylu fundamentální roli. Na výpočtu maticového elementu Greenova operátoru budeme demonstrovat roli okrajových podmínek a efekt metody ECS, která numerické problémy s tím související řeší. Greenův operátor je definován následujícím způsobem

$$G(z) \equiv (z - H)^{-1}, z \in C \tag{3.22}$$

kde H je celkový Hamiltonián studovaného systému. V bodě $z = (E - i\epsilon)$ lze tento operátor vyjádřit pomocí následujícího integrálu:

$$\imath \int_0^\infty e^{-\epsilon t} e^{\imath H t} e^{-\imath E t}\, dt = (E - \imath\epsilon - H)^{-1} = G(E - \imath\epsilon). \tag{3.23}$$

Pro maticový element Greenovy funkce mezi časově nezávislými funkcemi $|f\rangle$ a $|g\rangle$ lze potom s použitím předchozí rovnice a rovnice (3.21) psát

$$\lim_{\epsilon\to 0}\langle f|(E - H + \imath\epsilon)^{-1}|g\rangle \approx$$
$$-\imath \lim_{\epsilon\to 0}\int_0^\infty e^{\imath(E+\imath\epsilon)t}\langle f|\left(\sum_{n=1}^{N}|\phi_n\rangle e^{-\imath E_n t}\langle\phi_n|\right)|g\rangle dt = \sum_{n=1}^{N}\tfrac{\langle f|\phi_n\rangle\langle\phi_n|g\rangle}{E-E_n}. \tag{3.24}$$

Z této rovnice je vidět, že suma na pravé straně má vždy reálné hodnoty zatímco levá strana je komplexní pro hodnoty E ze spojitého spektra. Případné zvětšování báze na tomto faktu nic nezmění a tedy tato aproximace není konvergentní aproximací Greenovy funkce. Z pohledu časového vývoje jsou póly v této rovnici způsobeny periodickým chováním korelační funkce $\langle f|U_N(t)|g\rangle$, které má na svědomí odraz funkce $U_N(t)|g\rangle$ od okrajů gridu.

Využití metody komplexního škálování má pak za následek otočení pólů Greenovy funkce z rovnice (3.24) do komplexní roviny, čímž se pravá strana rovnice (3.24) stává s rostoucím počtem bázových funkcí konvergentní aproximací Greenovy funkce (pokud jsou funkce $|f\rangle$ a $|g\rangle$ kvadraticky integrovatelné), a tedy už nebude docházet k odrazům odcházejícího vlnového balíku od konců gridu.

Aplikace metody ECS na časový vývoj

V této části budeme na příkladu časového vývoje volné částice v jedné dimenzi demonstrovat, že metoda ECS zabraňuje odrazu vlnového balíku od konců gridu. Z tohoto příkladu bude také zřejmé, jak je nutné volit velikost gridu a úhel θ pro konkrétní aplikace.

V jednorozměrném případě $(0 < x < \infty)$ spočívá přenesení metody ECS na časový vývoj v nahrazení původního Hamiltoniánu $H(x)$ Hamiltoniánem $H(C(x))$

$$H(x) \to H(C(x)) \tag{3.25}$$

s tím, že časový vývoj nyní budeme počítat na křivce $C(x)$ dané předpisem, viz (3.16):

$$C(x) = \begin{cases} x, & 0 < x < X_0 \\ X_0 + (x - X_0)e^{i\theta}. & X_0 \leq x < \infty \end{cases} \tag{3.26}$$

Časový vývoj vlnové funkce volné částice $\Psi(x,t)$ s počátečním stavem daným Gaussovským vlnovým balíkem lze vyřešit analyticky. V souladu s předchozí rovnicí musíme toto řešení rozšířit do komplexní roviny na křivku $C(x)$. Časový vývoj $\Psi(C(x),t)$ Gaussovského vlnového balíku na křivce $C(x)$ má pak tvar

$$\Psi(C(x),t) = \exp\left\{\imath\alpha_t[C(x) - x_t]^2 + \imath p_t[(C(x) - x_t] + \imath\gamma_t\right\}. \tag{3.27}$$

Pozice balíku x_t a další parametry jsou dány rovnicemi

$$\begin{aligned} p_t &= p_0 \\ x_t &= x_0 + p_0(t - t_0)/m \\ \alpha_t &= \alpha_0/[(2/m)\alpha_0(t - t_0) + 1]. \end{aligned} \tag{3.28}$$

Člen γ_t je normalizační a fázový faktor, který zde není podstatný. Počáteční impuls p_0 volíme kladný, takže vlnový balík postupuje k větším hodnotám souřadnice x. Z rovnice (3.27) je vidět, že pokud úhel θ volíme menší než $\pi/2$ zůstává vlnový balík omezený

$$\lim_{x\to\infty} \Psi(C(x)) = 0, \tag{3.29}$$

ale konverguje k nule jinak než pro velké *reálné* hodnoty x. Člen

$$\exp\{\imath p_t[C(x) - x_t]\} = \exp\left\{\imath p_0[X_0 + (x - X_0)e^{\imath\theta} - x_t]\right\} \tag{3.30}$$

totiž pro $x \geq X_0$ konverguje k nule zatímco ostatní členy v (3.27) nadále oscilují. Vlnový balík tedy vymizí bez ohledu na čas. Z toho vyplývá, že pokud zvolíme konec gridu za bodem X_0 dostatečně daleko, vlnový balík vymizí dříve než dosáhne jeho okraje.

Vidíme, že volný vlnový balík se nevyvíjí do nekonečna pokud je vyčíslen v komplexních hodnotách souřadnice na křivce $C(x)$. Nedochází rovněž k odrazu balíku od konců gridu. Navíc máme možnost libovolně zvolit bod X_0, do kterého máme vlnovou funkci vyčíslenou v reálných hodnotách souřadnice. V praxi tedy volíme bod X_0 dostatečně daleko abychom mohli z průběhu vlnové funkce v oblasti $x \leq X_0$ získat veškerou požadovanou fyzikální informaci.

3.3 Obecná formulace metody ECS

Vraťme se nyní k obecnému problému interakce N částic, jejichž radiální souřadnice jsme souhrnně označili symbolem r. Síla metody vnějšího komplexního škálování spočívá v tom, že řešení časové (i nečasové) Schrödingerovy rovnice s okrajovými podmínkami pro odcházející vlnu převádí na standardní problém řešení odpovídající Schrödingerovy rovnice v "boxu", tj. s okrajovými podmínkami

$$\Psi(r=0) = \Psi(r \to \infty) = 0 \tag{3.31}$$

na křivce dané předpisem

$$R(r) = \begin{cases} r, & r < R_0 \\ R_0 + (r - R_0)e^{i\theta} & r \geq R_0 \end{cases} \tag{3.32}$$

a s Hamiltoniánem

$$H(r) = \begin{cases} H(r), & 0 < r < R_0, \\ -e^{-i2\theta} \sum_{i=1}^{N} \frac{\nabla_i^2}{2m_i} + V_N(R(r)), & R_0 \leq r < \infty. \end{cases} \tag{3.33}$$

Poznamenejme ještě, že pro konkrétní systémy může být výběr škálovaných souřadnic poněkud pozměněn. Například pro molekuly v Bornově-Oppenheimerově aproximaci se musí dle (3.32) škálovat i (fixní) mezijaderná vzdálenost, viz např. [1]. Interakční potenciály musí navíc spadat do třídy *analyticky rozšiřitelných* potenciálů na křivce $R(r)$.

Formálně je nutné k dosažení libovolné přesnosti v oblasti $r < R_0$, aby byl interakční potenciál v oblasti $r \geq R_0$ nulový nebo konstantní. Prakticky ale postačí, aby byl potenciál v této oblasti tak malý (přesněji řečeno jeho změna), aby odraz vlnového balíku tímto potenciálem byl zanedbatelný. V případě $N \geq 2$ jsou předchozí tři rovnice spíše symbolické a např. R_0 pak značí křivku (např. kružnici kolem počátku pro $N = 2$) v $\mathbb{R}^N$.

Kapitola 4

Numerické metody

Při řešení studovaného rozptylového problému používáme tři základní numerické metody:

- **Metoda konečných elementů a reprezentace diskrétní proměnnou**

  Metoda konečných elementů (Finite Elements Method - **FEM**) je velmi efektivní numerická metoda používaná pro řešení (parciálních) diferenciálních rovnic. Tato metoda je velmi vhodná při řešení problémů, kde je vyžadována vysoká přesnost jen v určitých oblastech, nebo kde se hledaná funkce v prostoru výrazně mění. Obě tyto vlastnosti FEM výrazně snižují výpočetní náročnost některých problémů.

  Konkrétně druhá zmiňovaná vlastnost FEM je pro řešení rozptylových problémů v kvantové mechanice přínosná, neboť umožňuje počítat velmi přesně komplikované chování vlnové funkce v interakční oblasti a naopak bez ztráty přesnosti rychle počítat jednoduchý průběh vlnové funkce mimo interakční oblast.

  Kombinace FEM s metodou Reprezentace diskrétní proměnnou (Discrete Variable Representation - **FEM-DVR**) způsobem, který bude popsán níže pak konkrétně umožňuje dosáhnout vysoké přesnosti v reprezentaci vlnových funkcí pomocí polynomů a zároveň umožňuje zachovat řídkou strukturu matice Hamiltoniánu. Metodu FEM-DVR tedy používáme pro reprezentaci *prostorové* části vlnových funkcí.

- **Vnější komplexní škálování**

Teoretická formulace vnějšího komplexního škálování (ECS) byla popsána v předchozí kapitole. Zde se budeme pouze krátce věnovat její numerické implementaci.

- **Zobecněná Crankova-Nicholsonova metoda**

  Pro řešení časového vývoje vlnových funkcí používáme zobecněnou Crankovu-Nicholsonovu (**ZCN**) metodu [11], která je založena na Paddého aproximaci evolučního operátoru a ekvidistantní diskretizaci časové souřadnice. Hlavní předností této metody je možnost vyjádření evolučního operátoru do principiálně libovolně vysokého řádu.

Implementace metod FEM-DVR a ECS s ohledem na rozptylové problémy v kvantové mechanice byla detailně popsána v [12]. V následující části se této práce budeme držet, ale omezíme se jen na výklad nejdůležitějších principů.

4.0.1 Konečné elementy a Reprezentace diskrétní proměnnou

Principem této metody je reprezentace funkce pomocí báze lokálních funkcí, tj. funkcí nenulových jen ve zvolených intervalech. Souřadnice r je rozdělena na intervaly ohraničené body $r_0 = 0 \leq r_1 < r_2 < \cdots < r_N$ a v každém intervalu je zvolena vhodná sada lineárně nezávislých lokálních funkcí pro reprezentaci dané funkce. Tyto funkce $f_{i,m}(r)$ jsou definovány jako identicky nulové mimo daný interval:

$$f_{i,m}(r) = 0,\ r \notin < r_{i-1}, r_i >,\ i = 1, \ldots, N,\ m = 1, n. \tag{4.1}$$

Index m probíhá všechny funkce lokální báze v elementu i. Na funkce $f_{i,m}(r)$ klademe následující podmínky:

$$\begin{aligned} f_{i,1}(r_{i-1}) &= 1, \\ f_{i,n}(r_i) &= 1, \\ f_{i,m}(r_{i-1}) = f_{i,m}(r_i) &= 0,\ m \neq 1, n. \end{aligned} \tag{4.2}$$

Spojitost vlnové funkce zajistíme následujícím požadavkem na koeficienty $c_{i,m}$ v rozkladu vlnové funkce do báze $f_{i,m}(r)$

$$c_{i,n} = c_{i+1,1}. \tag{4.3}$$

Jak bude dále ukázáno další podmínky zajišťující spojitost první, popř. vyšších derivací nejsou nutné pro řešení rozptylových problémů v kvantové mechanice a předchozí obecná definice funkcí $f_{i,m}(r)$ pro tyto účely plně postačuje.

Takto definované funkce $f_{i,m}(r)$ samozřejmě nejsou dány jednoznačně a jejich vhodnou volbou lze dosáhnout jednoduché reprezentace funkcí a diagonální reprezentace lokálních operátorů. Koeficienty $c_{i,m}$ pro libovolnou funkci $\Psi(r)$ se získají výpočtem integrálů

$$c_{i,m} = \int_0^\infty f^*_{i,m}\Psi(r)dr, \; \forall \; i, m. \tag{4.4}$$

Metoda FEM-DVR nahrazuje integraci kvadraturou

$$\int_{-1}^{1} g(x)dx \approxeq \sum_{m=1}^{n} g(x_m)w_m, \tag{4.5}$$

kde x_m jsou body kvadratury a w_m váhy příslušné těmto bodům. Vzhledem k podmínkám spojitosti (4.3) musíme zvolit kvadraturu s pevně zvolenými koncovými body x_1 a x_n.

Takovou kvadraturou je tzv. Gaussova-Lobattova kvadratura, která volí zbývající body x_m a váhy w_m tak, že předchozí formule je přesná pro polynomy stupně $\leq 2n-1$. Rozšířením integrace na interval $< r_{i-1}, r_i >$

$$\int_{r_{i-1}}^{r_i} g(x)dx \approxeq \sum_{m=1}^{n} g(x^i_m)w^i_m \tag{4.6}$$

dostaneme vztahy pro x^i_m a w^i_m:

$$\begin{aligned} w^i_m &= \frac{r_i - r_{i-1}}{2} w_m, \\ x^i_m &= \frac{1}{2}[(r_i + r_{i-1})x_m + (r_i - r_{i-1})]. \end{aligned} \tag{4.7}$$

Za funkce $f_{i,m}$ je vhodné volit (reálné) Lagrangeovy interpolační polynomy

$$\begin{aligned} f_{i,m}(x) &= \prod_{j\neq m} \frac{(x - x^i_j)}{(x^i_m - x^i_j)}, \; r_{i-1} \leq x \leq r_i \\ &= 0, \; x < r_{i-1}, \, x > r_i \end{aligned} \tag{4.8}$$

neboť splňují vztah

$$f_{i,m}(x_{m'}^{i'}) = \delta_{i,i'}\delta_{m,m'} \tag{4.9}$$

a tedy i podmínky (4.2).

Důležitou vlastností těchto polynomů je jejich vzájemná ortogonalita vůči Gaussově-Lobattově kvadratuře (4.6) vyjádřená vztahem

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty f_{i,m}(x) f_{i'm'}(x) dx &= \delta_{ii'} \int_{r_{i-1}}^{r_i} f_{i,m}(x) f_{i'm'}(x) dx \\
&\approxeq \delta_{ii'} \sum_{j=1}^{n} f_{i,m}(x_j^i) f_{im'}(x_j^i) w_j^i \\
&= \delta_{ii'}\delta_{mm'} w_m^i,
\end{aligned} \tag{4.10}$$

jehož důsledkem je i zmíněná diagonální reprezentace lokálních operátorů

$$\int_0^\infty f_{i,m}(x) V(x) f_{i'm'}(x) dx \approxeq \delta_{ii'}\delta_{mm'} V(x_m^i) w_m^i. \tag{4.11}$$

Protože funkce $f_{i,n}$ a $f_{i+1,1}$ volíme tak, že jsou obě v bodě r_i rovny jedné, je užitečné zavést místo těchto dvou funkcí pouze jedinou "překlenovací" funkci $\chi_{i,1}$. Ušetříme tak vždy jeden koeficient $c_{i,m}$ v intervalu $< r_{i-1}, r_i >$. Ostatní funkce $f_{i,m}$ můžeme ponechat beze změny. Takto upravenou bázi můžeme ještě normalizovat (opět vzhledem ke Gaussově-Lobattově kvadratuře) vydělením příslušnými váhami w_m. Dostaneme tak funkce $\chi_{i,m}(x)$ tvaru

$$\begin{aligned}
\chi_{i,1}(x) &\equiv (f_{i,n}(x) + f_{i+1,1}(x))/\sqrt{w_n^i + w_1^{i+1}}, \\
\chi_{i,m}(x) &\equiv f_{i,m}(x)/\sqrt{w_m^i},\ m = 2, \ldots, n-1,
\end{aligned} \tag{4.12}$$

které jsou finální podobou báze pro rozklad vlnových funkcí a operátorů.

Při konstrukci matice hamiltoniánu budeme potřebovat vyjádřit maticové elementy operátoru kinetické energie $\frac{d^2}{dx^2}$. Vlnová funkce, kterou získáme rozkladem do báze $\chi_{i,m}(x)$ ale bude mít nespojité derivace v bodech $r_1, \ldots, r_N$. Nyní ukážeme, že tato vlastnost metody FEM-DVR nijak nebrání ve výpočtu správných maticových elementů kinetické energie.

Uvažujme jednorozměrnou funkci $\Psi(x)$, která má nespojitou derivaci v bodě x_0, pro kterou můžeme psát

$$\frac{d\Psi(x)}{dx} = f(x)\theta(x - x_0) + g(x)\theta(x_0 - x). \tag{4.13}$$

Funkce $\theta(x)$ značí skokovou funkci

$$\theta(x) = \begin{cases} 0, x < 0 \\ 1, x > 0. \end{cases} \tag{4.14}$$

Druhou derivaci funkce $\Psi(x)$ můžeme definovat ve smyslu distribucí takto:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} = f'(x)\theta(x - x_0) + g'(x)\theta(x_0 - x) + (f(x) - g(x))\delta(x - x_0). \tag{4.15}$$

Nyní vezměme za $\Psi(x)$ jednorozměrnou radiální vlnovou funkci, kterou rozložíme do báze $\chi_{i,m}(x)$ jako

$$\Psi(x) = \sum_{i,m} c_{i,m}\chi_{i,m}(x). \tag{4.16}$$

S pomocí předcházejících čtyř vztahů dostaneme pro očekávanou hodnotu kinetické energie vztah

$$\begin{aligned} - & \frac{1}{2}\int_0^\infty dx\Psi(x)\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = -\frac{1}{2}\lim_{\epsilon\to 0}\sum_i \int_{r_{i-1}+\epsilon}^{r_i-\epsilon} dx\Psi(x)\sum_m c_{i,m}\chi''_{i,m}(x) = \\ - & \frac{1}{2}\int_0^\infty dx\Psi(x)\sum_{i,m} c_{i,m}\delta(x - r_i)[\chi'_{i,m}(r_i + 0) - \chi'_{i,m}(r_i - 0)] \\ = & \frac{1}{2}\sum_i \int_{r_{i-1}}^{r_i} dx\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)^2, \end{aligned} \tag{4.17}$$

který jsme dostali integrací per partes a díky tomu, že povrchové členy pocházející z konců jednotlivých elementů se zruší se členy s δ-funkcemi. Maticové elementy kinetické energie tedy počítáme ze vztahu

$$T^{i,i'}_{m,m'} \equiv \frac{1}{2}(\delta_{i,i'} + \delta_{i,i'\pm 1})\int_0^\infty dx\frac{d}{dx}\chi_{i,m}(x)\frac{d}{dx}\chi_{i',m'}(x), \tag{4.18}$$

kde Kroneckerovo δ zohledňuje ortogonalitu bázových funkcí $\chi_{i,m}(x)$ (ve smyslu (4.2)). Jelikož jsou tyto bázové funkce polynomy (4.8), je možné tyto maticové elementy spočítat analyticky.

4.0.2 Vnější komplexní škálování

Pro numerickou aplikaci této metody je vhodné zvolit konec reálného gridu (bod R_0) tak, aby splýval s jedním z bodů r_i. Ve shodě s předcházejícím výkladem metody ECS tedy používáme komplexní grid:

$$R_i = \begin{cases} r_i,\ i < I \\ r_I + (r_i - r_I)\exp(i\phi).\ i \geq I \end{cases} \tag{4.19}$$

Body a váhy Gaussovy-Lobattovy kvadratury budou pro $i \geq I$ komplexní:

$$\begin{aligned} \chi_{i,m} &\equiv f_{i,m}(R(x))/\sqrt{\exp(i\phi)w_m^i},\ m = 2, n-1,\ i \geq I,\ m \neq 1 \\ \chi_{i,m} &\equiv [f_{i,n}(R(x)) + f_{i+1,1}(R(x))]/\sqrt{\exp(i\phi)(w_n^i + w_1^{i+1})},\ i > I \end{aligned} \tag{4.20}$$

Komplexní "překlenovací"funkce centrovaná na R_0 zajišťující spojitost vlnové funkce má tvar:

$$\chi_{I,1} \equiv [f_{1,n}(x) + f_{I+1,1}(R(x))]/\sqrt{w_n^I + \exp(i\phi)w_I^{I+1}}. \tag{4.21}$$

4.0.3 Zobecněná Crankova-Nicholsonova metoda

Propagace vlnového balíku $\Psi(x,t)$ o časový krok Δt je dána pomocí evolučního operátoru vztahem

$$\Psi(x, t + \Delta t) = e^{-iH\Delta t}\Psi(x,t). \tag{4.22}$$

Mezi standardní numerické přístupy k řešení této rovnice patří tzv. Crankova-Nicholsonova metoda, spočívající v nahrazení evolučního operátoru unitární aproximací:

$$e^{-iH\Delta t} = \frac{1 - \frac{1}{2}iH\Delta t}{1 + \frac{1}{2}iH\Delta t} + O((\Delta t)^3). \tag{4.23}$$

Dosazením do první rovnice dostaneme následující vztah pro $\Psi(x, t + \Delta t)$:

$$\left(1 + \frac{1}{2}iH\Delta t\right)\Psi(x, t + \Delta t) = \left(1 - \frac{1}{2}iH\Delta t\right)\Psi(x,t), \tag{4.24}$$

který v numerické reprezentaci představuje soustavu lineárních rovnic.

Aproximaci (4.23) lze chápat jako speciální případ zobecněné Crankovy-Nicholsonovy metody [11], která nahrazuje evoluční operátor diagonálním Padého aproximantem

$$f(z) = e^z = \frac{a_0 + a_1 z + \cdots + a_M z^M}{b_0 + b_1 z + \cdots + b_M z^M} = \frac{\sum_{m=0}^{M} a_m z^m}{\sum_{m'=0}^{M} b_{m'} z^{m'}}, \tag{4.25}$$

kde a_m a $b_{m'}$ jsou reálné konstanty. Například koeficient b_0 můžeme položit roven jedné neboť pro $z = 0$ dostáváme $a_0/b_0 = 1$. Z toho vyplývá, že i $a_0 = 1$. Ostatní koeficienty dostaneme srovnáním rozvoje exponenciály a pravé strany rovnice (4.25) až do řádu z^{2M} včetně. Důležitou vlastností Padého aproximantu je, že pokud je $f(z)$ unitární, pak je unitární i jeho Padého aproximant.

Prakticky při výpočtu koeficientů postupujeme tak, že vynásobíme celou rovnici (4.25) jmenovatelem pravé strany a porovnáme koeficienty u mocnin z až z^{2M}. Dostaneme tak následující soustavy rovnic:

$$\sum_{m=1}^{M} b_m c_{M-m+k} = -c_{M+k}, \quad k = 1, ..., M \tag{4.26}$$

$$\sum_{m=0}^{k} b_m c_{k-m} = a_k, \quad k = 1, ..., M, \tag{4.27}$$

kde $c_k = \frac{1}{k!}$ jsou koeficienty z mocninného rozvoje e^z. Nejdříve vyřešíme první soustavu rovnic pro neznámé b_m a dosazením do druhé soustavy dostaneme koeficienty a_k. Pro kořeny Padého aproximantu exponenciály platí, že kořeny jmenovatele jsou komplexně sdružené kořeny čitatele a tedy lze psát

$$e^z = \prod_{s=1}^{M} \left. \frac{1 - z/z_s^{(M)}}{1 + z/\bar{z}_s^{(M)}} \right) + \mathcal{O}(z^{2M+1}), \tag{4.28}$$

kde $z_s^{(M)}$, $s = 1, \ldots, M$ jsou kořeny čitatele. Při výpočtech jsme používali nalezené kořeny s přesností na 16 desetinných míst, v tabulce 4.1 pro ilustraci uvádíme přesný tvar příslušných kořenů pro $M = 1, 2, 3$. Takto zkonstruovaný Padého aproximant exponenciály (4.28) nyní využijeme k nalezení rekurentního schématu pro řešení časové Schrödingerovy rovnice.

$z_1^{(1)} = -2$
$z_1^{(2)} = -3 + 1,73205\imath$
$z_2^{(2)} = -3 - 1,73205\imath$
$z_1^{(3)} = -4,64437$
$z_2^{(3)} = -3,67781 - 3,50876\imath$
$z_3^{(3)} = -3,67781 + 3,50876\imath$

Tabulka 4.1: Kořeny $z_s^{(M)}$ čitatele Padého aproximantu exponenciály pro $M = 1, 2, 3$.

Ve shodě se vztahem (4.28) napíšeme evoluční operátor ve tvaru

$$e^{-iH\Delta t} = \prod_{s=1}^{M} K_s^{(M)} + \mathcal{O}((\Delta t)^{2M+1}), \tag{4.29}$$

kde operátor $K_s^{(M)}$ je definován takto

$$K_s^{(M)} \equiv \frac{1 + \frac{iH\Delta t}{z_s^{(M)}}}{1 - \frac{iH\Delta t}{\bar{z}_s^{(M)}}}. \tag{4.30}$$

Pro vlnovou funkci $\Psi(x, t + \Delta t) = \Psi_{n+1}$ pak dostáváme vztah $\Psi_{n+1} = e^{-iH\Delta t/\hbar}\Psi_n$, který aproximujeme rovnicí

$$\Psi_{n+1} = \prod_{s=1}^{M} K_s^{(M)} \Psi_n. \tag{4.31}$$

Zaveďme označení $\Psi_{n+s/M} \equiv K_s^{(M)} \Psi_{n+(s-1)/M}$, ve kterém dostane předcházející rovnice podobu rekurentního schématu pro Ψ_{n+1}, kde první člen je

$$\Psi_{n+1/M} = K_1^{(M)} \Psi_n. \tag{4.32}$$

Protože Ψ_n známe ($\Psi_0 = \Psi(x, 0)$), získáme $\Psi_{n+1/M}$ řešením předcházející soustavy rovnic. Toto schéma iteračně opakujeme a postupně získáme $\Psi_{n+2/M}, \Psi_{n+3/M}, \ldots, \Psi_{n+(M-1)/M}, \Psi_{n+1}$. Operátory $K_s^{(M)}$ komutují a lze je tedy aplikovat i v libovolném pořadí.

Kapitola 5

Aplikace

5.1 Časově závislý přístup k teorii rozptylu

Standardní formulace teorie rozptylu (viz např. [6]) používá časově závislý přístup pouze pro popis srážkového procesu a definici základních veličin jako je S-matice a poté tento přístup opouští a zabývá se pouze nečasovým přístupem. Teorie časově závislého přístupu k rozptylu byla později rozpracována například v knize [13], které se budeme nyní držet. Pro naše účely postačí omezit se pouze na problém jednorozměrného rozptylu na krátkodosahovém potenciálu.

V jednorozměrném případě můžeme prostor rozdělit na interakční oblast $|x| \leq a$, kde je nenulový interakční potenciál a dvě asymptotické oblasti α a β ($x \ll -a$ a $x \gg a$), kde je potenciál nulový. Nejběžnější pohled na rozptylový proces je ten, ve kterém je počáteční vlnový balík lokalizovaný v oblasti $x \ll -a$ a odcházející balík v oblasti $x \gg a$. Jak bude zřejmé z dalšího výkladu volba tvaru a lokalizace přicházejících a odcházejících vlnových balíků závisí pouze na tom, jaké elementy S-matice chceme spočítat, ale jinak je zcela libovolná. Přicházející a odcházející vlnové balíky označíme $\phi_\alpha(x)$, resp. $\phi_\beta(x)$.

Základním předpokladem teorie rozptylu je vymizení interakce mezi velmi vzdálenými částicemi, což nás motivuje k tomu psát celkový Hamiltonián ve tvaru

$$H = H_0^\gamma + V, \tag{5.1}$$

kde H_0^γ je asymptotický (volný) Hamiltonián v kanálu γ a V je interakční potenciál.

Nyní můžeme definovat Møllerovy operátory

$$\Omega_{\pm}^{\gamma} = \lim_{t \to \mp\infty} e^{iHt} e^{-iH_0^{\gamma} t} \tag{5.2}$$

a rozptylový operátor

$$S = \Omega_{-}^{\dagger} \Omega_{+}. \tag{5.3}$$

Møllerovy operátory splňují relaci, kterou budeme dále potřebovat

$$\Omega_{\pm} H_0 = H \Omega_{\pm}. \tag{5.4}$$

Amplituda pravděpodobnosti rozptylu počátečního stavu ϕ_α do stavu ϕ_β je dána elementem S-matice

$$\langle \phi_\beta | S | \phi_\alpha \rangle = \langle \phi_\beta | \Omega_{-}^{\beta\dagger} \Omega_{+}^{\alpha} | \phi_\alpha \rangle = \langle \phi_\beta^{-} | \phi_\alpha^{+} \rangle, \tag{5.5}$$

kde

$$\phi_{\alpha,\beta}^{\pm}(x) = \Omega_{\pm} \phi_{\alpha,\beta}(x) = \lim_{t \to \mp\infty} e^{iHt} e^{-iH_0^{\alpha,\beta} t} \phi_{\alpha,\beta}(x). \tag{5.6}$$

Stavy $\phi_{\alpha,\beta}^{+}(x)$, resp. $\phi_{\alpha,\beta}^{-}(x)$ tedy dostaneme tak, že počáteční stav $\phi_{\alpha,\beta}(x)$ propagujeme nejprve zpět, resp. dopředu v čase evolučním operátorem volné částice a poté pomocí plného evolučního operátoru dopředu, resp. zpět v čase.

Předtím než odvodíme časově závislý vztah pro elementy S-matice, je potřeba upřesnit a definovat některé veličiny používané v nečasovém přístupu. Volný Hamiltonián H_0^{γ} je součtem kinetické energie a konstantního potenciálu, který představuje energetický práh příslušného kanálu

$$H_0^{\gamma} = T(x) + E^{\gamma} = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + E^{\gamma}, \tag{5.7}$$

kde m značí hmotnost. Vlastní stavy tohoto operátoru splňují nečasovou Schrödingerovu rovnici

$$H_0^{\gamma} \ {}_{\gamma,E} = E \ {}_{\gamma,E}, \tag{5.8}$$

jejíž energeticky normalizované řešení je tvaru

$$\begin{aligned} {}_{\gamma,E} &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k}} e^{ikx}, \\ \langle \ {}_{\gamma,E'} | \ {}_{\gamma,E} \rangle &= \delta(E - E'). \end{aligned} \tag{5.9}$$

Celková energie je součtem kinetické energie a prahové energie daného (příchozího) kanálu

$$E = E^{\gamma} + \frac{k^2}{2m}. \tag{5.10}$$

Podobně, energeticky normalizované vlastní stavy celkového Hamiltoniánu jsou dány rovnicemi

$$\begin{aligned} H \; {}^{\pm}_{\gamma,E} &= E \; {}^{\pm}_{\gamma,E}, \\ \langle \; {}^{\pm}_{\gamma,E'} | \; {}^{\pm}_{\gamma,E} \rangle &= \delta(E - E'). \end{aligned} \tag{5.11}$$

Vlastní stavy celkového Hamiltoniánu H splňují díky (5.4) důležitou rovnici

$${}^{\pm}_{\gamma,E} = \Omega^{\gamma}_{\pm} \; {}_{\gamma,E} \tag{5.12}$$

a proto platí

$$\langle \; {}_{\beta,E} | S | \; {}_{\alpha,E} \rangle = \langle \; {}_{\beta,E} | \Omega^{\beta\dagger}_{-} \Omega^{\alpha}_{+} | \; {}_{\alpha,E} \rangle = \langle \; {}^{-}_{\beta,E} | \; {}^{+}_{\alpha,E} \rangle. \tag{5.13}$$

A konečně elementy S-matice, $S_{\beta\alpha}$, jsou definovány rovnicí

$$S_{\beta\alpha}(E)\delta(E - E') = \langle \; {}_{\beta,E'} | S | \; {}_{\alpha,E} \rangle. \tag{5.14}$$

5.1.1 Časově závislý výpočet S-matice

Nejdůležitějším vztahem, který nám umožní spočítat elementy S-matice (5.14) je rovnice

$${}^{+}_{\alpha,E} = A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iHt} \phi^{+}_{\alpha}(x) e^{iEt} dt, \tag{5.15}$$

kde A je multiplikativní faktor určený níže. Tento vztah tedy vyjadřuje požadované rozptylové vlastní funkce jako lineární kombinace vlnových balíků. K tomu abychom rovnicí (5.15) dostali skutečně vlastní funkce s požadovanou okrajovou podmínkou, musí být vlnový balík vhodně zvolen. V tomto konkrétním případě je nejjednodušší zvolit $\phi^{+}_{\alpha}(x)$ jako gaussián $g_{\alpha}(x)$ s hybností takovou, že balík přichází do interakční oblasti. Obecněji vzato ale díky tomu, že rovnice (5.15) obsahuje i propagaci do $t \to -\infty$, postačí, aby se vlnový balík pro $t \to -\infty$ vyvinul do lokalizovaného stavu v kanálu α. Tuto podmínku lze vyjádřit rovnicí

$$\Omega^{\alpha\dagger}_{+} \phi^{+}_{\alpha} = g_{\alpha}. \tag{5.16}$$

Multiplikativní faktor A v rovnici (5.15) je dán koeficientem v rozkladu vlnového balíku ϕ_α^+ do báze tvořené vlastními funkcemi celkového Hamiltoniánu

$$\phi_\alpha^+ = \int_0^\infty \eta_\alpha(E) \ {}^+_{\alpha,E} dE, \tag{5.17}$$

kde koeficient $\eta_\alpha(E)$ je dán vztahem

$$\begin{aligned} \eta_\alpha(E) &= \langle \ {}^+_{\alpha,E} | \phi_\alpha^+ \rangle = \langle \sqrt{\frac{m}{2\pi k}} e^{ikx} | \Omega_+^{\alpha\dagger} \Omega_+^\alpha | g_\alpha \rangle = \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k}} \int e^{-ikx} g_\alpha(x) dx. \end{aligned} \tag{5.18}$$

Tedy koeficient $\eta_\alpha(E)$ má význam k komponenty $g_\alpha(x)$ v bodě $k = \pm\sqrt{2m(E - E^\gamma)}$. Použitím vztahu (5.17) v rovnici (5.15) získáme výraz pro energeticky normalizovaný vlastní stav ${}^+_{\alpha,E}$,

$${}^+_{\alpha,E} = \frac{1}{2\pi\eta_\alpha(E)} \int_{-\infty}^\infty e^{-iHt} \phi_\alpha^+(x) e^{iEt} dt. \tag{5.19}$$

Podobně pro ${}^-_{\alpha,E}$ platí

$${}^-_{\beta,E'} = \frac{1}{2\pi\eta_\beta(E')} \int_{-\infty}^\infty e^{-iHt} \phi_\beta^-(x) e^{iEt} dt, \tag{5.20}$$

s tím, že vlnový balík ϕ_β^- se musí nacházet v asymptotické oblasti kanálu β s hybností takovou, že vlnový balík míří z interakční oblasti.

S-matice je dána jednoduše jako překryv těchto dvou energeticky normalizovaných funkcí

$$\begin{aligned} \langle \ {}_{\beta,E'} | S | \ {}_{\alpha,E} \rangle &= \frac{(2\pi)^{-2}}{\eta_\beta^*(E')\eta_\alpha(E)} \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \langle \phi_\beta^- | \exp[-iH(t' - t'')] | \phi_\alpha^+ \rangle \\ &\times \ \exp[iE_+(t' - t'')] \exp[iE_-(t' + t'')] dt' dt'', \end{aligned} \tag{5.21}$$

kde $E_+ \equiv (E + E')/2$ a podobně $E_- \equiv (E - E')/2$. Definujeme-li ještě $t = t' - t''$ a $s = t' + t''$, přejde předchozí rovnice na tvar

$$\begin{aligned} \langle \ {}_{\beta,E'} | S | \ {}_{\alpha,E} \rangle &= \frac{(2\pi)^{-2}}{\eta_\beta^*(E')\eta_\alpha(E)} \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \langle \phi_\beta^- | \exp[-iHt] | \phi_\alpha^+ \rangle \\ &\times \ \exp[iE_+ t] dt \exp[iE_- s] ds = \\ &= 2\pi\delta(E - E') \frac{(2\pi)^{-2}}{\eta_\beta^*(E')\eta_\alpha(E)} \int_{-\infty}^\infty \langle \phi_\beta^- | \exp[-iHt] | \phi_\alpha^+ \rangle \\ &\times \ \exp[iE_+ t] dt. \end{aligned} \tag{5.22}$$

Porovnáním s definicí S-matice (5.14) získáme nejdůležitější vztah této kapitoly:

$$S_{\beta\alpha}(E) = \frac{(2\pi)^{-1}}{\eta^*_\beta(E)\eta_\alpha(E)} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \phi^-_\beta | \exp[-iHt] | \phi^+_\alpha \rangle \exp[iEt] dt. \tag{5.23}$$

Skalární součin $\langle \phi^-_\beta | \exp[-iHt] | \phi^+_\alpha \rangle$ pod integrálem nazýváme (časovou) korelační funkcí $C_{\beta\alpha}(t)$.

5.2 Modelový rozptylový problém

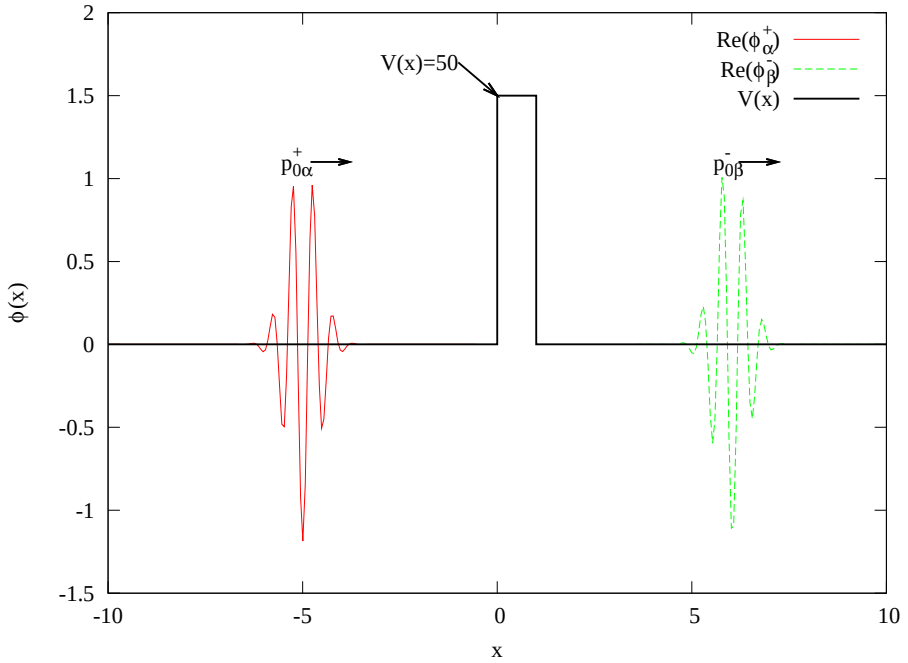
Jako modelový systém pro otestování našich numerických metod použijeme jednorozměrný rozptyl na jednoduché potenciálové bariéře,

$$V(x) = \begin{cases} 50, \ 0 \leq x \leq 1 \\ 0, \text{ jinde} \end{cases} \tag{5.24}$$

který je zjednodušenou verzí problému spočítaného pomocí časového přístupu v práci [14]. Prahové energie kanálů α a β volíme shodně $E_\alpha = E_\beta = 0$ a tedy je $H_0^\alpha = H_0^\beta$. Vhodnou volbou přicházejících a odcházejících balíků spočítáme ze vztahu (5.23) koeficienty průchodu a odrazu jako kvadráty S-maticového elementu $|S_{\beta\alpha}(E)|^2$. Přicházející a odcházející balíky jsme reprezentovali Gaussovou funkcí přenásobenou $\exp(ip_0 x)$

$$\phi_{\alpha,\beta} = (\pi\sigma^2_{\alpha,\beta})^{-0.25} \exp \quad -\frac{(x - x_{0\alpha,\beta})^2}{2\sigma^2_{\alpha,\beta}} \Bigg) \exp(ip_{0\alpha,\beta} x). \tag{5.25}$$

Díky tomu, že oba vlnové balíky volíme tak, že nezasahují do potenciálové bariéry, představují pro ně Møllereovy operátory $\Omega^\gamma_\pm = \lim_{t\to\mp\infty} e^{iHt} e^{-iH^\gamma_0 t}$ operátory identity a tedy $\phi_\alpha = \phi^+_\alpha$ (pro $p_{0\alpha} = p^+_{0\alpha}$), resp. $\phi_\beta = \phi^-_\beta$ (pro $p_{0\beta} = p^-_{0\beta}$), viz obr. 5.1 a 5.3. Pokud bychom ale volili vlnové balíky v oblasti potenciálové bariéry (ve shodě s [14]), propagaci vlnových balíků ϕ_α, resp. ϕ_β pomocí Møllerových operátorů zpět (dopředu) a dopředu (zpět) v čase bychom se nevyhnuli. Postupovali bychom tak, že vlnový balík původně lokalizovaný v oblasti bariéry bychom prvním operátorem $e^{\pm iH_0^{\alpha(+),\beta(-)} t_{\alpha,\beta}}$ propagovali o takový čas $t_{\alpha,\beta}$, který by zajistil, že se vlnový balík celý nachází mimo oblast bariéry. Poté bychom druhým operátorem $e^{\pm iHt_{\alpha,\beta}}$ vlnový balík propagovali o *stejný* čas a dostali bychom tak balíky ϕ^+_α a ϕ^-_β. Vlnový balík



Obrázek 5.1: Volba vlnových balíků pro výpočet koeficientu průchodu. Přicházející vlnový balík ϕ_α^+ je centrován na $x_{0\alpha}^+ = -5$, má rozptyl $\sigma_\alpha^+ = 0,4$ a $p_{0\alpha}^+ = 12$. Odcházející vlnový balík ϕ_β^- je centrován na $x_{0\beta}^- = 6$. Ostatní parametry jsou shodné jako u přicházejícího balíku. Velikost potenciálové bariéry byla pro účely obrázku zmenšena.

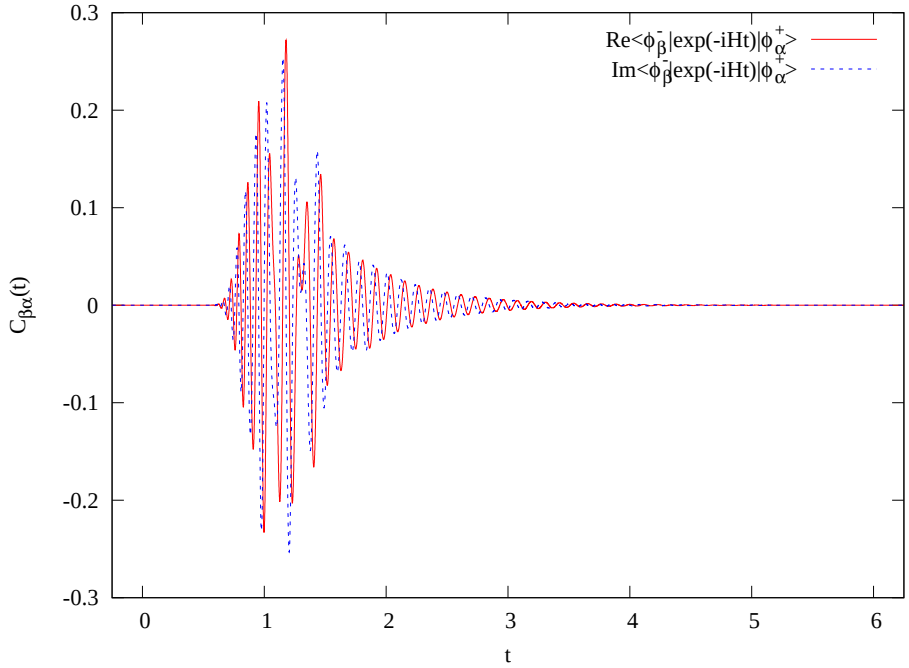
ϕ_β^- bude zpravidla lokalizován v interakční oblasti. Do korelační funkce tak budou přispívat prakticky jen překryvy vlnových funkcí z této oblasti a ne ze vzdálených (asymptotických) oblastí. Tento přístup je vhodný zejména pro složitější systémy s více stupni volnosti a souvisí s problémem volby vhodných souřadnic, viz [13],[14].

Pro časovou integraci jsme zvolili řád Crankovy-Nicholsonovy metody $M = 20$.

Koeficient průchodu

Pravděpodobnost průchodu bariérou je dána koeficientem průchodu T, pro který platí

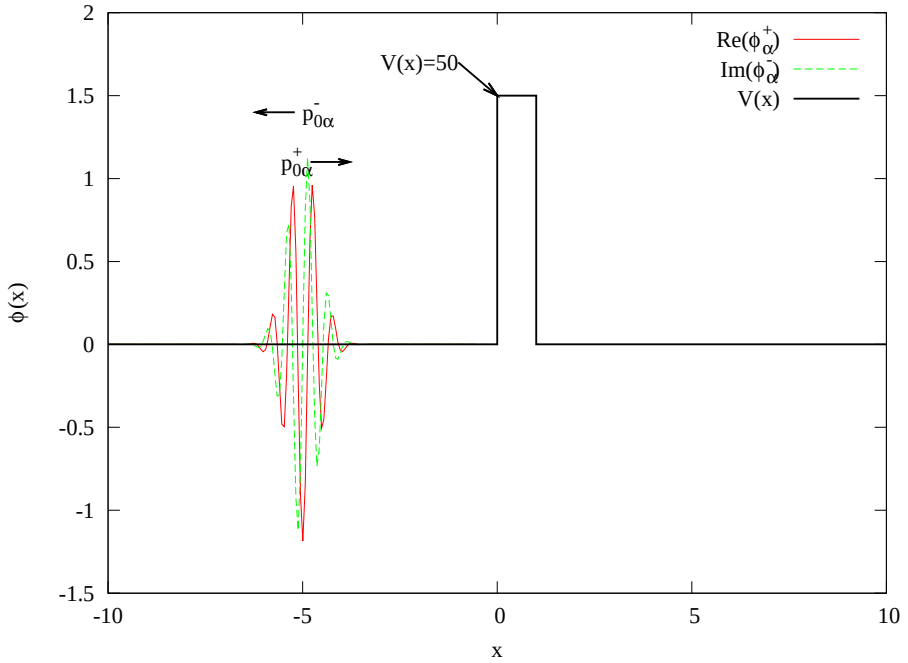
$$T \equiv |S_{\beta\alpha}(E)|^2, \tag{5.26}$$



Obrázek 5.2: Korelační funkce pro průchod

kde odpovídající přicházející a odcházející vlnové balíky jsou specifikovány na obr. 5.1. Pro výpočet jsme zvolili v souhlase s metodou ECS grid, který byl otočen o úhel 40°v bodě $x_{pos} = 45$ a v bodě $x_{neg} = -45$ svíral se zápornou osou úhel 40°. Korelační funkce je vynesena na obr. 5.2.

Interpretace korelační funkce je následující. Vidíme, že zpočátku je korelační funkce nulová a začíná se měnit až v čase $t \approx 0,7$, což zhruba odpovídá času, který potřebuje počáteční balík o hybnosti $p^{+}_{0\alpha} = 12$ z oblasti $x \approx -5$ k dosažení oblasti odcházejícího balíku $x \approx 6$. Poté korelační funkce tlumeně osciluje, až je zhruba v čase $t \approx 4,5$ téměř nulová. Tyto tlumené oscilace odpovídají jednak rozplývání původního počátečního balíku a jednak i částem tohoto balíku, které se odrazily od obou okrajů potenciálové bariéry a do oblasti odcházejícího vlnového balíku dospěly až se zpožděním. Poznamenejme ještě, že z korelační funkce není patrný jeden důležitý jev a to rozdvojení přicházejícího balíku při dopadu na okraj potenciálové bariéry na balík, který pokračuje dál v kladném směru souřadnice a na balík, který se odráží zpět a pokračuje v záporném směru souřadnice. Na obrázku 5.4 je zachycena S-matice spočítaná ze vztahu (5.23) a koeficient průchodu T.



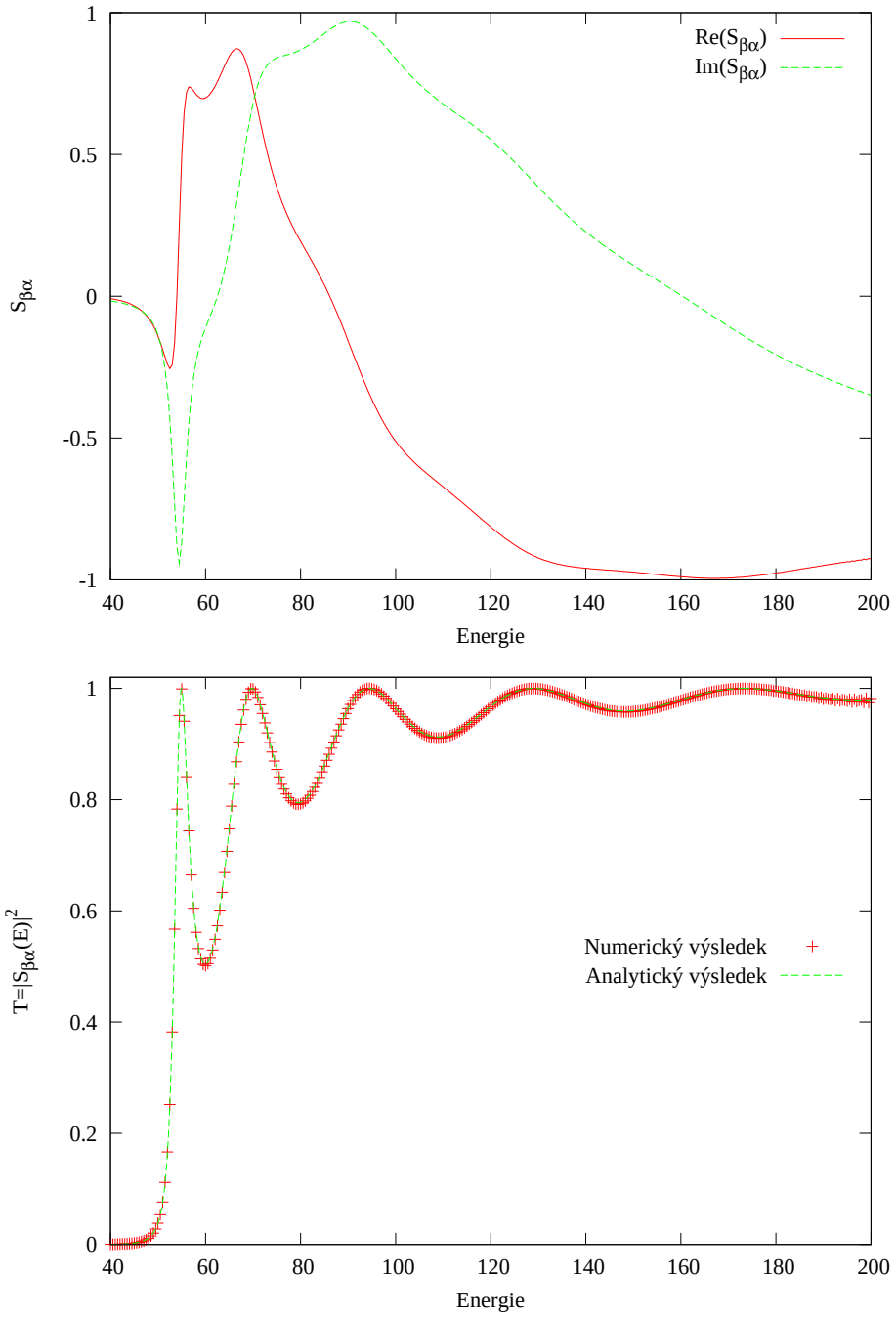
Obrázek 5.3: Volba vlnových balíků pro výpočet koeficientu odrazu. Přicházející vlnový balík ϕ_α^+ je centrován na $x_{0\alpha}^+ = -5$, má rozptyl $\sigma_\alpha^+ = 0,4$ a $p_{0\alpha}^+ = 12$. Odcházející vlnový balík ϕ_α^- je centrován rovněž na $x_{0\alpha}^- = -5$, ale má opačnou hybnost $p_{0\alpha}^- = -12$. Šířka balíku je stejná: $\sigma_\alpha^- = 0,4$. Velikost potenciálové bariéry byla pro účely obrázku zmenšena.

Vidíme, že numerické výsledky jsou ve velmi dobré shodě s teoretickými výsledky až do energií zhruba $E \approx 160$, kde se začíná projevovat numericky konečná energetická šířka přicházejícího vlnového balíku.

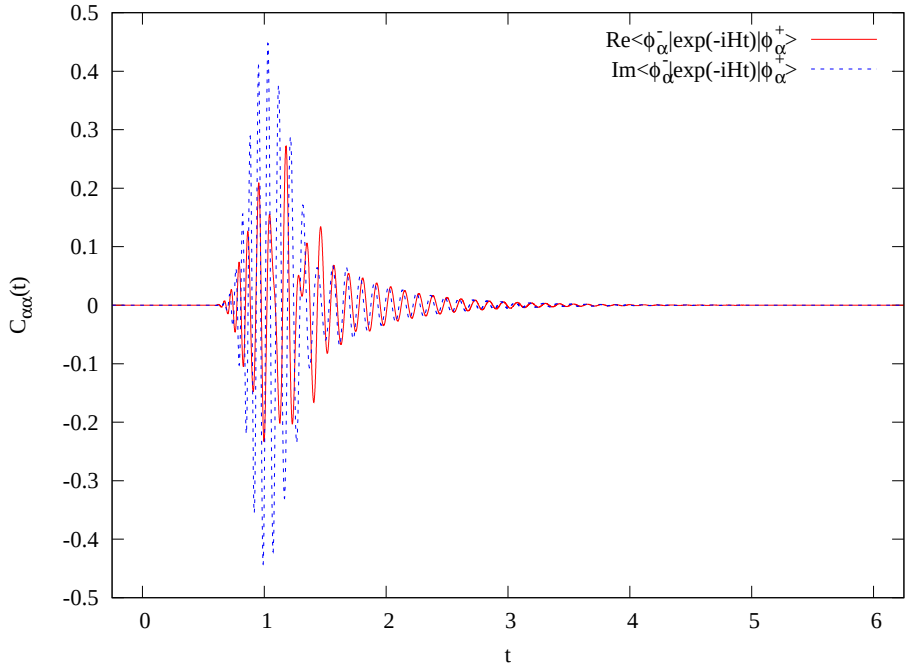
Koeficient odrazu

Koeficient odrazu je definován opět jako kvadrát S-maticového elementu ($R = |S_{\alpha\alpha}|^2$), ale tentokrát volíme vlnové balíky $\phi_\alpha^+, \phi_\alpha^-$ tak, jak je schématicky naznačeno na obrázku 5.3. Odcházející balík je tedy až na opačný směr hybnosti shodný s přicházejícím balíkem, který jsme použili pro výpočet koeficientu průchodu.

Korelační funkce je vykreslena na obrázku 5.5 a její interpretace je velmi podobná. Všimněme si ale, že zpočátku je korelační funkce nulová i když vlnové balíky přicházející a odcházející se na obrázku překrývají. Nulovost



Obrázek 5.4: S-matice a koeficient průchodu T.



Obrázek 5.5: Korelační funkce pro odraz

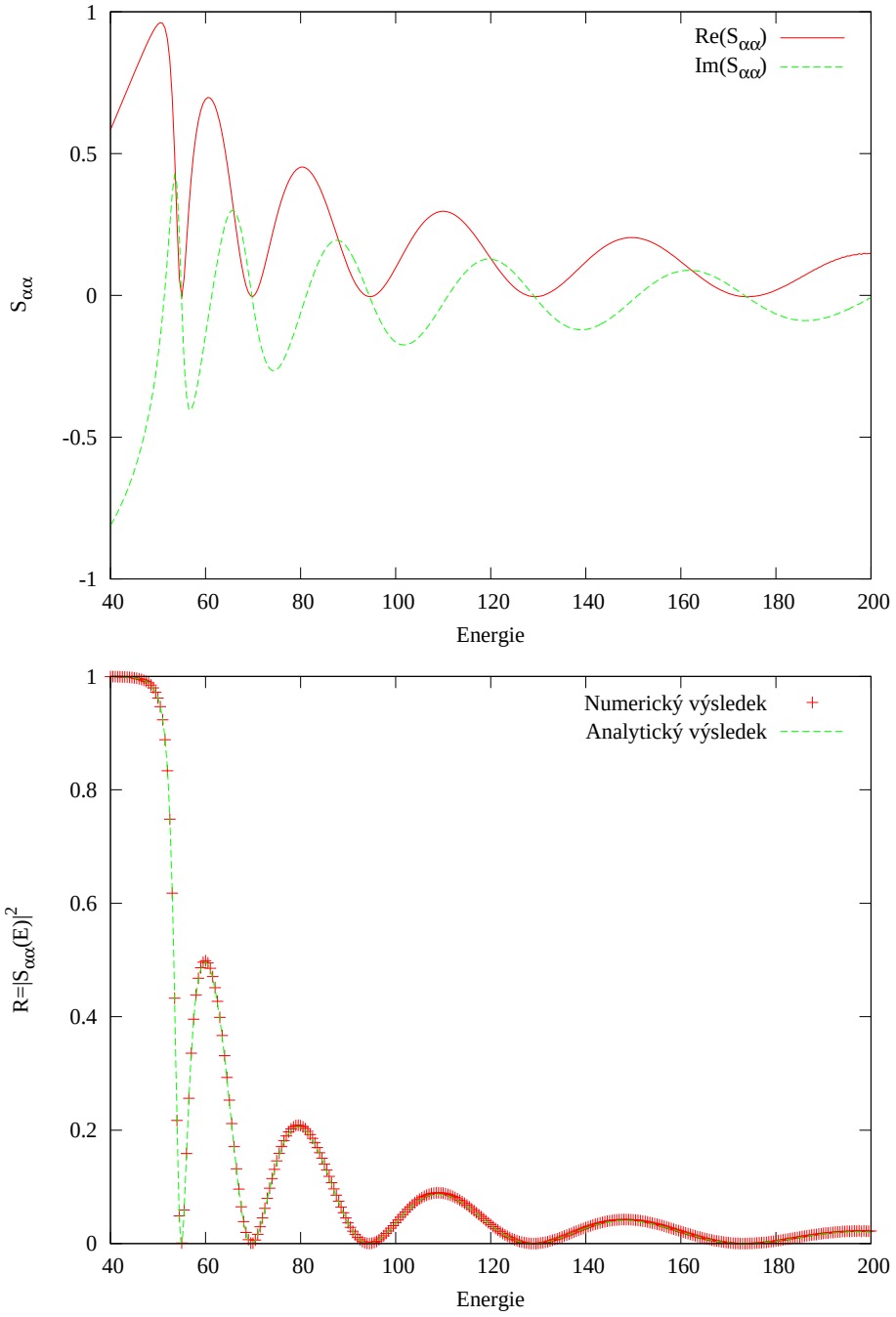
korelační funkce zde vyplývá z toho, že oba balíky leží na opačných stranách v p-prostoru (přicházející kolem $p^+_{0\alpha} = 12$ a odcházející kolem $p^-_{0\beta} = -12$ s rozptylem $\sigma^+_\alpha = \sigma^-_\beta = 0,4$), ve kterém je snadno patrná jejich ortogonalita. Korelační funkce se začíná měnit opět po době, kterou vlnový balík potřebuje k překonání vzdálenosti k bariéře a zpět do oblasti nenulové odcházející vlnové funkce.

Odpovídající S-matice a koeficient odrazu jsou vyneseny na následujícím obrázku 5.6. Vidíme, že shoda numerické a analytické funkce je opět velmi dobrá.

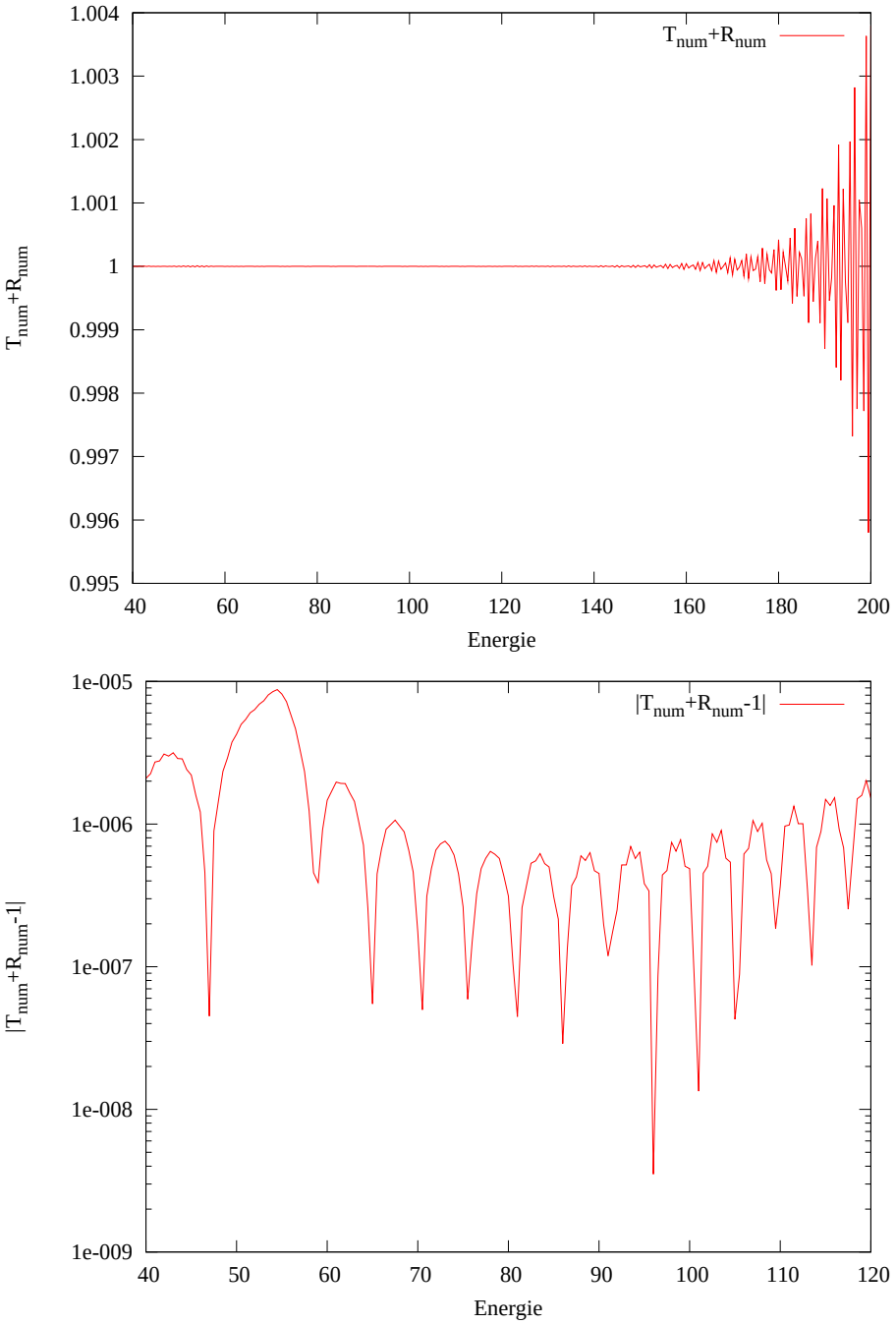
Nejlépe správnost výsledků zkontrolujeme pomocí vztahu $T + R = 1$, který tyto koeficienty musí splňovat. Spočítáme tedy relativní chybu $\delta(E)$

$$\delta(E) = |T_{num}(E) + R_{num} - 1|, \tag{5.27}$$

numerického výsledku $T_{num}(E) + R_{num}$, která je vynesena na obr. 5.7. Odtud je zřejmá velmi dobrá přesnost získaných výsledků až do již zmíněné energie $E \approx 160$.



Obrázek 5.6: S-matice a koeficient odrazu R.



Obrázek 5.7: Kontrola platnosti vztahu $T + R = 1$.

5.3 Dynamika srážky $e + H_2$

V této části se budeme zabývat teoretickým popisem dynamiky jader při rezonanční srážce elektronu s molekulou H_2. Konkrétně nás bude zajímat dynamika jader H_2 s elektronem zachyceným v rezonančním stavu ${}^1\Sigma_u^+$. Jedná se o stav s nulovým celkovým spinem a s nulovou hodnotu projekce třetí komponenty celkového momentu hybnosti.

Především zde bude ukázáno, jak lze problém dynamiky jader převést na řešení jednorozměrného vícekanálového rozptylového problému na potenciálech. Teoretický popis rezonanční srážky elektronu s dvouatomovou molekulou je založen na tzv. nelokálním modelu elektron-molekulových srážek [16]. Odvození tohoto modelu je založeno na Feshbachově metodě projekčních operátorů [17], [18], které jsou zvoleny tak, že projektují zvlášť na rezonanční a nerezonanční části elektronického Hilbertova prostoru.

Teorie nelokálního modelu je založena na zvolení vhodné báze v Hilbertově prostoru. Přitom předpokládáme platnost Bornovy-Oppenheimerovy aproximace ve smyslu, který bude upřesněn níže. První bázovou funkcí je tzv. diskrétní stav $|\phi_d\rangle$, ze kterého je také konstruován první Feshbachův projekční operátor

$$Q = |\phi_d\rangle\langle\phi_d|. \tag{5.28}$$

Diskrétní stav je kvadraticky integrovatelná funkce, která je zvolena tak, že přibližně popisuje molekulu s elektronem zachyceným v rezonanci. Operátor Q tedy projektuje na rezonanční část Hilbertova prostoru. Zbytek báze je tvořen vlastními funkcemi $|\phi_k^+\rangle$ operátoru $PH_{el}P$, kde okrajová podmínka na tyto funkce je taková, že jeden elektron je přicházející. Operátor P (druhý Feshbachův projekční operátor) je dán vztahem

$$P = 1 - Q = \int |\phi_k^+\rangle\langle\phi_k^+| k dk, \tag{5.29}$$

Před tím než uvedeme rovnice pro rezonanční jadernou vlnovou funkci, je třeba definovat některé pojmy. Pro vibrační stavy molekuly H_2 platí

$$(T_R + V_0(R))|\chi_v\rangle = E_v|\chi_v\rangle, \tag{5.30}$$

kde R značí jadernou souřadnici, $V_0(R)$ je potenciál neutrální molekuly, $|\chi_v\rangle$ vibrační stavy a E_v jejich energie. Energii nalétávajícího elektronu budeme značit E_i.

Důležitou součástí nelokálního modelu jsou následující maticové elementy (potenciály) elektronického Hamiltoniánu H_{el} v bázi $\left\{\phi_d, \phi_k^+\right\}$:

$$\begin{aligned} V_d(R) &= \langle\phi_d|H_{el}|\phi_d\rangle, && (5.31)\\ V_{dk}(R) &= \langle\phi_d|H_{el}|\phi_k^+\rangle, && (5.32)\\ V_{kk'}(R) &= \langle\phi_k^+|H_{el}|\phi_{k'}^+\rangle \\ &= (V_0(R)+k^2/2)\delta(k^2/2-k'^2/2). && (5.33)\end{aligned}$$

Potenciál $V_d(R)$ popisuje pohyb jader v rezonančním stavu a funkce $V_{dk}(R)$ popisují interakci diskrétního stavu s kontinuem, tedy postupné vymizení jaderné vlnové funkce. Matice $V_{kk'}(R)$ je důležitá při odvození nelokálního rezonančního modelu a její diagonální tvar plyne z vhodné volby funkcí ϕ_k^+. Křížek u vlnových funkcí používáme pro zdůraznění jejich nečasového charakteru. Pro časově závislé vlnové funkce používáme značení bez křížku.

Použijeme-li nyní definované projekční operátory P a Q ve smyslu uvedeném v [15] získáme nečasové rovnice nelokálního modelu jaderné dynamiky, které mají tvar soustavy

$$\begin{aligned} E\Psi_d^+(R) - T_R\Psi_d^+(R) &- V_d(R)\Psi_d^+(R) \\ &- \int V_{dk}(R)\Psi_k^+(R)kdk = V_{dk_i}\chi_{v_i} \qquad (5.34)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E\Psi_k^+(R) - T_R\Psi_k^+(R) &- V_{dk}(R)\Psi_d^+(R) \\ &- (V_0(R)+k^2/2)\Psi_k^+ = 0 \qquad (5.35)\end{aligned}$$

pro vlnové funkce $\Psi_d^+(R)$ popisující jádra molekuly s elektronem zachyceným v rezonančním stavu a funkce $\Psi_k^+(R)$ popisující jádra ve stavu, kdy je elektron v kontinuu. Předpoklad Bornovy-Oppenheimerovy aproximace v našem případě znamená, že po funkcích $|\phi_d\rangle$ a $|\phi_k^+\rangle$ požadujeme, aby se málo měnily s mezijadernou v zdáleností R, tj. aby jejich derivace vzhledem k R byly zanedbatelné vůči derivacím jaderných vlnových funkcí. Postupem uvedeným v [15] lze nalézt pro rezonanční příspěvek k T-matici vibrační excitace molekuly ze stavu v_i do stavu v_f formuli

$$T^{res}_{v_i\to v_f} = \langle\chi_{v_f}|V_{dk_f}|\Psi_d^+\rangle \qquad (5.36)$$

a odpovídající účinný průřez

$$\sigma^{VE}_{v_i\to v_f}(E) = \frac{4\pi^3}{k_i^2}|T^{res}_{v_i\to v_f}|^2. \qquad (5.37)$$

Hybnosti k_i a k_f jsou svázány zákonem zachování energie

$$E = E_{v_i} + k_i^2/2 + E_a = E_{v_f} + k_f^2/2 + E_a, \tag{5.38}$$

kde E_a je elektronová afinita molekuly H_2 a E je celková energie systému. Druhou rovnici (5.35) lze formálně vyřešit vůči Ψ_k^+ s výsledkem

$$\Psi_k^+(R) = \int dR' G_0^+(E, R, R') V_{dk}(R') \Psi_d^+(R'), \tag{5.39}$$

$$G_0^+(E) = (E - T_R - V_0 - k^2/2 + i\eta)^{-1}. \tag{5.40}$$

Tento vztah nyní použijeme v rovnici (5.34) a dostaneme tak konečně nelokální rovnici pro Ψ_d^+, která má tvar

$$(E - T_R - V_d(R))\Psi_d^+(R) - \int dR' F(E, R, R')\Psi_d^+(R') = V_{dk_i}(R)\chi_{v_i}, \tag{5.41}$$

$$F(E, R, R') = \int dR' \int V_{dk}(R)^* G_0^+(E, R, R') V_{dk}(R') k dk. \tag{5.42}$$

Vztah mezi *časovou* vlnovou funkcí $\Psi_d(R, t)$ v čase t a nečasovou vlnovou funkcí $\Psi_d^+(R, E)$ při energii E je dán Fourierovou transformací

$$\Psi_d^+(E) = \int_0^\infty \Psi_d(t) e^{iEt} dt \tag{5.43}$$

a proto lze (5.42) přímočaře přepsat do časově závislého tvaru

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_d(R, t) = \tag{5.44}$$

$$(T_R + V_d(R))\Psi_d(R, t) + \frac{1}{i}\int_0^{t'} dt' \int F(R, R', t - t')\Psi_d(R', t'). \tag{5.45}$$

Vidíme, že integrační jádro $F(E, R, R')$ má díky Greenově funkci G_0^+ póly na reálné části osy k a je tedy nutné provádět integraci po komplexní křivce, jak je naznačeno standardním způsobem přidáním komplexního faktoru $i\eta$ do této funkce.

Podobně jako pro nečasovou soustavu nelokálních rovnic (5.34) a (5.35) můžeme zkonstruovat časově závislou soustavu rovnic ekvivalentní plné nelokální rovnici (5.45):

$$\begin{aligned} T_R\Psi_d(R, t) &+ V_d(R)\Psi_d(R, t) \\ &+ \int V_{dk}(R)\Psi_k(R, t) k dk = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_d(R, t) \end{aligned} \tag{5.46}$$

$$
\begin{aligned}
T_R\Psi_k(R,t) &- V_{dk}(R)\Psi_d(R,t) \\
&- (V_0(R)+k^2/2)\Psi_k(R,t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_k(R,t). \qquad (5.47)
\end{aligned}
$$

Toto jsou základní rovnice, které používáme pro řešení dynamiky jader při rezonanční srážce molekuly s elektronem. Počáteční stav je pak dán stejně jako v nečasovém případě vlnovými funkcemi

$$
\Psi_d(R,t=0) = V_{dE_{k_i}}(R)\chi_{v_i}(R), \Psi_k(R,t=0) = 0. \qquad (5.48)
$$

Komplexní křivka, po které integrujeme Greenův operátor v rovnici (5.42) nemusí ležet celá v komplexní rovině, ale můžeme ji zvolit také jako křivku, která nejprve obejde v komplexní rovině všechny póly tohoto operátoru a poté se vrací zpět na reálnou osu. Integrace po komplexní křivce vede k mírné úpravě integrandu v předcházející soustavě rovnic, viz dále. Z praktických důvodů ještě nahradíme integraci přes k integrací přes energii $E_k = k^2/2$. Diferenciál kdk tedy přejde na dE_k a odpovídající funkci V_{dk} přeznačíme na V_{dE_k} stejně jako $\Psi_k^+ \to \Psi_{E_k}^+$. Pro integraci jsme tedy zvolili křivku

$$
f(E_k) = \begin{cases} E_0 + E_0 \exp\left(i\pi\frac{2E_0+E_k}{2E_0}\right), \; E_k = 0,\ldots,2E_0 \\ E_k, \; E_k > 2E_0, \end{cases} \qquad (5.49)
$$

která je tvořena půlkružnicí v dolní komplexní polorovině a na ní navazující polopřímkou. Poloměr kružnice E_0 je zvolen tak, aby úsek $E_k = 0,\ldots,2E_0$ obsahoval všechny póly operátoru (5.40).

5.3.1 Diskretizace kontinua

Rovnice popisující rezonanční dynamiku jader mají tedy konečnou podobu

$$
\begin{aligned}
T_R\Psi_d(R,t) &+ V_d(R)\Psi_d(R,t) \\
&+ \int V_{df}(R)\Psi_f(R,t)df = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_d(R,t) \qquad (5.50)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
T_R\Psi_f(R,t) &- V_{df}(R)\Psi_d(R,t) \\
&- (V_0(R)+k^2/2)\Psi_f(R,t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_f(R,t). \qquad (5.51)
\end{aligned}
$$

Abychom byli schopni numericky spočítat integraci v rovnici (5.50), je nutné provést diskretizaci křivky komplexních energií $f(E_k)$ (kontinua). Pro komplexní část křivky $f(E_k)$ nahrazujeme integraci Gaussovou-Legenderovu kvadraturou, tj. kvadraturou *bez pevných konců*, abychom se vyhnuli pólu v počátku. Pro integraci na reálné ose postačuje lichoběžníkové pravidlo, tj. diskretizace osy E_k s konstantním krokem. S touto numerickou integrací je také spojeno nahrazení původně nekonečného počtu vlnových funkcí Ψ_f^+ konečným počtem vlnových funkcí $\Psi_{f_l}^+$. Pro zmíněnou integraci tedy můžeme psát

$$\int_f V_{df}(R)\Psi_f(R)df = \int_0^{2E_0} V_{df}(R)\Psi_f(R)\frac{i\pi}{2}(f(E_k)-E_0)dE_k + \tag{5.52}$$

$$+\int_{2E_0}^{E_{max}} V_{dE_k}(R)\Psi_{E_k}(R)dE_k \approx \sum_l^n V_{df_l}(R)\Psi_{f_l}(R)D(E_k)w_l, \tag{5.53}$$

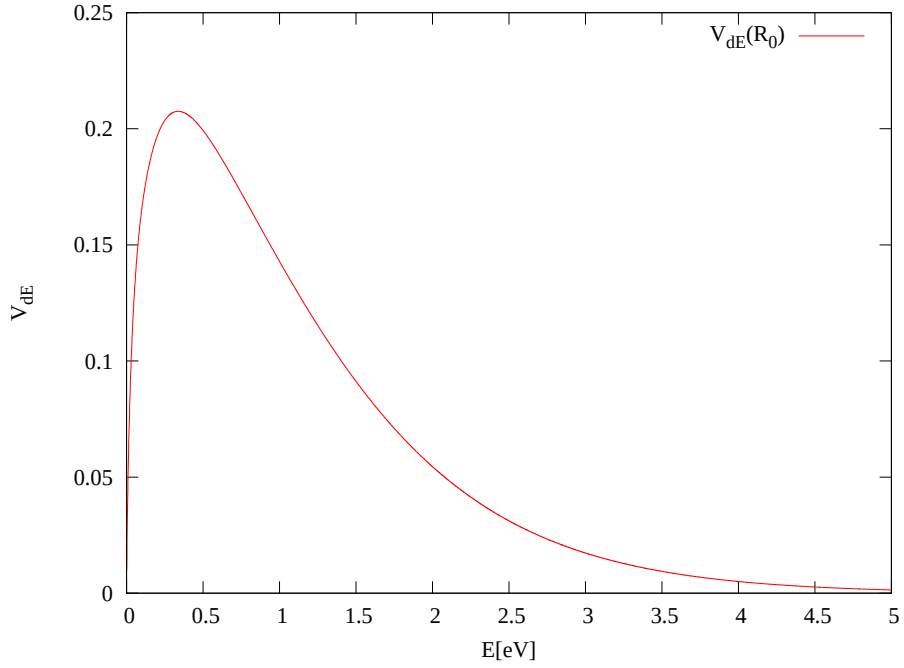
kde w_l značí váhu bodu f_l, n je počet diskrétních hodnot (komplexních) energií a $D(E_k) = \frac{i\pi}{2}(f(E_k)-E_0)$. Energie E_{max} je optimální hodnota, která ohraničuje energie kontinua, viz dále. Ve shodě se značením zavedeným v (2.1.2) získáme z rovnic (5.50),(5.51) a (5.53) *efektivní Hamiltonián* popisující rezonanční dynamiku jader:

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}_{\alpha\beta} &= \begin{pmatrix}
D_1+V_d(R) & V_{df_2}(R)D(f_2)w_2 & V_{df_3}(R)D(f_3)w_3 & \cdots & V_{df_n}(R)D(f_n)w_n \\
V_{df_2}(R) & D_2+V_0(R) & 0 & \cdots & 0 \\
V_{df_3}(R) & 0 & D_3+V_0(R) & \cdots & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
V_{df_n}(R) & 0 & 0 & \cdots & D_n+V_0(R)
\end{pmatrix}, \\
D_\alpha &= (T_N + f_\alpha)\,.
\end{aligned} \tag{5.54}$$

Vidíme tedy, že jaderná dynamika dvouatomové molekuly v nelokálním rezonančním modelu má podobu vícekanálového jednorozměrného problému, kde počet kanálů je n a počátečním stavem je následující funkce v prvním kanálu

$$\Psi_d(R, t=0) = V_{dE_{k_i}}(R)\chi_{v_i}(R). \tag{5.55}$$

Časová Schrödingerova rovnice (2.6) určuje vývoj všech vlnových funkcí $\{\Psi_d(R,t), \Psi_{f_1}(R,t), \Psi_{f_2}(R,t), \ldots, \Psi_{f_n}(R,t)\}$, přičemž vztah časových a nečasových vlnových funkcí je dán rovnicí (5.43). Tím máme k dispozici vše co je potřeba k výpočtu účinných průřezů vibrační excitace (5.37). Ze vztahu (5.55) vidíme, že počáteční vlnová funkce je závislá na energii přicházejícího elektronu a je tedy nutné počítat časový vývoj pro každou energii zvlášť.



Obrázek 5.8: Potenciál $V_{dE}(R_0)$ jako funkce energie pro vzdálenost jader R_0 v základním stavu.

5.3.2 Fyzikální parametry modelu

Molekula H_2 má redukovanou hmotnost $\mu_{H_2} = 918,6818\ m_e$ a 15 vibračních stavů jejichž energie se pohybují v rozmezí $E_{v_1} = -1,65 \times 10^{-1}\ E_\hbar$ až $E_{v_{15}} = -6,35 \times 10^{-4}\ E_\hbar$. Hodnota elektronové afinity pro H_2 je $E_a = 0,0277\ E_\hbar$. Všechny účinné průřezy jsme počítali pro jádra s nulovým momentem hybnosti $l_\alpha = 0$, viz (2.1.2) a pro energie dopadajícího elektronu v rozmezí od $E_{k_i} = 0,5$ eV do $E_{k_i} = 5$ eV.

Jako optimální se během testování ukázaly následující hodnoty parametrů komplexní integrace:

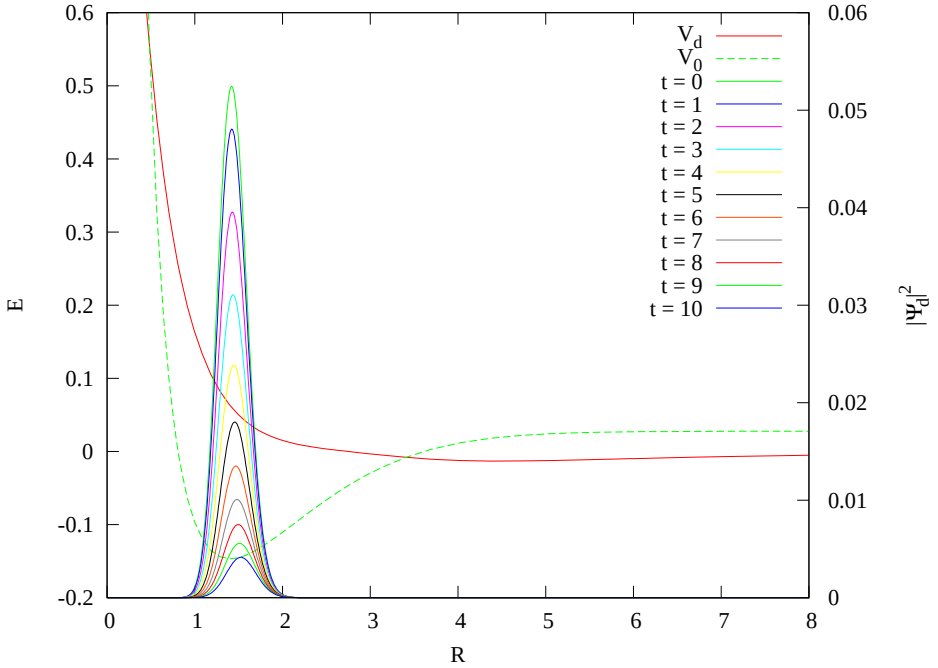
$$E_0 = 0,5\ E_\hbar, \tag{5.56}$$

$$E_{max} = 2,5\ E_\hbar, \tag{5.57}$$

$$n_R = 24, \tag{5.58}$$

$$n_K = 26, \tag{5.59}$$

kde n_R je počet reálných kanálů kontinua a n_K počet komplexních kanálů



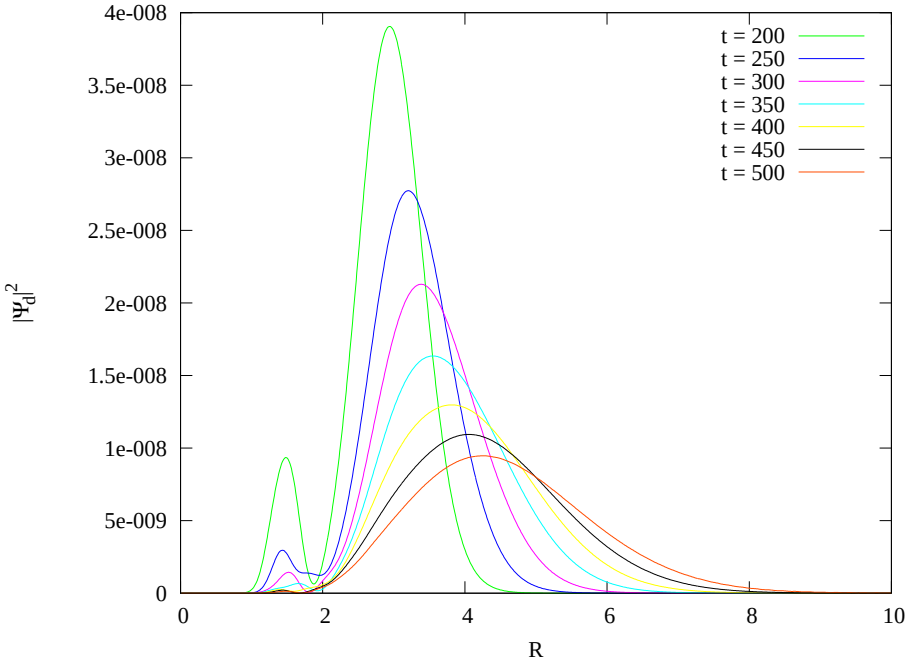
Obrázek 5.9: Časový vývoj hustoty pravděpodobnosti $|\Psi_d(R,t)|^2$ jaderné vlnové funkce v časech $t_{au} = 0$ až $t_{au} = 10 \approx 0,241$ fs. Faktory jimiž byly vynesené funkce přenásobeny jsou uvedeny v legendě.

kontinua. Je tedy $n = n_R + n_K + 1 = 51$. Potenciál $V_{dE}(R)$ je jako funkce energie vynesen na obrázku 5.8. Interpretace této funkce je zřejmá z rovnice (5.55), která určuje počáteční jadernou vlnovou funkci. Z tohoto vztahu vyplývá, že funkce $V_{dE}(R)$ přímo určuje pravděpodobnost zachycení nalétávajícího elektronu s energií E_{k_i} na molekulu s jádry vzdálenými o R.

Potenciály $V_0(R)$, $V_d(R)$ a V_{dE_k} jsme volili stejné jako v práci [19]. Tyto potenciály se dají získat z *ab initio* výpočtů srážek elektronu s molekulou H_2 při různých *pevných* mezijaderných vzdálenostech R. Těmito výpočty se zde nebudeme dále zabývat.

5.3.3 Časový vývoj

Předmětem této práce je ověřit, že způsob diskretizace kontinua v nelokálním modelu (5.50), (5.51) v časově závislém přístupu spolu se zvolenými numerickými metodami dává srovnatelně dobré výsledky jako již dříve spočítaný



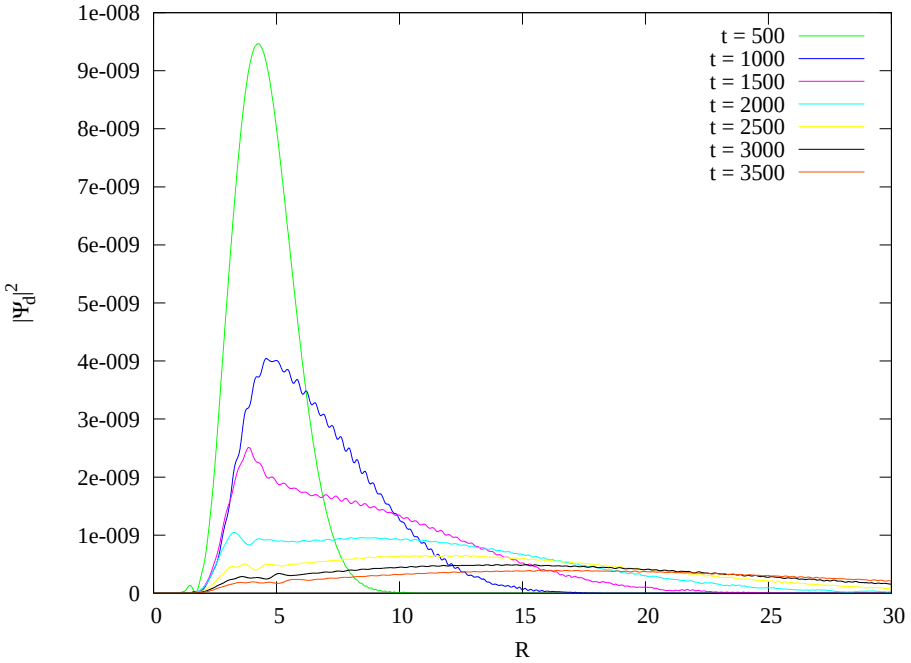
Obrázek 5.10: Časový vývoj $|\Psi_d(R,t)|^2$ v intervalu $t_{au} = 200 \approx 4,8$ fs až $t_{au} = 500 \approx 12,1$ fs.

plný nelokální model, viz např. [16]. Jako referenční data použijeme výsledky článku [19] založené na nelokálním modelu (5.42), který je pro molekulu H_2 řešitelný analyticky. Časově závislá dynamika rezonanční srážky $e + H_2$ již byla řešena v práci [20], ale jako model s nelokálním potenciálem (5.45).

Na obrázku 5.9 je vynesen potenciál diskrétního stavu $V_d(R)$, potenciál neutrální molekuly $V_0(R)$ a hustoty pravděpodobnosti příslušející jaderné vlnové funkci $|\Psi_d(R,t)|^2$. Pro vykreslování časového vývoje této funkce jsme zvolili rezonanční dynamiku jader odpovídající elektronu nalétávajícímu s energií $E_{k_i} = 3,60$ eV. Vidíme, že jaderná vlnová funkce se v časovém úseku do $0,241$ fs velmi rychle rozpadá a rozplývá. Za takto rychlý rozpad je zodpovědná velmi krátká doba trvání rezonančního zachycení elektronu na molekule H_2. Krátký poločas rozpadu τ je úměrný šířce rezonance podle vztahu $\Gamma(E) \approx 1/\tau$. Šířka rezonance je dána pomocí maticových elementů $V_{dE} = \langle \phi_d | H_{el} | \phi_E^+ \rangle$ jako

$$\Gamma(E) = 2\pi |V_{dE}|^2. \tag{5.60}$$

Tedy čím širší je rezonance (čím větší je $\Gamma(E)$), tím "větší"je vazba mezi

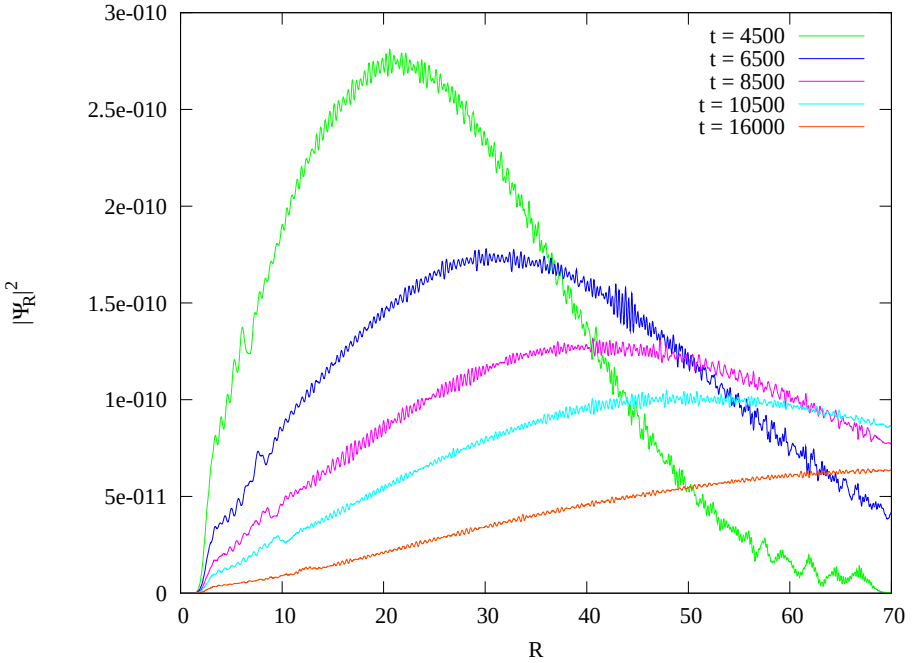


Obrázek 5.11: Časový vývoj $|\Psi_d(R,t)|^2$ v intervalu $t_{au} = 500 \approx 12,1$ fs až $t_{au} = 3500 \approx 84,7$ fs.

diskrétním stavem a stavy kontinua, která je dána právě funkcí $V_{dE}(R)$.

Během dalšího časového vývoje dochází rovněž k neustálému rapidnímu rozpadu vlnového balíku, ale dynamika se stává zajímavější, viz obr. 5.10. Vlnový balík se rozděluje na dvě komponenty - jednu lokalizovanou kolem minima potenciálu $V_0(R)$ a druhou, odcházející komponentu, která se vzhledem k první velmi rychle rozplývá. Tato odcházející komponenta je zodpovědná za disociační záchyt elektronu na jednom z jader. Jak již bylo řečeno, za rozpad vlnového balíku jsou zodpovědné vazbové funkce $V_{dE}(R)$. Tato funkce ale při zafixované energii velmi rychle klesá a tedy rozpad vlnového balíku probíhá především v oblasti malých R.

V čase $t_{au} = 500 \approx 12,1$ fs až $t_{au} = 3500 \approx 84,7$ fs, viz obr. 5.11, zůstává první komponenta vlnového balíku lokalizovaná v oblasti malých R, ale je postupně pohlcována. Odcházející komponenta výrazně ubývá, zatímco část vlnového balíku pro $R < 5$ získává asymetrickou strukturu. Tu mají na svědomí interference vln odcházejícího balíku s vlnami již odraženými od potenciálu $V_d(R)$ pro velká R. Právě fakt, že se vlnový balík "stihne" odrazit od



Obrázek 5.12: Časový vývoj $|\Psi_d(R,t)|^2$ v intervalu $t_{au} = 4500 \approx 108,9$ fs až $t_{au} = 16000 \approx 387,0$ fs.

potenciálu $V_d(R)$ je dán tím, že vazbové funkce $V_{dE}(R)$ jsou v oblastech pro větší R velmi malé a tak zde nedochází k rozpadu vlnového balíku tokem hustoty pravděpodobnosti do vyšších kanálů. Odražené vlny jsou pak zase velmi rychle pohlcovány v oblasti malých R. Jemnou oscilační strukturu vlnových funkcí má na svědomí numerická chyba způsobená "uříznutím"potenciálu $V_d(R)$ v $R = 70$. Tato oscilační struktura má ale na účinné průřezy zanedbatelný vliv.

A konečně poslední úsek časového vývoje v rozmezí $t_{au} = 4500 \approx 108,5$ fs až $t_{au} = 16000 \approx 385,6$ fs, kterému se budeme věnovat, je zachycen na obr. 5.12. V této části časového vývoje dochází k pohlcení odražené části vlnového balíku a k odchodu zbytku balíku do oblasti vysokých R. Postupné vymizení vlnového balíku v oblasti malých R představuje ukončení nejvýznamnějších rezonančních procesů přispívajících do účinných průřezů.

5.3.4 Účinné průřezy

Časový vývoj jsme počítali až do času přibližně $t = 385,6$ fs. Takto spočítané účinné průřezy pro vibrační excitaci $0 \to 0$ až $0 \to 5$ spolu s referenčními daty [19] jsou vyneseny v obrázcích 5.16 až 5.18. Účinnému průřezu $0 \to 6$ se budeme věnovat podrobněji a proto je vynesen na samostatném obrázku 5.15. V účinných průřezech pro nejnižší vibrační excitace $0 \to 0$ a $0 \to 1$ není vibrační struktura příliš patrná a objeví se až od vibrační excitace $0 \to 2$. Je to dáno poměrem velikosti účinného průřezu k amplitudám oscilací. Nejvýraznější oscilační struktura je pak u poslední námi studované vibrační excitace $0 \to 6$. Z grafů je vidět, že naše výpočty jsou ve velmi dobré shodě s referenčními daty. Z toho vyplývá, že diskretizace kontinua použitá v našem nelokálním modelu (5.46), (5.47) funguje správně a naše formulace je schopna popsat rezonanční srážku stejně dobře jako původní formulace pomocí nelokálního potenciálu (5.42). Drobný posun oscilační struktury vůči referenčním datům je způsoben mírně odlišnými parametry modelu, zvláště elektronové afinity.

Časový přístup k výpočtu nelokálního modelu nám umožňuje názorně interpretovat (viz. [21] a [20]) získané účinné průřezy v rámci tzv. bumerangového modelu. Ukazuje se, že oscilace v účinných průřezech se dají vysvětlit jako důsledek interference dvou jevů. Prvním z nich je přímý rozpad rezonančního stavu probíhající bez velké změny geometrie molekuly. Druhým jevem je pohyb jader v potenciálu $V_d(R)$, který poté část balíku odrazí zpět do oblasti jámy potenciálu, kde je nenulová vazba mezi diskrétním stavem a kontinuem a kde je balík opět pohlcován.

Obrázek 5.13 zachycuje časový vývoj účinného průřezu pro elastický proces $0 \to 0$ ve vybraných časech a odpovídající vlnové balíky. Z něj je patrné, že tento účinný průřez velmi rychle konverguje (zhruba v čase $t = 60$) a procesy v pozdějších časech již do něj prakticky nepřispívají. Vzhledem k tomu, že za tento čas se jádra nedostala příliš daleko od sebe, můžeme tvrdit, že celý účinný průřez $0 \to 0$ a obálky všech ostatních účinných průřezů jsou dominovány procesem *přímého rozpadu* rezonančního stavu bez velké změny molekulární geometrie.

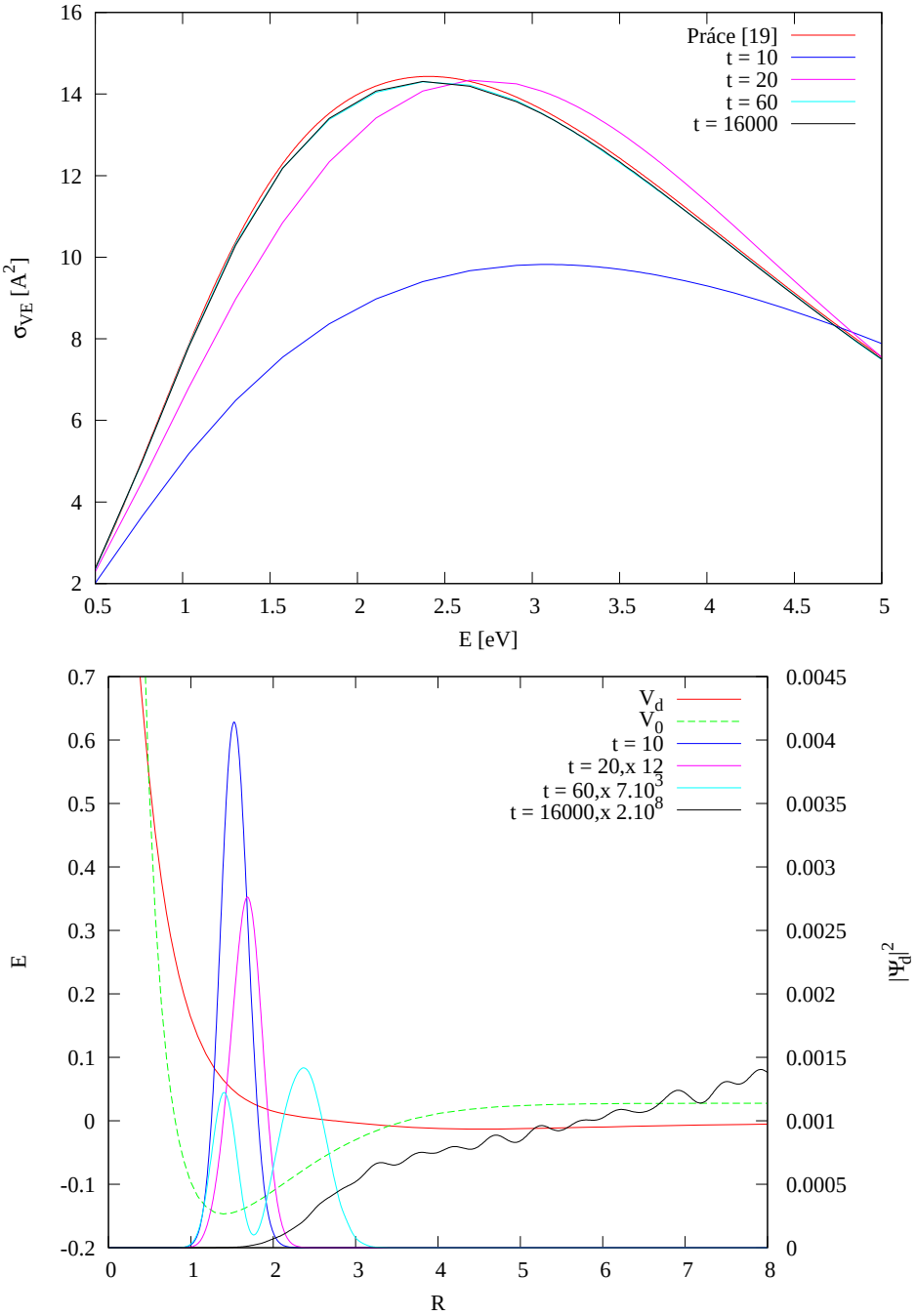
Naproti tomu oscilační struktura v účinných průřezech pro vibrační excitaci má původ v tzv. bumerangových oscilacích, které spočívají v pohybu jader do větších vzdáleností a zpět, jak to ilustruje obrázek 5.14. Z něj je patrné, že účinný průřez $0 \to 6$ konverguje až pro velmi vysoké časy. Účinný průřez pro nižší energie konverguje v mnohem nižším čase než u vyšších

energií. Dlouhá doba nutná ke konvergenci účinného průřezu pro vyšší energie je způsobena tím, že odraz vlnového balíku je možný pouze v úzké energetické oblasti pod prahem disociačního záchytu $E = 3,72$ eV, což vysvětluje hustý výskyt oscilací těsně pod tímto prahem. Finální účinný průřez, kterého jsme dosáhli v čase zhruba $385,6$ fs je vykreslen na obr. 5.15.

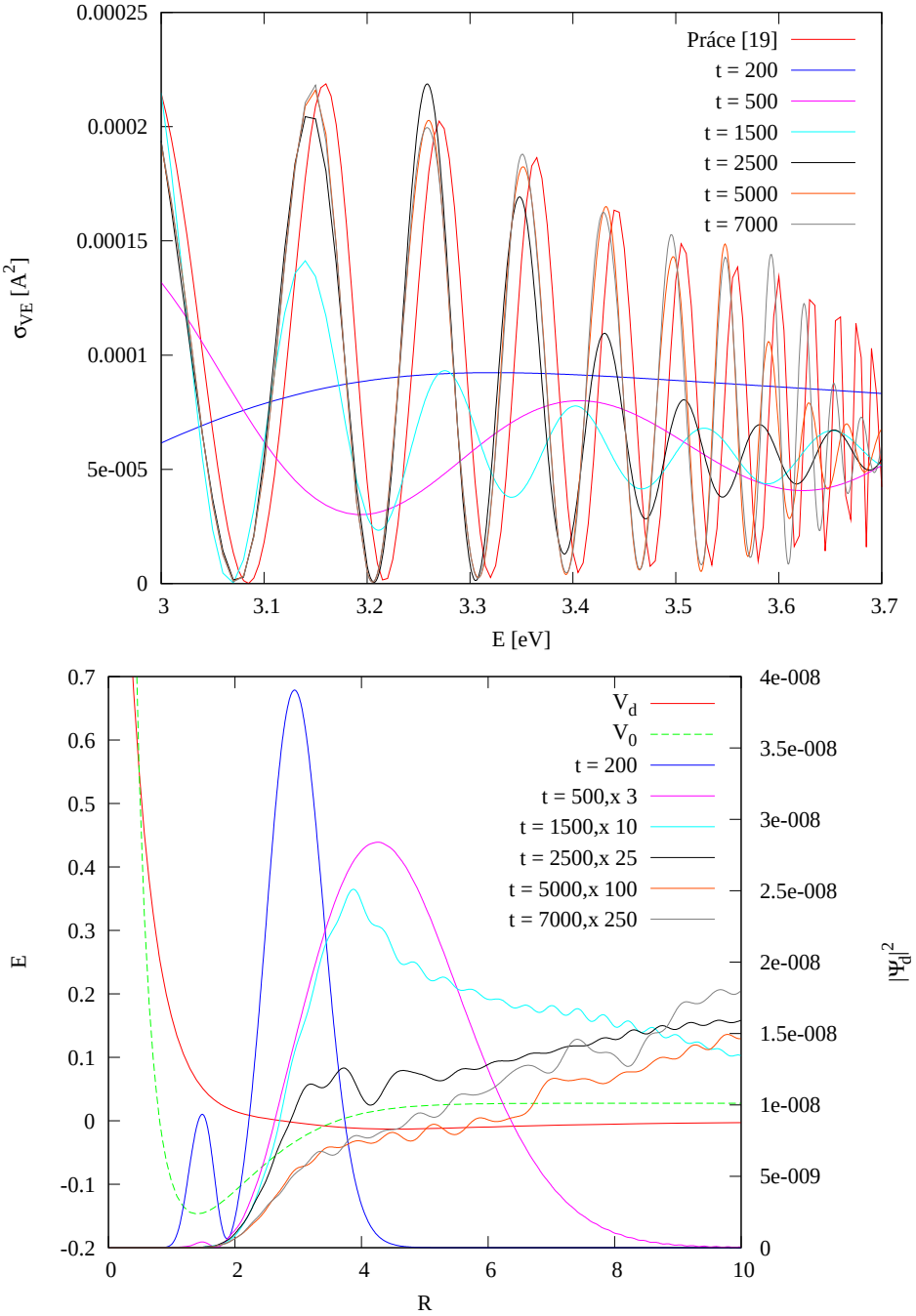
5.4 Závěr

V předložené práci jsme ukázali, že diskretizace kontinua použitá v časově závislém diferenciálním tvaru nelokálního modelu (5.54), (5.55), (2.6) popisující rezonanční srážku elektronu s molekulou H_2 dává stejné výsledky (účinné průřezy) jako již dříve implementovaný plný nelokální model (5.42), viz [15] a [19]. Pro numerické řešení rovnic nelokálního modelu jsme použili metody: konečných elementů v kombinaci s metodou reprezentace diskrétní proměnnou [12] a metodu vnějšího komplexního škálování [10]. Časový vývoj vlnové funkce jsme řešili zobecněnou Crankovou-Nicholsonovou metodou [11]. Všechny numerické metody jsme otestovali na vhodném modelovém systému [14].

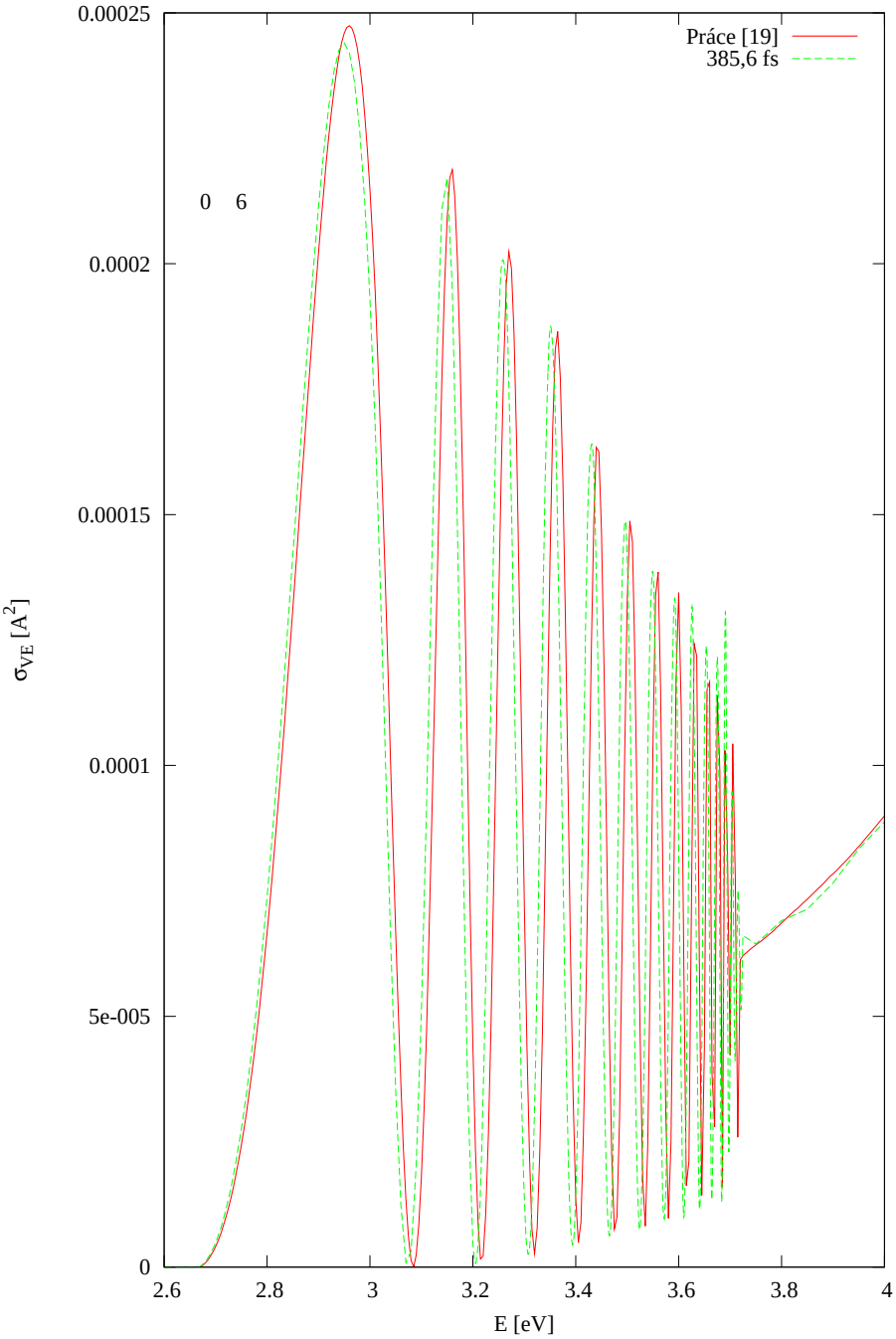
Časový přístup v nelokálním modelu rezonančních srážek elektronů s molekulami je spolu s použitými numerickými metodami v principu možné rozšířit i do více dimenzí, např. pro srážku elektronu s molekulou H_2O, CO_2, atd. Tyto procesy zatím nebyly z hlediska vibrační excitace teoreticky studovány.



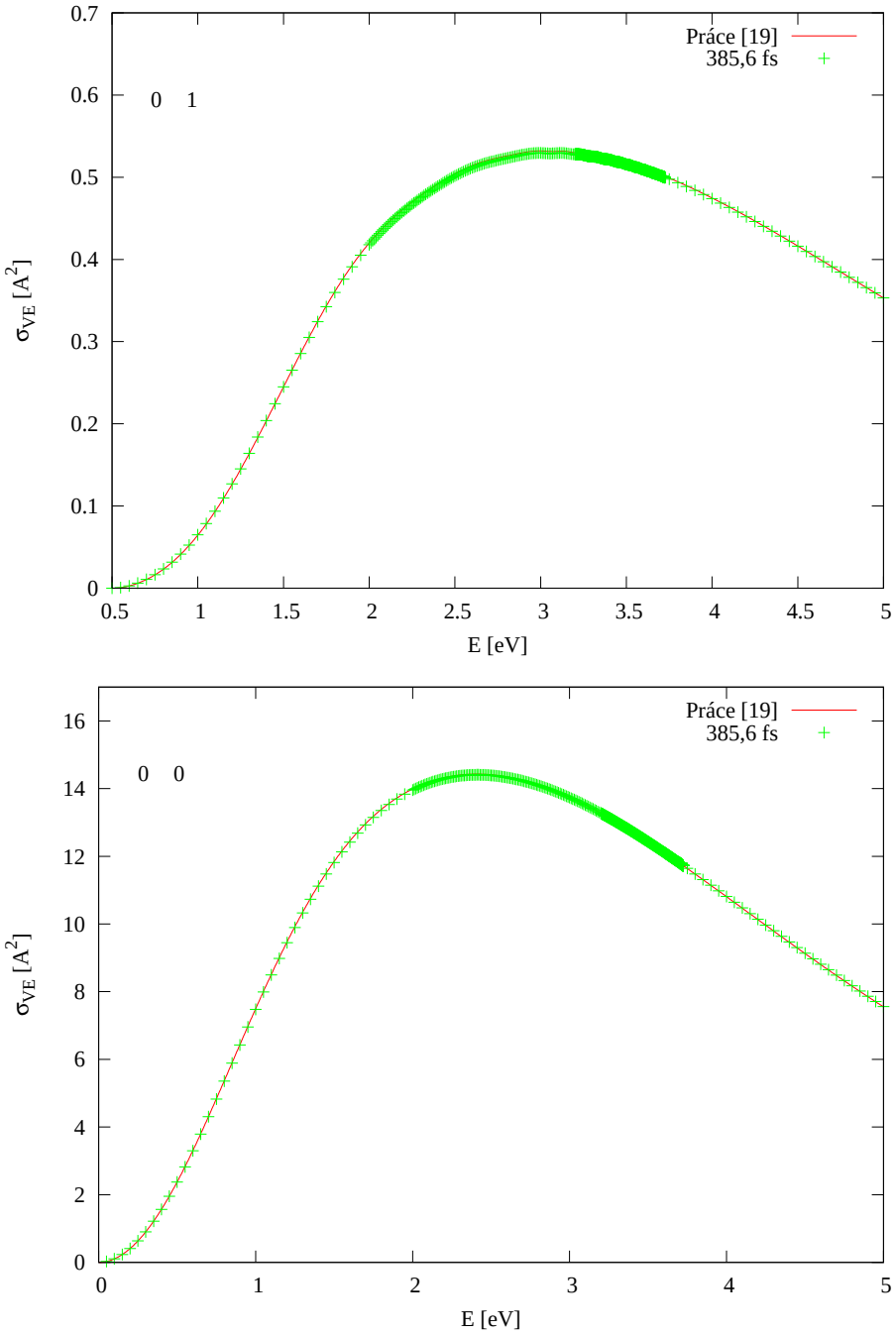
Obrázek 5.13: Časový vývoj účinného průřezu $0 \rightarrow 0$ a odpovídající hustoty pravděpodobnosti jaderné vlnové funkce $|\Psi_d(R,t)|^2$. Faktory jimiž byly vynesené funkce přenásobeny jsou uvedeny v legendě.



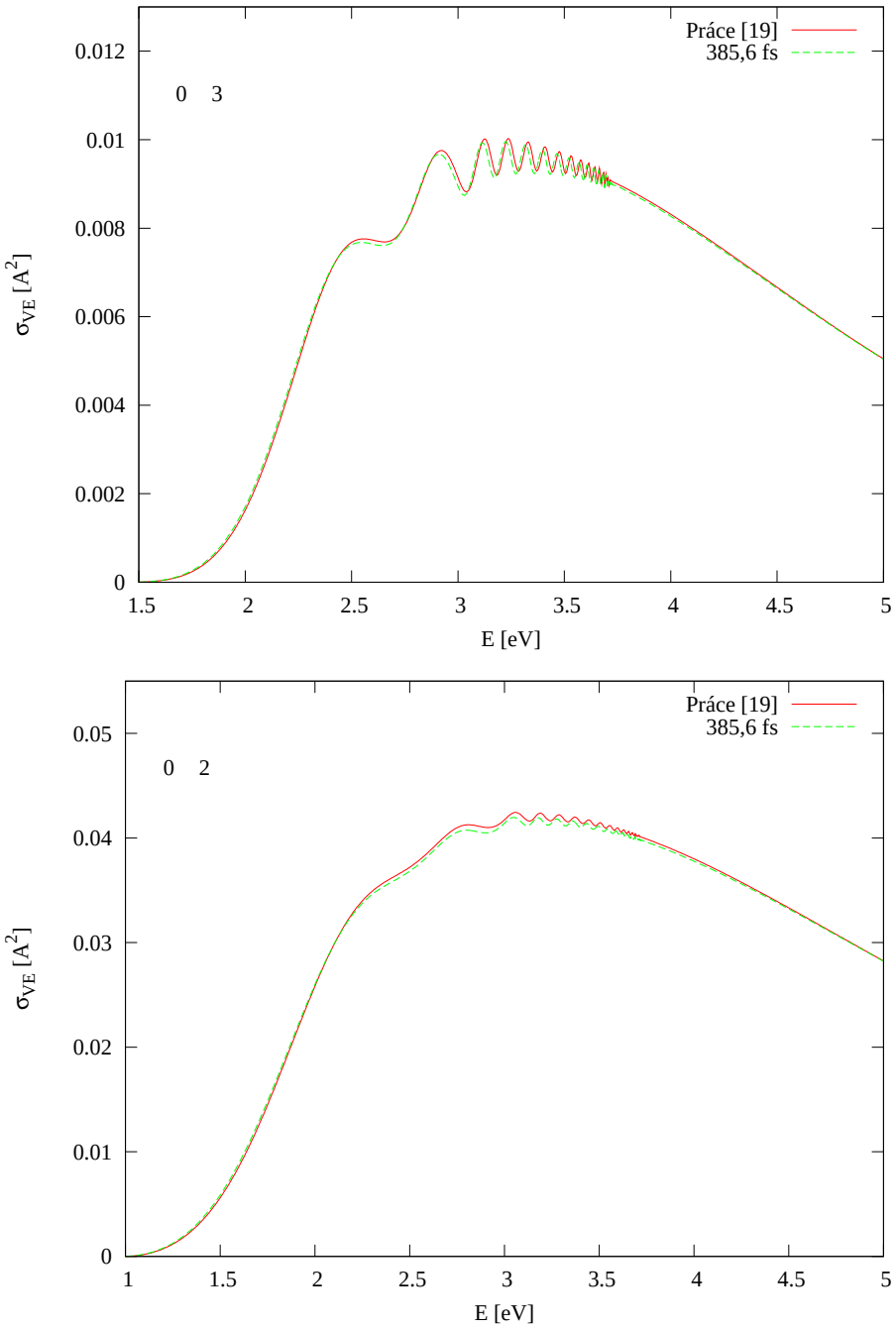
Obrázek 5.14: Oscilační struktura v účinném průřezu $0 \rightarrow 6$ pro časy $t = 4,8$ fs až $t = 169,3$ fs. Faktory jimiž byly vynesené funkce $|\Psi_d(R,t)|^2$ přenásobeny jsou uvedeny v legendě.



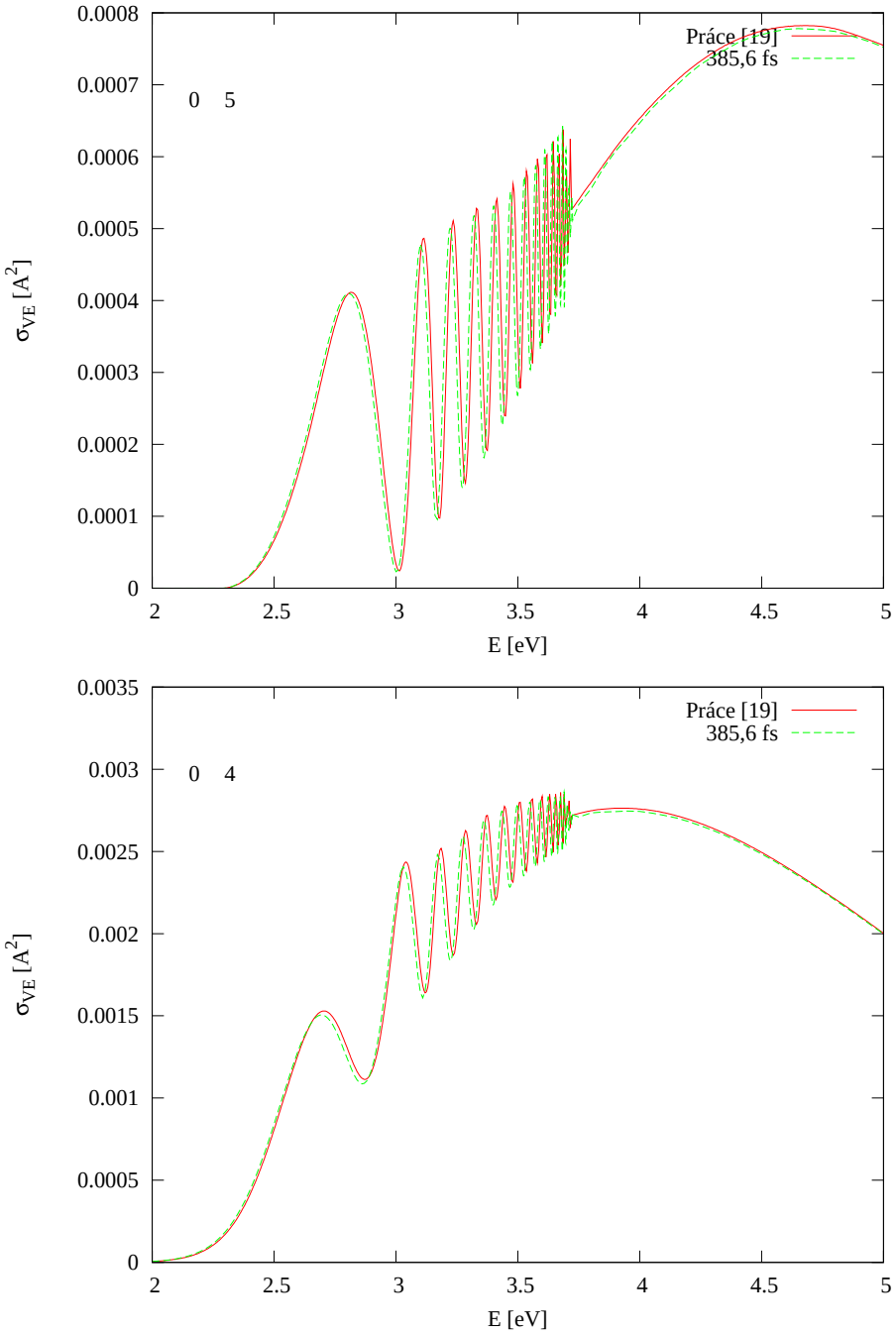
Obrázek 5.15: Účinný průřez $0 \rightarrow 6$.



Obrázek 5.16: Účinné průřezy $0 \rightarrow 0$ a $0 \rightarrow 1$.



Obrázek 5.17: Účinné průřezy $0 \rightarrow 2$ a $0 \rightarrow 3$.



Obrázek 5.18: Účinné průřezy $0 \rightarrow 4$ a $0 \rightarrow 5$.

Literatura

[1] W. van Reinhardt (1982), Ann. Rev. Phys. Chem. **33**, 223

[2] Ho Y. K. (1983), Phys. Reports **99**, 1

[3] E. Balslev, J. M. Combes (1971), Commun. Math. Phys. **22**, 280; B. Simon (1972), Commun. Math. Phys. **27**, 1

[4] M. Reed, B. Simon (1978): Methods of Modern Mathematical Physics, kap. IV, str. 183. Academic Press Inc., San Diego.

[5] T.N. Rescigno et al., M. Baertschy, D. Byrum, C. W. McCurdy (1997), Phys. Rev. A **55**, 6

[6] John R. Taylor (2006): The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions., Dover Publications Inc., New York.

[7] V.I. Kukulin, V.M. Krasnopol'sky, J. Horáček (1989): Theory of Resonances, kap. 7.5. Academia, Praha.

[8] B. Simon (1979), Physics Letters A **71**, 211

[9] D. Neuhauser, M. Baer (1989), J. Chem. Phys. **90**, 4351

[10] C. W. McCurdy, C. Stroud (1991), Comp. Phys. Comm. **63**, 323

[11] van Dijk W., Toyama F.M. (2007), Phys. Rev. E. **75**, 036707

[12] T.N. Rescigno, C.W. McCurdy (2000), Phys. Rev. A **62**, 032706

[13] David J. Tannor (2007): Introduciton to Quantum Mechanics - A Time-dependent Perspective. University Science Books, Sausalito.

[14] D. J. Tannor, D. E. Weeks, J. Chem. Phys. (1993), **98**, 5

[15] Houfek K. et al. (2006), Phys. Rev. A **73**, 032721.

[16] W. Domcke (1991), Phys. Rep. 208, **97**

[17] H. Feshbach (1958), Annals of Phys. 5, **357**

[18] H. Feshbach (1962), Annals of Phys. 19, **287**

[19] M. Čížek, J. Horáček, W. Domcke (1998), J. Chem. Phys. B., **31**, 2571

[20] P.L. Gertitschke, W. Domcke (1993), Phys. Rev. A **47**, 2

[21] J.Horáček, M.Čížek, K.Houfek, P. Kolorenč, W. Domcke (2006), Phys. Rev. A **73**, 0227101