

## РАСЧЕТ СЕЧЕНИЯ ФОТОИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА $H_2^+$ НА БАЗИСЕ ГАУССОВСКИХ ФУНКЦИЙ

В. Е. Семенов

Исследуется возможность применения метода комплексных координат для расчета сечений фотоионизации молекулярных систем на базе гауссовских функций. В качестве тестовой системы рассматривается молекула  $H_2^+$ . Результаты исследования показали, что метод с успехом можно применять для расчета сечений фотоионизации молекул. Получено, что оптимальным углом поворота для молекулярных систем является угол  $0.2 \div 0.3$  рад.

Применение полуклассической теории взаимодействия излучения с веществом приводит к правильным результатам для большого круга явлений. В дипольном приближении взаимодействие электрического излучения с атомом или молекулой может быть описано с помощью комплексной динамической поляризуемости, для которой имеет место дисперсионная формула Крамерса—Гейзенберга

$$\alpha(\omega) = S \sum_{n \neq 0} \frac{f(\varepsilon)}{\varepsilon^2 - \omega^2}, \quad (1)$$

где  $S$  означает суммирование по дискретной части и интегрирование по непрерывной части спектра. Сечение фотоионизации разреженного газа дается формулой

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im} [\alpha(\omega)]. \quad (2)$$

В молекулярных системах возникают известные принципиальные вычислительные трудности, связанные с получением волновых функций сплошного спектра. В последнее время рядом исследователей делаются попытки вычисления нерелятивистских амплитуд рассеяния [1-3] и построения сечений фотоионизации многоэлектронной системы [4-6] с использованием только квадратично-интегрируемых базисных функций. В работе Мак Коя с соавторами [7, 8] предложен строгий метод расчета сечений фотоионизации на базе квадратично-интегрируемых функций, который основан на методе комплексных координат, развитом Натталем и Коэном [9] для вычисления амплитуд рассеяния в задачах с короткодействующим потенциалом, и который не требует дополнительной процедуры извлечения информации о распределении сил осцилляторов сплошного спектра. В работах [7, 8] метод комплексных координат был применен для расчета сечений фотоионизации атомных систем.

В настоящей работе исследуется возможность применения метода комплексных координат для расчета сечений фотоионизации молекулярных систем. В качестве тестовой системы рассматривается молекула  $H_2^+$ .

В методе комплексных координат для атомных систем предлагается [8] следующий рецепт вычисления сечения фотоионизации.

1. Выполнить преобразование  $\mathbf{r}_i \rightarrow e^{i\theta} \mathbf{r}_i$  для всех электронных координат гамильтониана.

2. Образовать матричное представление гамильтониана  $\mathbf{H}_\theta$  на конечном наборе базисных функций.

3. Найти собственные значения и собственные векторы комплексной матрицы  $\mathbf{H}_\theta$ .

4. Вычислить сечение фотоионизации по формуле (2), в которой комплексная динамическая поляризуемость дается выражением

$$\alpha(\omega) = \sum_i e^{2i\theta} \frac{\left( \sum_{kj} \Psi_{0k} \langle k | \mathbf{r} | j \rangle \Psi_{ij} \right)^2 2(E_i - E_0)}{(E_i - E_0)^2 - \omega^2}. \quad (3)$$

$E_i$  —  $i$ -е собственное значение матрицы  $\mathbf{H}_0$ ;  $\Psi_{ij}$  —  $j$ -й элемент  $i$ -го собственного вектора;

$$\langle k | \mathbf{r} | j \rangle = \int \varphi_k(\mathbf{r}) \mathbf{r} \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4)$$

базисные функции  $\varphi_k$  предполагаются вещественными.

Построение матричного представления гамильтониана  $\mathbf{H}_\theta$  для атомных систем сводится к домножению матричных элементов оператора кинетической энергии на множитель  $e^{-2i\theta}$ , а матричных элементов оператора потенциальной энергии на множитель  $e^{-i\theta}$ . При переходе к молекулярным системам возникают трудности, связанные с вычислением матричных

Таблица 1  
Сжатые гауссовские базисные функции

	Экспоненты	Коэффициенты		Экспоненты	Коэффициенты
	s-Функции			p-Функции	
1	11.3056396 2.071728178 0.5786484833 0.1975724573 0.07445271746	0.02214055312 0.1135411520 0.3318161484 0.4825700713 0.1935721966	1	3.6769516008 0.94367780119 0.32039222984	0.1623948553 0.5661708862 0.4223071752
2	10.326313592 0.6270488416 0.2407332909	0.0599447493 0.59603385398 0.4581786291	2	24.235923312 1.3404236328 0.5165626536	0.1061945788 0.5218564264 0.5450015143
3	5.0773389381 0.62319792519 0.2942568873	0.1782577972 0.86127616629 0.2261841969	3	7.775507552 1.1888346069 0.58453454768	0.06147823411 0.6604172234 0.3932639495
4	3.62870220048 0.71170848304 0.351247014624	0.3349048323 1.0567446670 0.1256661680	4	0.9192379002 0.2359194503 0.080098057459	0.1623948553 0.5661708862 0.4223071752
5	2.581578398 0.1567622104 0.06018332272	0.059944793 0.596033853 0.458178629	5	2.692880368 0.1489359592 0.0573958504	0.1061945788 0.5218564264 0.5450015143
6	0.5641487709 0.06924421391 0.03269520970	0.178257797 0.861276166 0.226184196	6	0.485969222 0.07430216918 0.03653340923	0.06147823411 0.6604172234 0.3932639495
7	0.2267938753 0.0448178019 0.02195294664	0.334904832 1.056744667 0.125666168	7	0.5	1.000
			8	0.14	1.000
				d-Функции	
			1	4.7062010250 1.4756362884 0.57479670188	0.1686596060 0.5847984817 0.4066779523
			2	0.5229112250 0.16395955876 0.663866300209	0.1686596060 0.5847984817 0.4066779523

элементов энергии взаимодействия с ядром

$$\frac{Z_A}{|R_A - e^{i\theta} r_i|} \quad (5)$$

В настоящей работе эти матричные элементы вычислялись с помощью модифицированного метода Худзинага [10] с использованием вспомогательной интегральной функции  $F_m(z)$  в форме Шаада и Морелла [11].

При составлении программы расчета матричных элементов использовался блок расчета одноэлектронных интегралов программы HFRG1 [12], в котором процедуры подпрограмм на языке Фортран. Реализация остальных пунктов вышеприведенного алгоритма, по крайней мере для одноэлектронных систем, не представляет особых трудностей.

Для исследования возможности применения метода комплексной координаты к расчету сечений фотоионизации молекулярных систем проводился расчет сечения фотоионизации атома водорода при различных расстояниях от ядра атома до начала системы координат, в которой осуществляется поворот, и для разных углов поворота  $\theta$ . Расчет проводился на базе [7s8p2d] водородных функций, разложения для которых по гауссовским орбиталам получены Стюартом [13]. Функции  $s$ -типа с пятой по седьмую, функции  $p$ -типа с четвертой по шестую и вторая функция  $d$ -типа получены соответственно из функций 1s, 2s, 3s, 2p, 3p, 4p и 3d путем масштабного преобразования (табл. 1).

В табл. 2 приведены вычисленные в настоящей работе значения мнимой части динамической поляризуемости атома водорода для различных углов поворота  $\theta$  и различных расстояний  $R$  от ядра атома до начала системы координат, в которой осуществляется вращение. Для сравнения в этой таблице приведены точные значения мнимой части динамической поляризуемости атома водорода, которая известна в замкнутом виде

$$\text{Im}[\alpha(\omega)] = \frac{\frac{8}{3} \pi \exp[-4(2\omega - 1)^{-1/2} \arctg(2\omega - 1)^{-1/2}]}{\omega^5 \{1 - \exp[-2\pi(2\omega - 1)^{-1/2}]\}} \quad (6)$$

Таблица 2

Рассчитанные значения мнимой части комплексной динамической поляризуемости как функций частоты внешнего поля  $\omega$  для различных углов поворота  $\theta$  и разных расстояний  $R$  от ядра атома водорода до начала системы координат, в которой осуществляется вращение

$\omega$	$R$	$\theta = 0.1$	$\theta = 0.2$	$\theta = 0.3$	$\theta = \pi/6$	Точное значение
0.6	1.0	2.1696	2.4729	2.2316	0.4407	2.505
	0.5	2.183	2.500	2.5102	2.114	
	0.	2.189	2.499	2.5154	2.5703	
0.8	1.0	0.5393	0.7304	0.6986	-0.0928	0.8506
	0.5	0.5396	0.7559	0.8171	0.6713	
	0.	0.5401	0.7552	0.8201	0.8754	
1.0	1.0	0.2676	0.3330	0.2882	-0.1634	0.3627
	0.5	0.2669	0.3406	0.3556	0.2624	
	0.	0.2668	0.3400	0.3576	0.3840	
1.2	1.0	0.1995	0.1982	0.1366	-0.2034	0.1792
	0.5	0.1965	0.2054	0.1849	1.1251	
	0.	0.1955	0.2051	0.1869	0.1955	
1.4	1.0	0.1165	0.0977	0.0627	-0.1923	0.0982
	0.5	0.118	0.106	0.9911	0.0488	
	0.	0.1184	0.1065	0.1012	0.1103	
1.6	1.0	0.0408	0.0488	0.0274	-0.1767	0.0580
	0.5	0.0428	0.0548	0.0561	0.0192	
	0.	0.0434	0.0556	0.0578	0.0675	

Примечание. Все величины приведены в атомных единицах, а углы поворота в радианах.

Неправильное поведение мнимой части динамической поляризуемости при больших расстояниях  $R$  от ядра до начала системы координат и больших углах поворота  $\theta$  обусловлено неполнотой базиса. Об этом говорит сдвиг энергии основного состояния (табл. 3) и существенное различие значений статической поляризуемости, вычисленных по формуле длины и по формуле скорости и приведенных в табл. 4. Заметим, что при больших  $R$  и  $\theta$  нарушается сферическая симметрия атомных волновых функций в системе координат, связанной с атомом. Поэтому в разложении волновой функции должны участвовать более высокие сферические гармоники. Выбор оптимального угла поворота  $\theta$  определяется двумя противоречивыми условиями.

Таблица 3

Значения энергии основного состояния атома водорода ( $[7s8p2d]$  сжатый гауссовский базис) для различных расстояний  $R$  от ядра атома H до начала системы координат, в которой осуществляется вращение

R	$\theta$				точное вращение
	0.1	0.2	0.3	$\pi/6$	
1.0	-0.4965	-0.4917	-0.4823	-0.319	} 0.5
0.5	-0.4980	-0.4981	-0.4975	-0.4755	
0.	-0.4995	-0.4996	-0.4997	-0.4998	

Таблица 4

Значения статической поляризуемости атома водорода ( $[7s8p2d]$  сжатый гауссовский базис), вычисленные по формуле длины и по формуле скорости для различных расстояний  $R$  от ядра атома H до начала системы координат, в которой осуществляется вращение

	R	$\theta$				точное значение
		0.1	0.2	0.3	$\pi/6$	
(r)	1.0	4.5224	4.6930	4.5204	6.598	} 4.5
	0.5	4.5180	4.5197	4.5467	5.3790	
	0.	4.5178	4.5154	4.5136	4.7040	
(v)	1.0	4.5098	4.6296	4.8423	11.584	} 4.5
	0.5	4.5145	4.5002	4.4838	4.7010	
	0.	4.5176	4.5109	4.4927	4.2900	

1. Угол  $\theta$  должен быть достаточно большим, чтобы экспоненциальное убывание волновой функции фотоэлектрона было достаточно сильным и можно было бы представить ее разложением по базисным функциям. Заметим, что при фиксированном наборе базисных функций  $\text{Im} [\alpha_\theta(\omega)] \rightarrow 0$  при  $\theta \rightarrow 0$ .

2. Угол должен быть достаточно мал, чтобы набор базисных функций оставался оптимальным для описания волновой функции основного состояния с комплексными аргументами.

Условие 1 можно считать выполненным, если кривая  $\text{Im} [\alpha_\theta(\omega)]$  как функция от  $\theta$  вышла на «плато». Очевидно, что точка выхода на «плато» существенно зависит от энергии фотоэлектрона. Выполнение условия 2 контролируется по положению энергии основного состояния и значению статической поляризуемости.

Из табл. 3 видно, что в широком интервале энергий фотоэлектрона «плато» кривых  $\text{Im} [\alpha_\theta(\omega)]$  находится в окрестности  $\theta=0.2$  рад. В табл. 5 в качестве иллюстрации приведены значения мнимой части параллельной компоненты динамической поляризуемости молекулярного иона  $\text{H}_2^+$ , рассчитанные при угле поворота  $\theta=0.2$  рад. на базисе  $[7s8p2d]$  сжатых гауссовских функций на каждом центре (табл. 1). При этом энергия основ-

Таблица 5

Значения мнимой части параллельной компоненты динамической поляризуемости молекулы  $\text{H}_2^+$ , рассчитанные при угле поворота  $\theta = 0.2$  рад

$\omega$	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2
$\text{Im}(\alpha_{\parallel}(\omega))$	0.0507	0.0351	0.0245	0.0186	0.0162	0.0148

ного состояния равна  $-1.096$  ат. ед., а для параллельной компоненты статической поляризуемости имеем по формуле длины и по формуле скорости соответственно  $5.0708$  и  $5.0808$ . Эти цифры можно сравнить с результатами точного расчета [14], в котором для значений энергии основного состояния  $\text{H}_2^+$  и параллельной компоненты статической поляризуемости получены соответственно следующие значения  $-1.1033$  и  $5.0597$ .

Проведенное исследование показывает, что метод комплексной координаты весьма эффективен для расчета сечений фотоионизации молекул. Расчеты сечений фотоионизации многоэлектронных систем будут приведены в последующих публикациях.

#### Литература

- [1] W. P. Reinhardt, D. W. Oxtoby, T. N. Rescigno. *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 401, 1972.
- [2] T. S. Murtaugh, W. P. Reinhardt. *J. Chem. Phys.*, **59**, 4800, 1972.
- [3] T. S. Murtaugh, W. P. Reinhardt. *J. Chem. Phys.*, **57**, 2129, 1972.
- [4] J. T. Broad, W. P. Reinhardt. *J. Chem. Phys.*, **60**, 2182, 1975.
- [5] T. N. Rescigno, C. W. McCurdy, V. McKoy. *Rev.*, **A**, **9**, 2409, 1974.
- [6] P. H. S. Martin, T. N. Rescigno, V. McKoy. *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 496, 1974.
- [7] T. N. Rescigno, V. McKoy. *Phys. Rev.*, **A**, **12**, 522, 1975.
- [8] T. N. Rescigno, C. W. McCurdy, V. McKoy. *J. Chem. Phys.*, **64**, 477, 1976.
- [9] J. Nuttall, H. L. Cohen. *Phys. Rev.*, **188**, 1542, 1969.
- [10] S. Huzinaga. *Molecular Integrals. Suppl. to Progr. Theor. Phys.*, **40**, 52, 1967.
- [11] L. J. Shaad, G. O. Morrell. *J. Chem. Phys.*, **54**, 1865, 1971.
- [12] В. И. Барановский, В. Ф. Братцев, А. И. Панин, В. М. Третьяк. Методы расчета электронной структуры атомов и молекул. Изд. ЛГУ, 1975.
- [13] R. F. Stewart. *J. Chem. Phys.*, **52**, 431, 1970.
- [14] А. И. Шерстюк, Н. С. Яковлев. *Опт. и спектр.*, **43**, 843, 1977.

Поступило в Редакцию 11 марта 1979 г.