

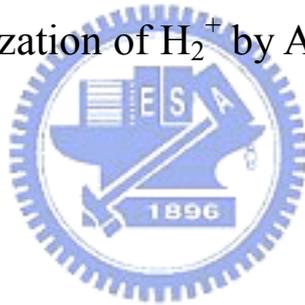
國立交通大學

物理研究所

碩士論文

ADK理論應用在 $H_2^+$ 上的游離率計算

Stark ionization of  $H_2^+$  by ADK theory



研究生：葉政果

指導教授：江進福 教授

中華民國九十四年六月

ADK理論應用在 $H_2^+$ 上的游離率計算

Stark ionization of  $H_2^+$  by ADK theory

研究生：葉政果

Student : Jeng-Guo Yeh

指導教授：江進福 教授

Advisor : Tsin-Fu Jiang

國立交通大學

物理研究所



碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to Institute of Physics

College of Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Physics

June 2005

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十四年六月

# ADK理論應用在 $H_2^+$ 上的游離率計算

學生：葉政果

指導教授：江進福 教授

國立交通大學物理研究所碩士班

## 摘 要

本文的主旨在計算 $H_2^+$ 離子以及 $H_2$ 分子在直流電場作用下而游離的游離率。原子及分子因電場而游離是原子物理中很常被討論的題目，因而陸續產生了ADK以及MO-ADK理論。本文模仿MO-ADK的過程，但是採用較簡單的LCAO分子軌域近似法來求電子在遠離分子核心處的波函數行為，進而計算出分子的游離率。結尾則討論了LCAO法的優缺點。

# Stark ionization of $H_2^+$ by ADK theory

Student : Jeng-Guo Yeh

Advisor : Dr. Tsin-Fu Jiang

Institute of Physics  
National Chiao Tung University

## ABSTRACT

The main purpose of this paper is to calculate the ionization rates of  $H_2^+$  and  $H_2$  under DC field. The ionization of atoms and molecules by electric field is often discussed in atomic physics domain, then the ADK and MO-ADK theories were produced to solve this problem.

In this paper, we follow the similar procedure of MO-ADK method, but use LCAO method to get the asymptotic wave function at large distance, then calculate the ionization rate from LCAO wave function. In the end, we discussed the advantage and disadvantages of LCAO method.

## 致 謝

感謝我的指導教授，江進福老師，還有另外兩位口試委員，林貴林老師和柯宜謀老師，你們對這份論文幫了很大的忙，沒有你們就不會有這份論文的產生。

感謝交大物理所的所有老師、同學、學長學姊學弟學妹，跟大家一起在物理所這個溫馨的小地方求學是個很棒的回憶。感謝兩年來在物理所辦辛苦服務始終如一的廖小姐，物理所會是這麼一個溫馨的地方相信你的功勞不小！

感謝我的家人們，在我離家求學的這幾年之中一直都在背後給予我全力支持，總算我即將要結束學生生涯不用再依靠家裡了。

最後感謝這麼多年來一直陪伴著我的音樂，是因為你我才會有機會認識了許多要好的朋友。



# 目 錄

中文提要 .....	i
英文提要 .....	ii
誌謝 .....	iii
目錄 .....	iv
表目錄 .....	v
圖目錄 .....	vi
一、 緒論 .....	1
二、 原子游離的理論計算(ADK 理論) .....	2
三、 分子游離的理論計算(MO-ADK 法) .....	8
四、 分子軌域的近似-LCAO .....	11
五、 使用 LCAO 計算分子的游離率 .....	13
六、 結論 .....	17
參考文獻 .....	19



## 表 目 錄

表 1	由 MO-ADK 得到數種雙原子分子的參數表·····	10
表 2	LCAO與MO-ADK所得到的 $C_l$ 係數比較表·····	15



## 圖 目 錄

圖 1	電子被束縛在原子內之示意圖·····	2
圖 2	電子在受電場作用下而游離之示意圖·····	2
圖 3	拋物座標圖·····	4
圖 4	多重散射法的位能區域圖·····	9
圖 5	由MO-ADK法的 $H_2^+$ 對電場強度的游離率·····	10
圖 6	$H_2^+$ 分子結構圖·····	11
圖 7	由LCAO法得到 $H_2^+$ 總能量與R的關係圖·····	12
圖 8	以分子中心為原點展開電子的波函數·····	13
圖 9	$H_2$ 分子的結構圖·····	14
圖 10	$H_2$ 與 $H_2^+$ 的總能量E對R的示意圖·····	15
圖 11	LCAO與MO-ADK的 $H_2^+$ 游離率比較·····	16
圖 12	LCAO與MO-ADK的 $H_2$ 游離率比較·····	16



# 一 序論

原子與分子之間的相互作用力，主要是四大力中的電磁力。強作用力，弱作用力，以及重力在這個領域的影響都遠不如電磁場來得大。研究原子分子與電磁場作用所產生的物理現象，是原子物理的傳統領域。在不牽涉核反應的化學反應裡，原子與分子的電子結構決定了反應的過程及結果，故微觀的原子性質直接的影響了巨觀世界的各種現象。

原子在受外加電場作用下游離的理論計算模型—ADK 理論[1]從 1986 年發展到現在已經有十多年的歷史，它的原型[2][3]更是早在 1960 年代即完成了。ADK 理論可以處理的情況是在(1)外加電場是弱電場 (與原子內部的電場大小相比較)。(2)外加電場是直流場或頻率不高的交流場。2002 年，X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin 基於 ADK 理論發展了 MO-ADK 法[4]，用以計算雙原子分子的游離率，也獲得了不錯的結果。

原子分子實驗所需要的電磁場來源通常由雷射來提供，雷射光具有高強度，單波長，以及同調性高等等優秀的特性。近年來由於雷射技術的進步，高功率以及短脈衝的雷射光源一一被實現，實驗技術的進展一日千里，對於理論結果的檢測能力更為提升。

## 二 原子游離的理論計算(ADK 理論)

考慮一原子系統，原子核對電子的向心力為庫倫場(Coulomb field)，即  $U(r) = -\frac{Z_c e^2}{r}$ ， $Z_c$ 是等效價數(effective Coulomb charge)。假設電子的能量= $E$ ，如圖：

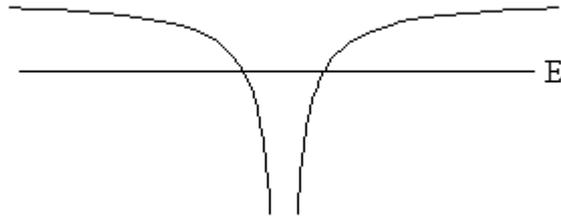


圖 1 電子被束縛在原子內之示意圖  
橫軸為位置，縱軸為能量

此時電子是處於一個束縛態(bound state)，並不會游離。

假如在此系統上外加一弱電場  $F$  在  $-Z$  方向，即  $U(r) = -\frac{Z_c e^2}{r} - eFz$ ，如圖：

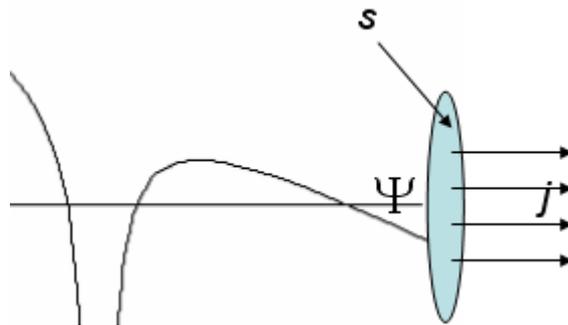


圖 2 電子在受電場作用下而游離之示意圖  
橫軸為位置，縱軸為能量

此時電子有機會因穿隧(tunneling)而游離。

欲計算電子的游離率，我們必須知道在穿隧點(tunneling point)外的電子波函數  $\Psi$ ，然後使用下列式子：

$$W = \int j ds$$

$$j = \frac{i\hbar}{2m}(\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (1)$$

其中  $W$  為游離率， $j$  為電子的 current density， $s$  是垂直  $Z$  軸的一個表面。

此時系統的薛丁格方程式(Schrodinger equation)為：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_c e^2}{r} - eFz \right] \Psi = E \Psi \quad (2)$$

令  $k = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}$ ； $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ，則上式變成：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_c e^2}{r} - eFz \right] \Psi = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Psi \quad (3)$$

為了簡潔及方便起見，以下我們引入原子單位(Atomic unit, A.U.)，即  $\hbar = m = e = 1$ ，直到本文結束（除非另有附註）；在這個單位下，距離的單位變為波耳半徑(Bohr Radius  $a_0=1$ )，能量單位為氫原子基態游離能的兩倍( $2E_{1s}=27.2\text{ev}=1$ )，時間單位為  $2.42 \times 10^{-17}$  秒。

引入原子單位之後，上式成爲

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_c}{r} - Fz \right] \Psi = -\frac{k^2}{2} \Psi \quad (4)$$

這個式子可以在拋物座標(parabolic coordinates)中做分離變數[5]：

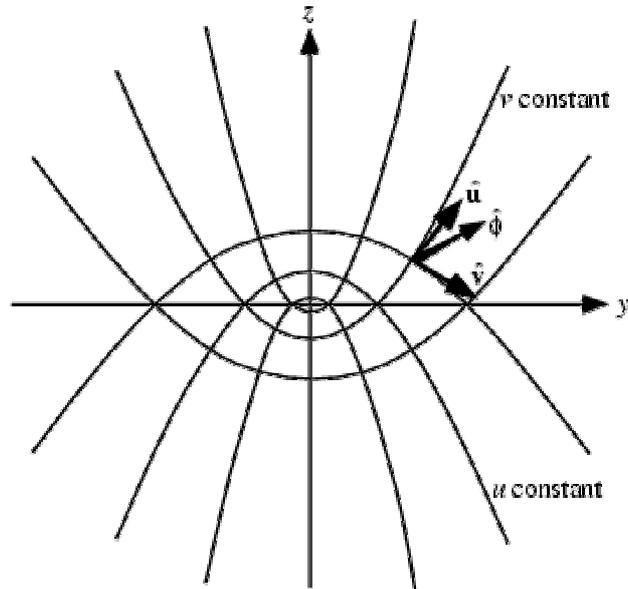


圖3 parabolic coordinate (來源：<http://mathworld.wolfram.com/>)

其中  $u$ 、 $v$  即為下面的  $\xi$ 、 $\eta$

$$\xi = r + z, \quad \eta = r - z, \quad r = \frac{1}{2}(\xi + \eta)$$

$$\left[ \frac{d^2}{d\xi^2} - \frac{m^2 - 1}{4\xi^2} - \frac{k^2}{4} + \frac{Z_1}{\xi} + \frac{F\xi}{4} \right] u_1(\xi) = 0$$

$$\left[ \frac{d^2}{d\eta^2} - \frac{m^2 - 1}{4\eta^2} - \frac{k^2}{4} + \frac{Z_2}{\eta} - \frac{F\eta}{4} \right] u_2(\eta) = 0 \quad (5)$$

$Z_1$ 與 $Z_2$ 是separation constant，且  $Z_1 + Z_2 = Z_c$ ， $\Psi = \frac{u_1(\xi)}{\sqrt{\xi}} \frac{u_2(\eta)}{\sqrt{\eta}} \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}$

在上式(5)中

$$V_{eff}(\xi) = \frac{m^2 - 1}{4\xi^2} - \frac{Z_1}{\xi} - \frac{F\xi}{4}$$

$$V_{eff}(\eta) = \frac{m^2 - 1}{4\eta^2} - \frac{Z_2}{\eta} + \frac{F\eta}{4}$$

在  $\xi$  以及  $\eta$  很大的地方， $V_{eff}(\xi)$ 以及 $V_{eff}(\eta)$ 的前兩項都可忽略，只留下最後一項，可看出電子在  $\xi$  方向上是未受束縛(unbounded)，在  $\eta$  方向

上則是受束縛(bounded)的。

我們可以看出游離是在  $Z$  方向上很遠處發生的，也就是  $\xi \gg \eta$  的情

況，在此情況下將  $\Psi = \frac{u_1(\xi)}{\sqrt{\xi}} \frac{u_2(\eta)}{\sqrt{\eta}} \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}}$  帶入(1)式的  $j$  中可得到：

$$j = \frac{i}{2} \left( \Psi \frac{d}{dz} \Psi^* - \Psi^* \frac{d}{dz} \Psi \right) = \frac{i}{2\pi} \frac{|u_2|^2}{\xi\eta} \left( u_1 \frac{du_1^*}{d\xi} - u_1^* \frac{du_1}{d\xi} \right) \quad (6)$$

由於  $u_1(\xi)$  的方程式是一個一維方程式，根據WKB理論， $u_1(\xi)$  在右邊的穿隧點  $\xi_0$  兩側可分別表示為[6]

$$u_1(\xi) = \frac{C}{\sqrt{p}} \exp\left[i \int_{\xi_0}^{\xi} p d\xi + i \frac{\pi}{4}\right] \quad \xi > \xi_0$$

$$u_1(\xi) = \frac{C}{\sqrt{p}} \exp\left[- \int_{\xi_0}^{\xi} p d\xi\right] \quad \xi < \xi_0$$

$$p = \sqrt{\frac{k^2}{4} - \frac{Z_1}{\xi} - \frac{F\xi}{4}} \quad (7)$$

將上式中  $u_1(\xi > \xi_0)$  代入  $j$  式(6)中可得到

$$(u_1 \frac{du_1^*}{d\xi} - u_1^* \frac{du_1}{d\xi}) = -2iC^2$$

$$\rightarrow j = \frac{C^2 |u_2|^2}{\pi \xi\eta} \quad (8)$$

又

$$ds = 2\pi\rho d\rho$$

$$\rho = \sqrt{x^2 + y^2} = \sqrt{\xi\eta}, \quad d\rho \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\xi}{\eta}} d\eta \quad (\text{在 } \xi \gg \eta \text{ 的情況下})$$

$$\rightarrow ds = \pi\xi d\eta \quad (9)$$

結合(1)(8)(9)式得到

$$W = \int j ds = C^2 \int \frac{|u_2|^2}{\eta} d\eta = C^2 \quad (10)$$

接下來求 C :

在(4)式中，因為我們假設  $F$  很小，所以存在一個  $z$ ，使得

$|E| \gg Fz$  (此時系統為球對稱，故  $\Psi = R * Y_{lm}$  適用) 且

$|E| \gg |U(z)|$  (WKB 適用)，此時(4)式的解

$$\begin{aligned} \Psi &= R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= C_{kl} r^{\frac{Z_c-1}{k}} e^{-kr} Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= C_{kl} \left(\frac{\xi + \eta}{2}\right)^{\frac{Z_c-1}{k}} e^{-\frac{k\xi}{2}} e^{-\frac{k\eta}{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos\theta) \frac{e^{im\phi}}{\sqrt{2\pi}} \\ &= \frac{u_1(\xi \ll \xi_0) u_2(\eta) e^{im\phi}}{\sqrt{\xi} \sqrt{\eta} \sqrt{2\pi}} \end{aligned} \quad (11)$$

$$u_1(\xi \ll \xi_0) = \frac{C}{\sqrt{p}} \exp\left[-\int_{\xi_0}^{\xi} p d\xi\right]$$

(11)式中， $R(r) = C_{kl} r^{\frac{Z_c-1}{k}} e^{-kr}$  是徑向方程(radial equation)的解在  $r \rightarrow \infty$  時

的漸近形式(asymptotic form)， $C_{kl}$  是徑向波函數(radial wave function)

的係數。將(11)式移項後可求得C，最後我們會得到

$$W = C_{kl}^2 \frac{1}{k^{2Z_c/k-1}} \frac{(2l+1)(l+|m|)!}{2^{|m|} (|m|)! (l-|m|)!} \left(\frac{2k^3}{F}\right)^{\frac{2Z_c-|m|-1}{k}} \exp\left(-\frac{2k^3}{3F}\right)$$

(12)

從上式可以看出  $m=0$  項是最主要的游離率來源。

$$W_{m=0} / W_{|m|=1} \sim \left(\frac{2k^3}{F}\right) \gg 1$$

假如在頻率不高的線偏振交流場下，由於波長  $\lambda$  遠大於原子的大小，故在某一時刻，原子在各處看到的電場強度均相等，故也可以同上用直流場的處理方式，只是游離率要在一個週期內做平均：

$$W(\omega) = \sqrt{\frac{3F}{\pi k^3}} W_{stat} \quad (13)$$

假如是在圓偏振電場下，由於一個週期內的電場強度均固定，所以游離率與直流電場的計算結果相同。



在(12)式中，要計算W之前必先知道  $C_{kl}$  係數。對類氫原子來說， $C_{kl}$  有解析解，例如氫原子的基態， $C_{10} = 2 (R_{10} = 2a_0^{-3/2} e^{-r/a_0}, a_0 \equiv 1)$ ，非類氫原子則沒有解析解。

1986年，Ammosov, Delone, and Krainov (ADK) 使用 quantum defect method 計算複雜原子的  $C_{kl}$  的解析近似式，使(12)式可以應用到更多原子的游離率計算上。[1][7]

### 三 分子游離的理論計算(MO-ADK 法)

2002 年，X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin 將 ADK 理論應用到雙原子分子游離率的計算上。原因是在距離分子中心很遠之處，波函數可以分解成徑向與角度的波函數組合

$$\Psi^m(r, \theta, \phi) = \sum_l C_l R(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad r \rightarrow \infty \quad (14)$$

$m$ 是角動量 $l$ 在沿著分子軸方向上的分量， $C_l$ 即是之前的 $C_{kl}$ 。

只要能夠得知分子的游離能，還有各 $C_l$ 的分量，即可代入式(12)計算出分子的游離率來。若電場並不沿著分子軸的方向，則在(12)式中還要乘上一個旋轉矩陣(rotational matrix)把分子軸上的 $m$ 轉成電場方向上的 $m'$ 來計算。



游離能可由實驗或計算得到， $C_l$ 係數的各分量則是使用多重散射法 (multiple-scattering method) [8]計算後得到。

多重散射法是把分子的位能做一個特別的簡化，然後在這個簡化過後的位能下解出波函數 $\Psi$ ，再求出各 $C_l$ 係數的分量。它把分子分成三個區域，如下頁圖 6 所示：

區域 I：以各別原子核為中心的球，在這區域裏只看到各別的中心電荷而不管另一個電荷，位能是向心位能。

區域 II：包圍住兩個區域 I 的球，在區域 II 與區域 I 中間的位能定為一個常數。

區域 III：區域 II 的球外面，在這區域裡看到的電荷都假設在 II 的球中心，此區域的位能是一個向心位能的尾巴。

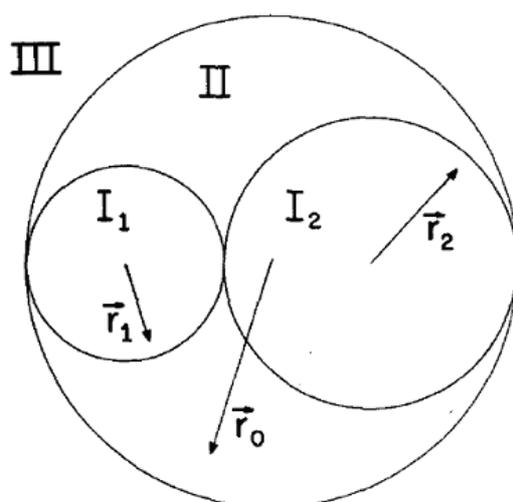


圖 4 多重散射法的位能區域圖，來源為[7]

此時波函數  $\Psi$  是由三個區域所組合起來：

$$\Psi = \sum_i \Psi_i + \Psi_{II} + \Psi_{III} \quad (14)$$

各區域的  $\Psi$  必須要符合邊界條件(boundary conditions)，在區域交界處需連續，一階導函數連續，以及歸一化條件(normalize condition)等。

將多重散射法計算得到的  $C_i$  係數製成表，如下頁表 1 所示，則將來計算各分子的游離率即可如計算原子游離率一般方便。

我們並不一定要用多重散射法來求  $C$  係數，由於多重散射法是個很複

雜的方法，因此我們嘗試用另一個較簡便的方法求出 $C_l$ 係數的值來。

	$I_p$ (eV)	$R$ (Å)	$C_l$			
			$l=0$	$l=2$	$l=4$	
$H_2^+$ ( $\sigma_g$ )	29.99	1.058	4.37	0.05	0.00	
$D_2$ ( $\sigma_g$ )	15.47	0.742	2.51	0.06	0.00	
$N_2$ ( $\sigma_g$ )	15.58	1.098	2.02	0.78	0.04	
$O_2$ ( $\pi_g$ )	12.03	1.208		0.62	0.03	
$F_2$ ( $\pi_g$ )	15.70	1.412		1.17	0.13	
$S_2$ ( $\pi_g$ )	9.36	1.889		0.81	0.07	
	$I_p$ (eV)	$R$ (Å)	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$
CO ( $\sigma$ )	14.01	1.128	1.43	0.76	0.28	0.02
NO ( $\pi$ )	9.26	1.151		0.22	0.41	0.01
SO ( $\pi$ )	10.29	1.481		0.41	-0.31	0.01

表 1 幾種雙原子分子的參數表  
包括了游離能、分子鍵長、以及各 $C_l$ 係數

來源為[4]

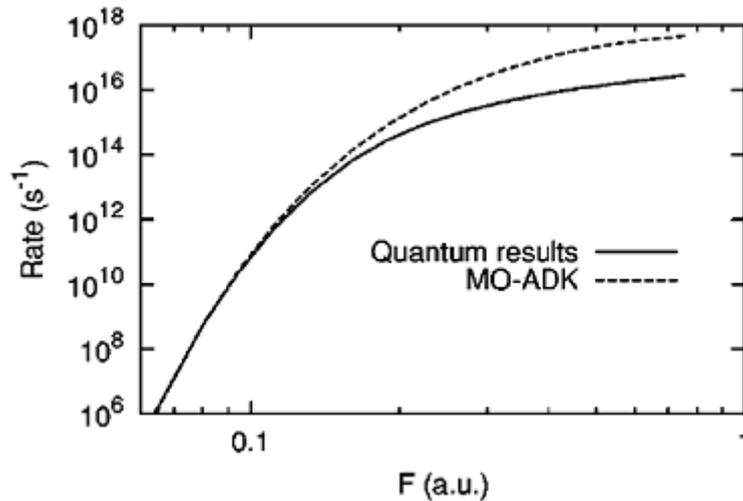


圖 5 使用MO-ADK法計算出的 $H_2^+$ 在不同電場強度下的游離率  
其中實線部份為 complex rotation method [9]得到的結果

來源為[4]

## 四 分子軌域的近似：LCAO

(Linear Combination of Atomic Orbitals)

考慮一個 $\text{H}_2^+$ 系統，由兩個質子和一個電子組成，如下圖 8 所示：

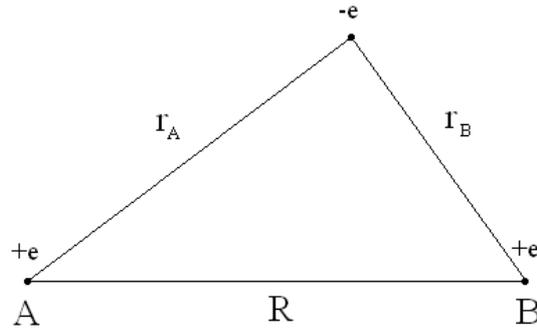


圖 6  $\text{H}_2^+$ 分子結構圖

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B}\right) + \frac{1}{R}$$

假如兩質子間的距離  $R$  很大，電子必然圍繞在其中一個質子附近而幾乎沒有看到另一個質子[10]，電子的波函數為其中某一氫原子的基態，即

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_A} \quad \text{或} \quad \Psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r_B}$$

假定當  $R$  減小時波函數不受影響，電子圍繞在質子 A 與質子 B 的機率相同，則分子軌域

$$\psi = A[\psi_g(r_A) + \psi_g(r_B)] \quad (15)$$

也就是說，分子的軌域是原子軌域的線性疊加(Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO)。A 為歸一化常數(normalize constant)：

$$|\psi|^2 = |A|^2 \left[ \int |\psi_g(r_A)|^2 d^3r + \int |\psi_g(r_B)|^2 d^3r + 2 \int \psi_g(r_A)\psi_g(r_B) d^3r \right] = 1$$

$$|A|^2 = \frac{1}{2(1+I)}$$

$$I = \int \psi_g(r_A)\psi_g(r_B)d^3r = e^{-R}\left[1 + R + \frac{1}{3}R^2\right] \quad (16)$$

我們可以計算這個波函數的總能量  $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$  對  $R$  的函數，可以得到下面的圖 9：

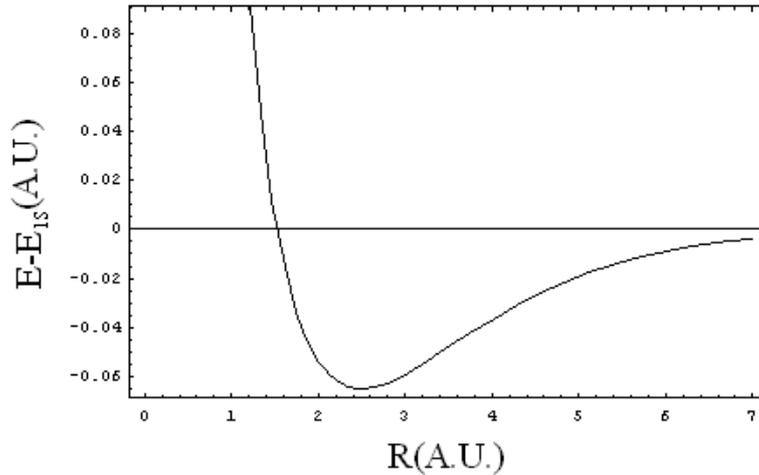


圖 7 LCAO法中 $H_2^+$ 總能量與 $R$ 的關係圖  
以氫原子的基態能量 $E_{1s}$ 為 0

由圖上可得出能量最低時， $H_2^+$ 的分子鍵長約為 2.49 個波耳半徑  
(=0.127nm)。

由LCAO造出來的波函數可以不錯的給出 $H_2^+$ 的游離能，還有分子間距  
 $R$ 。

## 五 使用 LCAO 計算分子的游離率

我們把LCAO所造出來的波函數以分子中心為原點，在遠處以球諧函數(Spherical Harmonics) $Y_{lm}$ 展開求 $C_l$ 係數：

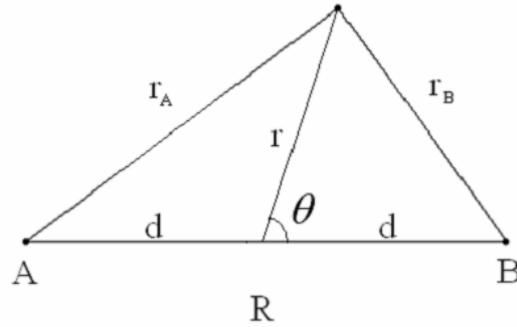


圖 8 以分子中心為原點展開電子的波函數

上圖 10 中的  $d=R/2$ ， $r_A = \sqrt{r^2 + d^2 + 2rd \cos(\theta)}$ ， $r_B = \sqrt{r^2 + d^2 - 2rd \cos(\theta)}$ ，

則波函數  $\Psi$  可以寫成

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \frac{A}{\sqrt{\pi}} [e^{-\sqrt{r^2 + d^2 - 2rd \cos(\theta)}} + e^{-\sqrt{r^2 + d^2 + 2rd \cos(\theta)}}] \quad (17)$$

又，由(14)式，在遠處時的

$$\Psi^m = \sum_l C_l R(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

利用正交關係式(orthogonal relation)

$$\iint Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (18)$$

可得到

$$C_{l'} = \iint Y_{l'm'}^*(\theta, \phi) \frac{\Psi^m}{R(r)} \sin(\theta) d\theta d\phi \quad (19)$$

在(17)式中，很明顯的當  $r \rightarrow \infty$  時， $R(r) \sim e^{-r}$ 。又由圖 9 得到  $H_2^+$  最低能量時的鍵長  $R=2.49$ ，此時  $I=0.46$ ， $A=0.58$ ；取  $r=100$ （這已經夠

遠了) 將上述參數帶入(17)式, 將(17)的 $\Psi$ 帶入(19), 這個式子可以用 $Mathematica$  軟體來計算 $C_l$ , 我們得到:

$$\begin{aligned} C_0 &= 2.97 \\ C_2 &= 0.60 \\ C_4 &= 0.02 \end{aligned}$$

又 $H_2^+$ 的游離能 $I_p = \langle \psi | H | \psi \rangle - \frac{1}{R} = 0.96$ ,  $k = \sqrt{2I_p} = 1.39$ , 此時我們已有足夠的參數計算來 $H_2^+$ 的游離率 $W$ 。

接下來計算 $H_2$ 分子的 $C$ 係數; 比起 $H_2^+$ 來,  $H_2$ 複雜了不少:

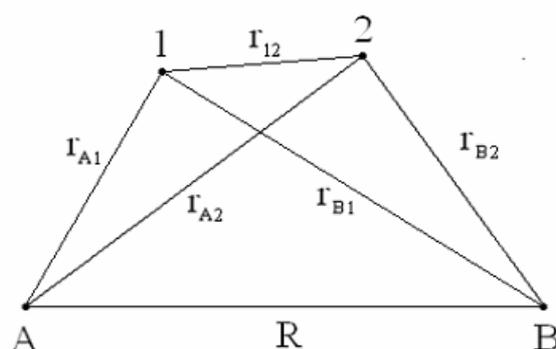


圖 9  $H_2$ 分子的結構圖

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \\ \psi &= \psi(1)\psi(2)\sigma_-(1,2) \end{aligned}$$

$\sigma_-(1,2)$  是 antisymmetry spin wave function

$$\psi(i) = A[\psi_g(r_{Ai}) + \psi_g(r_{Bi})] \quad i=1,2$$

同樣的, 我們將系統的總能量 $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$ 對分子鍵長 $R$ 作最小化 [11], 可得到能量最低時,  $R=1.40$  個波耳半徑。

要注意的是, 當我們在計算 $H_2$ 分子的游離能 $I_p$ 時, 要做的事情是將

$E_{H_2}(R) - E_{H_2^+}(R)$ ，因為 $H_2$ 游離後會變成 $H_2^+$ ，而因為原子核比電子重，運動速度較慢，故在游離的瞬間分子鍵長 $R$ 沒有改變。

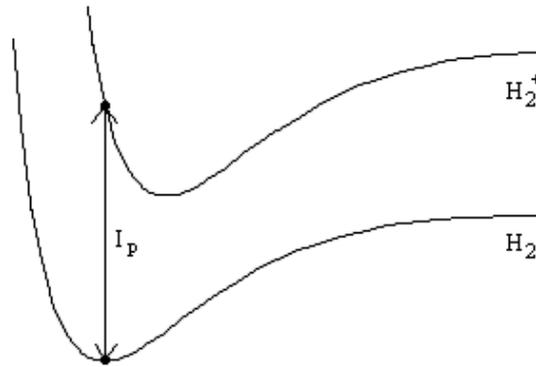


圖 10  $H_2$ 與 $H_2^+$ 的總能量 $E$ 對 $R$ 的示意圖  
箭頭處為游離能

最後我們可以得到游離能 $I_p=0.65$ ， $k=1.14$ 。

同樣的，取  $r=100$ ，用(19)式計算的結果得到

$$\begin{aligned} C_0 &= 2.31 \\ C_2 &= 0.16 \\ C_4 &= 0.00 \end{aligned}$$

將 LCAO 得到的結果與 MO-ADK 做個比較：

	$I_p(\text{A.U.})$	$R(\text{A.U.})$	$C_0$	$C_2$	$C_4$
$H_2^+(\text{MO-ADK})$	1.10	2.00	4.37	0.05	0.00
$H_2^+(\text{LCAO})$	0.96	2.49	2.97	0.60	0.04
$D_2(\text{MO-ADK})$	0.57	1.40	2.51	0.06	0.00
$H_2(\text{LCAO})$	0.65	1.40	2.31	0.16	0.00

表 2 LCAO與MO-ADK所得到的 $C_l$ 係數比較

若僅考慮 $C_l$ 係數的差異，繪圖於下頁：

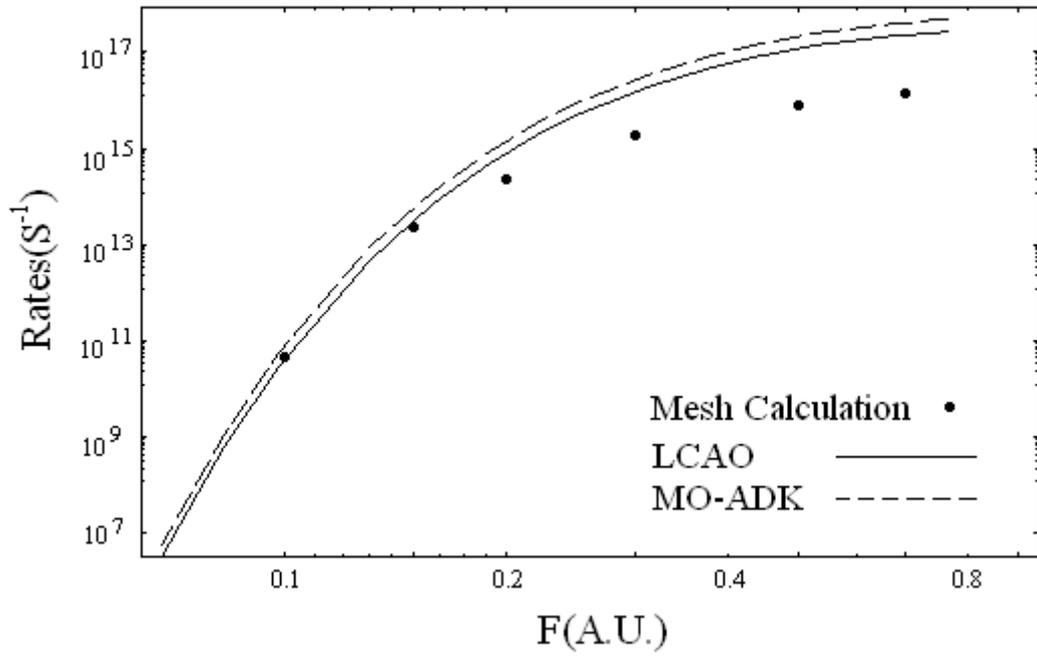


圖 11 LCAO與MO-ADK的 $H_2^+$ 遊離率比較  
Mesh Calculation 參見[12]

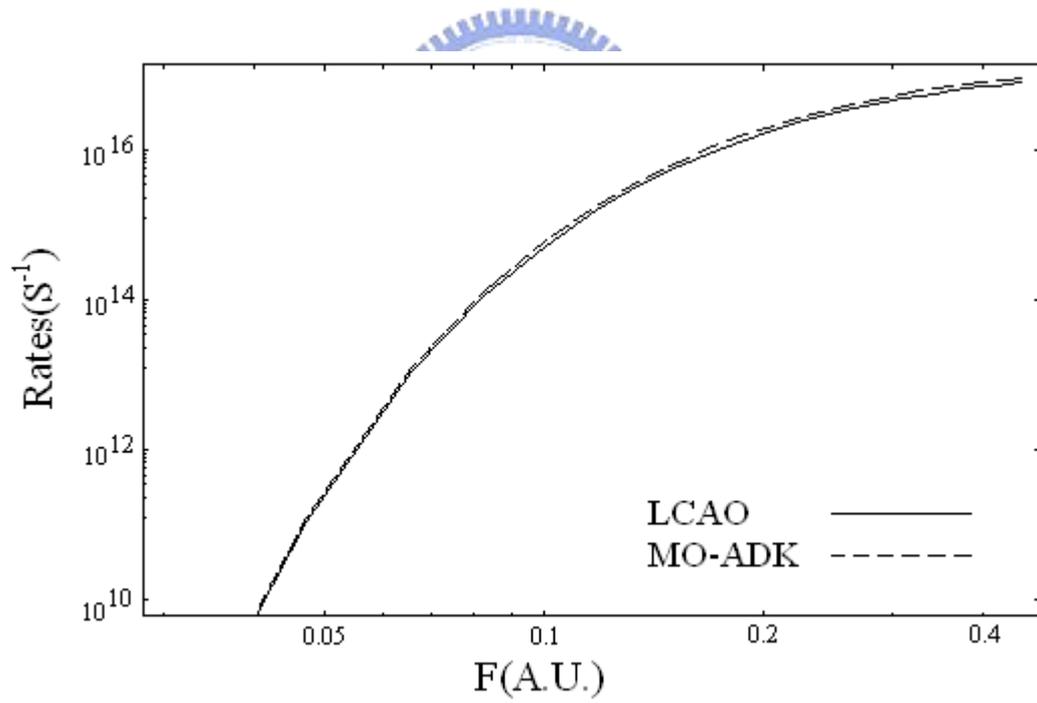


圖 12 LCAO與MO-ADK的 $H_2$ 遊離率比較

## 六 結論

MO-ADK使用多重散射法計算分子的 $C$ 係數時，分子的游離能以及分子鍵長需要由其他的方法給出，可以直接採用實驗的數據或是由其他理論得來。而LCAO則可以一次給出分子的游離能，鍵長，以及電子結構。由於游離能對游離率的影響在ADK理論中是次方以及指數形式的，因此遠比 $C$ 係數造成的影響來得大。

若不考慮游離能的差異，僅討論不同計算方法得出的 $C$ 係數時(圖11, 12)，我們會發現LCAO應用在 $H_2$ 分子的 $C$ 計算上比 $H_2^+$ 好上許多，這是因為LCAO造出來的 $H_2^+$ 分子離子的波函數在遠處與理論的徑向波函數 $R_{nl}(r)$ 該有的漸近形式並不符合，這個造出來的波函數在遠處所看到的分子帶正電荷量還是 1，而不是該有的 2。由於LCAO本來是變分法(variation method)對能量的試驗函數(trial function)，因此在遠處電子密度影響能量不大的地方，就算不很準確也可以得到不錯的系統的基態能量以及分子鍵長，故計算結果與多重散射法得到的有一定程度的誤差並不讓人意外。

對 $H_2$ 分子的狀況來說，由於電子圍繞在質子四周的遮蔽效應，會讓另一個電子在遠處認為核心只有帶一個正電荷，也就是與氫原子的狀況類似，因此LCAO的結果就合理了許多。

由以上結果推測，若以LCAO來計算更複雜的雙原子分子之 $C$ 係數，應該也可以獲得不錯的結果。但對於分子離子則否。或者換句話說，LCAO只能計算中性分子的第一游離率，但無法計算第二以上的游離率。

也由於以上結果皆是ADK理論的延伸，故也有與ADK理論同樣的缺點：只適用於弱電場 $F$ 。在[4]的討論中，對於 $D_2$ 分子，MO-ADK在 $0.01A.U.$ 以下適用，以上則與實驗結果有一段差距。LCAO的結果與MO-ADK相近，故適用範圍也相近( $< 0.01A.U.$ )。



參考文獻：

- [1] M.V. Ammosov, N.B. Delone, and V.P. Krainov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 91, 2008 (1986) [Sov. Phys. JETP 64, 1191 (1986)].
- [2] B.M. Smirnov and M.I. Chibisov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 49, 841(1965) [Sov. Phys. JETP 22, 585 (1966)].
- [3] A.M. Perelomov, V.S. Popov, and M.V. Terentev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 50, 1393 (1966) [Sov. Phys. JETP 23, 924 (1966)].
- [4] X. M. Tong, Z. X. Zhao, and C. D. Lin, Phys. Rev. A 66,033402 (2002).
- [5] J. Schwinger, Quantum Mechanics, Springer (2001).
- [6] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Quantum Mechanics, 3<sup>rd</sup> edition, Pergamon (1977).
- [7] N.B. Delone, and V.P. Krainov, Multiphoton Processes in Atoms, Springer (1993).
- [8] D. Dill and J.L. Dehmer, J. Chem. Phys. **61**, 192 (1974).
- [9] X. Chu and S.I. Chu, Phys. Rev. A **63**, 013414 (2001).
- [10] D. J. Griffith, Introduction to Quantum Mechanics, Prentice-Hall (1994).
- [11] B. H. Bransden and C. J. Joachain, Physics of Atoms and Molecules, Longman (1983).
- [12] M. I. Ivanov, J. Phys. B 34, 2447 (2001)