

УДК 539.193

## ПОЛЮСЫ S-МАТРИЦЫ В СЛУЧАЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПРОИЗВОЛЬНОЙ ФОРМЫ

© 2006 г. Ю.Ф. Мигаль<sup>1</sup>, О.М. Холодова<sup>2</sup>

Получена система уравнений, позволяющая определять положение полюсов S-матрицы в комплексной плоскости энергии в случае многоцентрового локального одноэлектронного потенциала общего вида. Для вывода уравнений использовалось разбиение пространства на внутриатомную, межатомную и внешнюю области. Рассмотрены способы упрощения расчета полюсов.

Полюсы S-матрицы в комплексной плоскости энергии являются удобной величиной при изучении одноэлектронных квазистационарных состояний (резонансов формы) в многоатомных системах [1]. Эти состояния проявляются, в частности, в экспериментах по электрон-молекулярному рассеянию и поглощению мягкого рентгеновского излучения веществом (английская аббревиатура XANES: X-ray Absorption Near-Edge Structure). Подход, основанный на анализе полюсов S-матрицы, оказался полезным при решении обратной задачи теории резонансов. В [2, 3] было показано, что с помощью информации об энергии и ширине спектральных максимумов в XANES можно определять значения различных физических параметров многоатомной системы. К таким параметрам относятся геометрические параметры (межатомные расстояния, валентные углы), характеристики валентных состояний, а также параметры одноэлектронного потенциала, описывающего взаимодействие фотоэлектрона с электронно-ядерной системой.

В качестве модели, имитирующей систему, в [2, 3] была принята стандартная ячеечная (muffin-tin, или МТ) модель, в рамках которой предполагается, что потенциал внутри отдельных атомов сферически-симметричен, а в промежутках между атомами постоянен. Расчет полюсов S-матрицы для такой модели проводится достаточно быстро, и в то же время с ее помощью хорошо воспроизводятся характеристики экспериментальных максимумов.

Уравнение для полюсов S-матрицы в случае двух вариантов МТ-потенциала (со сферой Ват-

сона и без нее) было получено ранее одним из авторов в рамках общего метода построения многоцентровых решений Йоста. Для модели без сферы Ватсона это уравнение имеет вид [4]

$$\det \left\| [1 + i \operatorname{ctg} \delta_l^{(j)}] \delta_{jj'} \delta_{LL'} + \dots + \sum_{L''} H_{LL'L''}^{(j,j')} h_{l''}^{(+)} (k |\bar{r}_j - \bar{r}_{j'}|) \right\| = 0, \quad (1)$$

где  $\delta_l^{(j)}$  – сдвиг фазы на  $j$ -й атомной сфере (комплексный при комплексных значениях энергии  $E$ ),  $\bar{r}_j$  – радиус-вектор  $j$ -го ядра,  $k = \sqrt{E}$ ,  $L = (l, n)$  – комбинированное квантовое число,

$H_{LL'L''}^{(j,j')} = 4\pi i^{l-l'-l''} Y_{L''}(\bar{r}_j - \bar{r}_{j'}) \int Y_L Y_{L'} Y_{L''} d\Omega$  – вещественные структурные константы, не зависящие от  $E$ . Система уравнений для МТ-модели со сферой Ватсона приведена в [5].

МТ-модель оказывается удовлетворительной, если при анализе эксперимента в качестве экспериментальных данных выбираются только положение и ширина спектральных максимумов, а сама многоатомная система является плотноупакованной. Однако если в набор данных включать и высоту максимумов (см. [6]), то неточности МТ-приближения начинают сказываться (экспериментальные кривые с помощью такой модели воспроизводятся недостаточно точно). В этом случае желателен выход за рамки МТ-приближения, т.е. переход к более точной модели, в которой учитывались бы несферичность потенциала внутри атомов и его непостоянство между атомами.

Целью данной работы является получение уравнения для полюсов S-матрицы в случае многоцентрового локального одноэлектронного потенциала произвольной формы.

<sup>1</sup> Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону.

<sup>2</sup> Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону.

### ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ПОЛЮСОВ $S$ -МАТРИЦЫ

**Описание модели. Построение волновой функции.** Будем использовать подход, разработанный ранее для поиска волновых функций электрона в потенциале общего вида [7]. По аналогии с моделью МТ разобьем весь объем, занимаемый молекулой, на три области (см. рис. 1): область внутри атомных сфер (область I), междуатомную область (область II) и область вне большой сферы – сферы Ватсона, окружающей всю молекулу (область III) [8].

В отличие от МТ-модели потенциал во всех областях может быть произвольным по форме. Будем предполагать, что он не имеет разрывов и является короткодействующим (последнее условие связано с тем, что  $S$ -матрица не может быть введена в случае далекодействующих потенциалов.) Потенциал можно разложить по сферическим гармоникам относительно центра любой из атомных сфер или центра сферы Ватсона следующим образом:

$$V(\vec{r}) = \sum_L V_L^{(j)}(r) \cdot \phi_L(\Omega_j), \quad (2)$$

где индекс  $j$  нумерует сферы (значение  $j = 0$  соответствует сфере Ватсона);  $\phi_L(\Omega_j)$  – вещественные комбинации сферических гармоник  $Y_L(\Omega)$ , являющиеся базисом неприводимых представлений для  $j$ -го центра молекулы. Здесь и в дальнейшем координата  $r$ , которая входит в аргумент функции, снабженной индексом  $j$ , отсчитывается от центра  $j$ -й сферы.

Далее запишем выражения для волновой функции электрона в различных областях. В области I представим волновую функцию в виде

$$\Psi_I(E, \vec{r}) = \sum_{L'} C_{L'}^{(j)} R_{L'}^{(j)}(E, r) \cdot \phi_{L'}(\Omega_j). \quad (3)$$

Здесь  $R_{L'}^{(j)}(E, r) = r P_{L'}^{(j)}(E, r)$  – регулярные в нуле решения системы уравнений:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l'(l'+1)}{r^2} + \sum_{L''} I_{L'L''}^{(j)} V_{L''}^{(j)}(r) - E \right] P_{L'}^{(j)} = - \sum_{L''} I_{L'L''}^{(j)} V_{L''}^{(j)}(r) P_{L''}^{(j)}. \quad (4)$$

Эти уравнения получаются после подстановки выражений (2) и (3) в одночастичное уравнение Шредингера

$$[-\Delta + V(\vec{r}) - E]\Psi(\vec{r}) = 0$$

и дальнейшего интегрирования по угловым переменным. Индекс  $L$  в обозначении  $P_{L'}^{(j)}(E, r)$  ну-

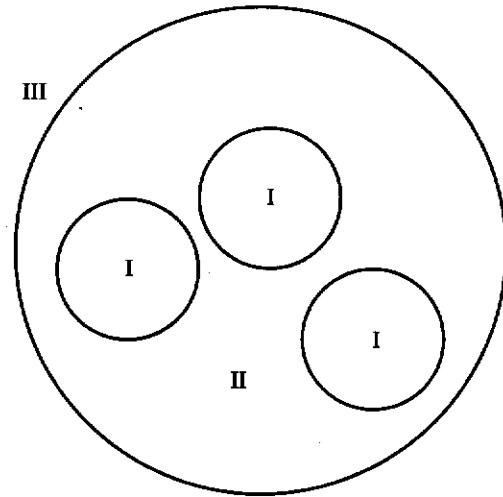


Рис. 1. Разбиение пространства молекулы на три области

мерует независимые решения системы уравнений (4). Коэффициенты  $C_{L'}^{(j)}$ , входящие в (2), зависят от энергии и определяются из условий сшивки и нормировки (см. ниже).

В области III решение можно выразить по-разному – с применением матриц, традиционно используемых в теории рассеяния:  $K$ -матрицы,  $R$ -матрицы и т.д. [1]. Поскольку нашей целью является получение уравнений для полюсов  $S$ -матрицы, решение  $\Psi_{III}$  следует выразить именно через эту матрицу:

$$\Psi_{III}(E, \vec{r}) = \sum_{L'} d_L [h_{L'}^{(-)}(kr) + S h_{L'}^{(+)}(kr)] \cdot \phi_{L'}(\Omega). \quad (5)$$

Здесь  $h_{L'}^{(\pm)}(kr)$  – решения уравнений (4), которые при больших  $r$  переходят в сферические функции Ханкеля:  $h_{L'}^{(\pm)}(kr) \rightarrow h_L^{(\pm)}(kr) \cdot \delta_{L'L'}$ ,  $h_L^{(\pm)}(kr) = j_L(kr) \pm i n_L(kr)$ . Радиальная координата  $r$  в (5) отсчитывается от центра сферы Ватсона. Запись (5) означает, что здесь сразу отыскиваются собственные функции  $S$ -оператора, которые могут быть выражены через обобщенные сдвиги фаз  $\eta$ :  $S = \exp(2i\eta)$ .

Коэффициенты  $d_L$  должны удовлетворять условию нормировки:

$$\sum_L (d_L)^2 = 1. \quad (6)$$

Вид волновой функции в области II определяется из интегрального уравнения

$$\Psi(E, \vec{r}) = \int G(E, \vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi(E, \vec{r}') d^3 \vec{r}',$$

где  $G(E, \vec{r}, \vec{r}')$  – функция Грина системы в отсутствие потенциала. В общем случае волновая

функция в области  $\Pi$  имеет

$$\Psi_{\Pi}(E, \vec{r}) = \sum_{L'} B_{L'}^{(0)} j_{L'}^{(0)}(E, \vec{r}) \cdot \Phi_{L'}(\Omega_0) + \sum_j \sum_{L'} A_L^{(j)} n_{L'}^{(j)}(E, r) \cdot \Phi_{L'}(\Omega_j). \quad (7)$$

Здесь нулевым индексом отмечены величины, относящиеся к центру сферы Ватсона. Решения  $j_{L'}^{(0)}(E, r)$  и  $n_{L'}^{(j)}(E, r)$  являются соответственно регулярными и сингулярными решениями уравнений, подобных уравнениям (4). Они определяются в результате численного интегрирования в области, более широкой, чем область  $\Pi$  (см. [7]). На поверхностях атомных сфер эти решения переходят в соответствующие сферические функции Бесселя  $j_l$  и Неймана  $n_l$ . Выражение (7) фактически является суперпозицией решений, относящихся ко всем центрам молекулы.

**Уравнения сшивки.** Все три вида решений  $\Psi_I$ ,  $\Psi_{\Pi}$  и  $\Psi_{\text{III}}$ , записанные выше, должны быть сшиты на соответствующих сферах вместе со своими первыми производными. Это стандартная процедура при поиске решения, единого для молекулы, разбитой на отдельные области. Она необходима для того, чтобы общее решение было непрерывным и гладким при переходе через сферы. Из условий сшивки, дополненных условием нормировки (6), однозначно определяются все коэффициенты  $A, B, C, d$ , входящие в разложения (3), (5) и (7).

Поскольку функция  $\Psi_{\Pi}$  должна сшиваться с  $\Psi_I$  и  $\Psi_{\text{III}}$ , то в выражение (7) должно входить столько же неизвестных коэффициентов, сколько их содержится всего в определениях  $\Psi_I$  и  $\Psi_{\text{III}}$  для случая отрицательных энергий. Поэтому если в разложениях (3) и (5) ограничиться некоторым числом членов, то такое же количество членов для соответствующих центров должно быть учтено и в выражении (7).

Для проведения сшивки с функциями  $\Psi_I$  и  $\Psi_{\text{III}}$  функцию  $\Psi_{\Pi}$ , записанную в (7) как многоцентровое разложение, необходимо представить в виде одноцентровых разложений по сферическим гармоникам относительно каждого из центров системы. Эту процедуру можно осуществить с помощью  $\alpha$ -техники Левдина [9]. Предварительно оси, в которых задано решение на  $j$ -м центре, поворачиваются таким образом, чтобы ось  $z$  повернутой системы проходила через тот центр, на который проводится переразложение. После переразложения на новый центр проводится еще один поворот осей, чтобы они совпали с рабочими осями на данном центре. Учет таких поворотов осуществляется с помощью  $D$ -функций Вигнера (см. [10]).

В итоге получаем следующую систему уравнений относительно коэффициентов, входящих в выражения для волновой функции:

$$\begin{aligned} & \sum_{L'} C_{L'}^{(j)} P_{L'L}^{(j)}(E, r_j) - \sum_{L'} B_{L'}^{(0)} J_{L'L}^0(E, r_j) - \\ & - \sum_{j'L'} A_{L'}^{(j')} N_{L'L}^{(j')}(E, r) = 0, \\ & \sum_{L'} C_{L'}^{(j)} \frac{d}{dr} P_{L'L}^{(j)}(E, r) - \sum_{L'} B_{L'}^{(0)} \frac{d}{dr} J_{L'L}^0(E, r) - \\ & - \sum_{j'L'} A_{L'}^{(j')} \frac{d}{dr} N_{L'L}^{(j')}(E, r) = 0 \quad (r = R_j), \\ & \sum_{L'} d_{L'} [h_{L'L}^{(-)}(E, r) + Sh_{L'L}^{(+)}(E, r)] - \\ & - \sum_{L'} B_{L'}^{(0)} J_{L'L}^0(E, r) - \sum_{j'L'} A_{L'}^{(j')} N_{L'L}^{(j')}(E, r) = 0, \quad (8) \\ & \sum_{L'} d_{L'} \frac{d}{dr} [h_{L'L}^{(-)}(E, r) + Sh_{L'L}^{(+)}(E, r)] - \\ & - \sum_{L'} B_{L'}^{(0)} \frac{d}{dr} J_{L'L}^0(E, r) - \\ & - \sum_{j'L'} A_{L'}^{(j')} \frac{d}{dr} N_{L'L}^{(j')}(E, r) = 0 \quad (r = R_w). \end{aligned}$$

Здесь  $R_j$  – радиус  $j$ -й атомной сферы,  $R_w$  – радиус сферы Ватсона,  $J_{L'L}^0(E, r_j)$  – сумма всех  $L$ -компонент в разложении функции  $\sum_{L'} r^{jL} j_{L'L}^{(0)} \Phi_{L'}$  на  $j$ -м центре. Аналогично  $N_{L'L}^{(j')}(E, r)$  – сумма всех  $L$ -компонент в разложении функции  $\sum_{L'} r^{jL} n_{L'L}^{(j')} \Phi_{L'}$  на  $j$ -м центре.

**Уравнения для полюсов S-матрицы.** В записанных выражениях предполагалось, что энергия  $E$  принимает вещественные значения. Такое условие необходимо, когда речь идет о нахождении волновой функции электрона. Для нахождения полюсов  $S$ -матрицы следует перейти в комплексную плоскость энергии. В этой плоскости полюсы  $S$ -матрицы могут находиться на отрицательной полуоси и в четвертом квадранте.

Для получения искомым уравнений для полюсов воспользуемся описанной выше техникой получения волновой функции. Но при этом предварительно изменим выражение (5) для  $\Psi_{\text{III}}$ : разделим его на  $S$  и устремим  $S$  к бесконечности. Тогда в (5) останутся только слагаемые с  $h_{L'L}^{(+)}$ . Это приведет к тому, что в уравнениях сшивки (8) два последних выражения изменятся. Приведем ито-

говую систему уравнений:

$$\begin{aligned} & \sum_{L'} C_{L'}^{(j)} P_{L'L}^{(j)}(E, r) - \sum_{L'} B_{L'}^{(0)} J_{L'L}^{(0)}(E, r) - \\ & - \sum_{j'L'} A_{L'}^{(j')} N_{L'L}^{(j')}(E, r) = 0, \\ & \sum_{L'} C_{L'}^{(j)} \frac{d}{dr} P_{L'L}^{(j)}(E, r) - \sum_{L'} B_{L'}^{(0)} \frac{d}{dr} J_{L'L}^{(0)}(E, r) - \sum_{j'L'} A_{L'}^{(j')} \\ & \sum_{L'} d_{L'} h_{L'L}^{(+)}(E, r_w) - \sum_{L'} B_{L'}^{(0)} J_{L'L}^{(0)}(E, r) - \\ & - \sum_{j'L'} A_{L'}^{(j')} N_{L'L}^{(j')}(E, r_w) = 0, \\ & \sum_{L'} d_{L'} \frac{d}{dr} h_{L'L}^{(+)}(E, r) - \sum_{L'} B_{L'}^{(0)} \frac{d}{dr} J_{L'L}^{(0)}(E, r) - \\ & - \sum_{j'L'} A_{L'}^{(j')} \frac{d}{dr} N_{L'L}^{(j')}(E, r) = 0 \quad (r = R_w). \end{aligned} \quad (9)$$

Приравняв нулю определитель, составленный из множителей перед коэффициентами  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $d$ , получим искомое уравнение для полюсов  $S$ -матрицы многоатомной системы. С помощью этого уравнения определяются координаты точек в комплексной энергетической плоскости, в которых  $S$ -матрица обращается в бесконечность.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученная система уравнений для полюсов  $S$ -матрицы в случае произвольного потенциала существенно сложнее уравнения (1), справедливого в случае МТ-приближения. Поскольку в итерационных процедурах, используемых при решении обратной задачи теории XANES, расчет полюсов проводится многократно, то применение более сложной схемы расчета приводит к значительному увеличению общего времени вычислений. Мы полагаем, что данный метод может быть использован при исследовании малых молекул, но в случае сложных многоатомных объектов он может оказаться малоэффективным. Это заставляет искать способы замены системы (9) на некоторую более простую систему уравнений.

Один из способов упрощения состоит в следующем. Как показывает практика, основные неточности, обусловленные МТ-приближением, связаны с предположением о постоянстве потенциала в межатомной области II. Волновые функции состояний, преобразуемые по разным неприводимым представлениям, по-разному распределены в области II. Поэтому эффективный усред-

ненный потенциал, который можно оценить по формуле

$$\int V(\vec{r}) \Psi^2(E, \vec{r}) d^3\vec{r},$$

где интегрирование проводится по области II, в действительности имеет разные значения для разных состояний. Введение же постоянного потенциала, одинакового для всех состояний, вносит существенную погрешность в результаты вычислений.

В связи с этим целесообразно проверить эффективность такой схемы расчета полюсов, в которой допущения МТ-модели в целом сохранены, но для каждого неприводимого представления задается своя величина постоянного потенциала. В этом случае при расчете полюсов  $S$ -матрицы вместо уравнений (9) можно вернуться к уравнениям (1).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-33307).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Momt H., Meucci G.* Теория атомных столкновений. М.: Мир, 1969. 756 с.
2. *Migal Yu.F.* Inverse problem in the theory of many-centre shape resonances // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 1994. V. 27. № 8. P. 1515–1524.
3. *Мигаль Ю.Ф.* Определение локальной структуры и параметров одноэлектронного потенциала по данным XANES (обратная задача теории XANES) // *Журн. структур. химии.* 1998. Т. 39. № 6. С. 1013–1017.
4. *Migal Yu.F.* Singular solutions and the  $S$ -matrix in the interference theory of molecular shape resonances: I. General formulation and computational methods // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1993. V. 26. № 17. P. 2755–2766.
5. *Migal Yu.F.*  $S$ -matrix poles and inverse problem of shape resonance theory for muffin-tin model with Watson sphere // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1998. V. 31. № 4. P. 633–643.
6. *Мигаль Ю.Ф., Холодова О.М.* Определение внутриатомных потенциалов с помощью XANES // *Журн. структур. химии.* 2004. Т. 45. № 6. С. 986–989.
7. *Мигаль Ю.Ф.* Интегрирование уравнения Шредингера в случае молекулярного потенциала общего вида // *Журн. структур. химии.* 1980. Т. 21. № 1. С. 9–14.
8. *Johnson K.H., Smith F.C., Jr.* Chemical bonding of a molecular transition-metal in a crystalline environment // *Phys. Rev. B: Solid State.* 1972. V. 5. № 3. P. 831–843.
9. *Duff K.J.* A computational form for Lowdin's alpha function // *Int. J. Quant. Chem.* 1971. V. 5. № 1. P. 111.
10. *Варшалович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. 439 с.

**S-MATRIX POLES  
IN THE CASE OF MOLECULAR POTENTIALS  
OF ARBITRARY SHAPE**

**Y.F. Migal, O.M. Kholodova**

A system of equations allowing us to determine the location of  $S$ -matrix poles in the complex energy plane in case of many-centre local one-electron potential of a general form is obtained. To derive these equations the whole space is divided into three regions: intratomic, interatomic and outer. The ways for the simplification of calculations of poles are considered.

## REFERENCES

1. Mott N.F, Massey H.S.W. 1965. *Theory of Atomic Collisions*. Oxford: 858 p.
2. Migal Yu.F. 1994. Inverse problem in the theory of many-centre shape resonances. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 27: 1515–1524.
3. Migal Yu.F. 1998. Determination of the local structure and parameters of the one-electron potential from XANES data (inverse problem of XANES theory). *Journal of Structural Chemistry*. 39: 829–832.
4. Migal Yu.F. 1993. Singular solutions and the  $S$  matrix in the interference theory of molecular shape resonances: I. General formulation and computational methods. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 26: 2755–2766.
5. Migal Yu.F. 1998.  $S$ -matrix poles and inverse problem of shape resonance theory for muffin-tin model with Watson sphere. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 31: 633–643.
6. Migal Yu.F., Kholodova O.M. 2004. XANES Determination of Intratomic Potentials. *Journal of Structural Chemistry*. 45: 936–939.
7. Migal Yu.F. 1980. Integration of the Schrödinger equation in the case of a molecular potential of general form (the many-center method of combined differential equations). *Journal of Structural Chemistry*. 1: 5–10.
8. Johnson K.H., Smith F.C. Jr. 1972. Chemical bonding of a molecular transition-metal in a crystalline environment. *Phys. Rev. B: Solid State*. 5: 831–843.
9. Duff K.J. 1971. A computational form for Löwdin's alpha function. *Int. J. Quant. Chem.* 5(1): 111.
10. Varshalovich D.A., Moskalev A.N., Khersonskiy V.K. 1975. *Kvantovaya teoriya uglovogo momenta*. [*Quantum theory of angular momentum*]. Leningrad, Nauka Publ.: 439 p.