

确定散射相移的变分方法*

王 福 恒

解决散射问题的变分方法,最先是由 L. Hulthén 提出的,相继又有 W. Kohn 及 H. E. Tamm 等人提出散射问题的变分方法及其理论^[1]. 这些人的基本思想大致相同,所用的泛函是属于 $I(\varphi) = \int \varphi^*(H - k^2)\varphi d\tau$ 类型的. 后来, Mildred Mol 和 Davids Saxon 对 Hulthén-Kohn 变分原理又进行了修正^[2],扩大了它的适用范围,并证明了散射问题泛函表达式满足极值条件的,且具有多种形式,这样使用变分法处理散射问题,在泛函的选择上有更多的方式.

现今被人们广泛应用的,主要是 Hulthén-Kohn 方法. 但 Hulthén 泛函的 Hulthén-Kohn 方程组,即使在无穷多参数近似的情况下,泛函的尤拉方程组亦不等价于散射问题的薛定格方程^[3].

其次是,基于对散射相移变分的 Schwinger 方法^[2,4],这个方法与上面所介绍的相比较,相同的试探波函数有较好的收敛性. 例如,以平面波做为试探波函数,可以给出相应于二级的玻恩近似. 但 Schwinger 方法有它的不足之处,即在积分表达式中引进了包括对 Green 函数的双重积分,使积分造成困难,即使在平面波近似,进行积分亦是相当困难的.

这里提出的泛函式,在使用上是方便的,且由泛函极值条件,所得到的近似散射波函数满足薛定格方程.

一、新泛函式的建立

两体相互作用散射问题的薛定格方程,写成分波形式为^[4]

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2\right)\phi_l = U_l(r)\phi_l, \quad (1)$$

式中 $U_l(r) = \left[V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2}\right]$, k^2 是入射电子动能. 再令 $\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2\right) = L$, 则有 $L\phi_l = U_l(r)\phi_l$.

现在避开直接解薛定格方程,而采用含有若干待定常数的试探波函数 φ_l , 做为散射问题薛定格方程的近似解. 设 $V(r)$ 为非库伦势, φ_l 满足渐近条件:

$$\varphi_l(r \rightarrow 0) \sim 0, \quad (2)$$

$$\varphi_l(r \rightarrow \infty) \sim \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) + \tan \eta_l \cos\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right), \quad (3)$$

* 1972年9月25日收到.

式中 η_l —— l 分波的散射相移。令

$$L\varphi_l - U_l\varphi_l = \psi.$$

设泛函式为

$$I(\phi) = \int_{r_a}^{r_b} \phi^n dr \quad (n \geq 2, \text{且为整数}), \quad (4)$$

求变分

$$\delta I(\phi) = n \int_{r_a}^{r_b} \phi^{n-1} \delta\phi dr. \quad (5)$$

显然,当 φ_l 为薛定格方程的解,泛函的变分为零;经过下面的证明可知,当 φ_l 满足一定条件,由 $\delta I(\phi) = 0$ 所确定的近似波函数 φ_l , 满足薛定格方程。

设 φ_l 可以写成

$$\varphi_l(r) = \zeta(r) \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) + \tan\eta_l \zeta_1(r) \cos\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) + \lambda(r), \quad (6)$$

式中

$$\lambda(r) = \sum_i c_i \lambda_i(r), \quad \sum_i c_i \lambda_i(r \rightarrow 0) = \sum_i c_i \lambda_i(r \rightarrow \infty) = 0, \quad (6a)$$

$$\zeta_i(r) = \zeta(r) = \begin{cases} 0 & (\text{当 } r \rightarrow 0); \\ 1 & (\text{当 } r \rightarrow \infty). \end{cases} \quad (6b)$$

变分学的基本引理^[5]可以表述为: 设 $f_1(x)$ 为在 (a, b) 线段上的连续函数, 函数 $f_2(x)$ 为有连续微商(至少有一次)的任一函数, 又 $f_2(x)$ 在边界上 $f_2(a) = f_2(b) = 0$, 则当 $\int_a^b f_1(x) f_2(x) dx = 0$, 就有 $f_1(x) = 0$. 将根据这一引理证明我们的问题, (5) 式中的 $\delta\phi$ 相应于引理中的 $f_2(x)$, $n\phi^{n-1}$ 相应于 $f_1(x)$.

$$\begin{aligned} \phi(r=r_b) &= (L\varphi_l - U_l\varphi_l)|_{r=r_b} \\ &= \left\{ \left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2 \right) \left[\zeta(r) \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) + \tan\eta_l \zeta_1(r) \cos\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_i c_i \lambda_i(r) \right] - U_l(r) \left[\zeta(r) \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \tan\eta_l \zeta_1(r) \cos\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) + \sum_i c_i \lambda_i(r) \right] \right\}_{r=r_b}. \end{aligned}$$

当 r_b 足够大时, 利用条件 (6a), (6b) 式及 $U_l(r_b) \sim 0$, 就有

$$\phi(r=r_b) \approx 0. \quad (7)$$

要求 $\phi(r=r_a)$ 亦应为零, 即要求

$$\phi(r=r_a) = (L\varphi_l - U_l\varphi_l)|_{r=r_a} = 0. \quad (8)$$

而这一要求, 恰好提供了确定试探波函数待定系数的一个方程式。

假如选定的 φ_l 满足渐近式 (2) 和 (3), 又满足式 (7) 和 (8) 的要求, 在方程 (5) 中令 $\delta I(\phi) = 0$, 由于问题已变为固定边界的变分问题, 就有 $\delta\phi(r_a) = \delta\phi(r_b) = 0$. 根据这些条件, 就可由方程 (5) 得到 $\phi^{n-1} = 0$, 即 $L\varphi_l - U_l\varphi_l = 0$. 这就证明了, 由 $\delta I(\phi) = 0$ 的极值条件所得到的近似波函数 φ_l 满足薛定格方程。

我们亦可直接从泛函极值条件的尤拉方程来证明。为此, 令 $\phi^n = F(\phi)$, 将它代入

满足极值条件的尤拉方程就可得到.

在解决实际问题时,取泛函式中 $n = 2$ 即可,下面的全部讨论都是针对 $n = 2$ 的泛函式(4).

二、试探波函数的待定常数和散射相移的确定

将试探波函数(6)式重新写为

$$\varphi_l(r) = \zeta(r) \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) + \sum_{i=1}^n c_i \lambda_i(r), \quad (9)$$

式中令 $c_1 = \tan \eta_l$, $\lambda_1(r) = \zeta_1(r) \cos\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right)$.

将(9)式代入方程(8)中,解出 c_1 ,就有关系式:

$$c_1 = \tan \eta_l = \frac{E(r_a)}{M_1(r_a)} \sin\left(kr_a - \frac{\pi l}{2}\right) + \frac{1}{M_1(r_a)} \sum_{i=2}^n c_i M_i(r_a), \quad (10)$$

式中

$$E(r_a) = \left\{ [\zeta(r_a) U_l(r_a) - \ddot{\zeta}(r_a)] - 2k\dot{\zeta}(r_a) \cot\left(kr_a - \frac{\pi l}{2}\right) \right\},$$

$$M_1(r_a) = \ddot{\lambda}_1(r_a) + k^2 \lambda_1(r_a) - \lambda_1(r_a) U_l(r_a),$$

$$M_i(r_a) = \lambda_i(r_a) U_l(r_a) - \ddot{\lambda}_i(r_a) - k^2 \lambda_i(r_a) \quad (i \neq 1).$$

所以

$$\varphi_l(r) = \zeta(r) \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) + \sum_{i=1}^n c_i \lambda_i(r) = \xi(r) + \sum_{i=2}^n c_i \chi_i(r), \quad (11)$$

式中

$$\xi(r) = \zeta(r) \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) + \frac{E(r_a)}{M_1(r_a)} \sin\left(kr_a - \frac{\pi l}{2}\right) \lambda_1(r),$$

$$\chi_i(r) = \frac{M_i(r_a)}{M_1(r_a)} \lambda_1(r) + \lambda_i(r).$$

将(11)式代入到 $n = 2$ 的泛函式(4)中,由

$$\frac{\partial I(\phi)}{\partial c_K} = 0 \quad (K = 2, 3, \dots, n), \quad (12)$$

可得到确定待定常数 c_i 的代数方程组:

$$\sum_{i=2}^n c_i A_{iK} + B_K = 0 \quad (K = 2, 3, \dots, n), \quad (13)$$

式中

$$A_{iK} = \int_{r_a}^b \left\{ \ddot{\chi}_i(r) \ddot{\chi}_K(r) + \ddot{\chi}_i(r) \chi_K(r) [k^2 - U_l(r)] \right. \\ \left. + \chi_i(r) \ddot{\chi}_K(r) [k^2 - U_l(r)] + [k^2 - U_l(r)]^2 \chi_i(r) \chi_K(r) \right\} dr,$$

$$B_K = \int_{r_a}^b \left\{ \ddot{\xi}(r) \ddot{\chi}_K(r) + \ddot{\xi}(r) \chi_K(r) [k^2 - U_l(r)] \right. \\ \left. + \xi(r) \ddot{\chi}_K(r) [k^2 - U_l(r)] + [k^2 - U_l(r)]^2 \xi(r) \chi_K(r) \right\} dr.$$

关于 r_a 及 r_b 的确定,可分两种情况来考虑:

(1) 当取 $r_a = 0$, 方程 (8) 有解, 这时的积分限可取 $r_a = 0, r_b = \infty$.

(2) 当取 $r_a = 0$, 因 $U_l(r_a = 0)$ 发散, 方程 (8) 无解. 对这种情况考虑到下面的因素, 可将 r_a 取在离核有一定距离的某些地方. 因为确定散射相移, 要求波函数在 r 较大的地方应能正确地描述散射电子的行为, 假如离开散射波函数畸变较厉害的近核区, 试探波函数在 $[r_a \neq 0, r_b]$ 内很好地逼近了真实波函数, 那么在这个区间内, 试探波函数亦将满足薛定格方程. 因此, 可以通过前面的泛函式, 在 $[r_a \neq 0, r_b]$ 区段确定波函数的待定常数及其相移. 为了确定 r_a , 可在靠近核附近的畸变区, 取 $0 < r_a < r_0$, r_0 为非畸变波第一半周期(畸变较厉害区域)的端点, 如 $l = 0$ 的 s 分波的 $r_0 = \frac{\pi}{k}$, 点 m, n, \dots, K 等

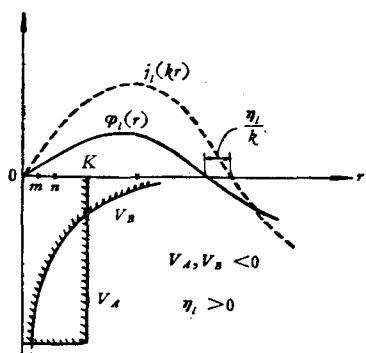


图1 势场分布

皆可能做为 r_a , 如图 1 所示, 究竟选那个点, 还要视散射势场情况. 假如为势场 V_A , 这时应选 $r_a = 0$ 或靠近核的点取 $r_a = r_m$, 而不能取 K 点; 假如为势场 V_B , 这时选 $r_a = r_K$ 为佳, 因为这点决定了波函数与横轴交截的取向, 与相移有关, 但如果这时的 $U_l(r_a)$ 为很小的量, 在 (8) 式中对决定 $c_1 = f(c_2, c_3, \dots, c_n)$ 的关系不起重要作用, 这时的 r_a 还应向靠近核的方向取, 使 $U_l(r_a)$ 对确定 c_1 起作用. 此外亦可由 $r_a \leq r_{\text{内}}$ (原子内壳层半径) 来确定.

本文中的方程 (8), 实质上为用“选点法”计算散射相移的一个方程. 当选出适当的 r_a 点后, 再向左、向右变动一点, 对计算结果影响不大.

由于在靠近核的附近选了 r_a 点满足方程 (8), 故可近似地认为在 $0a$ 线段上的 ψ 和 $\delta\psi$ 处处为零. 因此, 为了方便起见, 计算 c_2, c_3, \dots, c_n 的积分下限可延到零, 积分限仍可取由零到无穷.

三、确定试探波函数形式的初步考虑

散射相移计算的精确性, 在很大程度上取决于试探波函数的形式. 目前对试探波函数的选定, 还没有一个准则, 一般的考虑应当是:

(1) 在满足渐近式要求的情况下, 试探波函数可由一系列带有待定常数的多项式所组成. 其渐近式为

$$\varphi_l(r \rightarrow \infty) \sim \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2} + \eta_l\right), \quad (14)$$

$$\varphi_l(r \rightarrow 0) \sim 0. \quad (15)$$

对 (14) 式采用不同的归化, 除了得到 (3) 式之外, 还可以写出:

$$\varphi_l(r \rightarrow \infty) \sim \cos\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right) + \cot \eta_l \sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right). \quad (16)$$

为了使畸变波函数有较大的调变性, 可将它写成前面已用到过的普遍形式 (6).

(2) 为了使畸变试探波函数满足渐近式的要求, 当散射电子处于势场的有效作用范

围之外,波函数中某些项应迅速趋于零. 为此, $\zeta(r)$, $\zeta_1(r)$ 以及 $\lambda_i(r)$ 必须是一些包括指数函数及三角函数所构成的多项式. 构成该多项式的每一单项可能为 $\cos\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right)$, $\sin\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right)$, $(1 - e^{-\beta_1 r})$, $e^{-\beta_2 r} \dots$ 等形式. 其中 β_i 为已知值, 在个别情况下, 亦可做为变分参数来确定, 但这时要解非线性代数方程组. β 值与散射原子的结构特性或散射势场的形式有关. 例如, 电子对基态原子的散射就不同于对激发态原子的散射. β_i 可由下面的讨论粗略地确定. 即认为在势场的某一有效作用距离 R_0 值之外, 散射电子变为近自由的, 波函数中的畸变修正项应迅速趋向于极限值: $\zeta(R_0, \beta) = \zeta_1(R_0, \beta) = 1 \pm \Delta_1$, $\sum_i c_i \lambda_i(r) = \sum_i c_i \lambda_i^0(r) \cos\left(kr - \frac{\pi l}{2}\right)$ 中的 $\lambda_i^0(r)$ 亦应有 $\lambda_i^0(R_0, \beta_i) = \Delta_i$ 的关系, 其中的 Δ_1 和 Δ_i 皆为很小的值. 例如, 设 $l = 0$, s 分波的试探波函数可选写为

$$\begin{aligned} \varphi_0(r) &= \sin kr + \tan \eta_0 \zeta_1(r) \cos kr + \sum_i c_i \lambda_i(r) \\ &= \sin kr + \tan \eta_0 (1 - e^{-\beta_1 r}) \cos kr + c_2 e^{-\beta_2 r} (1 - e^{-\beta_1 r}) \cos kr \\ &\quad + c_3 e^{-\beta_3 r} (1 - e^{-\beta_1 r}) \cos kr + \dots, \end{aligned} \quad (17)$$

由上面的关系可得到 $\beta_1 = -\ln \frac{|\Delta_1|}{R_0}$, $\beta_2 = \frac{1}{R_0} \ln \frac{(1 - e^{-\beta_1 R_0})}{\Delta_2}$, \dots 等等. 这里从物理模型提出确定 β_i 的办法, 可在实际计算中检验.

四、计算举例

为了检验文中所提出的计算方法, 对一矩形势场的散射相移进行了计算. 为了比较起见, 采用同一形式的试探波函数, 在二个能量点分别用本文所提方法与其他方法进行了计算, 结果见表 1.

表 1

k	散 射 相 移 η_0 (弧 度)				按本文变分法确定的波函数的待定常数	
	精确解析法	本文变分法	本文迭代法	Kohn 变分法	c_1	c_2
0.5	0.18	0.10	0.17	0.26	0.10	-0.03
1.0	0.35	0.37	0.31	0.50	0.38	-0.12

设采用原子单位的势场 $\bar{V}(r) = -\frac{1}{2}$, 则

$$U_0(r) = V(r) = 2\bar{V}(r) = \begin{cases} -1 & 0 < r < 1; \\ 0 & r > 1. \end{cases} \quad (18)$$

假如, 用前面的波函数 (17) 式只取到 c_2 项, 为了计算方便, 且取 $\beta_1 = \beta_2 = 1$, 则

$$\varphi_0(r) = \sin kr + c_1 (1 - e^{-r}) \cos kr + c_2 e^{-r} (1 - e^{-r}) \cos kr. \quad (19)$$

几种方法所得结果均列入上表中. 由计算得知, 在相同试探波函数的情况下, 取 c_1 和 c_2 做为变分参数, 本文变分法与 Kohn 变分法所得结果都不够精确, 这是因变分波函数的粗

糙性所致。变分法所得结果的精确性，对试探波函数形式的依赖是相当灵敏的。可以期望，假如按本文方法计算出更佳参数 β_1 和 β_2 或在试探波函数中取更多的项，计算结果可能得到改进。

这里选用的波函数是比较粗糙的，仅能做为研究和比较计算方法的有效性来使用。仅通过这样一个粗糙波函数和简单势场的计算，是不能肯定那种方法的优劣。

当考虑到散射波函数的渐近式(3)，由散射方程可导出关系式^[3]：

$$\tan \eta_l = - \int_0^{\infty} \varphi_l(r) V(r) j_l(r) r dr. \quad (20)$$

假如把由泛函式所得到的代数方程组(13)与方程(20)联合使用，可预期得到较好的结果，可分两种情形来考虑：

(1) 将由方程组(13)所得的变分参数做为零级近似参数，用它构成 φ_l ，将 φ_l 代入(20)式的右端，由左端就得到一级近似的 $\tan \eta_l$ ，此法称之为“迭代法”，对这种情况我们做了数值计算给于表中，总的看来给出的 η_0 有所改进。

(2) 将方程组(13)与方程(20)联合使用，构成 $n+1$ 个方程，待定参数亦应有 $n+1$ 个。

参 考 文 献

- [1] Ю. Н. Демков, Вариационные принципы в теории столкновений (1958).
- [2] Mildred Mol, Davids Saxon, *Phys. Rev.*, **111** (1-3) (1958), 950.
- [3] F. B. Malik, *Ann. Phys.*, **20** (3) (1962), 464.
- [4] Wu Ta-you, Takashi Ohmura, *The Quantum Theory of Scattering* (1962).
- [5] Л. Э. Эльсгольц, 变分法(李世晋译) (1956).

DETERMINATION OF PHASE SHIFTS IN SCATTERING PROBLEMS BY A VARIATIONAL METHOD

WANG FU-HENG