

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЧНОСТИ ПОЛУЧАЕМЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОЛИЧЕСТВА ПОПРАВОЧНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ

© 2007 Т.Е. Пахомова,¹ П.О. Богданович²

Исследована точность получаемых спектральных характеристик в зависимости от количества используемого базиса поправочных конфигураций для различных ионов изоэлектронной последовательности кислорода. Рассматривались как основная, так и первые возбужденные конфигурации. При расчете спектральных характеристик использовался учет взаимодействия конфигураций с использованием базиса трансформированных радиальных орбиталей с варьируемым параметром. Для отбора поправочных конфигураций используется методика, основанная на применении второго порядка теории возмущений.

Введение

При расчете спектральных характеристик атомов и ионов эффективно используется учет взаимодействия конфигураций с использованием базиса трансформированных радиальных орбиталей с варьируемым параметром (ТРО). Эффективность использования трансформированных радиальных орбиталей в качестве исходных при решении многоконфигурационных уравнений подтверждается расчетами [1]. Одной из особенностей метода является простота создания обширных базисов радиальных орбиталей (РО), которое приводит к образованию очень большого количества возможных поправочных конфигураций. Учет всех этих конфигураций вызывает быстрый рост расходов машинного времени, которое приблизительно пропорционально квадрату числа конфигураций. Для отбора поправочных конфигураций используется специальная методика [2], основанная на применении второго порядка теории возмущений.

Целью данной работы явилось последовательное исследование точности получаемых спектральных характеристик в зависимости от размера используемого базиса поправочных конфигураций для различных ионов изоэлектронной последовательности кислорода. Рассматривались как основная, так и первые возбужденные конфигурации. В втором разделе кратко описана методика расчетов спектральных характеристик и примененные способы оценки точности получаемых результатов. В третьем разделе обсуждаются полученные результаты. Основные выводы приведены в заключении.

¹Пахомова Татьяна Егоровна (taniu@bk.ru), кафедра теоретической физики, Якутского государственного университета имени М.К. Аммосова, 677011, Россия, г. Якутск, ул. Кулаковского, 48.

²Богданович Павел Олегович, Институт теоретической физики и астрономии, 2600, Литва, г. Вильнюс, ул. А. Гоштауто 12.

1. Методика расчета спектральных характеристик

Для описания радиальных орбиталей электронов, входящих в рассматриваемые конфигурации, использовались решения уравнений Хартри–Фока. Возбуждения в более высокие состояния, которые в этом случае являлись виртуальными, описывались с помощью ТРО, которые получались из хатри–фоковских функций таким образом:

$$P_{TRO}(nl | r) = N (f(k, m, A | r)P_{HF}(n_0l_0 | r) - \sum_{n' < n} P(n'l | r) \int_0^\infty P(n'l | r)f(k, m, A | r)P_{HF}(n_0l_0 | r)dr). \quad (1.1)$$

Суммирование необходимо, чтобы гарантировать ортогональность всех радиальных орбиталей, N вводится для нормализации. В этом случае используется преобразованная функция с тремя параметрами (k и l являются целыми числами, а B — свободно варьируемый параметр).

$$f(k, m, B) = r^k \exp(-Br^m), \quad k \geq l - l_0, \quad k > 0, \quad m > 0, \quad B > 0. \quad (1.2)$$

Ограничения на k обеспечивают правильное поведение ТРО в $P(nl | r)_{r \rightarrow 0} \sim r^{l+1}$. В случае $k = l - l_0 > 0$ это пропорциональность появляется сразу, в случае $k > l - l_0 > 0$ выражается ортогональностью. Критерий определения оптимальных значений параметра из максимумов усредненной энергии, выражается во втором порядке теории возмущений:

$$\Delta E(K_0, K') = \frac{\sum_{TLS T'} (2L + 1)(2S + 1) \langle K_0 TLS || H || K' T' LS \rangle^2}{g(K_0) (\bar{E}(K') - \bar{E}(K_0))}. \quad (1.3)$$

K_0 и K' обозначают уточняемую и поправочную конфигурации, H — используемый оператор энергии, TLS — промежуточные и полные моменты термов, \bar{E} — усредненную энергию конфигурации, $g(K_0)$ — статистический вес уточняемой конфигурации. В описываемых расчетах рассчитывался базис ТРО с $4 \leq n \leq 10$ и $l \leq 6$.

После расчета всех ТРО отбирались поправочные конфигурации и в их базисе проводился расчет спектральных характеристик. В принципе для отбора поправочных конфигураций можно воспользоваться усредненной энергетической поправкой (1.3). Однако, обычно в реальных расчетах используется другая величина — усредненный вес поправочной конфигурации

$$W(K_0, K') = \frac{\sum_{TLS T'} (2L + 1)(2S + 1) \langle K_0 TLS || H || K' T' LS \rangle^2}{g(K) (\bar{E}(K') - \bar{E}(K_0))^2}. \quad (1.4)$$

Использование усредненного веса удобно тем, что аналогичная величина может быть вычислена из собственных функций, получаемых в результате диагонализации матрицы энергии. Это можно использовать для приближенного контроля правильности отбора поправочных конфигураций. Только те конфигурации, которые имеют усредненный вес с индексом Q (1.4) включены

$$W(K_0, K_i) > W_0 = 10^{-Q}. \quad (1.5)$$

Значения W_0 определены индексом Q . Чем больше Q , тем больше конфигураций отобрано. При выполнении данной работы расчеты спектральных характеристик проводились для значений параметра Q от 2,5 до 7,5 с шагом 0,5. Базис отобранных поправочных конфигураций для каждого значения Q использовался для получения энергетических спектров. Расчеты проводились в приближении Брейга–Паули, позволяющего с достаточной точностью учитывать релятивистские поправки

к энергии ионов. Матрица энергии формировалась и дигонализировалась одновременно для всех рассматриваемых и поправочных конфигураций одной четности. Это позволяет учесть не только одно- и двухэлектронные виртуальные возбуждения, но и возбуждения более высоких порядков. Получаемые собственные значения и собственные функции применялись для расчета вероятностей электрических дипольных переходов с использованием двух форм оператора перехода. По этим данным рассчитывались радиационные времена жизни возбужденных уровней рассматриваемых конфигураций. Энергетические спектры определялись для основной $1s^2 2s^2 2p^4$ и четырех возбужденных $1s^2 2s 2p^5$ и $1s^2 2s^2 2p^3 3l$ конфигураций следующих ионов: *Mg V*, *Si VII*, *Cl X*, *Ca XIII* и *Cr XVII*. Эти ионы изоэлектронной последовательности кислорода были выбраны потому, что для них существуют достаточно полные данные по энергетическим спектрам в базе данных [3].

2. Методика оценки точности результатов

При оценке точности энергетических спектров необходимо вводить некие усредненные величины. С этой целью использовались относительные средние квадратичные отклонения. Относительные величины использовались для того, чтобы легче было проводить сравнение оценочных величин в длинной изоэлектронной последовательности, когда значения энергий изменяются во много раз. Во-первых рассматривались относительные средние квадратичные отклонения (СКО) для энергетического спектра сразу всех уровней четырех возбужденных конфигураций:

$$\sigma_E = \sqrt{\frac{\sum_{KTLSJ} \left(\frac{E_{exp}(KTLSJ) - E_{Cl}(KTLSJ)}{E_{exp}(KTLSJ)} \right)^2 (2J+1)}{\sum_{KTLSJ} (2J+1)}}. \quad (2.1)$$

Здесь и далее J обозначает полный момент уровня, а $2J+1$ — его статистический вес. При использовании (2.1) все значения энергий отсчитывались относительно соответствующего нижнего уровня основной конфигурации. σ_E позволяет проследить за изменением взаимного положения уровней разных конфигураций, что весьма важно при расчете энергий переходов и их длин волн. В то же время, весьма важной характеристикой энергетического спектра является и точность взаимного расположения уровней внутри одной конфигурации. От этого во многом зависит и правильность получаемых собственных функций. Чтобы характеризовать положение уровней одной конфигурации использовалась такая величина:

$$\sigma_E(K) = \sqrt{\frac{\sum_{TLSJ} \left(\frac{\Delta E_{exp}(KTLSJ) - E_{Cl}(KTLSJ)}{E_{exp}(KTLSJ)} \right)^2 (2J+1)}{\sum_{TLSJ} (2J+1)}}, \quad (2.2)$$

где

$$\Delta E(KTLSJ) = E(KTLSJ) - E_0(KT_0L_0S_0J_0). \quad (2.3)$$

Моменты $T_0L_0S_0J_0$ обозначают квантовые числа низшего экспериментально известного уровня конфигурации K . Чтобы обеспечить возможность сравнения точности в изоэлектронной последовательности суммирование как в (2.1), так и в (2.2) проводилось только по тем уровням, которые являются экспериментально установленными для всех пяти рассматриваемых ионов. К сожалению, получение высокоточных экспериментальных данных по вероятностям переходов и им аналогичным величинам крайне затруднено. Отсутствуют они и для рассматриваемых

ионов. В связи с этим для оценки точности проводились расчеты с использованием двух форм оператора электрического дипольного перехода "длины" (L) и "скорости" (V). Как известно, в базе точных волновых функций результат не должен зависеть от формы оператора. Расхождение в получаемых данных при использовании CI может являться свидетельством качества получаемых собственных функций. В данной работе сравнивались не сами вероятности переходов, а радиационные времена жизни τ_L и τ_V , получаемые при суммировании обратных вероятностям величин. Для оценки использовалась относительная погрешность радиационных времен жизни уровней рассматриваемых возбужденных состояний

$$\sigma_{\tau} = \sqrt{\frac{\sum_{KTLSJ} \left(\frac{\tau_L(KTLSJ) - \tau_V(KTLSJ)}{\tau_L(KTLSJ)} \right)^2 (2J+1)}{\sum_{KTLSJ} (2J+1)}}. \quad (2.4)$$

Суммирование проводилось по всем уровням возбужденных конфигураций включая метастабильные, т. е. тех, из которых возможны только интеркомбинационные переходы в нижележащие конфигурации.

3. Обсуждение результатов

Проведенные расчеты во-первых позволили проследить, как число отобранных конфигураций C зависит от параметра Q . Полученные зависимости приведены на рис. 1. Использовано суммарное (четные + нечетные) количество конфигураций. Поскольку число конфигураций возрастает очень быстро, оно на графике приведено в логарифмическом масштабе. Ось абсцисс по которой отложены значения Q является обычной, однако относительно параметра отбора $W_0(2.5)$ она также является логарифмической. При малых значениях Q Полученные графики близки к линейным. При этом, чем больше степень ионизации, тем график ближе к прямой. Для значений $Q \leq 6$ можно записать следующую приближенную зависимость:

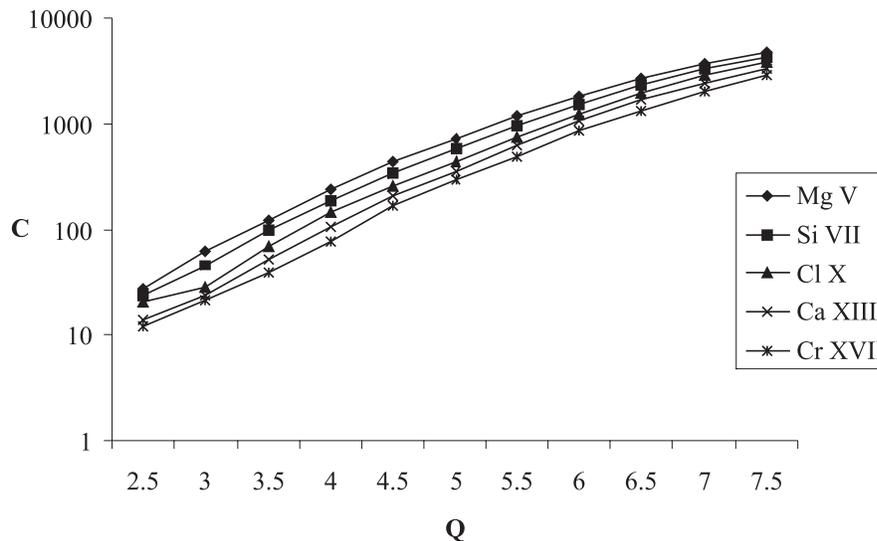


Рис. 1. Зависимость числа C отобранных конфигураций от параметра Q

$$C \sim 10^{Q\frac{1}{2}}, \quad (3.1)$$

которая была получена и в случае высокозарядного иона серы [4]. То, что между числом отобранных конфигураций и Q существует простая зависимость позволяет и в последующих графиках на оси абсцисс откладывать не число отобранных конфигураций в логарифмическом масштабе, а параметр Q . Числа отобранных конфигураций при больших значениях параметра ($Q \geq 5$) в рассматриваемом случае могут быть выражены

$$C \approx \frac{3400}{Z^2} 10^{Q(\frac{1}{4} + \frac{Z}{250})}. \quad (3.2)$$

Как видно из рисунка и из выражения (3.2), при всех значениях Q число отобранных конфигураций убывает с ростом ионизации. Это также показано на рис. 2, где приведена зависимость числа отобранных поправочных конфигураций от заряда ядра при трех различных значениях параметра Q .

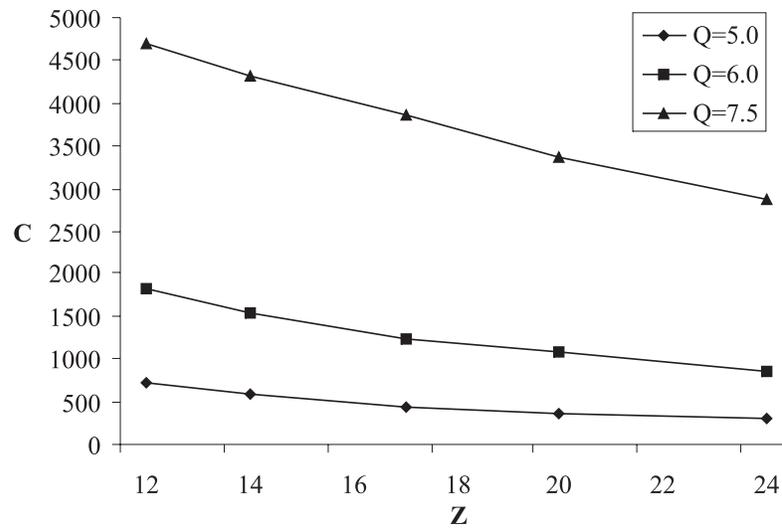


Рис. 2. Зависимость числа отобранных поправочных конфигураций от заряда ядра

Из графиков, приведенных на рис. 2, видно, что с увеличением Q наклон кривой заметно увеличивается. Такое поведение C соответствует известному уменьшению роли корреляционных эффектов с ростом степени ионизации. С увеличением Q и ростом числа отобранных конфигураций быстро растет и общее число их термов.

Поведение числа термов повторяет поведение графиков на рис. 1. Рост числа термов и, соответственно, порядков матрицы оператора энергии и является основной причиной усложнения расчетов. Относительные средние квадратичные отклонения для возбужденных уровней энергии (2.1) представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, применение суперпозиции конфигураций с ростом Q существенно понижает значения σ_E . Так в случае $Mg V$ значение убывает более чем на порядок. Это свидетельствует о существенном уточнении получаемых длин волн. С повышением степени ионизации уменьшаются и исходные (соответствующие $Q > 2.5$) значения σ_E . Это соответствует выше упомянутому уменьшению роли корреляционных эффектов в высокозарядных ионах. Некоторое сомнение вызывает кривая,

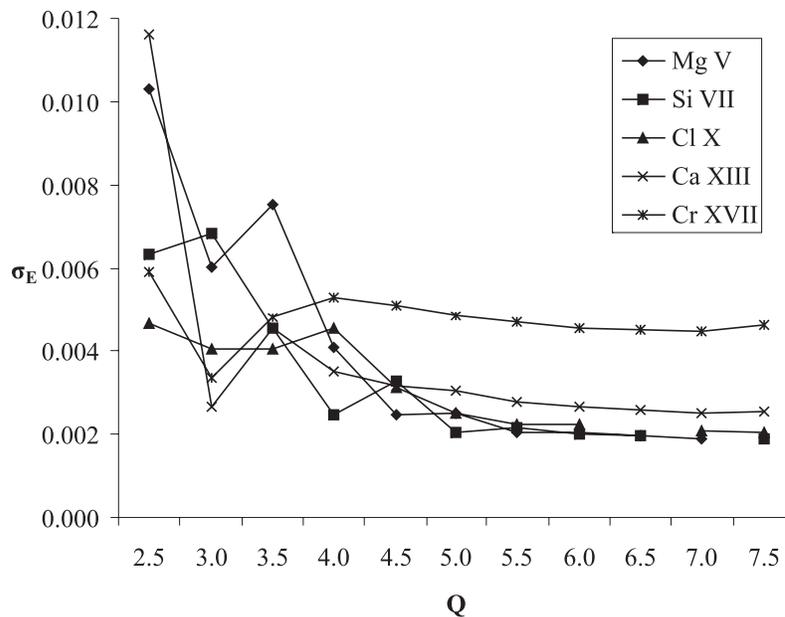


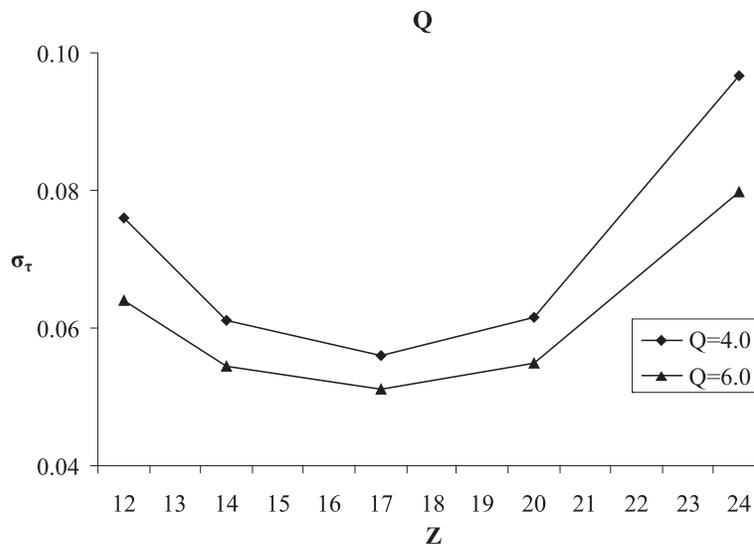
Рис. 3. Относительные средние квадратичные отклонения для возбужденных уровней энергии

полученная в случае иона *Cr XVII*. Это скорее всего не связано с существенным уменьшением точности расчетов, а свидетельствует о возможных неточностях в идентификации некоторых возбужденных уровней этого иона.

Зависимость σ_τ от заряда ядра при $Q = 4$ и приведена на рис. 4. Как видно из графиков, с ростом заряда ядра получаемая погрешность сначала убывает, однако, потом начинает резко возрастать. Скорее всего это связано как с быстрым убыванием значений радиационных времен жизни при повышении степени ионизации, так и с повышением влияния релятивистских эффектов на матричные элементы оператора перехода. Как показано в [5], при использовании приближения Брейта-Паули совпадение между двумя формами оператора перехода возможно только при учете дополнительных релятивистских поправок.

Заключение

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что при реальных расчетах спектральных характеристик атомов и ионов с применением высокоэффективных радиальных орбиталей (решений многоконфигурационных уравнений или трансформированных радиальных орбиталей) для достижения высокой точности необходимо использовать значение параметра отбора конфигураций не меньше чем 6 для различнейших степеней ионизации. Дальнейшее повышение значения Q оказывает малое влияние на значения всех рассмотренных усредненных характеристик и, соответственно, точность получаемых результатов. В то же время, большие значения Q существенно повышают количество учитываемых поправочных конфигураций и из-за этого трудоемкость вычислений. Как расчеты проведенные при выполнении данной работы, так и исследования проводимые ранее показали, что

Рис. 4. Зависимость σ_τ от заряда ядра при $Q = 4$

некоторое повышение точности результатов может быть достигнуто увеличением базиса используемых РО. При этом необходимо учитывать функции с большими значениями орбитального момента, чем учитывались в данной работе. Дальнейшее уточнение характеристик электрических дипольных переходов в случае высокозарядных ионов, рассчитываемых с использованием оператора прехода в форме "скорости", должно быть в первую очередь связано с учетом релятивистских поправок в соответствующем матричном элементе.

Литература

- [1] Богданович, П. Исследование свойств трансформированных радиальных орбиталей / П. Богданович, С. Шаджювене // Lithuanian Journal of Physics, 1998. – V. 38(2). – С. 152–167
- [2] Богданович, П. Учет корреляционных поправок к межконфигурационным матричным элементам / П. Богданович, Г. Гайгалас, А. Момкаускайте // Lithuanian Journal of Physics, 1998. – V. 38(5). – С. 443–451
- [3] www.nist.gov
- [4] Теоретический расчет длин волн и сил осцилляторов $2p-3l$ переходов в ионах $Mg V$, $Si VII$ и $S IX$ / П. Богданович [и др.] // Lithuanian Journal of Physics. – 1999. – V. 39(1). С.11-26
- [5] Bogdanovich, P. Investigation of accuracy of configuration interaction for oxygen isoelectronic sequence/ P. Bogdanovich, D. Majus, T. Pakhomova // Journal Physica Scripta. – 2006. – V. 74. – P. 558–562

Поступила в редакцию 26/XII/2006;
в окончательном варианте — 26/XII/2006.

INVESTIGATION OF ACCURACY OF SPECTRAL CHARACTERISTICS DEPENDING ON QUANTITY OF CORRECTION CONFIGURATIONS

© 2007 T.E. Pakhomova³ P.O. Bogdanovich⁴

Accuracy of obtained spectral characteristics depending on quantity of used basis of correction configurations for various ions isoelectronic sequences of oxygen is investigated. The first raised configurations are considered as the basic, and. In calculation of spectral characteristics the account of interaction of configurations by basis transformed radial orbitals with the varied parameter is taken. The admixed configurations are selected according to their influence evaluated in the second order of perturbation theory.

Paper received 26/*XII*/2006.

Paper accepted 26/*XII*/2006.

³Pakhomova Tatyana Egorovna (taniu@bk.ru), Dept. of General and Theoretical Physics, Yakut State University, 677011, Russia, Yakutsk.

⁴Bogdanovich Pavel Olegovich, Institute of Theoretical Physics and Astronomy of Vilnius University, Lithuania, 01108, Vilnius.