

ВИГНЕРОВСКИЕ ВРЕМЕНА ЗАДЕРЖКИ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛОЙ, МОДЕЛИРУЕМОЙ ПАРОЙ НЕ ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

М. Я. Амусья ^{a,b*}, А. С. Балтенков ^{c**}

^a *Racah Institute of Physics, Hebrew University
91904, Jerusalem, Israel*

^b *Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия*

^c *Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У. А. Арифова
100125, Ташкент, Узбекистан*

Поступила в редакцию 15 мая 2020 г.,
после переработки 12 июня 2020 г.
Принята к публикации 16 июня 2020 г.

В рамках модели неперекрывающихся атомных потенциалов исследованы времена вигнеровской задержки в процессах упругого рассеяния медленных электронов двухатомной молекулой. Волновые функции молекулярного континуума представляются в виде комбинации плоской волны и двух сферических s -волн, генерируемых центрами атомных сфер. Асимптотика этих функций определяет в замкнутом виде амплитуду упругого рассеяния электронов. Показано, что на асимптотически больших расстояниях от молекулы волновые функции в сплошном спектре можно представить в виде разложения в ряд других, не сферических, ортонормированных функций. Коэффициенты разложения амплитуды рассеяния в ряд этих функций определяют фазы рассеяния электронов рассматриваемой молекулярной системой. С этими молекулярными фазовыми сдвигами рассчитаны вигнеровские времена задержки медленных электронов двухатомной мишенью. В качестве конкретного примера рассматривается молекула C_2 .

DOI: 10.31857/S004445102011005X

1. ВВЕДЕНИЕ

Эксперименты с фотоионизацией атомов под действием аттосекундных лазерных импульсов дают качественно новую информацию о динамике этого процесса в реальном времени. Интерпретация этих экспериментальных данных основана на временных задержках, первоначально введенных в рассмотрение Айзенбадом, Вигнером и Смитом [1–3]. По сравнению с атомной фотоионизацией, анализ молекулярных временных вигнеровских задержек намного сложнее из-за анизотропности молекулярного потенциала. Временной анализ фотоионизации молекул приводит к так называемой угловой вре-

менной задержке [4–9], зависящей от ориентации векторов поляризации фотона \mathbf{e} и импульса фотоэлектрона \mathbf{k} относительно осей молекулы $\{\mathbf{R}_i\}$.

Вигнеровская задержка времени как квантовая динамическая наблюдаемая чрезвычайно чувствительна к фазовым сдвигам волновой функции фотоэлектрона или, точнее, к их производным по энергии. Поэтому анализ правильности методов расчета фазовых сдвигов для несферических мишеней, таких как молекулы, очень важен. При расчете времени задержки фотоэлектронов в процессах молекулярной фотоионизации волновые функции континуума и их фазы рассчитываются, как правило, численно.

Для этих расчетов [6–9] обычно используется комплекс математических программ ePolyScat [10–12]. В рамках этих программ электронные функции континуума аналогичны функциям рассеяния

* E-mail: amusia@vms.huji.ac.il

** E-mail: arkbalt@mail.ru

электронов на атомах [12]. Асимптотическая форма волновой функции вдали от молекулы (за пределами молекулярной сферы) представляет собой сумму плоской волны и сферических волн, излучаемых молекулярным центром. По сути, мы имеем картину дифракции электронной волны на изолированной молекулярной сфере¹⁾. Волновая функция континуума представляет собой линейную комбинацию регулярных и нерегулярных решений волнового уравнения. Коэффициенты этой линейной комбинации определяют молекулярные фазы рассеяния, а их производные по энергии дают парциальные вигнеровские временные задержки. Этот рецепт построения волновой функции молекулярного континуума и расчета молекулярных фазовых сдвигов считается само собой разумеющимся и, насколько нам известно, не вызывает сомнений.

Другой и более реалистичный подход к описанию рассеяния электронной волны на молекуле рассматривается в статье [14], где дифракционная картина электронной волны на молекуле представляет собой интерференцию сферических волн, генерируемых пространственно-разнесенными источниками. В этом приближении мишень представляет собой кластер неперекрывающихся атомных сфер, а сферические волны, излучаемые ими, создают интерференционную картину, свойства которой периодически зависят от отношения межъядерного расстояния к длине волны фотоэлектрона. Данная статья посвящена ответу на вопрос, существуют ли в такой картине рассеяния молекулярные фазы и как их можно рассчитать.

Для этого целесообразно рассмотреть модель молекулярной системы, которая позволяет получить точное решение [15]. В настоящей статье мы сделаем это на примере мишени, образованной двумя пространственно-разделенными друг от друга на расстоянии \mathbf{R} короткодействующими атомными потенциалами. Расчет амплитуды упругого рассеяния $F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{R})$ медленных электронов такой мишенью (см. разд. 2) является хорошим примером, который имеет аналитическое решение.

Задача об упругом рассеянии частицы на несферической мишени и метод S -матрицы для этого случая были исследованы в [16], где было показано, что асимптотически на больших расстояниях от молекулы волновую функцию континуума можно пред-

ставить в виде разложения в ряд ортонормированных функций $Z_\lambda(\mathbf{k})$, отличных от обычных сферических функций $Y_{lm}(\mathbf{k})$. Эти функции зависят, в частности, от количества атомов, образующих мишень, от относительной ориентации центров рассеяния в пространстве и т. д. В разд. 3 мы кратко обсудим основные идеи метода [16] и применим их к амплитуде $F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{R})$.

Разложение амплитуды $F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{R})$ в ряд функций $Z_\lambda(\mathbf{k})$ в разд. 4 определяет набор фаз, названных в [16] «собственно молекулярными фазами». Последние используются для численных расчетов сечений рассеяния медленных электронов молекулами с различными межатомными расстояниями R . Радиальные части волновых функций молекулярного континуума, асимптотически точные на больших расстояниях от мишени, определяют потоки электронов через поверхность сферы с большим радиусом, окружающую молекулу. Согласно [3], этими потоками определяются вигнеровские временные задержки медленного электрона мишенью. В разд. 5 «собственно молекулярные фазы» (далее будем называть их просто «молекулярными фазами») используются для численного расчета двух парциальных времен вигнеровских задержек для различных параметров нашей модели. В разд. 6 обсуждаются полученные в статье основные результаты исследования.

2. МОДЕЛЬНАЯ МОЛЕКУЛА КАК КЛАСТЕР ИЗ ДВУХ АТОМНЫХ СФЕР

Рассмотрим рассеяние медленного электрона на двух одинаковых непересекающихся атомных потенциалах с центрами в точках $\mathbf{r} = \pm \mathbf{R}/2$. Это простейшая многоцентровая система, которая может служить пробным камнем для анализа правильности различных методов расчета фазовых сдвигов волновых функций электронов, рассеивающихся на молекулах.

Представим, как это сделано в статье [17], волновую функцию медленного электрона, рассеянного этой мишенью, в виде суммы плоской волны и двух сферических s -волн, излучаемых из центров атомных сфер радиусом ρ^2 :

¹⁾ Как было показано нами довольно давно [13], введение воображаемой молекулярной сферы в muffin-tin приводит к нефизическим особенностям в волновых функциях молекулярного континуума.

²⁾ В этой статье используются атомные единицы.

$$\psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + D_1(\mathbf{k}) \frac{e^{ik|\mathbf{r}+\mathbf{R}/2|}}{|\mathbf{r}+\mathbf{R}/2|} + D_2(\mathbf{k}) \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{R}/2|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}/2|}, \quad (1)$$

для $|\mathbf{r} \pm \mathbf{R}/2| > \rho$. Коэффициенты $D_1(\mathbf{k})$ и $D_2(\mathbf{k})$ здесь определяются после наложения на пробную волновую функцию (1) следующих граничных условий в точках $\mathbf{R}/2$ и $-\mathbf{R}/2$:

$$\begin{aligned} \psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r})_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}/2} &\approx C_1 \left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}/2|} + k \operatorname{ctg} \delta_0 \right], \\ \psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r})_{\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{R}/2} &\approx C_2 \left[\frac{1}{|\mathbf{r}+\mathbf{R}/2|} + k \operatorname{ctg} \delta_0 \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $\delta_0(k)$ — фазовый сдвиг волновой функции электрона, испытывающего s -рассеяние на изолированном атомном потенциале; C_1 и C_2 — некоторые постоянные. Следует иметь в виду, что эта волновая функция на самом деле неверна внутри атомных сфер, поскольку регулярная волновая функция s -типа вблизи центров каждой атомной сферы является постоянной величиной. Однако это не играет никакой роли в решении проблемы упругого рассеяния электронов на мишени. Физически очевидно, что полное знание волновой функции молекулярного континуума во всем пространстве не необходимо для удовлетворительного описания амплитуды рассеяния. Достаточно иметь асимптотические волновые функции, непосредственно связанные с фазовым сдвигом³⁾.

Применяя формулы (2) к функции (1), получаем точное общее решение уравнения Шредингера, которое описывает многократное рассеяние электрона на двухцентрковой мишени [17, 18]. Действительно, если подставить функцию (1) в волновое уравнение, в правой части мы получим сумму двух дельта-функций $\delta(\mathbf{r} \pm \mathbf{R}/2)$, поскольку второе и третье слагаемые в (1) совпадают с точностью до констант с функциями Грина волнового уравнения для свободного движения. Дельта-функции равны нулю во всем пространстве, кроме точек $\mathbf{r} = \pm \mathbf{R}/2$. Таким образом, за пределами атомных сфер (где $\mathbf{r} \neq \pm \mathbf{R}/2$) функция (1) подчиняется волновому уравнению для движения свободных частиц.

Амплитуда медленного рассеяния электронов на мишени находится из асимптотики волновой функции (1). В результате мы получаем следующую точную амплитуду многократного рассеяния элект-

ронов на рассматриваемой двухцентрковой мишени [17, 18]:

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{R}) = \frac{2}{a^2 - b^2} \left\{ b \cos \left[(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \frac{\mathbf{R}}{2} \right] - a \cos \left[(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \frac{\mathbf{R}}{2} \right] \right\}. \quad (3)$$

Как и в [17], мы используем здесь следующие обозначения: \mathbf{k} и \mathbf{k}' — импульсы электрона до и после рассеяния соответственно, $b = k(i - \operatorname{ctg} \delta_0) = -1/f_0(k)$ и $a = \exp(ikR)/R$. Здесь $f_0(k)$ есть s -парциальная амплитуда упругого рассеяния электрона на изолированном атомном потенциале.

Полное сечение рассеяния электрона мишенью получается из амплитуды (3) с помощью оптической теоремы [19]:

$$\begin{aligned} \sigma(\mathbf{k}, \mathbf{R}) &= \int \frac{d\sigma}{d\Omega_{k'}} d\Omega_{k'} = \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} F(\mathbf{k} = \mathbf{k}', \mathbf{R}) = \\ &= \frac{4\pi}{k} \operatorname{Im} \left[\frac{b - a \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})}{a^2 - b^2} \right]. \end{aligned} \quad (4)$$

Наличие векторов \mathbf{k} и \mathbf{R} в аргументе сечения (4) подчеркивает, что мы имеем дело с фиксированной в пространстве молекулой. Полное сечение (4), усредненное по всем направлениям импульса налетающего электрона \mathbf{k} относительно вектора \mathbf{R} , имеет вид

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}(k) &= \frac{1}{4\pi} \int \sigma(\mathbf{k}, \mathbf{R}) d\Omega_k = \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \left\{ \left[1 + \left(\frac{qR + \cos kR}{kR + \sin kR} \right)^2 \right]^{-1} + \right. \\ &\quad \left. + \left[1 + \left(\frac{qR - \cos kR}{kR - \sin kR} \right)^2 \right]^{-1} \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

где волновой вектор $q = -k \operatorname{ctg} \delta_0(k)$. Сечение (5) содержит члены $(\sin kR)/kR$, что характеризует дифракционные явления. Их появление является следствием интерференции двух s -волн в волновой функции континуума (1).

3. МЕТОД ПАРЦИАЛЬНЫХ ВОЛН ДЛЯ НЕСФЕРИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ

Молекулярный потенциал как кластер перекрывающихся атомных потенциалов не обладает сферической симметрией. Решение уравнения Шредингера $\psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r})$ с этим потенциалом невозможно представить в произвольной точке пространства в виде разложения по сферическим функциям $Y_{lm}(r)$.

³⁾ Отметим, что в [18] аналогичная функция использовалась для описания рассеяния медленных мезонов дейтроном.

Однако асимптотически, на больших расстояниях от молекулы, согласно [16], волновая функция может быть представлена как разложение в ряд других ортонормированных функций $Z_\lambda(\mathbf{k})$:

$$\psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r} \rightarrow \infty) \approx 4\pi \sum_{\lambda} R_{k\lambda}(r) Z_\lambda(\mathbf{r}) Z_\lambda^*(\mathbf{k}), \quad (6)$$

с радиальной частью волновой функции, определяемой следующим выражением:

$$R_{k\lambda}(r \rightarrow \infty) \approx \exp \left\{ i \left(\eta_\lambda + \frac{\pi}{2} \omega_\lambda \right) \right\} \times \frac{1}{kr} \sin \left(kr - \frac{\pi}{2} \omega_\lambda + \eta_\lambda \right). \quad (7)$$

Здесь индекс λ нумерует различные парциальные волновые функции, аналогичные квантовым числам l и m для центрального поля; ω_λ — квантовое число, равное орбитальному моменту l для случая сферической симметрии; $\eta_\lambda(k)$ — фазовые сдвиги. Явный вид функций $Z_\lambda(\mathbf{k})$ (в терминологии [16] — «характерные амплитуды») зависит от конкретного потенциала мишени, в частности, от числа атомов, ее образующих, и от взаимного расположения центров рассеяния в пространстве, и т. д. Функции $Z_\lambda(\mathbf{k})$, подобно сферическим функциям $Y_{lm}(\mathbf{k})$, создают ортонормированную систему.

Амплитуда упругого рассеяния для несферической мишени, согласно [16], задается следующим выражением:

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{2\pi}{ik} \sum_{\lambda} (e^{2i\eta_\lambda} - 1) Z_\lambda^*(\mathbf{k}) Z_\lambda(\mathbf{k}'). \quad (8)$$

Усредненное по всем направлениям импульса падающего электрона \mathbf{k} сечение упругого рассеяния связано с молекулярными фазами $\eta_\lambda(k)$ следующим образом:

$$\bar{\sigma}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\lambda} \sin^2 \eta_\lambda. \quad (9)$$

Парциальные волны (7) и молекулярные фазы $\eta_\lambda(k)$ классифицируются, согласно [16], по их поведению при низких энергиях электронов, т. е. при $k \rightarrow 0$. В этом пределе длина волны частицы велика по сравнению с размером мишени, а функция $Z_\lambda(\mathbf{k})$ стремится к некоторой сферической функции $Y_{lm}(\mathbf{k})$. Фаза рассеяния характеризуется в этом пределе следующим асимптотическим поведением: $\eta_\lambda(k \rightarrow 0) \approx k^{2\lambda+1}$.

Далее мы применим формулы этого раздела для расчета упругого рассеяния электронов на мишени, образованной двумя непересекающимися атомными потенциалами.

4. РАЗЛОЖЕНИЕ АМПЛИТУДЫ РАССЕЯНИЯ (3) В РЯД ФУНКЦИЙ $Z_\lambda(\mathbf{k})$

Согласно формулам разд. 3, амплитуда рассеяния (3) должна быть представлена как разложение в ряд функций $Z_\lambda(\mathbf{k})$. Для данной молекулярной системы молекулярные фазовые сдвиги $\eta_\lambda(k)$ и функции $Z_\lambda(\mathbf{k})$ могут быть вычислены явно [17]. Следуя статье [17], перепишем амплитуду рассеяния (3) в следующем виде:

$$F(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{R}) = -\frac{2}{a+b} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}/2) \cos(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}/2) + \frac{2}{a-b} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}/2) \sin(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}/2). \quad (10)$$

Согласно [16], амплитуда (10) должна рассматриваться как сумма двух парциальных амплитуд. Первая из них записывается в виде

$$\frac{4\pi}{2ik} (e^{2i\eta_0} - 1) Z_0(\mathbf{k}) Z_0^*(\mathbf{k}') = -\frac{2}{a+b} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}/2) \cos(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}/2). \quad (11)$$

Вторая амплитуда определяется следующим выражением:

$$\frac{4\pi}{2ik} (e^{2i\eta_1} - 1) Z_1(\mathbf{k}) Z_1^*(\mathbf{k}') = \frac{2}{a-b} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}/2) \sin(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}/2). \quad (12)$$

После элементарных преобразований формул (11) и (12) получаем две молекулярные фазы

$$\begin{aligned} \text{ctg } \eta_0 &= -\frac{qR + \cos kR}{kR + \sin kR}, \\ \text{ctg } \eta_1 &= -\frac{qR - \cos kR}{kR - \sin kR}, \end{aligned} \quad (13)$$

где $q = -k \text{ctg } \delta_0(k)$, и две «характеристические амплитуды»

$$Z_0(\mathbf{k}) = \frac{\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}/2)}{\sqrt{2\pi S_+}}, \quad Z_1(\mathbf{k}) = \frac{\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}/2)}{\sqrt{2\pi S_-}}. \quad (14)$$

Здесь $S_\pm = 1 \pm (\sin kR)/kR$. Легко показать, что функции $Z_\lambda(\mathbf{k})$, подобно сферическим функциям $Y_{lm}(\mathbf{k})$, создают ортонормированную систему.

Очевидно, что функции (14) определяются геометрической структурой мишени, т. е. направлением молекулярной оси \mathbf{R} в произвольной системе координат, в которой векторы импульса электрона до и после рассеяния равны \mathbf{k} и \mathbf{k}' соответственно. Переход к пределу $k \rightarrow 0$ в формулах (14) дает вместо функций $Z_\lambda(\mathbf{k})$ известные сферические функции:

$$\begin{aligned} Z_0(\mathbf{k})_{k \rightarrow 0} &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \equiv Y_{00}(\mathbf{k}), \\ Z_1(\mathbf{k})_{k \rightarrow 0} &\rightarrow \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \equiv Y_{10}(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь θ — угол между вектором \mathbf{k} и осью \mathbf{R} . Таким образом, только в пределе $k \rightarrow 0$ картина дифракции электронной волны на паре атомных потенциалов трансформируется в картину дифракции волны на изолированной сфере.

Молекулярные фазы $\eta_\lambda(k)$ можно классифицировать, рассматривая их поведение при $k \rightarrow 0$ [16]. В этом пределе длина волны электрона намного больше размера мишени, и картина рассеяния приближается к таковой в случае сферической симметрии. Рассматривая переход к этому пределу в формулах (13), получаем $\eta_0(k \rightarrow 0) \sim k$ и $\eta_1(k \rightarrow 0) \sim k^3$. Таким образом, молекулярные фазы (13) ведут себя подобно s - и p -фазам в сферически-симметричном потенциале, что объясняет выбор их индексов. Как и следовало ожидать, сумма парциальных сечений упругого рассеяния, рассчитанная с молекулярными фазами (13),

$$\sigma_0(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \eta_0, \quad \sigma_1(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \eta_1, \quad (16)$$

совпадает с полным сечением (5), следующим из оптической теоремы. Результаты численных расчетов сечений рассеяния электронов молекулой C_2 по формулам (16) приведены на рис. 1. Наличие членов $(\sin kR)/kR$ в формулах (16) приводит к осцилляциям в сечениях. Такие осцилляции связаны с дифракционными эффектами, возникающими из-за интерференции двух сферических s -волн, генерируемых пространственно-разнесенными источниками. Подобные дифракционные эффекты, конечно, невозможны, если предположить, что вдали от молекулы существует только одна сферическая волна, как предполагается в подходе, в котором многоцентровая молекула рассматривается как молекулярная сфера [10–12].

5. ВИГНЕРОВСКИЕ ВРЕМЕНА ЗАДЕРЖКИ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛОЙ

Разработанный в разд. 3 метод парциальных волн для несферических мишеней естественным образом отделяет кинематику процесса рассеяния, которая определяется функциями $Z_\lambda(\mathbf{k})$, от динамической части, которая определяется молекулярными фазами $\eta_\lambda(k)$. Парциальные волны с индексами $\lambda = 0$ и 1 описываются следующими асимптотическими формулами [17]:

$$\begin{aligned} R_{k0}(r \rightarrow \infty) &= \exp(i\eta_0) \frac{1}{kr} \sin(kr + \eta_0), \\ R_{k1}(r \rightarrow \infty) &= \\ &= \exp\left(i\eta_1 + \frac{\pi}{2}\right) \frac{1}{kr} \sin\left(kr - \frac{\pi}{2} + \eta_1\right). \end{aligned} \quad (17)$$

Они определяют потоки частиц через поверхность сферы с большим радиусом, окружающую молекулу. Согласно [3], эти потоки определяют следующие два времени задержки медленных электронов мишенью. Первая вигнеровская задержка есть

$$\begin{aligned} \tau_0(k) &= 2 \frac{d\eta_0}{dE} = \frac{2}{k} \dot{\eta}_0(k) = -\frac{2}{k} R F_0(k) \times \\ &\times [(qR + \cos kR)^2 + (kR + \sin kR)^2]^{-1}, \end{aligned} \quad (18)$$

где функция $F_0(k)$ определяется формулой

$$\begin{aligned} F_0(k) &= (1 + \cos kR)(qR + \cos kR) - \\ &- (\dot{q} - \sin kR)(kR + \sin kR). \end{aligned} \quad (19)$$

Вторая задержка Вигнера есть

$$\begin{aligned} \tau_1(k) &= 2 \frac{d\eta_1}{dE} = \frac{2}{k} \dot{\eta}_1(k) = -\frac{2}{k} R F_1(k) \times \\ &\times [(qR - \cos kR)^2 + (kR - \sin kR)^2]^{-1}, \end{aligned} \quad (20)$$

где функция $F_1(k)$ записывается в виде

$$\begin{aligned} F_1(k) &= (1 - \cos kR)(qR - \cos kR) - \\ &- (\dot{q} + \sin kR)(kR - \sin kR). \end{aligned} \quad (21)$$

В этих формулах функции $q(k)$ и $\dot{q}(k)$ есть

$$\begin{aligned} q(k) &= -k \operatorname{ctg} \delta_0(k), \\ \dot{q}(k) &= -\frac{\sin \delta_0 \cos \delta_0 - k \dot{\delta}_0}{\sin^2 \delta_0}. \end{aligned} \quad (22)$$

Оператор $\partial/\partial k$ в формулах (18)–(22) обозначается точкой.

На рис. 2 представлены вигнеровские времена задержки электронов молекулой C_2 в модели двух непересекающихся атомных сфер для четырех фиксированных значений межатомных расстояний R . В реальной молекуле C_2 это расстояние равно $R_C = 2.479$ ат. ед. [17]. В расчетах по формулам (18)–(22) сдвиг s -атомной фазы $\delta_0(k)$ описывается аналитическим выражением $\delta_0(k) \approx 2\pi - 1.912k$ [17]. На рис. 2а представлена временная задержка Вигнера для рассеяния электронов на одном атоме углерода $\tau_{0at}(k)$ вместе с молекулярными временами $\tau_0(k)$ и $\tau_1(k)$. Атомная задержка стремится к минусу бесконечности, так как волновой вектор электрона k стремится к нулю:

$$\tau_{0at}(k \rightarrow 0) = \frac{2}{k} \frac{d}{dk} (2\pi - 1.912k) \rightarrow -\frac{3.824}{k}. \quad (23)$$

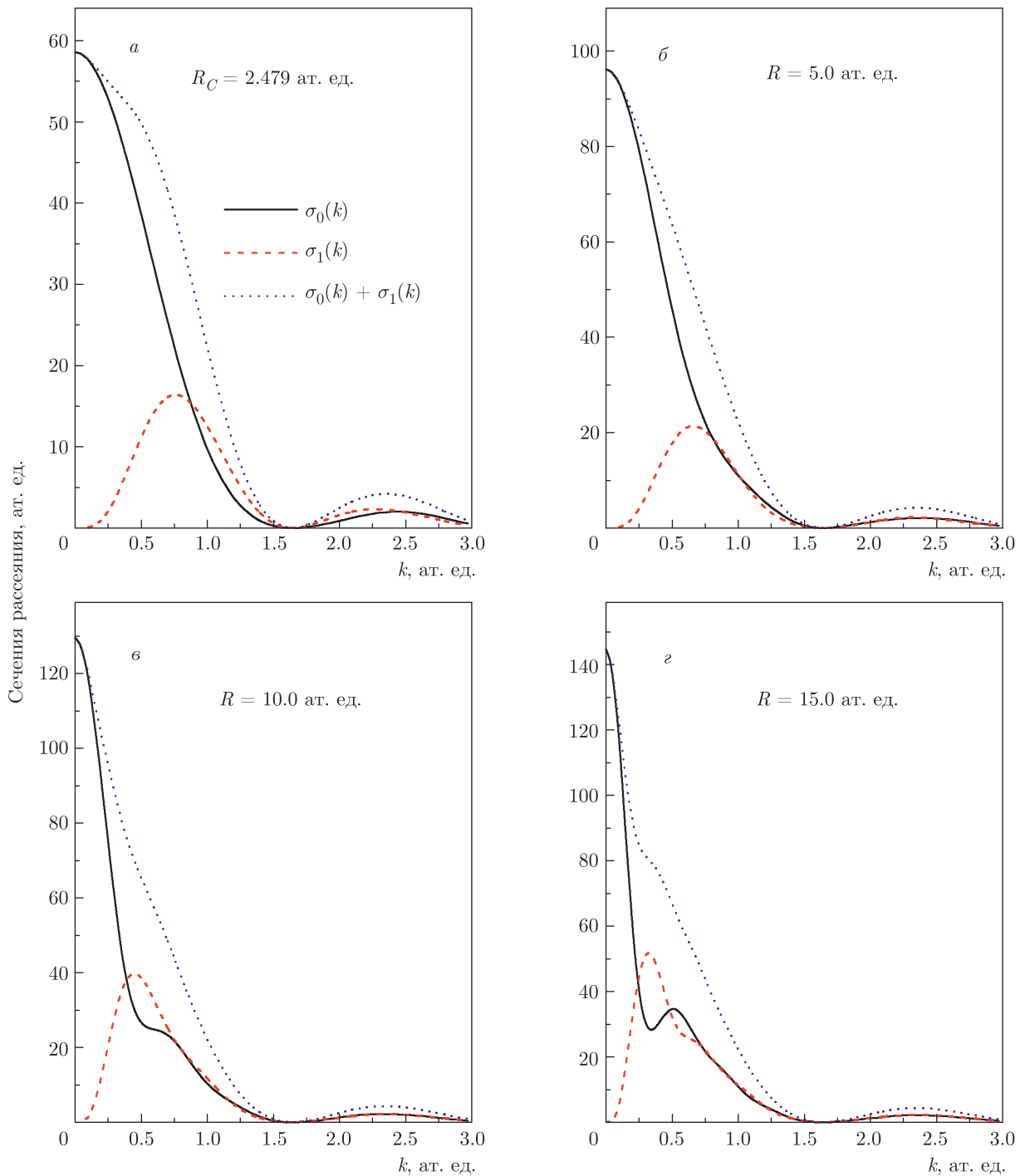


Рис. 1. Сечения рассеяния электронов двухатомной молекулой C_2 как функции импульса электрона k для различных межатомных расстояний R . В реальной молекуле $R_C = 2.479$ ат. ед.

Молекулярная функция $\tau_0(k)$ ведет себя качественно аналогичным образом. Большие отрицательные задержки противоречат принципу причинности. С классической точки зрения большое отрицательное время задержки означает, что электрон оказывает-

ся выброшенным из молекулярного поля до того, как он проник внутрь молекулы. Мы можем оценить способность электрона проникать в потенциальное поле молекулы, наблюдая за поведением второй временной задержки $\tau_1(k)$. Согласно рис. 2, с

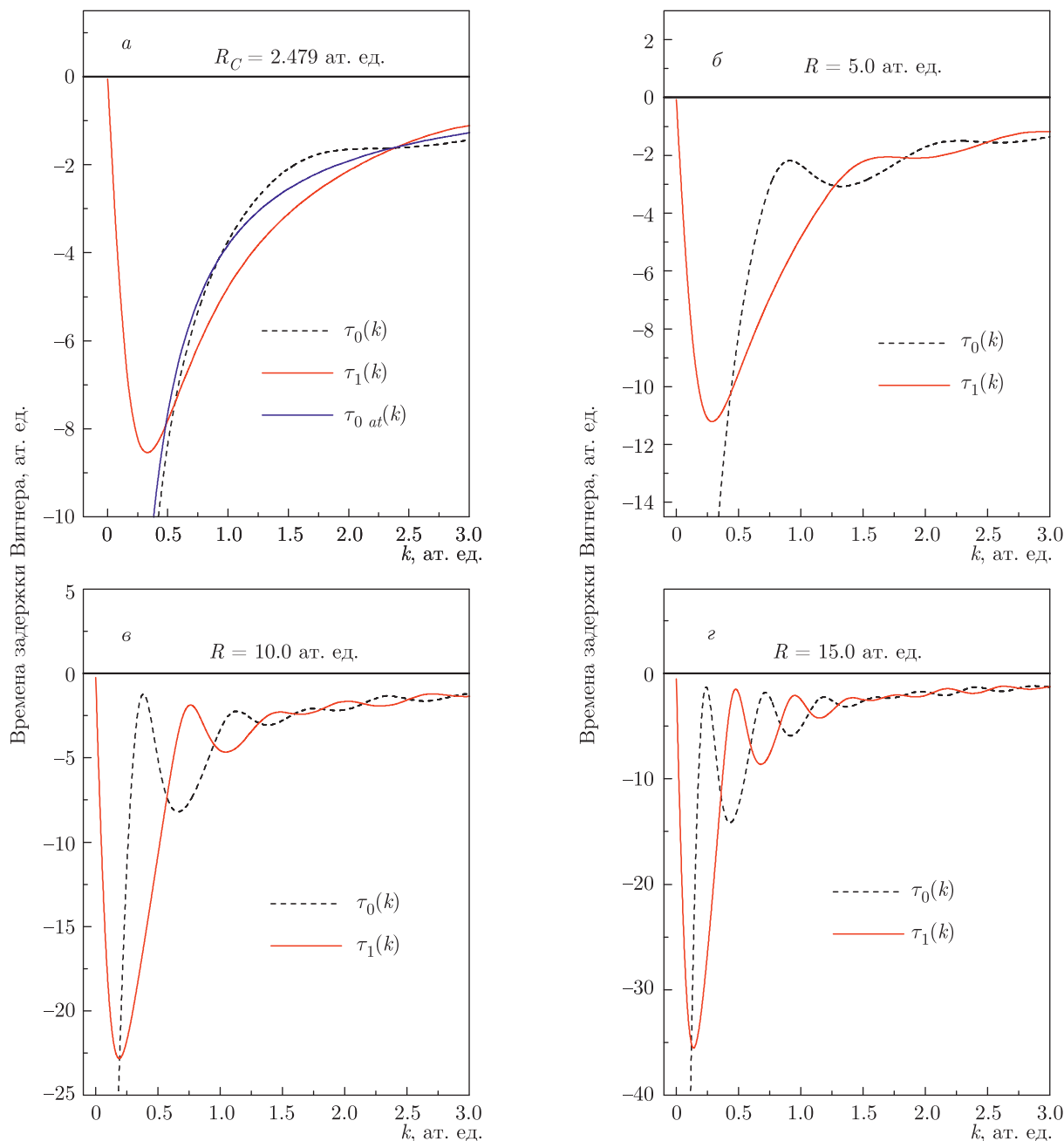


Рис. 2. Времена задержки Вигнера $\tau_0(k)$ и $\tau_1(k)$, рассчитанные по формулам (18)–(21) для молекулы C_2 и время задержки $\tau_{0at}(k)$ при рассеянии электрона изолированным атомом C в зависимости от волнового вектора электрона k . R — межатомные расстояния в молекуле. В реальной молекуле C_2 этот радиус $R_C = 2.479$ ат. ед.

увеличением межатомного расстояния R минимальное значение функции $\tau_0(k)$ также увеличивается, т. е. рост межатомного расстояния R молекулы сопровождается более интенсивным удалением электрона из внутренней области молекулы.

Аналогичная картина приведена в статье [20] на рис. 4, где показана зависимость времени задержки

фотоэлектрона молекулой H_2 от межатомного расстояния. Задержка становится отрицательной при $R > 2.6$ ат. ед. и ее абсолютная величина возрастает с ростом R в молекуле H_2 .

Обе молекулярные кривые на рис. 2 с ростом R быстро осциллируют, что связано с наличием в фазах рассеяния слагаемых $(\sin kR)/kR$, характерных

для интерференции двух s -волн в волновой функции сплошного спектра (1).

6. ВЫВОДЫ

Как правило, в работах по рассеянию электронов на молекулах, электрон рассматривается как движущийся в сферически-усредненном молекулярном поле [10–12]. Волновые функции, описывающие рассеяние электрона на многоатомной молекуле вне так называемой молекулярной сферы, рассматриваются как линейная комбинация регулярных и нерегулярных решений волнового уравнения. Фазовые сдвиги молекулярной волновой функции определяются из условия сшивки решений волнового уравнения внутри и за пределами этой сферы [21] или в расчетах радиальных интегралов вплоть до расстояний, определяющих диапазон взаимодействия электрона с молекулой ($r_{max} = 10 \text{ \AA}$ [7]). Соответствующая этим представлениям картина дифракции электронной волны на молекуле (рис. 1с в статье [22]) представляет собой дифракцию волны на изолированной молекулярной сфере.

Картина рассеяния, при которой вдали от мишени существует набор сферических волн, генерируемых пространственно-разнесенными центрами (рис. 1а в [22]), представляется более близким к реальности. В нашей статье было показано, что метод S -матрицы также может быть разработан и для этой картины рассеяния. Рассмотренный здесь метод парциальных волн для несферических потенциалов позволяет отделить кинематику процесса рассеяния от динамической части, определяемой молекулярными фазами. Производные по энергии от молекулярных фаз $\eta_\lambda(k)$ есть парциальные вигнеровские времена задержки медленного электрона двухатомной молекулой.

Непосредственное применение к несферическим мишеням обычного метода S -матрицы, основанного на сферических функциях $Y_{lm}(\mathbf{k})$, приводит к неустраиваемым внутренним противоречиям, и поэтому не может считаться удовлетворительным. Мы пришли к такому выводу на основе рассмотрения модельной системы (1). Было показано в [23] (разд. 3.1), что набора молекулярных фаз рассеяния, способных воспроизводить сечение упругого рассеяния (5), в рамках классического метода S -матрицы не существует.

Как и в случае рассматриваемой двухатомной системы, амплитуда упругого рассеяния электронов кластером из N непересекающихся атомных

потенциалов может быть представлена в виде ряда ортонормированных функций $Z_\lambda(\mathbf{k})$, характерных для данной системы. Коэффициенты этого разложения определяют уникальный (опять же для данной цели) набор молекулярных фаз рассеяния $\eta_\lambda(k)$. Эти фазы также определяют вигнеровскую задержку электрона данной N -атомной молекулой. Мы уверены в том, что разработанный здесь метод расчета молекулярных фаз рассеяния откроет новые горизонты в исследовании процессов упругого рассеяния электронов молекулами, включая временную картину этих явлений.

Благодарности. А. С. Балтенков выражает благодарность И. Войцеховскому за полезные обсуждения.

Финансирование. Работа А. С. Балтенкова выполнена при финансовой поддержке Узбекского фонда (грант № ОТ-Ф2-46).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. E. Eisenbud, Ph. D. Thesis, Princeton University (1948).
2. E. P. Wigner, Phys. Rev. **98**, 145 (1955).
3. F. T. Smith, Phys. Rev. **118**, 349 (1960).
4. P. M. Kraus, A. Rupenyan, and H. J. Wörner, Phys. Rev. Lett. **109**, 233903 (2012).
5. A. Chacon, M. Lein, and C. Ruiz, Phys. Rev. A **89**, 053427 (2014).
6. P. M. Kraus, D. Baykusheva, and H. J. Wörner, Phys. Rev. Lett. **113**, 023001 (2014).
7. P. Hockett, E. Frumker, D. M. Villeneuve, and P. B. Corkum, J. Phys. B **49**, 095602 (2016).
8. M. Huppert, I. Jordan, D. Baykusheva, A. von Conta, and H. J. Wörner, Phys. Rev. Lett. **117**, 093001 (2016).
9. D. Baykusheva and H. J. Wörner, J. Chem. Phys. **146**, 1 (2017).
10. F. A. Gianturco, R. R. Lucchese, and N. Sanna, J. Chem. Phys. **100**, 6464 (1994).
11. A. P. P. Natalense and R. R. Lucchese, J. Chem. Phys. **111**, 5344 (1999).
12. F. A. Gianturco and A. Jain, Phys. Rep. **143**, 347 (1986).

13. M. Ya. Amusia and A. S. Baltenkov, *Cent. Eur. J. Phys.* **8**, 825 (2010).
14. H. D. Cohen and U. Fano, *Phys. Rev.* **150**, 31 (1966).
15. A. S. Baltenkov, S. T. Manson, and A. Z. Msezane, *J. Phys. B* **51**, 205101 (2018).
16. Yu. N. Demkov and V. S. Rudakov, *Sov. Phys. JETP* **32**, 1103 (1971).
17. A. S. Baltenkov and A. Z. Msezane, *Eur. Phys. J. D* **71** 305 (2017).
18. K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* **89**, 834 (1953).
19. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics, Non-Relativistic Theory*, Pergamon Press, Oxford (1965).
20. V. V. Serov, V. L. Derbov, and T. A. Sergeeva, *Phys. Rev. A* **87**, 063414 (2013).
21. D. Dill and J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **61**, 692 (1974).
22. A. S. Baltenkov, S. T. Manson, and A. Z. Msezane, *J. Phys. B* **45**, 035202 (2012).
23. M. Ya. Amusia and A. S. Baltenkov, arXiv:2001.03652 (2020).