

УДК 539.1.08, 539.198
PACS 31.10.+z; 31.15.-p; 34.10.+x; 34.35.+a; 34.80.-i
DOI 10.24144/2415-8038.2020.48.67-77

Н.Ю. Кондор, О.В. Єгіазарян, В.Ю. Лазур

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна
 e-mail: kondornatali44@gmail.com

РОЗРАХУНКИ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ СТРУКТУРИ АТОМІВ P, S МЕТОДОМ R-МАТРИЦІ З B-СПЛАЙНАМИ

За допомогою методу *R*-матриці з *B*-сплайнами (метод БСР) розрахована енергетична структура атомів фосфору та сірки. Даний метод забезпечує доволі повне урахування ефектів валентної і кор-валентної кореляції електронів. За допомогою методу БКХФ здійснено багатоконфігураційні розрахунки властивостей електронної структури атомів сірки та фосфору, які в подальшому будуть використовуватися при дослідженні процесів розсіяння електронів на атомах P та S.

Ключові слова: атом фосфору, атом сірки, обчислення структури атомних систем, метод *R*-матриці з *B*-сплайнами, метод Хартрі-Фока, багатоелектронні бази, кореляційна взаємодія, одно- і багатоконфігураційне наближення.

Вступ

В останні десятиліття спостерігається інтенсивний розвиток дослідження процесів електрон-атомних (ЕА) зіткнень. Важливість результатів систематичних розрахунків властивостей структури атомів фосфору та сірки для різноманітних застосувань у фізиці атома, теорії електрон-атомних зіткнень та моделюванні плазми важко переоцінити. Так, елементарні процеси за участю атомів та іонів відіграють важливу роль при інжекції і діагностиці плазми в сучасних термоядерних установках і впливають на процеси, що відбуваються в самій плазмі, визначають умови роботи рентгенівських і газових лазерів, мають важливе значення при проектуванні та використанні прискорювачів важких іонів.

У даній праці проведено розрахунки енергетичної структури атомів фосфору і сірки за допомогою запропонованого в працях [3] - [11] методу *R*-матриці з неортогональними орбіталями та *B*-сплайнами як базисними функціями (BSR) [1]. У розрахунках енергетичної структури атомів P, S використовувався також багатоконфігураційний ме-

тод Хартрі-Фока (БКХФ) [2] з неортогональними орбіталями, оптимізованими в незалежних розрахунках для індивідуальних термів. Одержані результати будуть використані в подальшому для дослідження процесів розсіяння повільних електронів на атомах фосфору та сірки.

Методи розрахунку

У даному розділі коротко розглянемо основні аспекти нової версії методу *R*-матриці з *B*-сплайнами (метод БСР) [1]. Цей метод успішно застосовується як в розрахунках атомної структури, так і при дослідженні процесів пружного і непружного розсіяння повільних електронів на складних атомах та іонах. Особливістю методу БСР є використання базисних сплайнів V_i для представлення як зв'язаних орбіталей атома-мішені, так і орбіталей розсіяного електрона. Задача низькоенергетичного розсіяння електрона на *N*-електронному атомі зводиться до розв'язування рівняння Шредінгера

$$(H_{N+1} - E) \Psi_{\alpha}^{\Gamma}(X, x_{N+1}) = 0, \quad (1)$$

$$H_{N+1} = \sum_{i=1}^{N+1} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^{N+1} \frac{1}{r_{ij}}$$

з відповідними граничними умовами. Тут E і H_{N+1} – повна енергія та гамільтоніан $(N+1)$ -електронної системи «атом + налітаючий електрон», Z – заряд ядра. Гамільтоніан H_{N+1} (1) діагональний по відношенню до повного орбітального моменту L , повного спіну S , їх проекцій M_L , M_S на задану вісь та парності π . Функція $\Psi_\alpha^\Gamma(X, x_{N+1})$, яку зазвичай називають хвильовою функцією зіткнення, представляє собою повністю антисиметризовану хвильову функцію $(N+1)$ -електронної системи, $X \equiv (x_1, \dots, x_N)$, $\Gamma \equiv (\gamma L S M_L M_S \pi)$, а $x_i \equiv (\vec{r}_i, \sigma_i)$ позначає сукупність просторової \vec{r}_i та спінової σ_i координат i -го електрона. Індекс α характеризує початкові умови і зазвичай позначає вхідний канал $e+A$ - розсіяння. Без урахування іонізацій розклад повної хвильової функції зіткнення $\Psi_\alpha^\Gamma(X, x_{N+1})$ можна подати у вигляді:

$$\Psi_\alpha^\Gamma(X, x_{N+1}) = A \sum_{i=1}^n \bar{\Phi}_i^\Gamma(X; \hat{r}_{N+1}, \sigma_{N+1}) \times \frac{F_{i\alpha}^\Gamma(r_{N+1})}{r_{N+1}} + \sum_{j=1}^m c_j \chi_j^\Gamma(X, x_{N+1}). \quad (2)$$

Тут A – оператор антисиметризації; $\bar{\Phi}_i^\Gamma$ – хвильова функція i -го каналу, що будується шляхом векторного зв'язку хвильової функції N -електронної мішені $\Phi_i(X)$ з кутовою та спіновими частинами хвильової функції розсіяного електрона; $\chi_j^\Gamma(X, x_{N+1})$ – набір квадратично-інтегровних антисиметричних кореляційних функцій, які забезпечують повноту розкладу (2). Задача полягає в знаходженні радіальних хвильових функцій $F_{i\alpha}^\Gamma(r_{N+1})$ розсіяного електрона та коефіцієнтів c_j розкладу (2). Атомні хвильові функції $\Phi_i(X)$ будуються у вигляді багатоконфігураційного розкладу:

$$\Phi_i(x_1, \dots, x_N) = \sum_j c_{ij} \varphi_j(x_1, \dots, x_N), \quad (3)$$

де φ_j – одноконфігураційні хвильові функції атома мішені. Коефіцієнти c_{ij} отримуються діагоналізацією N -електронного гамільтоніана H_N атома-мішені:

$$\langle \Phi_i | H_N | \Phi_j \rangle = E_i(Z, N) \delta_{ij}. \quad (4)$$

Зазвичай у першу суму в правій частині розкладу (2) включають лише ті стани мішені, які при заданій енергії $E = E_i + \frac{k_i^2}{2}$ відповідають так званим відкритим каналам. У першу суму можна також включити деякі псевдостани, які наближено представляють стани неперервного спектра. Вибір псевдостанів здійснюється на підставі точного врахування поляризованості основного та кількох збуджених станів мішені. Крім використання псевдостанів, внесок закритих каналів можна частково врахувати за допомогою скінченного числа кореляційних функцій $\chi_j^\Gamma(X, x_{N+1})$, включених у другу суму розкладу (2).

Базисні функції φ_j та χ_j у розкладах (2), (3) будуються із одноелектронних атомних орбіталей φ_{α_i} , які у наближенні центрального поля мають вигляд:

$$\varphi_{\alpha_i}(x) = 1/r \cdot P_{n_i l_i}(r) Y_{l_i m_i}(\hat{r}) \chi(m_s | \sigma), \quad x \equiv (\vec{r}_i, \sigma), \quad (5)$$

де α_i – скорочене позначення набору квантових чисел n_i, l_i, m_i та m_s . У стандартному R -матричному підході для зручності обчислень радіальні хвильові функції розсіяного електрона $F_{i\alpha}^\Gamma$ вибираються ортогональними усім атомним орбіталям мішені $P_{n_j l_j}$ тієї ж симетрії, тобто

$$\int_0^\infty P_{n_j l_j}(r) F_{i\alpha}^\Gamma(r) dr = 0 \quad (6)$$

при $l_j = l_i$.

Умова (6) фактично означає, що налітаючий електрон не може бути віртуально захоплений в одну із незаповнених підоболонки, врахованих у розкладі (3) станів мішені.

Підставляючи розклад (2) у рівняння (1), домножуючи його почергово на функції $\bar{\Phi}_i^\Gamma$ і χ_j^Γ , одержимо після інтегрування за всіма змінними, крім r_{N+1} , систему інтегродиференціальних рівнянь для функцій $F_i \equiv F_{i\alpha}^\Gamma$:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + \frac{2Z}{r} + k_i^2 \right) F_i(r) = 2 \sum_j (V_{ij} + W_{ij} + X_{ij}) F_j(r), \quad (7)$$

де $k_i^2 = 2[E - E_i(Z, N)]$, а V_{ij}, W_{ij}, X_{ij} – локальний прямиий, нелокальний обмінний та нелокальний кореляційний потенціали відповідно. Для розсіяння електронів на складних атомах явний вигляд цих потенціалів генерується автоматично програмою BSR [1] у залежності від типу вхідних даних.

До розв'язання системи рівнянь СЗ [7] застосуємо варіант методу R -матриці, який ґрунтується на використанні неортогональних орбіталей та B -сплайнів як базисних функцій. Даний метод дозволяє описати в рамках єдиного формалізму різні типи реакцій, такі, як пружне розсіяння, збудження та іонізація атома електронним ударом. Головна ідея R -матричного методу полягає в розбитті конфігураційного простору системи «атом + електрон» на дві області: внутрішню $r < a$ і зовнішню $r > a$. Радіус внутрішньої області $r = a$ вибирається таким чином, щоб обмінні та кореляційні ефекти були достатньо малими при $r \geq a$. Повну хвильову функцію $(N + 1)$ -електронної системи у внутрішній області можна подати при заданій енергії E у вигляді розкладу:

$$\Psi_E^\Gamma = \sum_k A_{Ek}^\Gamma \Psi_k^\Gamma \quad (8)$$

за незалежним від енергії дискретним базисним набором Ψ_k^Γ :

$$\begin{aligned} \Psi_k^\Gamma(X, x_{N+1}) = A \sum_{ij} \bar{\Phi}_i^\Gamma(X; \hat{r}_{N+1}, \sigma_{N+1}) \times \\ \times \frac{u_j(r_{N+1})}{r_{N+1}} c_{ijk}^\Gamma + \sum \chi_i^\Gamma(X, x_{N+1}) d_{ik}^\Gamma, \end{aligned} \quad (9)$$

де $\bar{\Phi}_i^\Gamma$ та χ_i^Γ визначаються так само, як і в формулі (2). Функції $F_{i\alpha}^\Gamma$, що описують радіальний рух розсіяного електрона в i -му каналі, ми представили у вигляді лінійної комбінації скінченного числа базисних функцій u_j , які задовольняють граничним умовам $u_j = 0, (a/u_j) du_j/dr|_{r=a} = b$, де b – довільна дійсна стала. Для таких базисних функцій гамільтоніан (1) у внутрішній області не є ермітовим внаслідок ненульових (при $r = a$) поверхневих членів, що виникають із оператора кінетичної енергії. Однак ці члени можна вилучити за допомогою оператора Блоха

L_{N+1} . Формальний розв'язок рівняння Шредингера (1) набуває при цьому вигляду:

$$\begin{aligned} |\Psi\rangle = \frac{1}{2} \sum_{kj} |\Psi_k^\Gamma\rangle \langle \Psi_k^\Gamma | \bar{\Phi}_j^\Gamma \rangle (E_k - E)^{-1} \times \\ \times \left(\frac{d}{dr_{N+1}} - \frac{b_j}{r_{N+1}} \right) \langle \bar{\Phi}_j^\Gamma | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (10)$$

Проекціюючи це рівняння на функції каналів $\bar{\Phi}_i^\Gamma$ і виконуючи обчислення на межі внутрішньої області, дістанемо

$$F_i^\Gamma(a) = \sum_{j=1}^n R_{ij}^\Gamma(E) \left(\frac{adF_j^\Gamma}{dr_{N+1}} - b_j F_j^\Gamma \right)_{r_{N+1}=a} \quad (11)$$

де ми ввели R -матрицю з елементами

$$R_{ij}^\Gamma(E) = \frac{1}{2a} \sum_k \frac{w_{ik}^\Gamma(a) w_{jk}^\Gamma(a)}{(E_k^\Gamma - E)}, \quad (12)$$

приведені радіальні функції F_i^Γ і поверхневі амплітуди w_{ik}^Γ . Діагоналізуючи матрицю $\langle \Psi_k^\Gamma | H_{N+1} + L_{N+1} | \Psi_k^\Gamma \rangle_{int}$ для кожного набору квантових чисел Γ , можна визначити енергії E_k^Γ і коефіцієнти $c_{ijk}^\Gamma, d_{ik}^\Gamma$ у розкладі (9), тобто хвильові функції Ψ_k^Γ для відповідних базисних станів. Однак це треба зробити лише один раз, щоб визначити R -матрицю у всьому діапазоні енергій зіткнення.

Як зазначалось вище, включення у вихідний розклад (9) додаткових кореляційних функцій χ_j^Γ дозволяє частково врахувати ефекти, пов'язані з умовами ортогональності (6) функцій $F_{i\alpha}^\Gamma$ та обмеженням першої суми в (9) скінченим числом доданків. Однак це веде у більшості випадків до появи псевдорезонансної структури в перерізах розсіяння та до надмірно великого числа додаткових інтегро-диференціальних рівнянь, які необхідно залишити в (9) для реалістичних розрахунків складних атомів та процесів їх взаємодії з електронами. У зв'язку з цим зазначимо, що умова (6) не є обов'язковою і не впливає із загальних квантово-механічних принципів. Тому у працях [3] - [11] автори відмовилися від вимоги (6) ортогональності функцій $F_{i\alpha}^\Gamma(r_{N+1})$ до зв'язаних орбіталей

$P_{n_j l_j}$ мішені тієї ж симетрії. Зазначимо також, що в пропонуваній нами БСР-версії R-матричного методу можна обійтись без будь-яких кореляційних функцій χ_j^Γ , або ж використовувати їх лише для компенсації дефектів функції зіткнення, пов'язаних з обмеженням першої суми в розкладі (9) скінченним числом доданків Ψ_E^Γ .

Результати розрахунків

А) Енергетична структура атома Р

Розрахунки структури у випадку атома Р здійснювалися з використанням як пакету MCHF [2], так і пакету BSR [1]. Методом БСР [1] в LS -наближенні обчислені одноелектронні орбіталі 36 нижніх станів атома Р з конфігураціями $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 ({}^4S^o, {}^2D^o, {}^2P^o)$, $3s^2 3p^2 ({}^3P) nl$ ($n = 3, 4, 5, 6; l = 0, 1, 2$), $3s^2 3p^2 ({}^1D) nl$ ($n = 4; l = 0, 1$), $3s^2 3p^2 ({}^1P) 4s$ та $3s 3p^4 ({}^4P, {}^2D, {}^2S)$. Спектр атома фосфору згідно даних NIST [12] є доволі складним. Значення енергій спектроскопічних станів атома Р одержано за допомогою вагового усереднення рівнів тонкої структури при переході від LSJ -представлення NIST до використовуваного нами наближення LS -зв'язку. Наступні кілька рівнів спектру Р утворюються переважно шляхом збудження одного $3p$ -електрона із валентної оболонки на якийсь із спектроскопічних рівнів конфігурації $3s^2 3p^2 ({}^3P) nl$ ($n = 3, 4, 5, 6, 7; l = 0, 1, 2, 3, 4$). Проте вже 6-й по порядку LS -рівень $3s 3p^4 {}^4P$ утворений збудженням $3s$ -електрона, в результаті чого доводиться розглядати конфігурації з вакансіями у внутрішній $3s$ -оболонці. Так само викликає труднощі 8-й по порядку LS -рівень $3s^2 3p^2 ({}^1D) 4s {}^2D$ утворений з проміжним 1D -, а не 3P -термом, як в інших випадках. Все це вимагає внесення значних ко-

ректив у схему розрахунку конфігураційних станів атома фосфору. Наявність у нижній частині спектра станів з розмороженою $3s$ -оболонкою вказує на необхідність урахування у розрахунках не тільки валентної, але й кор-валентної кореляції. Відносно невеликий заряд ядра і відсутність сильного розщеплення рівнів на LSJ -підрівні, свідчить про відносно незначну роль релятивістських ефектів у розрахунках нижчих енергетичних рівнів атома Р.

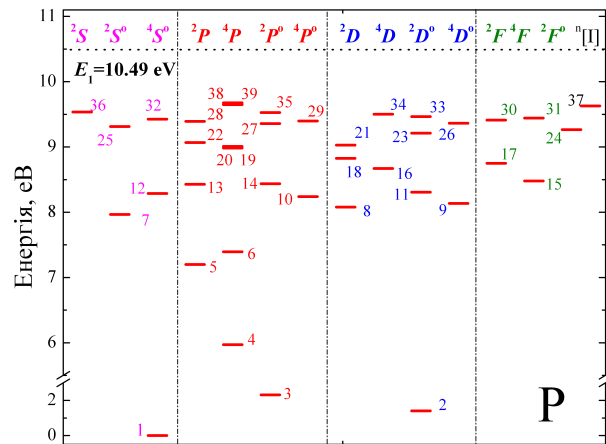


Рис. 1: Схема розміщення 39 нижніх енергетичних рівнів (в LS -представленні) атома фосфору (Р I) та їх розподіл по термах згідно даних NIST.

У таблиці 1 наведені результати розрахунку енергій 36 нижніх рівнів атома Р. Основна увага приділена отриманню точних енергій збудження спектроскопічних станів під першим порогом іонізації та урахуванню міжелектронної кореляції при розрахунках відповідних хвильових функцій. Для контролю точності розрахунку хвильових функцій атома Р обчислені також сили осциляторів між основними одно- та двоелектронними переходами. Проведено порівняння обчислених нами багатоконфігураційних хартріфоківських (БКХФ) енергій збудження з еталонними даними NIST [12].

Табл. 1: Енергії збудження (в eV) атома фосфору: наші MCHF-розрахунки енергій збудження порівнюються з даними NIST [12].

№	Конфігурація	Терм	E_{ex} NIST	E_{ex} MCHF	ΔE_{ex}
1	$3s^23p^3$	$^4S^o$	0.0	0.0	0.0
2	$3s^23p^3$	$^2D^o$	1.410	1.426	-0.016
3	$3s^23p^3$	$^2P^o$	2.323	2.294	0.030
4	$3s^23p^2(^3P)4s$	4P	5.971	6.249	-0.278
5	$3s^23p^2(^3P)4s$	2P	7.200	7.178	0.023
6	$3s^23p^4$	4P	7.395	6.540	0.855
7	$3s^23p^2(^3P)4p$	$^2S^o$	7.965	8.008	-0.043
8	$3s^23p^2(^1D)4s$	2D	8.078	8.337	0.259
9	$3s^23p^2(^3P)4p$	$^4D^o$	8.136	8.146	-0.011
10	$3s^23p^2(^3P)4p$	$^4P^o$	8.239	8.198	0.041
11	$3s^23p^2(^3P)4p$	$^2D^o$	8.306	8.801	-0.495
12	$3s^23p^2(^3P)4p$	$^4S^o$	8.286	8.383	-0.096
13	$3s^23p^2(^3P)3d$	2P	8.429	8.727	-0.298
14	$3s^23p^2(^3P)4p$	$^2P^o$	8.437	8.338	0.099
15	$3s^23p^2(^3P)3d$	4F	8.478	8.557	-0.079
16	$3s^23p^2(^3P)3d$	4D	8.671	8.669	0.002
17	$3s^23p^2(^3P)3d$	2F	8.749	8.763	-0.015
18	$3s3p^4$	2D	8.825	9.68	-0.858
19	$3s^23p^2(^3P)5s$	4P	9.008	9.015	-0.006
20	$s^23p^2(^3P)3d$	4P	8.984	8.057	0.927
21	$3s^23p^2(^3P)3d$	2D	9.029	8.933	0.096
22	$3s^23p^2(^3P)5s$	2P	9.069	8.980	0.089
23	$3s^23p^2(^1D)4p$	$^2D^o$	9.211	9.349	-0.138
24	$3s^23p^2(^1D)4p$	$^2F^o$	9.265	9.265	0.000
25	$3s^23p^2(^3P)5p$	$^2S^o$	9.312	9.242	0.069
26	$3s^23p^2(^3P)5p$	$^4D^o$	9.364	9.286	0.078
27	$3s^23p^2(^1D)4p$	$^2P^o$	9.358	9.547	-0.189
28	$3s^23p^2(^3P)4d$	2P	9.393	9.439	0.046
29	$3s^23p^2(^3P)5p$	$^4P^o$	9.398	9.298	0.10
30	$3s^23p^2(^3P)4d$	2F	9.411	9.464	-0.053
31	$3s^23p^2(^3P)4d$	4F	9.443	9.404	0.040
32	$3s^23p^2(^3P)5p$	$^4S^o$	9.425	9.370	0.055
33	$3s^23p^2(^3P)5p$	$^2D^o$	9.464	9.378	0.086
34	$3s^23p^2(^3P)4d$	4D	9.503	9.418	0.085
35	$3s^23p^2(^3P)5p$	$^2P^o$	9.527	9.273	0.253
36	$3s^23p^2(^1S)4s$	2S	9.536	9.664	0.128

З таблиці 1 видно, що у випадку атома фосфору стандартний порядок обчислення енергій спектроскопічних станів з використанням орбіталей, які ортогоналізуються в незалежних розрахунках для окремих термів, є сильно ускладненим. Так, наприклад, для терму 4P необхідно обчислювати одноелектронні ор-

біталі конфігурацій $3s^23p^2(^3P)4s$; $3s3p^4$; $3s^23p^2(^3P)5s, 3d, 4d, 6s$ з двома різними атомними залишками $3s^23p^2(^3P)$ та $3s3p^4$. Це зумовлює необхідність урахування в подальших розрахунках двох відмінних одна від одної $3p$ -орбіталей атомного залишку фосфору для цього терму.

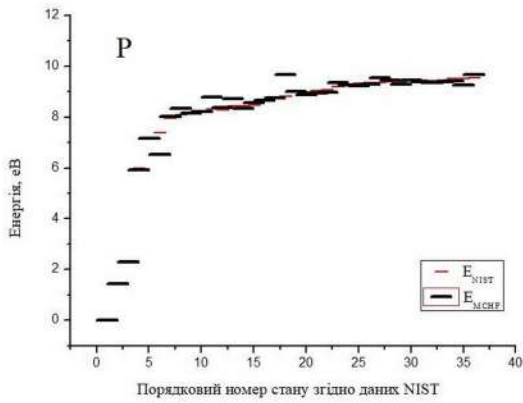


Рис. 2: Схема розміщення енергетичних порогів збудження атома фосфору. Дані наших МСНФ-розрахунків (E_{MCHF}) порівняні з даними NIST (E_{NIST})

На рис. 2 проведено порівняння розрахованих нами МСНФ-енергій збудження E_{MCHF} з еталонними даними NIST (E_{NIST}). Отримана при цьому точність МСНФ-енергій здебільшого знаходиться в діапазоні $\sim 0.05 - 0.2$ eV, що дає змогу використовувати їх для розрахунку процесів розсіяння електронів на атомі Р. Як видно з рис. 2, атом фосфору характеризується доволі високим порогом іонізації $E_{ion} = 10.49$ eV. Проте, між основним $3p^3\ ^4S^o$ - станом і нижніми збудженими станами тієї ж конфігурації $3p^3\ ^2D^o$ та $3p^3\ ^2P^o$ існує надто вузький енергетичний проміжок. При цьому енергії збудження вказаних вище станів рівні 0.0; 1.4097 та 2.3234 eV відповідно.

В) Енергетична структура атома S

За допомогою програмного коду МСНФ [2] нами розраховані 35 нижніх станів атома S з конфігураціями $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ($^3P, ^1D, ^1S$), $3s^2 3p^3$ ($^4S^o nl$ ($n = 3, 4, 5, 6; l = 0, 1, 2$), $^3S^o nl$ ($n = 4; l = 0, 1$), $3s^2 3p^3$ ($^2D^o$) $4s$ та $3s 3p^5$ ($^3, ^1P^o$). Як і у випадку атома фосфору, спектр атома сірки, згідно з даними NIST [13], не можна віднести до простих. Як видно з рис. 3, атом сірки характеризується доволі високим порогом іонізації $E_{ion} = 10.36$ eV. Три нижні ($^3P, ^1D, ^1S$) рівні відповідають конфігурації основного стану $3s^2 3p^4$ з енергіями 0.02427, 1.1454 та 2.7500 eV відповідно. Значення енергії основного стану одержано за рахунок вагового усереднення рівнів тонкої структури триплета $3s^2 3p^4\ ^3P_{0,1,2}$

при переході від LSJ -зображення NIST [13] до використовуваного нами наближення LS -зв'язку. Наступні кілька рівнів спектру атома S утворені переважно шляхом збудження одного $3p$ -електрона із валентної оболонки на якийсь із спектроскопічних рівнів конфігурації $3s^2 3p^3$ ($^4S^o nl$ ($n = 3, 4, 5, 6, 7; l = 0, 1, 2, 3, 4$)). Проте вже 9-й та 11-й по порядку LS -рівні $3s^2 3p^3$ (2D) $4s\ ^3, ^1D$ утворені з проміжним 2D -, а не $^4S^o$ термом. Ще більш складним для розрахунку є 15-й LS -рівень $3s 3p^5\ ^3P^o$ з розмороженою $3s$ -оболонкою. Наявність у нижній частині спектру атома S станів з розмороженою $3s$ -оболонкою вказує на необхідність урахування у розрахунках не тільки валентної, але й кор-валентної кореляції. Крім того, наявність стабільного від'ємного іону сірки S^- з конфігурацією $3p^5\ P_{3/2}$ і енергією спорідненості 2.0771 eV вказує на необхідність урахування валентної і кор-валентної кореляції при розрахунках процесів $e+S$ -розсіяння.

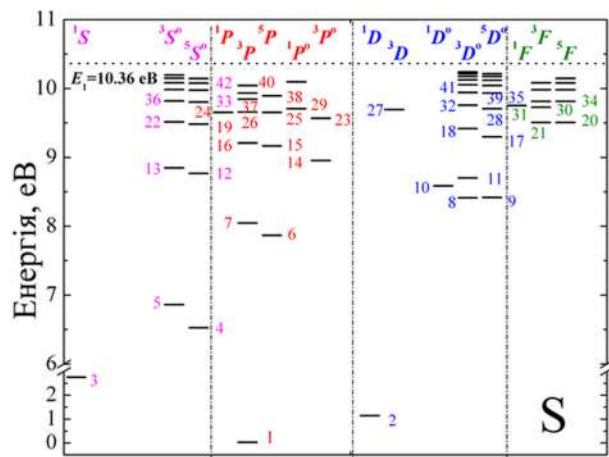


Рис. 3: Схема розміщення 42 нижніх енергетичних рівнів (у LS -представленні) атома сірки та їх розподіл за термами згідно даних NIST [13].

На рис. 4 наведено порівняння багато-конфігураційних хартрі-фоковських (БКХФ) енергій збудження E_{MCHF} з еталонними даними NIST [13] E_{NIST} . Точність отриманих БКХФ-енергій збудження станів атома S становить $\sim 0.04 - 0.2$ eV. При розрахунках хвильових функцій та енергій збудження основна увага приділена урахуванню ефектів валентної та кор-валентної кореляції. Для контролю точності обчислених хвильових функцій атома S розраховані також

сили осциляторів для одно- та двоелектронних переходів.

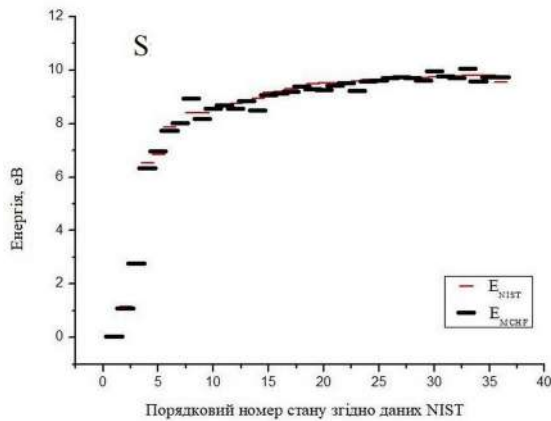


Рис. 4: Схема розміщення енергетичних порогів збудження E_{exit} атома сірки. Результати наших МСНФ-розрахунків порівнюються з даними NIST [13].

Числові значення енергій збудження, одержаних нами в МСНФ-розрахунках, представлені в таблиці 2. Результати наших розрахунків добре узгоджуються з даними бази NIST [13].

Висновки

Порівняння розрахованих нами в наближенні LS-зв'язку енергій збудження атомів Р та S з наявними експериментальними даними вказує на високу ефективність та точність запропонованої в працях [8] - [11] BSR-версії методу R-матриці, яка ґрунтується на використанні неортогональних орбіталей і B-сплайнів як базисних функцій. Досягнута при цьому точність становить $\sim 0.05 - 0.2$ eВ для нижніх енергетичних рівнів. Обчислено також сили осциляторів для основних одно- та двоелектронних переходів в атомах фосфору та сірки. Розраховані в БКХФ-наближенні електронні хвильові функції доволі повно враховують ефекти електронних кореляцій. Обчислені нами значення енергій збудження та хвильові функції 36 найнижчих станів атома Р та 35 найнижчих станів атома S будуть використовуватися в подальшому для обчислення повних та диференціальних перерізів розсіяння повільних електронів на атомах фосфору та сірки.

Табл. 2: Енергії збудження (в eВ) атома сірки [12].

№	Конфігурація	Терм	E_{ex} NIST	E_{ex} MCHF	ΔE_{ex}
1	$3s^23p^4$	3P	0.024	0.024	0.000
2	$3s^23p^4$	1D	1.145	1.089	0.057
3	$3s^23p^4$	1S	2.750	2.765	-0.015
4	$3s^23p^3(^4S^o)4s$	$^5S^o$	6.524	6.337	0.187
5	$3s^23p^3(^4S^o)4s$	$^3S^o$	6.860	6.974	-0.114
6	$3s^23p^3(^4S^o)4p$	5P	7.868	7.744	0.124
7	$3s^23p^3(^4S^o)4p$	3P	8.045	8.020	0.026
8	$3s^23p^3(^2D^o)4s$	$^3D^o$	8.410	8.940	-0.530
9	$3s^23p^3(^4S^o)3d$	$^5D^o$	8.417	8.171	0.246
10	$3s^23p^3(^2D^o)4s$	$^1D^o$	8.584	8.575	0.010
11	$3s^23p^3(^4S^o)3d$	$^3D^o$	8.700	8.705	-0.005
12	$3s^23p^3(^4S^o)5s$	$^5S^o$	8.766	8.569	0.197
13	$3s^23p^3(^4S^o)5s$	$^3S^o$	8.846	8.839	0.008
14	$3s3p^5$	$^3P^o$	8.952	8.508	0.444
15	$3s^23p^3(^4S^o)5p$	5P	9.165	9.059	0.106
16	$3s^23p^3(^4S^o)5p$	3P	9.208	9.131	0.077
17	$3s^23p^3(^4S^o)4d$	$^5D^o$	9.296	9.188	0.108
18	$3s^23p^3(^4S^o)4d$	$^3D^o$	9.417	9.393	0.024
19	$3s^23p^3(^4S^o)6s$	$^5S^o$	9.480	9.298	0.183
20	$3s^23p^3(^4S^o)4f$	5F	9.504	9.276	0.228

Продовження на наступній сторінці

№	Конфігурація	Терм	E_{ex} NIST	E_{ex} MCHF	ΔE_{ex}
21	$3s^23p^3(^4S^o)4f$	3F	9.504	9.421	0.083
22	$3s^23p^3(^4S^o)6s$	$^3S^o$	9.512	9.514	-0.002
23	$3s^23p^3(^2P^o)4s$	$^3P^o$	9.567	9.222	0.345
24	$3s^23p^3(^4S^o)6p$	5P	9.653	9.583	0.069
25	$3s^23p^3(^2D^o)4p$	1P	9.653	9.627	0.026
26	$3s^23p^3(^4S^o)6p$	3P	9.658	9.708	-0.049
27	$3s^23p^3(^2D^o)4p$	3D	9.693	9.727	-0.034
28	$3s^23p^3(^4S^o)5d$	$^5D^o$	9.704	9.714	-0.010
29	$3s^23p^3(^2P^o)4s$	$^1P^o$	9.707	9.611	0.096
30	$3s^23p^3(^2D^o)4p$	3F	9.725	9.970	-0.245
31	$3s^23p^3(^2D^o)4p$	1F	9.750	9.770	-0.020
32	$3s^23p^3(^4S^o)5d$	$^3D^o$	9.757	9.704	0.052
33	$3s^23p^3(^4S^o)7s$	$^5S^o$	9.802	10.073	-0.271
34	$3s^23p^3(^4S^o)5f$	5F	9.812	9.583	0.230
35	$3s^23p^3(^4S^o)5f$	3F	9.813	9.726	0.086

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Zatsarinny O. B-spline atomic R-matrix codes / O. Zatsarinny //Comput. Phys. Commun.— 2006. — V. 174.— No 4.— P. 273–356.
- [2] Froese Fischer C. The MCHF atomic-structure package / C. Froese Fischer //Comput. Phys. Commun.— 1991. — V. 64.— P. 369–398.
- [3] Zatsarinny O. Low-energy electron scattering from Ca atoms and photodetachment of Ca—/ O. Zatsarinny, K. Bartschat, S. Gedeon, V. Gedeon, V. Lazur // Phys. Rev. A. — 2006. — V. 74.— Iss. 5.— P.052708 (10).
- [4] Zatsarinny O. Electron-impact excitation of calcium /O. Zatsarinny, K. Bartschat, L. Bandurina, S. Gedeon// J. Phys. B. — 2007. — V. 40. — No 20. — P. 4023 –4031.
- [5] 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 (10).
- [6] Нодь Є.А. Перерізи розсіяння електронів на атомі Sr /Є. А. Нодь // Науковий вісник Ужгородського університету, серія “Фізика”. — 2009. — Вип. 25. — С. 148 –153.
- [7] 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).
- [8] Gedeon V. B-spline R-matrix-with-pseudostates calculations for electron collisions with aluminum/ V. Gedeon, S. Gedeon, V. Lazur, E. Nagy, O. Zatsarinny, K. Bartschat //Phys. Rev. A. — 2015. — V. 92. — Iss. 5. — P. 052701 (7).
- [9] Gedeon V. Low-energy outer-shell photo-detachment of the negative ion of aluminum / V. Gedeon, S. Gedeon, V. Lazur, E. Nagy, O. Zatsarinny, K. Bartschat// J. Phys. B. – 2018. — V.51. — No 3. — P.035004.
- [10] Бандурина Л.О. Диференціальні перерізи розсіяння електронів на атомі бору /Л.О. Бандурина, С.В. Гедеон// Науковий вісник Ужгородського університету, серія “Фізика”. — 2015. — Вип. 37. — С. 49–56.

- [11] Nagy E.A. Electron-impact excitation of $5^1S - 5^1P^o$ resonance transition in Sr atom/ E.A. Nagy, V.F. Gedeon, S.V. Gedeon, V.Yu. Lazur//Ukr. Phys. Journ.—2018. — V.63.— No 1.— P. 11 – 24.
- [12] Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., and NIST ASD Team (2015). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2019, February 10]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [13] Ralchenko Yu., Kramida A.E., Reader J., and NIST ASD Team (2011). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0), [Online]; [2019, June 24]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

Стаття надійшла до редакції 25.09.2020

Н.Ю. Кондор, О.В. Егiazарян, В.Ю. Лазур

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54, Україна
e-mail: kondornatali44@gmail.com

РАСЧЕТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АТОМОВ P, S МЕТОДОМ R-МАТРИЦЫ С B-СПЛАЙНАМИ

С помощью метода *R*-матрицы с *B*-сплайнами (метод БСР) рассчитана энергетическая структура атомов фосфора и серы. Данный метод обеспечивает достаточно полный учет эффектов валентной и кор-валентной корреляции электронов. С помощью метода МКХФ осуществлен многоконфигурационный расчет свойств электронной структуры атомов серы и фосфора, который в дальнейшем будет использоваться при исследовании процессов рассеяния электронов на атомах P и S.

Ключевые слова: атом фосфора, атом серы, расчет структуры атомных систем, метод *R*-матрицы с *B*-сплайнами, метод Хартри-Фока, многоэлектронные базы, корреляционное взаимодействие, одно- и многоконфигурационное приближение.

N.Yu. Kondor, O.V. Yegiazarian, V.Yu. Lazur

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voshyna Str., 54, Ukraine
e-mail: kondornatali44@gmail.com

CALCULATIONS OF THE ENERGY STRUCTURE OF P, S ATOMS BY THE R-MATRIX METHOD WITH B-SPLINES

Purpose: over the past decades, the physics of electron-atomic (EA) collisions has been intensively developed. This is due both to the fundamental nature of the studied processes and applied needs. This is primarily about understanding

at a deep level the behavior of submicroscopic, often strongly correlated, quantum mechanical many-particle systems. The result of this understanding is obtaining a large amount of data necessary for modeling the behavior of various types of plasma and discharges, as well as to diagnose their properties.

Methods: we have presented the general principles and idea, underlying in the *B*-spline *R*-matrix method (BSR) with a non-orthogonal orbitals. The use of non-orthogonal single-electron orbitals eliminates orthogonal restrictions applied in many other theoretical approaches. These restrictions are introduced purely for the convenience of calculation, rather than for reasons of physical necessity. Rejecting the orthogonality conditions, BSR method significantly improves the accuracy of the target description. Accordingly, it becomes possible to further accurate calculation of the collision processes.

Results: we considered the application of the BSR method to the calculation of the energy structure of a phosphorus and sulfur atoms, that is of considerable practical interest. The calculation results demonstrate good agreement with the available experimental data.

Conclusions: in this paper, the energy structure of the phosphorus atom was calculated. The calculation results demonstrate good agreement with the available experimental data. In the future, our data will be used in the study of electron scattering on phosphorus and sulfur atoms.

Keywords: phosphorus atom, sulfur atom, structure calculation of atomic systems, *B*-spline *R*-matrix method, Hartree-Fock method, multi-electronic bases, correlation interaction, single- and multi-configuration approximation.

REFERENCES

- [1] Zatsarinny O. (2006), "B-spline atomic R-matrix codes", *Comput.Phys.Commun.*, V .174, No 4, pp. 273 – 356.
- [2] Froese Fischer C. (1991), "The MCHF atomic-structure package", *Comput. Phys. Commun.*, V. 64, pp. 369 – 398.
- [3] Zatsarinny O., Bartschat K., Gedeon S., Gedeon V., Lazur V. (2006), "Low-energy electron scattering from Ca atoms and photodetachment of Ca⁻", *Phys. Rev. A.*, V. 74, Iss. 5, P.052708 (10).
- [4] Zatsarinny O., Bartschat K., Bandurina L., Gedeon S. (2007), "Electron-impact excitation of calcium", *J. Phys. B.*, V. 40. No 20, pp. 4023 – 4031.
- [5] Zatsarinny O., Bartschat K., Gedeon S., Gedeon V., Lazur V., Nagy E. (2009), "Cross sections for electron scattering from magnesium", *Phys. Rev. A.*, V. 79, Iss. 5, P.052709 (10).
- [6] Nagy E.A. (2009), "The cross sections of electron-impact scattering on Sr", *Uzhhorod Univ. Scient. Herald. Series Phys.*, Iss. 25, P. 148 – 153.
- [7] Gedeon V., Gedeon S., Lazur V., Nagy E., Zatsarinny O., Bartschat K. (2012), "Electron scattering from silicon", *Phys. Rev. A.*, V. 85, Iss. 2, P. 022711 (7).
- [8] Gedeon V., Gedeon S., Lazur V., Nagy E., Zatsarinny O., Bartschat K. (2015), "B-spline R-matrix-with-pseudostates calculations for electron collisions with aluminum", *Phys. Rev. A.*, V. 92, Iss. 5, P. 052701 (7).
- [9] Gedeon V., Gedeon S., Lazur V., Nagy E., Zatsarinny O., Bartschat K. (2018), "Low-energy outer-shell photo-detachment of the negative ion of aluminum", *J. Phys. B.*, V.51, No 3, P.035004.
- [10] Bandurina L.O., Gedeon S.V. (2015), "The differential cross sections of electron scattering on neutral boron", *Uzhhorod Univ. Scient. Herald. Series Phys.*, Iss. 37, pp. 49 – 56.
- [11] Nagy E.A., Gedeon V.F., Gedeon S.V., Lazur V.Yu. (2018), "Electron-impact excitation of $5^1S - 5^1P^o$ resonance transition in Sr atom", *Ukr. Phys. Journ.*, V.63, No 1, pp. 11 – 24.

- [12] Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., and NIST ASD Team (2015). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2019, February 10]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- [13] Ralchenko Yu., Kramida A.E., Reader J., and NIST ASD Team (2011). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.1.0), [Online]; [2019, June 24]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

©Ужгородський національний університет