

УДК 539.1.08, 539.198

Є.А. Нодь, В.Ю. Лазур

Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

e-mail: nagy-liz@yandex.ru

РОЛЬ КОРЕЛЯЦІЙ У РОЗРАХУНКАХ РОЗСІЯННЯ ЕЛЕКТРОНІВ НА АТОМІ ФТОРУ

Обговорені систематичні розрахунки характеристик атома фтору з використанням методу R -матриці з B -сплайнами. Відзначені різні якісні критерії оцінки розрахунків атомної структури та електрон-атомного розсіяння, які проілюстровані відповідними прикладами. Підкреслена роль врахування електронної кореляції для отримання точних атомних даних: рівнів енергії, сил осциляторів, інтегральних перерізів розсіяння тощо.

Ключові слова: атом фтору, розрахунок атомної структури, розсіяння електронів, R -матриця, B -сплайни, електронна кореляція.

Вступ

Точне врахування ефектів електронної кореляції традиційно вважається однією з найважливіших проблем теорії атома. Ці ефекти відіграють важливу роль у розрахунках характеристик атомної структури, дослідженні процесів збудження атомів і в теорії розсіювання електронів атомами. Хоча енергія, пов'язана з електронною кореляцією, складає лише невелику частину повної енергії атома, вона має такий же порядок величини, як і більшість енергетичних характеристик, що представляють інтерес для різноманітних застосувань. Тому точні методи теоретичного врахування електронної кореляції при визначенні властивостей атомів надзвичайно важливі в тих випадках, коли на основі *ab initio* розрахунків робиться кількісний прогноз, точність якого повинна бути порівнянна з експериментальною. В останні роки досягнуті значні успіхи у вирішенні проблеми обчислення кореляційної енергії для різних атомних систем, і перспективи розв'язання цієї проблеми в подальшому видаються вельми сприятливими. В якості об'єкта для ілюстрації загальних положень нами вибраний атом фтору.

Атомні дані для нейтрального фтору, як найлегшого представника групи галогенів, мають велике значення як у практичному, так і в академічному сенсі. Часи життя збуджених рівнів, сили осциляторів, імовірності переходів, а також характеристики розсіяння електронів на атомі фтору

(сили зіткнень, диференціальні та інтегральні перерізи елементарних процесів) використовуються при астрофізичному вивченні холодних зірок і космічних променів, у лазерній спектроскопії та лабораторній діагностиці плазми, дослідженнях з керованого термоядерного синтезу, нових атомних годинників, – тобто є необхідними для багатьох застосувань.

Систематичний розрахунок атомних характеристик нейтральної системи $F I$, а також процесів зіткнення $e+F$, включаючи пружне розсіяння, збудження та іонізацію, зовсім недавно став предметом розгляду нашого зі співавторами дослідження [1]. Метод R -матриці з B -сплайнами (BSR) [2] був застосований як для розрахунку структури атома F , так і процесів розсіяння $e+F$ у діапазоні енергій від порогу до 100 еВ. Для точного представлення хвильових функцій мішені використовувався багатоконфігураційний метод Хартрі-Фока у поєднанні з B -сплайновими розкладами. Чутливість результатів до розміру базису перевірялася шляхом порівняння даних, отриманих у різних наближеннях: BSR39 – з урахуванням 39 фізичних станів мішені у розкладі сильного зв'язку, та BSR690 – великомасштабному розрахунку з включенням понад 650 континуальних псевдостанів. В якості допоміжних наближень, результати яких за браком місця не знайшли відображення в [1], використовувалися також підходи BSR300 та BSR39pol. В першому з них була застосована менша, у

порівнянні з BSR690, кількість континуальних псевдостанів – понад 250, що дало змогу оцінити збіжність розкладів. В підході BSR39pol, окрім 39 фізичних станів мішені, були враховані також 3 поляризаційні псевдостани (див., напр., [3]) – для точного відображення поляризації мішені атома фтору. В [1] було встановлено, що для точних розрахунків перерізів є важливими як кореляційні, так і поляризаційні ефекти. Значний вплив на переходи з основного стану та, меншою мірою, на сильні переходи між збудженими станами чинить зв'язок з континуумом мішені. Перерізи в [1] були представлені для вибраних переходів між нижчими 26 станами фтору, а також для пружного розсіяння та іонізації з основного стану. Вказані передбачення [1] являють собою обширний набір даних з розсіяння електронів на нейтральному фторі і суттєво уточнюють і доповнюють результати більш ранньої праці [4].

Проте здійснення у повному обсязі прецизійних розрахунків [1] можливе лише на сучасних суперкомп'ютерах з розподіленими потоками даних. Щоб ослабити подібну „комп'ютерну залежність”, необхідно оцінити вклад кожного компонента фізичної моделі зіткнення в кінцевий результат. Це дало б можливість знизити вимоги до певних аспектів моделі, забезпечивши, в той же час, отримання необхідних даних з контрольованою точністю. Оскільки чи не найважливішою причиною розбіжностей між даними різних обчислень є міжелектронна кореляція, саме вона і буде предметом розгляду у даній роботі.

Методи розрахунку

А) Проблема урахування кореляції в схемі Хартрі-Фока

Одним із найбільш сильних аргументів проти застосовності звичайної схеми Хартрі-Фока є те, що ній не вдається належним чином обробляти "кореляції" між частинками з різними видами спінів. Зупинимося на цій проблемі більш детально.

Основна ідея "моделі незалежних частинок" полягає в тому, що при побудові повної хвильової функції у першому наближенні можна знехтувати взаємодією між N частинками системи. Тоді ця функція приймає вигляд добутку

$$\phi_1(x_1)\phi_2(x_2)\dots\phi_N(x_N) \quad (1)$$

де $\phi_k (k=1,2,\dots,N)$ – набір N спін-орбіталей, визначений по суті зовнішніми факторами (потенціалами). Проте, між частинками i та j у дійсності наявний потенціал \hat{H}_{ij} , який, особливо для маленьких відстаней $r_{ij} \approx 0$, може бути надто великим. Якщо цей потенціал є відштовхуючим, подібно до кулонівського потенціалу $\hat{H}_{ij} = e^2/r_{ij}$, він, природно, намагається тримати частинки порізно.

Дієвість звичайної схеми Хартрі-Фока (HF) частково залежить від того факту, що звичайний слетерівський детермінант

$$\Psi_0 = (N!)^{-1/2} \det \{ \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N \}, \quad (2)$$

є найпростішою хвильовою функцією, що має несуперечливу властивість антисиметрії, яка відповідає ідеї, ніби N частинок рухаються незалежно одна від одної по N спін-орбіталях $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$. Через це вказана схема має фізичну наочність, яка є корисною при інтерпретаціях і при побудові іонізованих та збуджених станів. Проте згадана вище "кореляція" між переміщеннями частинок повністю знехтувана у формулі (2). Тому відповідна енергія визначається з помилкою, яка зазвичай називається "кореляційною енергією". Крім того, якщо система має спінове або орбітальне виродження, то виникають додаткові труднощі. Вони пов'язані з тим фактом, що повна хвильова функція повинна бути виражена у вигляді суми слетерівських детермінантів. При цьому частина наочності втрачається. Як показав Löwdin [5], задача врахування виродженості може бути розв'язана за допомогою техніки проєкційних операторів.

Ситуація частково змінюється при використанні процедури антисиметризації (див., наприклад, [6]), яка перетворює добуток функцій (1) у простий слетерівський детермінант. Це означає, що антисиметризація безпосередньо діє так, ніби має місце сильне відштовхування між частинками з паралельними спінами на маленьких відс-

танях, і цей наслідок принципу Паулі автоматично зменшує похибку, спричинену через нехтування \hat{H}_{ij} -кореляцією. Тому обмінна енергія буде відповідати за доволі значну частину первісної енергії кореляції, що стосується частинок з паралельними спінами.

Головною проблемою, отже, є кореляція між частинками з протилежно спрямованими спінами. При цьому використовується підхід, оснований на розширенні звичайної схеми методу Хартрі-Фока. Ефективність підходу залежить від зв'язку з "моделлю незалежних частинок", що надає йому фізичної наочності. Остання зберігається також і в розширеній схемі, де хвильова функція Ψ є проекцією простого детермінанту Ψ_0 : $\Psi = \hat{O}\Psi_0$.

Базовий детермінант тут будується зі спін-орбіталей, отриманих з двох більш-менш незалежних груп орбіталей, шляхом перемноження їх на спінові функції. Ця нова степінь вільності може тоді бути також використана для включення ефектів кореляції простим способом. Виграш полягає у можливості вибору двох наборів орбіталей, зв'язаних з різними спіновими функціями, таким чином, що вони дозволяють частинкам з різними спінами намагатися уникати одна одну. Фактично ж немає ніякого нового базисного припущення, необхідного для включення кореляції в розширеній схемі Хартрі-Фока, оскільки покращені спін-орбіталі завжди представляються власними функціями деякого ефективного гамільтоніана самоузгодженого поля.

Б) Складові електронної кореляції та її розрахунок.

Як було зазначено, під ефектами електронної кореляції розуміють поправки до моделі незалежних електронів. Проте не існує способу «вмикати» або «вимикати» взаємодії між електронами в атомі. Тому ефекти електронної кореляції не можуть бути спостережені експериментально: кореляційна енергія являє собою суто теоретичне поняття. Тому різні дослідники можуть розуміти під „кореляційною енергією” об'єктивно досить відмінні сутності.

У даній роботі ми будемо дотримуватися трактування цього поняття, даного у праці [7], де кореляція була визначена як різниця між точними значеннями певних атомних характеристик для окремого нерелятивістського гамільтоніана і хартрі-фоківськими (одноконфігураційними) результатами для того ж оператора Гамільтона. Фізичною інтерпретацією сказаного є динамічна поведінка електронів, які в одноконфігураційній моделі переміщуються незалежно один від одного в усередненому центральному полі. Кореляція відображає той факт, що вони фактично уникають один одного на своїх „орбітах”.

До найбільш загальних методів розрахунку атомної структури належать багатоконфігураційні (multiconfiguration – MC) методи [8, 9], і близько зв'язані з ними, але в загальному менш точні методи конфігураційної взаємодії (configuration interaction – CI) [10, 11].

Основним припущенням обох методів є представлення атома функцією атомного стану (atomic state function – ASF), $\Psi(\gamma LS)$, яка є лінійною комбінацією функцій конфігураційних станів (configuration state functions – CSF), $\Phi(\alpha_i LS)$,

$$\Psi(\gamma LS) = \sum_{i=1}^{N_{CSF}} c_i \Phi(\alpha_i LS). \quad (3)$$

Кожна CSF побудована як зв'язана, антисиметрична сума добутків одночастинкових функцій $\phi(nl)$ – уведених нами вище спін-орбіталей:

$$\phi(nl) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{m_l}^l(\theta, \varphi) \chi_{m_s} \quad (4)$$

згідно стандартних позначень.

У цих двох формулах є два набори невідомих: коефіцієнти c_i та радіальні функції $P_{nl}(r)$. Різниця між методами MC та CI полягає, в основному, у способі отримання останнього набору. У розрахунках MC для отримання системи зв'язаних інтегродиференціальних рівнянь, – однієї для кожної радіальної функції, використовується варіаційний принцип, у той час як

коефіцієнти отримуються шляхом розв'язання секулярного рівняння у вигляді

$$(H - E) c = 0, \quad (5)$$

де матриця H має елементи $H_{ij} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$, а \hat{H} – оператор Гамільтона. Ці дві оптимізації здійснюються в один і той самий час інтерактивним методом, що зазвичай називається самоузгодженим полем.

З іншого боку, в CI-розрахунках, радіальні функції є зумовленими “за означенням” і розв'язується тільки секулярне рівняння для коефіцієнтів.

У багатоконфігураційному методі Хартрі-Фока (MCHF) [8, 9] MC-техніка використовується для отримання радіальних функцій і нерелятивістських енергій. Інші властивості, такі як релятивістські ефекти (Брейт-Паулі) [10, 11], розраховуються у CI-обчисленнях. Тоді кореляція є простою поправкою до наближення нульового порядку, яке в нашому підході представляється через розклад по CSFs у рівнянні (3).

Отже, величина ефекту електронної кореляції визначається як різниця істинного значення деякої спостережуваної величини (наприклад енергії), і значення цієї величини, обчисленого за методом Хартрі-Фока з використанням електронних орбіталей. Таке визначення, звичайно, є неоднозначним, оскільки розрахунки за методом Хартрі-Фока в різних базисах і при неминучих різноманітних наближеннях дають результати, що значно різняться між собою. Проте при проведенні обчислень поняття про кореляційні ефекти має достатньо визначений операційний сенс, причому ці ефекти піддаються природному якісному тлумаченню.

Для розуміння можливостей і обмежень методу, виділимо чотири нерівноцінні складові похибки, що виникає при розрахунку енергетичних характеристик. По-перше, припускається, що швидкість руху електронів у атомі набагато менша швидкості світла, тобто відсутні *релятивістські* ефекти. Для елементів другого періоду це наближення виконується з хорошою точністю.

Друге джерело похибки – наявність

колективного руху електронів у атомі під дією поля внутрішніх і зовнішніх сил, що приводить до просторового перерозподілу заряду електронної хмарки – т.з. *поляризації*. В залежності від конфігурації електронної оболонки конкретного атома, роль поляризації може змінюватися від несуттєвої до значної, яка може вагомо вплинути на кінцевий результат.

Третє джерело похибки – недосконалість базисного набору. Хоча ця похибка розрахунку енергії дуже велика, особливо при використанні простих базисних наборів, вона може бути в принципі ліквідована при ускладненні базису і його наближенні до досконалого базисного набору. Звернемо увагу на можливість урахування зв'язку з континуумом шляхом включення у розклад значної кількості континуальних псевдостанів.

Нарешті, четверте джерело похибки вказаних розрахунків обумовлене неадекватним описом корельованого руху електронів. Якщо кореляція руху електронів з паралельними спінами частково враховується за допомогою обмінного інтеграла, то взаємний вплив електронів з протилежними спінами ніяк не враховується. Насправді ж, два електрони, що розміщені на одній і тій же орбіталі, прагнуть знаходитися якомога далі один від одного. Отже, середня відстань між двома електронами в дійсності більша, ніж передбачає метод Хартрі-Фока. В результаті, повна енергія в методі Хартрі-Фока вище точного значення на величину кореляційної енергії

$$E_{\text{кор}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{HF}}.$$

Як же врахувати енергію електронної кореляції? Метод Хартрі-Фока визначає найкращу однодетермінантну пробну хвильову функцію в рамках використовуваного базисного набору. Інший визначник Слетера, складений, скажімо, для деякого збудженого електронного стану, характеризується іншим розподілом електронів по атомних орбіталах і, отже, іншим розподілом електронної густини в атомі. Тоді, очевидно, лінійна комбінація детермінантів дасть покращений у порівнянні з методом Хартрі-Фока розподіл електронної густини, що враховує, таким чином, коре-

ляцію електронів. Комбінація детермінантів означає, що прості представлення про електрони, що розташовуються на орбіталах, вимагають внесення суттєвих поправок.

Оскільки хартрі-фоківський розв'язок дає значну частину наближення до точної відповіді, пост-хартрі-фоківські методи, що враховують електронну кореляцію, зазвичай використовують хвильову функцію Хартрі-Фока Φ_0 як відправну точку для поліпшення пробної хвильової функції.

Варто зауважити, що хоча в класифікації похибок ми відділили вплив недосконалості базисного набору від впливу кореляційної взаємодії, ясно, що покращенням базисного набору можна добитися врахування певної частини міжелектронної кореляції, – насамперед для електронних конфігурацій, спин-орбіталі яких включені в базисний набір. Таким чином, ретельний підбір CSFs-базису відкриває достатньо чітку і алгоритмічно визначену процедуру урахування кореляції. Перехід від CSFs-базису до *B*-сплайнових базисних розкладів, як це робиться у методі BSR [2], відкриває ще ширші можливості подібного урахування.

В) Вибір функцій конфігураційних станів атома фтору

Головною проблемою наразі є фактичний вибір CSFs для включення в розклад (3). При цьому вимагається прийняття двох різних рішень. Насамперед, якусь частину атома потрібно визначити, як зовнішню. Відповідно, інші атомні оболонки будуть вважатися замороженим кором, який зберігається спільним для всіх CSFs. Наприклад, для основного терму фтору, $1s^2 2s^2 2p^5 \ ^2P^o$, хорошою апроксимацією для врахування потрібних властивостей є збереження оболонки $1s^2$ спільною для всіх CSFs і варіювання параметрів орбіталей тільки семи зовнішніх електронів. Зроблений вибір визначає, таким чином, спектр урахування кореляцій. У наведеному прикладі включеною є кореляція між зовнішніми електронами, і не враховується жодна кореляція у межах $1s$ -оболонки та між нею і верхніми електронами.

Друге рішення стосується того, як створити розклад для зовнішньої частини атома. Традиційно мають місце дві різні парадигми. Слідуючи першій з них, ми вибираємо (на підставі досвіду, інтуїції або певних тестів) CSF-функції, які об'єднуються у деякий набір. При цьому можуть бути використані певні «натяжки» і правила, – такі як поняття комплексу [9] або близької виродженості. Деколи на вибір CSFs впливають фізичні міркування, зв'язані з властивістю, розрахунок якої представляє інтерес. Наприклад, для фтору можливий вибір міг би виглядати так:

$$\Psi(2s^2 2p^5 \ ^2P^o) = c_1 \Phi(2s^2 2p^5 \ ^2P^o) + c_2 \Phi(2s^2 2p^4 ({}^3P) 3p \ ^2P^o) + c_3 \Phi(2s^2 2p^4 ({}^1D) 3p \ ^2P^o) + c_4 \Phi(2s^2 2p^4 ({}^1S) 3p \ ^2P^o) + \dots \quad (6)$$

Головною проблемою цього способу вибору CSFs є те, що він базується на досвіді і навичках здійснення наукових обчислень. Тому різні дослідники можуть отримувати відмінні один від одного результати, використовуючи якесь наближення того самого методу.

З описаним методом різко контрастують методи приведених орбіталей. Вони є надзвичайно систематичними і тому можуть точно відтворюватися. В цьому випадку, зазвичай, знову ж таки виділяють два різні підходи. Перший з них, – так званий метод активного набору [11], – є частинним випадком другого. Згідно з ним генеруються всі можливі CSFs із визначеного активного набору орбіталей з даними *L*, *S* та парністю *π*. Шляхом суттєвого збільшення активного набору отримується систематичне наближення. Наприклад, якщо для основного стану фтору використовуємо в якості активного набору множину орбіталей {*2s*, *2p*, *3s*, *3p*, *3d*}, отримуємо всі CSFs із наступною структурою:

$$2s^2 2p^5, 2s^2 2p^4 3p, 2s^2 2p^3 3s^2, 2s^2 2p^3 3s 3d, 2s^2 2p^3 3p^2, 2s^2 2p^3 3d^2, 2s^2 2p^2 3s^2 3p, 2s^2 2p^2 3s 3p 3d, 2s^2 2p^2 3p^3, \dots, 3p^5 3d^2, 3p^3 3d^4, 3p 3d^6,$$

всього 96 конфігурацій, що включають всі можливі зв'язки для кінцевого терму ${}^2P^o$, які будуть задаватися в цілому 1510-ма CSFs.

Ще один тип розрахунків з приведеними орбіталями базується на ідеї заміни орбіталей з реферованого набору CSFs віртуальним набором орбіталей. Це найкраще проілюструвати на прикладі. Так, якщо для основного стану фтору вибрати тільки одно- і двократні заміни орбіталей з реферованого набору, який існує для головної CSF, $2s^2 2p^5 {}^2P^o$, то до віртуального набору орбіталей $\{2s, 2p, 3s, 3p, 3d\}$ включаються тільки CSFs з наступною структурою:

$$2s^2 2p^5, 2s^2 2p^4 3p, 2s^2 2p^3 3s^2, 2s^2 2p^3 3s 3d, \\ 2s^2 2p^3 3p^2, 2s^2 2p^3 3d^2, 2s 2p^5 3s, 2s 2p^5 3d, \\ 2s 2p^4 3s 3p, \dots, 2p^3 3p^4, 2p^3 3p^2 3d^2, 2p^3 3d^4.$$

При включенні всіх наявних зв'язків для кінцевого терму ${}^2P^o$, це приведе до 31 конфігурації з 344 можливими CSFs, тобто до суттєвого скорочення конфігураційного розкладу.

Нижче, на прикладі розрахунку структури атома фтору та зіткнення $e + F$ будуть проілюстровані результати використання різних способів вибору CSFs та різних критеріїв щодо точності отримання атомних даних.

Результати та їх обговорення

Отже, кореляція – це відмінність HF-результатів від точних експериментальних даних. Порівняння з різними CI чи MCHF-даними треба використовувати обережно, оскільки вони повинні включати повні (тобто дуже великі) розклади і бути перевіреними на збіжність. Для багатоелектронних атомів цього дуже важко домогтися.

А. Розрахунки структури

Оскільки в даних розрахунках використовувалися структурні дані і дані з розсіяння, отримані в дослідженні [1], ми наведемо тут тільки основні положення. Так, стани мішені фтору були згенеровані шляхом поєднання багатоконфігураційного методу Хартрі-Фока (MCHF) і *B-*

сплайнного обмеженого у боксі методу сильного зв'язку [12]. Ми намагалися врахувати головні кореляційні ефекти, у той же час пам'ятаючи про те, що остаточні багатоконфігураційні розклади у подальшому повинні бути використані у розрахунку зіткнення ще з одним електроном, що зв'язується з системою. Ми використовували наближення нерелятивістського *LS-* зв'язку з структурою багатоканального розкладу мішені вибраною у вигляді

$$\Phi(2s^2 2p^4 nl, LS) = \\ = \sum_{nl, L, S'} \left\{ \phi(2s^2 2p^4, L'S') P(nl) \right\}^{LS} \\ + \sum_{nl, L, S'} \left\{ \phi(2s 2p^5, L'S') P(nl) \right\}^{LS} + \quad (7) \\ + a\phi(2s^2 2p^5)^2 P + b\phi(2s 2p^6)^2 S$$

Тут $P(nl)$ позначає хвильову функцію зовнішнього валентного електрона, а ϕ і φ – функції встановлені для розкладів взаємодіючих конфігурацій (CI) відповідних іонних і певних атомних станів. Ці розклади були отримані в окремих MCHF-розрахунках для кожного стану за допомогою програми MCHF [13]. Розклад (7) можна розглядати як модель для всіх $2s^2 2p^4 nl$ і $2s 2p^5 nl$ рідбергівських серій станів фтору, включаючи автоіонізаційні стани і псевдостани континууму. Внутрішньокорва (короткодійна) кореляція включена за допомогою CI-розкладу іонних станів. Ці розклади включають всі одно- та двократні збудження з $2s$ - і $2p$ - орбіталей до $4l$ і $5l$ ($l = 0 - 4$) кореляційних орбіталей, отриманих з окремих MCHF-розрахунків. Кор-валентна кореляція частково включена для $2s^2 2p^4 nl$ -станів через наявність іонних станів $2s 2p^5$. Це відповідає включенню кореляційних конфігурацій з важливою $2s \rightarrow 2p$ взаємодією. Більш обширний опис кор-валентної кореляції потребує додаткових іонних станів, таких як $2s^2 2p^3 3s$ або $2s^2 2p^3 3d$, щоб описати важливі $2p \rightarrow 3s$ та $2p \rightarrow 3d$ переходи. Їх включення, однак, значно збільшує розклади мішені і робить їх непридатними для подальших розрахунків розсіяння. Тому всі іонні внески з коефіцієнтами

розкладу меншими, ніж 0.01, були знехтувані.

Невідомі функції $P(nl)$ для зовнішнього валентного електрона були розкладені за B -сплайновим базисом, а відповідні рівняння були розв'язані за умови, що хвильові функції зануляються на границі. Коефіцієнти B -сплайнів для валентних орбіталей $P(nl)$, поряд з коефіцієнтами a і b , були отримані шляхом діагоналізації N -електронного атомного гамільтоніана. Оскільки B -сплайнові (сильний зв'язок) розрахунки зв'язаних станів генерують різні неортогональні набори орбіталей для кожного атомного стану, їх подальше використання є досить складним процесом. З іншого боку, дані конфігураційні розклади для станів атомної мішені містять від 100 до 500 конфігурацій для кожного стану і, отже, можуть бути використані в розрахунках зіткнення з наявними обчислювальними ресурсами.

Поряд з BSR-розрахунком [1] структури мішені нами було здійснене незалежне обчислення енергій і хвильових функцій мішені F I в одноконфігураційному наближенні Хартрі-Фока (HF-розрахунок). У розгляд включалися 40 нижчих станів фтору (згідно [14]), перші 26 з яких повністю співпадають 26 нижчими станами наближення BSR-розрахунків [1].

В таблиці 1 розрахований спектр фтору порівняно з експериментальними значеннями [14] для різних мультиплетів, включених у розрахунки розсіяння (див. нижче). Загальне узгодження між експериментом і теорією є досить добрим, з відмінностями по енергії, що становлять менше 0.05 eV для більшості станів, включених у BSR-розрахунок [1]. Більше відхилення (~0.15–0.20 eV) спостерігається тільки для станів $2p^4 3s$. Очікується, що подібне має місце через кор-валентну кореляцію, яка не могла бути в достатній мірі включена у наші розклади мішені, як це обговорювалося вище.

У той же час, порівняння компіляційних енергій зв'язку NIST [14] з енергіями, отриманими у BSR-розрахунку [1] та в даному HF-розрахунку, дає досить наочне представлення про значимість урахування в обчисленнях кореляційних ефектів.

Таблиця 1

Енергії зв'язку E_{bind} (в eV) для спектроскопічних станів мішені включених у наш розклад сильного зв'язку. Експериментальні енергії, рекомендовані NIST [14], порівнюються з даними BSR39 [1] та даним одноконфігураційним розрахунком HF: показана різниця ΔE_{bind} між даними NIST [14] та BSR [1], а також HF

№ п/п	Конфігурація	Терм	E_{bind} NIST [14]	ΔE_{bind} HF	ΔE_{bind} BSR [1]
1	$2p^5$	$^2P^o$	17.406	-0.094	0.039
2	$2p^4(^3P)3s$	4P	4.706	-0.128	0.157
3	$2p^4(^3P)3s$	2P	4.424	-0.007	0.149
4	$2p^4(^3P)3p$	$^4P^o$	3.041	-0.118	0.056
5	$2p^4(^3P)3p$	$^4D^o$	2.899	-0.167	0.051
6	$2p^4(^3P)3p$	$^2D^o$	2.827	-0.073	0.044
7	$2p^4(^3P)3p$	$^2S^o$	2.742	-0.069	0.045
8	$2p^4(^3P)3p$	$^4S^o$	2.740	-0.072	0.046
9	$2p^4(^3P)3p$	$^2P^o$	2.671	0.118	0.032
10	$2p^4(^1D)3s$	2D	2.059	-0.188	0.188
11	$2p^4(^3P)4s$	4P	1.827	-0.038	0.020
12	$2p^4(^3P)4s$	2P	1.753	-0.026	0.014
13	$2p^4(^3P)3d$	4D	1.541	-0.010	0.001
14	$2p^4(^3P)3d$	2D	1.532	0.004	0.001
15	$2p^4(^3P)3d$	4F	1.500	-0.018	-0.015
16	$2p^4(^3P)3d$	2F	1.500	-0.015	-0.014
17	$2p^4(^3P)3d$	4P	1.487	-0.015	-0.014
18	$2p^4(^3P)3d$	2P	1.472	-0.022	-0.027
19	$2p^4(^3P)4p$	$^4P^o$	1.373	-0.061	0.007
20	$2p^4(^3P)4p$	$^4D^o$	1.331	-0.055	0.005
21	$2p^4(^3P)4p$	$^2D^o$	1.297	-0.044	-0.007
22	$2p^4(^3P)4p$	$^2S^o$	1.286	-0.031	0.005
23	$2p^4(^3P)4p$	$^4S^o$	1.277	-0.040	-0.003
24	$2p^4(^3P)4p$	$^2P^o$	1.254	0.018	-0.014
25	$2p^4(^3P)5s$	4P	0.968	-0.022	0.000
26	$2p^4(^3P)5s$	2P	0.924	-0.034	-0.017

Якість нашого опису мішені можна додатково оцінити шляхом порівняння результатів для сил осциляторів різних переходів з експериментальними даними та іншими теоретичними передбаченнями. В таблиці 2 наведено порівняння наших (HF) сил осциляторів з даними BSR-розрахунку [1] і останніми великомасштабними MCHF-розрахунками [15]. Принагідно зауважимо, що порівняння сил осци-

ляторів [1] і [15] з компіляцією поодиноких експериментальних даних NIST [14] було здійснено в [1] і тут не наводиться.

Таблиця 2

Порівняння сил осциляторів з ваговими коефіцієнтами для атома F (представлення у виді довжин f_L і швидкостей f_V)

Нижній рівень	Верхній рівень	HF		BSR [1]		MCHF [14]	
		gf_L	f_L/f_V	gf_L	f_L/f_V	gf_L	f_L/f_V
1	2	3	4	5	6	7	8
$2p^5\ ^2P^o$	$2p^43s\ ^2P$	0.670	1.74	0.559	1.00	0.586	1.00
	$2p^43s\ ^2D$	0.378	1.72	0.286	0.98	0.306	0.99
	$2p^44s\ ^2P$	0.110	1.74	0.106	1.01	0.585	1.01
	$2p^43d\ ^2D$	0.137	1.28	0.125	1.08	0.150	1.28
	$2p^43d\ ^2P$	0.034	1.19	0.028	1.12	0.041	1.28
$2p^43s\ ^4P$	$2p^45s\ ^2P$	0.033	1.48	0.039	1.00		
	$2p^43p\ ^4P^o$	3.488	0.88	3.815	1.12	3.834	1.03
	$2p^43p\ ^4D^o$	6.150	0.81	6.637	0.96	6.734	1.10
	$2p^43p\ ^4S^o$	1.270	0.90	1.337	1.20	1.420	1.16
	$2p^44p\ ^4D^o$	0.016	0.32	0.056	0.89		
$2p^43s\ ^2P$	$2p^43p\ ^2D^o$	2.205	0.86	3.303	0.97	3.166	0.97
	$2p^43p\ ^2S^o$	0.642	0.90	0.662	1.16	0.661	1.04
	$2p^43p\ ^2P^o$	2.252	1.25	2.158	1.02	2.060	0.92
	$2p^44p\ ^2P^o$	0.085	1.55	0.030	1.07		
	$2p^44s\ ^4P$	1.527	0.94	1.691	1.06		
$2p^43p\ ^4P^o$	$2p^43d\ ^4D$	7.192	1.03	8.032	0.99	8.954	1.18
	$2p^43d\ ^4P$	2.342	1.03	2.675	1.05	2.935	1.16
	$2p^45s\ ^4P$	0.176	0.89	0.193	1.08		
	$2p^44s\ ^4P$	3.111	0.90	3.453	1.00		
	$2p^43d\ ^4D$	2.593	1.03	2.794	1.05	2.844	1.04
$2p^43p\ ^4D^o$	$2p^43d\ ^4F$	14.54	1.09	15.42	0.97	16.15	1.26
	$2p^43d\ ^4P$	0.179	1.91	0.147	1.12	0.230	1.56
	$2p^45s\ ^4P$	0.327	0.87	0.315	1.01		
	$2p^44s\ ^2P$	1.065	0.90	1.662	1.00		
	$2p^43d\ ^2D$	0.938	1.00	1.421	1.04	1.388	0.97
$2p^43p\ ^2D^o$	$2p^43d\ ^2F$	5.308	1.04	7.875	0.96	7.859	1.03
	$2p^43d\ ^2P$	0.084	1.37	0.081	1.09	0.107	1.51
	$2p^45s\ ^2P$	0.113	0.87	0.167	1.01		
	$2p^44s\ ^4P$	0.798	0.95	0.846	1.09		
	$2p^43d\ ^4P$	3.613	1.06	3.725	1.01	3.645	0.95
$2p^43p\ ^4S^o$	$2p^45s\ ^4P$	0.055	0.92	0.053	1.15		
	$2p^44s\ ^2P$	0.290	0.93	0.379	1.06		
	$2p^43d\ ^2P$	1.862	1.04	1.880	1.02	1.809	0.94
	$2p^45s\ ^2P$	0.031	0.92	0.032	1.10		
	$2p^43s\ ^2D$	0.013	1.12	0.023	0.42	0.009	2.25
$2p^43p\ ^2P^o$	$2p^44s\ ^2P$	1.356	1.20	1.121	0.98		
	$2p^43d\ ^2D$	4.368	0.94	4.282	1.00	3.751	0.86
	$2p^43d\ ^2P$	1.398	0.96	1.465	1.05	1.255	0.85
	$2p^45s\ ^2P$	0.078	1.48	0.096	0.97		
	$2p^44p\ ^4P^o$	5.234	0.91	5.538	1.05		
$2p^44s\ ^4P$	$2p^44p\ ^4D^o$	9.506	0.95	9.831	0.98		
	$2p^44p\ ^4S^o$	2.008	0.98	2.061	1.07		
	$2p^44p\ ^2D^o$	3.288	0.94	4.889	0.99		
	$2p^44p\ ^2S^o$	0.930	0.97	1.015	1.06		
	$2p^44p\ ^2P^o$	3.038	1.08	2.945	1.01		
$2p^43d\ ^4D$	$2p^44p\ ^4P^o$	1.491	1.46	2.087	0.98		
	$2p^44p\ ^4D^o$	0.661	1.28	0.802	1.01		
	$2p^44p\ ^2D^o$	0.262	1.04	0.422	1.00		
	$2p^44p\ ^2P^o$	1.369	0.92	1.324	1.01		
	$2p^44p\ ^4D^o$	3.205	1.22	4.267	0.97		
$2p^43d\ ^4F$	$2p^44p\ ^2D^o$	1.396	1.05	2.285	0.95		
	$2p^44p\ ^4P^o$	0.360	1.42	0.685	1.02		

Таблиця 2 (продовження)

1	2	3	4	5	6	7	8
$2p^43d\ ^4P$	$2p^44p\ ^4D^o$	0,019	7,77	0,020	1,11		
	$2p^44p\ ^4S^o$	0,959	1,18	1,053	0,98		
	$2p^44p\ ^2D^o$	0,025	0,83	0,016	1,00		
$2p^43d\ ^2P$	$2p^44p\ ^2S^o$	0,530	1,12	0,544	0,99		
	$2p^44p\ ^2P^o$	0,394	0,96	0,467	1,04		
	$2p^44p\ ^4P^o$	2,771	0,93	3,101	1,03		
$2p^44p\ ^4D^o$	$2p^45s\ ^4P$	5,856	0,96	6,310	1,00		
$2p^44p\ ^2D^o$	$2p^45s\ ^2P$	1,983	0,95	3,045	1,00		
$2p^44p\ ^4S^o$	$2p^45s\ ^4P$	1,530	0,98	1,560	1,04		
$2p^44p\ ^2S^o$	$2p^45s\ ^2P$	0,545	0,97	0,703	1,03		
$2p^44p\ ^2P^o$	$2p^45s\ ^2P$	2,249	1,12	1,850	1,00		

Експериментальні дані є доступними тільки для декількох переходів між $3s$ і $3p$ - рівнями, і ми констатуємо добру узгодженість даних BSR [1] з експериментом для всіх цих переходів. В цілому, має місце їх близька узгодженість і з MCHF-результатами [17] для більшості переходів, з помітною відмінністю тільки для слабких переходів з gf -значеннями меншими за 0.1.

Таблиця 2 також містить відношення теоретичних сил осциляторів, отриманих у формі довжини (f_L) і формі швидкості (f_V) електричного дипольного оператора. Ці відношення, у деякій мірі, можна розглядати як міру точності для розрахованих f -значень. Для більшості переходів, значення у формі довжини і швидкості узгоджуються у межах кількох відсотків, як у BSR-так і в MCHF-розрахунках. Навпаки, відношення f_L/f_V сил осциляторів, отримані з HF-розрахунків, часто проявляють значне відхилення від одиниці. Порівняння даних з таблиць 1 і 2 приводить до висновку, що хвильові функції (на базі яких розраховуються сили осциляторів) є більш чутливіми до ефектів міжелектронної кореляції, ніж енергії нижчих спектроскопічних станів мішені.

Задасмося питанням: чи можна різницю між даними HF-наближення і BSR-результатами вважати „чистим” вкладом електронної кореляції? Відповідь у значній мірі впливає з контексту сказаного вище: так, – якщо розрахунки порівнюваних характеристик є збіжними, а оптимізація базису (в т. ч. шляхом збільшення числа врахованих базисних станів) включає у себе все більш значну частину кореляційної взаємодії. Факт збіжності BSR-розрахунків можна встановити порівнянням результа-

тів трьох розглянутих нами наближень: BSR39, BSR300 та BSR690. Зокрема, на рис. 1 представлені перерізи дипольних переходів між станами F I – порядок їх розрахунку описано в [1], обчислені у вказаних трьох підходах. З рис. 1 видно, що результати, отримані з урахуванням 300 фізичних і псевдостанів мішені, практично співпадають з даними, отриманими на ос-

нові базису з включенням 690 станів. За відсутності експериментальних результатів і при наявності збіжності BSR-розрахунків можемо вважати дані наближення BSR690, до певної міри, еталонними і порівнювати з ними одноконфігураційні HF-результати для встановлення ролі електронної кореляції.

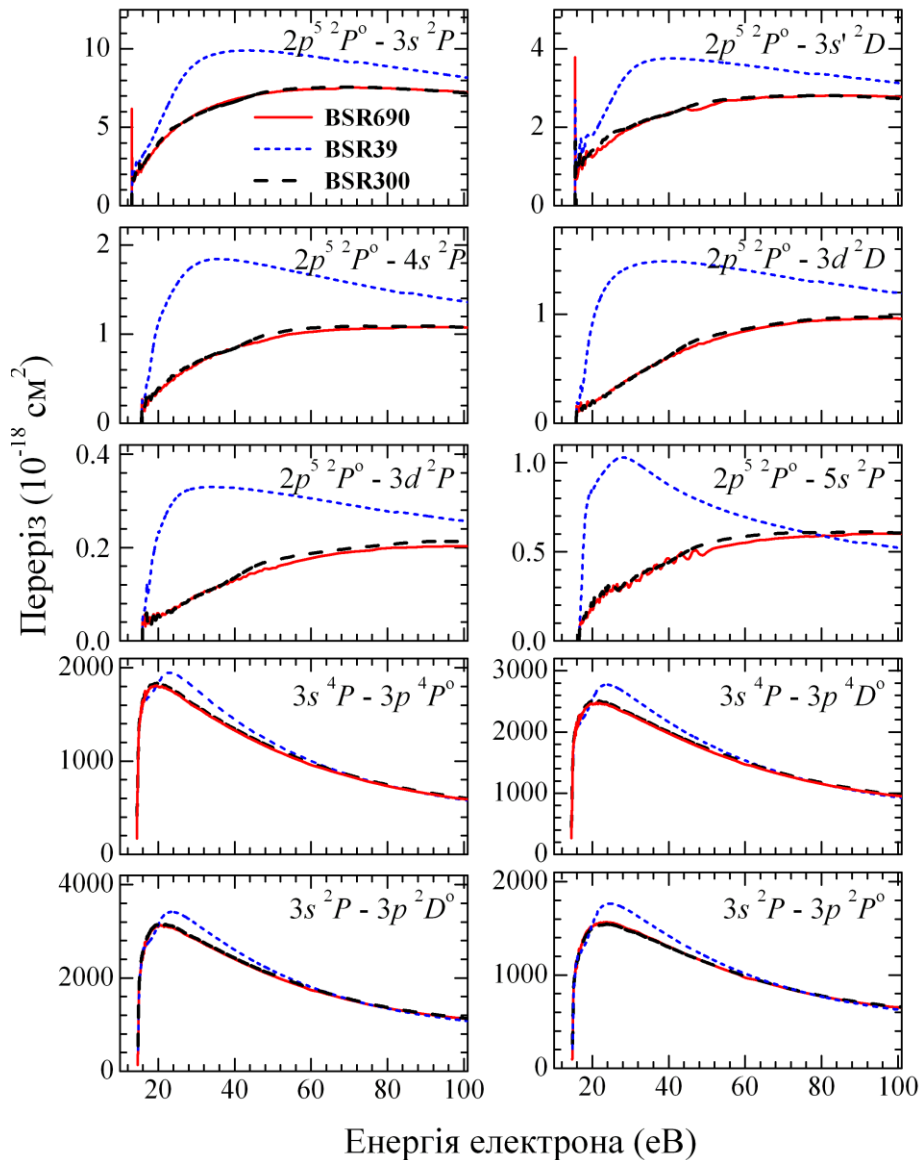


Рис. 1. Перерізи збудження дипольних переходів, розраховані у наближеннях BSR39 та BSR690 [1], а також BSR300, використаному для перевірки збіжності розкладу сильного зв'язку.

Зауважимо, однак, що подібне порівняння наразі було послідовно здійснене лише для енергій рівнів, табл. 1. В табл. 2 сили осциляторів, розраховані в одноконфігураційному наближенні HF, порівняні з даними наближення BSR39, бо отримання

аналогічних даних для випадку BSR690 стикається зі значними обчислювальними труднощами. Скоріше за все, HF-результати відрізнялися б від BSR690-даних ще більше, ніж від результатів BSR39-розрахунку. На користь подібного

твердження говорить достатньо сильне відхилення від одиниці значень відношення f_i/f_v , отримане для ряду переходів у HF-наближенні, що свідчить про гіршу якість хвильових функцій, ніж у підході BSR39.

Висновки

В роботі проведено детальний аналіз факторів, що впливають на врахування міжелектронної кореляції у розрахунку характеристик атомної структури та розсіяння електронів на атомній мішені. На прикладі атома фтору проілюстровано характер можливих обчислювальних дій, необхідних для виділення вкладу електронної кореляції при розрахунках енергій спектроскопічних станів мішені та сил осциляторів для переходів

між окремими з цих станів. Шляхом порівняння результатів, отриманих у наближеннях HF40, BSR39, BSR300 та BSR690 здійснено кількісні оцінки кореляційного вкладу в значення енергій рівнів та сил осциляторів для атома фтору.

Деякі інші аспекти розрахунку характеристик електрон-атомних зіткнень, пов'язані з урахуванням електронної кореляції, можна встановити також з наших попередніх праць [1, 16, 17].

Автори висловлюють подяку своїм співавторам по роботі [1] за допомогу у проведенні розрахунків та продуктивні обговорення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Gedeon V. B-spline R-matrix-with-pseudo-states calculations for electron-impact excitation and ionization of fluorine / V. Gedeon, S. Gedeon, V. Lazur, E. Nagy, O. Zatsarinny, K. Bartschat // Phys. Rev. A. – 2014. – V. 89, Iss. 5. – P. 052713 (9).
- Zatsarinny O. BSR: B-spline atomic R-matrix codes / O. Zatsarinny // Comput. Phys. Commun. – 2006. – V. 174, Iss. 4. – P. 273-356.
- Zatsarinny O. Multipole polarizabilities and long-range interactions of the fluorine atom / O. Zatsarinny, K. Bartschat, J. Mitroy, J.-Y. Zhang // J. Chem. Phys. – 2009. – V. 130, Iss. 12. – P. 124310 (6)
- Baliyan K.S. Electron-impact collision strengths for neutral fluorine / K.S. Baliyan, A.K. Bhatia // Phys. Rev. A. – 1994. – V. 50, Iss. 4. – P. 2981-2988.
- Löwdin P.O. Quantum Theory of Many-Particle Systems. III. Extension of the Hartree-Fock Scheme to Include Degenerate Systems and Correlation Effects / P.O. Löwdin // Phys. Rev. – 1955. – Vol. 97, Iss.6. – P.1509-1520.
- Löwdin P.O. Quantum Theory of Many-Particle Systems. I. Physical Interpretations by Means of Density Matrices, Natural Spin-Orbitals, and Convergence Problems in the Method of Configurational Interaction / P.O. Löwdin // Phys. Rev. – 1955. – Vol. 97, Iss.6. – P.1474-1489.
- Brage T. Systematic Calculations of Correlation in Complex Ions / T. Brage, C. Froese Fischer // Phys. Scr. 1993. – V. T47. – P. 18-28.
- Froese Fischer C. The Hartree-Fock Method for Atoms / C. Froese Fischer // John Wiley, New-York. – 1977. – 308 p.
- Froese Fischer C. The MCHF atomic-structure package / C. Froese Fischer // Comput. Phys. Commun. – 1991. – V. 64, Iss. 3. – P. 369-398.
- Hibbert A. CIV3 — A general program to calculate configuration interaction wave functions and electric-dipole oscillator strengths / A. Hibbert // Comput. Phys. Commun. – 1975. – V. 9, Iss. 3. – P. 141-172.
- Froese Fischer C. A configuration interaction program / C. Froese Fischer // Comput. Phys. Commun. – 1991. – V. 64, Iss. 3. – P. 473-485.
- Zatsarinny O. Atomic structure calculations using MCHF and BSR / O. Zatsarinny, C. Froese Fischer // Comput. Phys. Commun. – 2009. – V. 180, Iss. 11. – P. 2041-2065.
- Froese Fischer C. An MCHF atomic-structure package for large-scale calcu-

- lations / C. Froese Fischer, G. Tachiev, G. Gaigalas, M.R. Godefroid // *Comput. Phys. Commun.* – 2007. – V. 176, Iss. 8. – P. 559-579.
14. Ralchenko, Yu., Kramida, A.E., Reader, J., and NIST ASD Team (2011). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2012, March 2]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
15. Froese Fischer C. Breit–Pauli energy levels, lifetimes, and transition probabilities for the beryllium-like to neon-like sequences / C. Froese Fischer, G. Tachiev // *At. Data Nucl. Data Tables.* – 2004. – V. 87, Iss. 1. – P. 1-184.
16. Zatsarinny O. Cross sections for electron scattering from magnesium / O. Zatsarinny, K. Bartschat, S. Gedeon, V. Gedeon, V. Lazur, E. Nagy // *Phys. Rev. A.* – 2009. – V.79, Iss. 5. – P. 052709 (10pp).
17. Gedeon V. Electron scattering from silicon / V. Gedeon, S. Gedeon, V. Lazur, E. Nagy, O. Zatsarinny, K. Bartschat // *Phys. Rev. A.* – 2012. – V. 85, Iss. 2. – P. 022711 (7).

Стаття надійшла до редакції 27.04.2015

E.A. Nagy, V.Yu. Lazur

Uzhhorod National University, Voloshyn Str., 54, Uzhhorod, 88000

CORRELATIONS IN THE CALCULATION OF ELECTRON SCATTERING ON FLUORINE ATOM

The systematic calculations of characteristics of the fluorine atom using the method of *R*-matrix of *B*-splines are discussed. Different quality criteria of estimation for atomic structure and electron-atomic scattering calculations are pointed out, and examples are given to illustrate these points. The role of electron correlation for accurate atomic data: energy levels, oscillator strengths, the integral scattering cross sections, etc. is underlined.

Keywords: fluorine atom, atomic structure calculation, electron scattering, *R*-matrix, *B*-spline, electronic correlation.

Є.А. Нодь, В.Ю. Лазур

Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

РОЛЬ КОРРЕЛЯЦИЙ В РАСЧЕТАХ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА АТОМЕ ФТОРА

Обсуждены систематические расчеты характеристик атома фтора с использованием метода *R*-матрицы с *B*-сплайнами. Отмечены разные качественные критерии оценки расчетов атомной структуры и электрон-атомного рассеяния, которые проиллюстрированы соответствующими примерами. Подчеркнута роль учета электронной корреляции для получения точных атомных данных: уровней энергии, сил осцилляторов, интегральных сечений рассеяния и т.п.

Ключевые слова: атом фтора, расчет атомной структуры, рассеяние электронов, *R*-матрица, *B*-сплайны, электронная корреляция.