

## РЕЗОНАНСИ В РОЗСІЯННІ ЕЛЕКТРОНІВ НА АТОМІ КАЛЬЦІЮ

В. Ф. Гедеон<sup>1</sup>, В. Ю. Лазур<sup>2</sup>, С. В. Гедеон, О. В. Єгіазарян

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет,  
вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000, Україна

<sup>2</sup>e-mails: volodymyr.lazur@uzhnu.edu.ua, sergej.gedeon@uzhnu.edu.ua, oksana.yehiazarian@uzhnu.edu.ua

(Отримано 04 листопада 2021 р.; в остаточному вигляді — 21 грудня 2021 р.; прийнято до друку — 21 грудня 2022 р.; опубліковано онлайн — 07 лютого 2022 р.)

Із використанням залежних від терму неортогональних орбіталей та  $B$ -сплайнів як базисних функцій розроблено розширену БСР-версію методу  $R$ -матриці, яка забезпечує ефективне врахування ефектів електронної кореляції та поляризації мішені налітаючим електроном. За допомогою даної версії проведено систематичне дослідження розсіяння електронів на нейтральному атомі кальцію в діапазоні енергій зіткнення до 4.3 еВ. Для точного представлення хвильових функцій мішені використано метод сильного зв'язку з набором залежних від терму неортогональних орбіталей та сплайн-представленням для базисних функцій. Розклад сильного зв'язку включає 39 зв'язаних станів нейтрального кальцію, що охоплюють усі стани від основного до  $4s8s\ ^1S$ . Виявлено сильну чутливість перерізів розсіяння до ефектів електронної кореляції як у  $N$ -електронній мішені, так і в  $(N+1)$ -електронній системі зіткнення. Показано, що врахування валентних і корвалентних електронних кореляцій шляхом змішування конфігурації основного стану атома-мішені з додатковими конфігураціями з одно- та двократно збудженим кором значно поліпшує узгодження обчислених інтегральних та парціальних перерізів  $e+Ca$ -розсіяння з експериментом. Детально досліджена складна резонансна структура проінтегрованих за кутом повних перерізів пружного  $e+Ca$ -розсіяння та збудження станів  $4s4p\ ^3P^o$ ,  $3d4s\ ^3D^e$ ,  $3d4s\ ^1D^e$ ,  $4s4p\ ^1P^o$  та  $4s5s\ ^3S^e$  атома  $Ca$  електронним ударом. Спостережувані структури пов'язано з конкретними автовідривними станами системи налітаючий електрон+атом  $Ca$ . Визначено положення й ширини виявлених резонансів та проведено їх спектроскопічну класифікацію.

**Ключові слова:** електрон, атом кальцію, розсіяння, збудження, йонізація, метод  $R$ -матриці з  $B$ -сплайнами, неортогональні орбіталі, резонанси.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.26.1301>

### І. ВСТУП

Від часу створення й досі фізика електронних й атомних зіткнень відіграє фундаментальну роль як у розвитку квантової теорії, так і в її численних застосуваннях. Відомості про елементарні процеси взаємодії електронів з атомами та йонами необхідні під час розв'язування багатьох задач атомної та ядерної фізики, фізики й хімії плазми та керованого термоядерного синтезу, фізики верхніх шарів атмосфери й астрофізики, квантової електроніки та ін. Упродовж тривалого часу вивчення електрон-атомних ( $e+A$ ) зіткнень обмежувалося з'ясуванням принципових особливостей та основних механізмів пружних і непружних процесів, як-от: збудження та йонізація найпростіших атомних систем, що містять невелику кількість електронів. Головне завдання теорії полягало насамперед у тому, щоб розрахувати інтегральні перерізи та константи швидкостей реакцій за допомогою відомих квантовомеханічних методів: сильного зв'язку каналів (СЗК),  $R$ -матриці, спотворених хвиль (СХ), тощо. Утім, необхідні в різних ділянках сучасної фізики й нової техніки відомості про елементарні процеси  $e+A$ -зіткнення не обмежуються даними про повні перерізи, але й включають детальніші характеристики, як наприклад спектри та кутові розподіли продуктів реакцій. Із розвитком техніки фізичного експерименту з'явилася можливість "розгорнути" багато які процеси за енергією та кутом розсіяння. Ці

розгортки — диференціальні перерізи розсіяння — нагадують спектрограми, структура яких містить найдетальніші відомості про динаміку зіткнення й структуру самих атомів та йонів.

Розвиток сучасної техніки експерименту (метод перекресних пучків, техніка збігів, застосування синхротронного випромінювання та ін.) відкрило нові можливості й перспективи дослідження електрон-атомних зіткнень. Значно розширилося коло досліджуваних атомних систем, підвищилася чутливість, точність і детальність вимірювань і, як наслідок, виявилася можливим отримати якісно нову інформацію про властивості взаємодійних частинок та елементарних процесів із їхньою участю. Інтенсивні експериментальні дослідження електрон-атомних зіткнень протягом останніх десятиліть [1] указують на сильну залежність результатів вимірювань від індивідуальних особливостей структури атома-мішені та продуктів реакції. При цьому виявилася, що навіть у добре розроблених ділянках, як-от резонансне та пружне розсіяння, є багато невирішених питань. Досі немає повної відповіді на вельми загальні питання про роль багатоелектронних кореляцій, поляризаційних явищ, ефектів зв'язку каналів та релаксації квантової орбіти збудженого електрона в процесах резонансного розсіяння повільних електронів на складних багатоелектронних атомах та йонах. Незважаючи на певний прогрес, досягнутий у вирішенні цих питань, уже на початку 2000-х років стало зрозуміло, що настав час



для розробки нових та вдосконалення наявних методів дослідження процесів  $e+A$ -розсіяння, які за своєю точністю задовольняють вимоги сучасного експерименту й найбільш ефективно та повно враховують усе тонші деталі структури атома-мішені. Комбінація нових теоретичних підходів, нових обчислювальних методів, реалізація цих методів у вигляді відповідних пакетів прикладних програм — усе це стимулювало подальший розвиток теорії електрон-атомних зіткнень і наклало відбиток на всю сучасну діяльність у цій вельми складній ділянці. Така діяльність виявилася плідною й для нашої дослідницької групи, унаслідок чого в наших працях [2–4] розроблено нову, так звану БСР-версію  $R$ -матричного методу (B-Spline R-matrix (BSR) method). Різні застосування цієї версії, яким присвячені праці [5–16], демонструють широкі можливості цього методу.

Фізика низькоенергетичного непружного розсіяння електронів на складних атомах чи йонах має низку важливих особливостей. Крім прямого кулонівського збудження атомів (йонів), а також їх прямої йонізації, непружне розсіяння електронів характеризується можливістю утворення в процесі зіткнення так званих автойонізаційних станів (AIC) системи “мішень+налітаючий електрон”, оже-розпад яких приводить до складної резонансної структури перерізів розсіяння.

Резонансний аналіз  $e+A$ -розсіяння часто ґрунтується на однорівневій формулі Брейта–Вігнера для ізольованих резонансів, що не перекриваються. Однак для двох резонансних станів за близьких енергій в одній і тій самій парціальній хвилі визначення параметрів резонансів стає доволі складною справою й вимагає узагальнення однорівневого формалізму Брейта–Вігнера на багатоканальний випадок. Простий і доволі загальний метод аналізу комплексних резонансних структур у багатоканальних системах, розроблений у працях Шимамура та ін. [17–20], ґрунтується на концепції “повного розділення просторів резонансних і нерезонансних каналів” і використовує властивості суми власних фаз та її похідної по енергії. Як новітні розвідки цього методу [21], так і його застосування в різних ділянках фізики зіткнень (див., наприклад, [22]) засвідчують важливе значення й актуальність такого підходу. Саме цей метод використано в цій праці для дослідження складної резонансної структури перерізів  $e+Ca$ -розсіяння. Особливий інтерес до вивчення процесів розсіяння електронів на атомі  $Ca$  протягом останніх десятиріч викликаний відкриттям [23, 24] стабільного від’ємного йона  $Ca^-$  у стані  $4s^2 4p^2 P$ . Цей чудовий результат дозволив по-новому поглянути на теоретичний опис низькоенергетичного  $e+Ca$ -розсіяння.

Ця праця побудована так. Другий розділ присвячено систематичному викладу фізичних основ методу сильного зв’язку каналів (СЗК) і методу  $R$ -матриці та їх модифікацій, що базуються на застосуванні неортогональних орбіталей та  $B$ -сплайнів як базисних функцій. Після короткого опису електронної структури атома-мішені  $Ca$  ми підсумовуємо в розділі III найва-

жливіші особливості обчислювальної схеми пропонованої БСР — версії методу  $R$ -матриці. У розділі IV коротко розглядаємо основні прийоми, використані для дослідження резонансів в  $e+Ca$ -розсіянні рамках згаданої вище концепції “просторів резонансних і нерезонансних каналів” [17–21]. У розділі V проаналізовано резонансну структуру в енергетичних залежностях проінтегрованих за кутом повних перерізів пружного  $e+Ca$ -розсіяння та збудження станів  $4s4p^3 P^o$ ,  $3d4s^3 D^e$ ,  $3d4s^1 D^e$ ,  $4s4p^1 P^o$  та  $4s5s^3 S^e$  атома  $Ca$  електронним ударом. У завершальному розділі підсумовано одержані результати.

## II. МЕТОДИ РОЗРАХУНКУ РОЗСІЯННЯ ЕЛЕКТРОНІВ НА АТОМАХ

У цьому розділі коротко розглянемо метод сильного зв’язку каналів (СЗК) і метод  $R$ -матриці та їх модифікації, що ґрунтуються на застосуванні залежних від терму неортогональних орбіталей та  $B$ -сплайнів як базисних функцій.

### A. Метод сильного зв’язку каналів

У цьому розділі в межах методу СЗК розглянуто багатоканальну квантову задачу розсіяння повільних електронів на складних атомах. У схемі  $LS$ -зв’язку стан системи  $e+A$  характеризується набором квантових чисел  $\Gamma \equiv (\gamma L S M_L M_S \pi)$ , де  $L$ ,  $S$ ,  $M_L$ ,  $M_S$  і  $\pi$  — повний орбітальний і спіновий моменти, їх проекції на задану вісь та парність повної  $(N+1)$ -електронної системи відповідно,  $\gamma \equiv (L_i S_i M_{L_i} M_{S_i} \pi_i)$  — аналогічний набір квантових чисел мішені  $A$  в  $i$ -му стані. Хвильова функція  $\Psi_\alpha^\Gamma(X, x_{N+1})$ , що описує розсіяння електрона на  $N$ -електронній мішені  $A$ , є розв’язком рівняння Шрединґера (в атомних одиницях:  $e = m_e = \hbar = 1$ )

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

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

з певними граничними умовами задачі  $e+A$ -розсіяння. Тут  $r_{ij}$  — відстань між електронами  $i$  та  $j$ ,  $r_i$  — відстань від  $i$ -го електрона до ядра,  $H_{N+1}$  — гамільтоніан  $(N+1)$ -електронної системи “атом+налітаючий електрон”,  $N$  — кількість електронів в атомі-мішені  $A$ ,  $Z$  — заряд ядра,  $E$  — повна енергія системи  $e+A$ ,  $x_i \equiv (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  — просторові та спінові координати  $i$ -го електрона,  $X \equiv (x_1, \dots, x_N)$  позначає сукупність просторових і спінових координат усіх  $N$  електронів атома-мішені  $A$ . Нижній індекс  $\alpha$  у функції  $\Psi_\alpha^\Gamma(X, x_{N+1})$ , яку часто називають хвильовою функцією зіткнення, характеризує початкові умови й зазвичай позначає вхідний канал розсіяння. Хвильову функцію зіткнення  $\Psi_\alpha^\Gamma(X, x_{N+1})$  можна записати у вигляді

розкладу за повним набором  $N$ -електронних хвильових функцій  $\Phi_i(X) \equiv \Phi_i(x_1, \dots, x_N)$  мішені А, які є власними станами гамільтоніана  $H_N$ . Коефіцієнти такого розкладу відіграють роль хвильової функції налітаючого електрона. У практичних розрахунках цей розклад записують так:

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

Тут  $A$  — оператор антисиметризації,  $n$  — кількість каналів,  $m$  — кількість кореляційних функцій  $\chi_j^\Gamma$ , включених у другу суму розкладу (2),  $F_{i\alpha}^\Gamma(r)$  — радіальна

хвильова функція розсіяного електрона в  $i$ -му каналі. Індекс  $\alpha$  характеризує початкові умови й зазвичай позначає вхідний канал розсіяння. На практиці переважно в розклад (2) включають усі члени, що відповідають відкритим каналам, і лише скінченну кількість членів, які описують енергетично закриті канали.

Позначмо через  $k_i l_i m_i m_{s_i}$  квантові числа налітаючого електрона. Хвильові функції каналів  $\bar{\Phi}_i^\Gamma$  містять атомні хвильові функції  $\Phi_i(x_1, \dots, x_N)$  та спінову  $\chi_{\frac{1}{2}m_{s_i}}$  й кутову  $Y_{l_i m_i}$  частини хвильової функції налітаючого електрона, які зв'язані між собою згідно з правилами векторного додавання моментів. У випадку нерелятивістського гамільтоніана  $H_{N+1}$  цей зв'язок відповідає фіксованим значенням повного орбітального моменту  $L$  та повного спіну  $S$  (кожен із яких комутує з гамільтоніаном  $H_{N+1}$ ). При цьому розклад функції каналів  $\bar{\Phi}_i^\Gamma$  за станами мішені  $\Phi_i$  має вигляд

$$\bar{\Phi}_i^\Gamma(x_1, \dots, x_N; \hat{\mathbf{r}}_{N+1}, \sigma_{N+1}) = \sum_{M_{L_i} m_{l_i}} \sum_{M_{S_i} m_{s_i}} (L_i M_{L_i}, l_i m_{l_i} | L M_L) \times (S_i M_{S_i}, \frac{1}{2} m_{s_i} | S M_S) \Phi_i(x_1, \dots, x_N) Y_{l_i m_{l_i}}(\hat{\mathbf{r}}_{N+1}) \chi_{\frac{1}{2}m_{s_i}}(\sigma_{N+1}), \quad (3)$$

де використано стандартні позначення для коефіцієнтів Клебша–Гордана.

Хвильову функцію континууму  $F_{i\alpha}^\Gamma(r)$ , що описує радіальний рух розсіяного електрона в  $i$ -му каналі, визначаємо так:

$$F_{i\alpha}^\Gamma(r) \equiv F_{k_i l_i \alpha}^\Gamma(r), F_{i\alpha}^\Gamma(0) = 0, \varepsilon_i = k_i^2/2. \quad (4)$$

Повна енергія  $(N+1)$  електронної системи —  $E = E_i(Z, N) + \varepsilon_i$ , причому  $E_i(Z, N)$  — енергія атомного стану, що відповідає каналу  $i$ , а  $\varepsilon_i = k_i^2/2$  — кінетична енергія налітаючого електрона (в атомних одиницях). Якщо величина  $(E - E_i)$  додатна, що відповідає відкритому каналу, то функція континууму  $F_{i\alpha}^\Gamma(r)$  на нескінченності містить розбіжну хвилю, у протилежному разі ( $(E - E_i) < 0$ ) функція  $F_{i\alpha}^\Gamma(r)$  квадратично інтегровна.

Розклад повної хвильової функції (2)  $(N+1)$ -електронної системи здійснюється за набором станів і псевдостанів мішені, хвильові функції яких  $\Phi_i(X)$  будуються у вигляді лінійної комбінації

$$\Phi_i(X) = \sum_j c_{ij} \varphi_j(x_1, \dots, x_N), \quad (5)$$

де  $\varphi_j$  — заданий набір антисиметризованих одноконфігураційних функцій, що відповідають певному стану  $L_i S_i \pi_i$  мішені. Енергетичний спектр  $E_i(Z, N)$  мішені А і коефіцієнти розкладу  $c_{ij}$  можна визначити із умови діагоналізації  $N$ -електронного гамільтоніана  $H_N$  на функціях вигляду (5):

$$\langle \Phi_i | H_N | \Phi_j \rangle = E_i(Z, N) \delta_{ij}. \quad (6)$$

У межах багатоконфігураційного методу Гартрі–Фока (БКГФ) функції конфігураційних станів (ФКС)

$\varphi_j(x_1, \dots, x_N)$  можна записати у вигляді антисиметризованого добутку одноелектронних хвильових функцій  $\varphi_{\alpha_j}(x_j)$ . Якщо спін-орбітальна взаємодія несуттєва, то хвильову функцію окремого електрона в центральному полі можна подати у вигляді добутку просторової та спінової функцій:

$$\varphi_{\alpha_j}(x) = \varphi_{n_j l_j m_j}(\mathbf{r}) \chi(m_s | \sigma) = \frac{1}{r} P_{n_j l_j}(r) Y_{l_j m_j}(\hat{\mathbf{r}}) \chi(m_s | \sigma), \quad (7)$$

де  $n_j$ ,  $l_j$  і  $m_j$  — відповідно, головне, азимутальне й магнітне квантові числа,  $m_s$  — проекція спіну, а  $\alpha_j$  — скорочене позначення набору квантових чисел  $n_j$ ,  $l_j$ ,  $m_j$  і  $m_s$ . Принциповим питанням є вибір типу радіальних одноелектронних хвильових функцій  $P_{n_j l_j}(r)$  (аналітичних орбіталей слетерівського типу, гартрі-фоківських у самоузгодженому полі чи радіальних орбіталей  $P_{n_j l_j}(r)$  у простих статичних модельних потенціалах) і конфігурацій, уключених у розклад (5) станів і псевдостанів мішені. У наступному розділі ми обговоримо всі ці питання й програмні коди, які дозволяють обчислити ці орбіталі й атомні стани. А тут лише зазначимо, що розв'язки матричного рівняння (6) визначають власні значення енергії атома-мішені.

Друга сума в правій частині розкладу (2) містить квадратично інтегровані кореляційні функції  $\chi_j^\Gamma(X, x_{N+1})$ , які описують зв'язані стани  $(N+1)$ -електронної системи й мають таку саму кутову симетрію, що й  $\Psi_\alpha^\Gamma(X, x_{N+1})$ . Ці функції слугують для покращення опису станів системи на малих відстанях від ядра й часто приводять до швидшої збіжності розкладу (2). За допомогою функцій  $\chi_j^\Gamma$  також можна

врахувати вплив деяких автовідривних станів (АВС) від'ємного йона  $A^-$ , які проявляються в розсіянні електронів на нейтральних атомах  $A$ . У практичних розрахунках кореляційні функції  $\chi_j^\Gamma$  найчастіше використовують для усунення обмежень, що накладаються на хвильову функцію зіткнення  $\Psi_\alpha^\Gamma$  умовою ортогональності функцій  $F_{i\alpha}^\Gamma$  усім радіальним орбіталям мішені  $P_{n_j l_j}$  тієї ж симетрії [25]:

$$\langle P_{n_j l_j} | F_{i\alpha}^\Gamma \rangle = \int_0^\infty P_{n_j l_j}(r) F_{i\alpha}^\Gamma(r) dr = 0 \quad \text{при } l_i = l_j. \quad (8)$$

Умова ортогональності (8) є, безперечно, суто “технічним” припущенням, оскільки радіальні орбіталі  $P_{n_j l_j}$  і  $F_{i\alpha}^\Gamma$  обчислюють у різних потенціалах. Вона не впливає з основних вимог квантової механіки й була впроваджена в методі СЗК з міркувань зручності обчислень. Унаслідок обмежень, що накладаються на функцію зіткнення  $\Psi_\alpha^\Gamma$  умовою ортогональності (8), налітаючий електрон не може бути віртуально захоплений в одну з незаповнених підоболонки, урахованих у розкладі (5) станів і псевдостанів мішені. У межах стандартного методу СЗК можливість такого захоплення, як зазначено вище, враховується включенням у розклад (2) спеціальних додаткових кореляційних функцій  $\chi_j^\Gamma$ . Однак такий спосіб урахування резонансних ефектів не є найбільш економним і часто призводить до появи нефізичної псевдорезонансної структури в перерізах розсіяння та до необхідності розв'язання громіздкої системи зв'язаних інтегродиференціальних рівнянь для  $F_{i\alpha}^\Gamma$ . Щоб уникнути цих утруднень, збільшити точність теорії та розширити сферу її застосування, ми повинні відмовитися від умови “вимушеної” ортогональності (8) функцій континууму  $F_{i\alpha}^\Gamma$  до радіальних орбіталей мішені  $P_{n_j l_j}$ . При цьому окремо вводимо в другу суму розкладу (2) спеціальний набір кореляційних функцій  $\chi_j^\Gamma$ , який ураховує вплив деяких автоіонізаційних станів, немає потреби, оскільки тепер перша сума в розкладі (2) містить хвильові функції таких станів.

Підставляючи в рівняння Шредингера (1) функцію зіткнення  $\Psi_\alpha^\Gamma$  у вигляді (2) і проєкціюючи це рівняння почергово на хвильові функції мішені  $\Phi_i$  та кореляційні функції  $\chi_j^\Gamma$ , можна дістати систему зв'язаних інтегродиференціальних рівнянь для радіальних функцій  $F_i \equiv F_{i\alpha}^\Gamma(r)$ :

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + \frac{2Z}{r} + k_i^2 \right) F_i(r) = 2 \sum_j (V_{ij} + W_{ij} + X_{ij}) F_j(r). \quad (9)$$

Тут  $k_i^2 = 2[E - E_i(Z, N)]$ ,  $V_{ij}$  — прямий локальний потенціал, а інтегральні оператори нелокального обмінного  $W_{ij}$  та нелокального кореляційного  $X_{ij}$  потенці-

алів визначаємо так:

$$W_{ij} F_j = \int_0^\infty W_{ij}(r, r') F_j(r') dr', \quad (10)$$

$$X_{ij} F_j = \int_0^\infty X_{ij}(r, r') F_j(r') dr'.$$

Загальні вирази для операторів  $V_{ij}$ ,  $W_{ij}$  та  $X_{ij}$  дуже громіздкі й у явному вигляді були записані лише для розсіяння електрона на простих атомах. Проте для складних атомів та йонів їх можна сконструювати за допомогою програмного коду [4].

## Б. Метод $R$ -матриці та його модифікації

Роз'яснимо основи стандартного методу  $R$ -матриці, у якому задача діагоналізації гамільтоніана на просторі як відкритих, так і закритих каналів зводиться, по суті, до розв'язування системи алгебраїчних рівнянь. Відмітна особливість методу  $R$ -матриці полягає в тому, що весь конфігураційний простір  $(N + 1)$ -електронної системи “атом + налітаючий електрон” розбивається на дві ділянки: внутрішню  $r \leq a$ , де всі частинки системи (електрони та ядро) попарно близькі одна до одної і сильно взаємодіють між собою, і зовнішню  $r > a$ , у якій розсіяний електрон “чутливий” лише до локального потенціалу взаємодії з атомом. Радіус внутрішньої ділянки  $a$  вибираємо мінімальним, але таким, щоб усі радіальні хвильові функції  $P_{n_j l_j}$  атомних електронів із заданою точністю оберталися в нуль за  $r > a$ . У цьому методі обчислюємо  $R$ -матрицю, яку визначаємо з рівняння

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

розв'язуючи задачу про  $e+A$ -зіткнення у внутрішній ділянці  $r \leq a$ . Тут  $F_j$  і  $dF_j/dr_{N+1}$  — розв'язки системи рівнянь (9) на межі  $r = a$ , причому вибір параметрів  $b_j$  може бути довільним. Розв'яжімо задачу про  $e+A$ -зіткнення у внутрішній ділянці. Для цього запишемо повну хвильову функцію  $(N + 1)$ -електронної системи при заданій енергії  $E$  у вигляді розкладу

$$\Psi_E^\Gamma = \sum_k A_{Ek}^\Gamma \Psi_k^\Gamma. \quad (12)$$

Подібно до (2), сконструюємо для кожного набору квантових чисел  $LS\pi$  незалежний від енергії дискретний базис  $(N + 1)$ -електронних функцій

$$\begin{aligned} \Psi_k^\Gamma(X, x_{N+1}) = & A \sum_{i,j} \bar{\Phi}_i^\Gamma(X; \hat{\mathbf{r}}_{N+1}, \sigma_{N+1}) \frac{u_j(r_{N+1})}{r_{N+1}} c_{ijk}^\Gamma \\ & + \sum_i \chi_i^\Gamma(X, x_{N+1}) d_{ik}^\Gamma, \end{aligned} \quad (13)$$

де функції  $\bar{\Phi}_i^\Gamma$  і  $\chi_i^\Gamma$  мають такий самий зміст, як і в розкладі (2). Зазначимо тепер, що в першій сумі правої

частини рівності (13) ми розклали радіальні орбіталі розсіяного електрона  $F_{i\alpha}^\Gamma$  за базисними функціями  $u_j$ , які задані на скінченному інтервалі  $0 \leq r \leq a$  і задовольняють такі граничні умови:

$$u_j(0) = 0, \quad a \left. \frac{du_j}{dr} \right|_{r=a} = bu_j(a), \quad (14)$$

де  $b$  — довільна дійсна стала. Для базисних функцій  $u_j$ , що задовольняють граничні умови (14), гамільтоніан  $H_{N+1}$  у внутрішній ділянці не є ермітовим унаслідок того, що поверхневі члени не обертаються в нуль за  $r = a$ . Однак ці члени можна вилучити за допомогою оператора Блоха [26]

$$L_{N+1} \equiv \sum_{i=1}^{N+1} \frac{1}{2} \delta(r_i - a) \left( \frac{d}{dr_i} - \frac{b-1}{r_i} \right). \quad (15)$$

Тепер рівняння Шредингера (1) доцільно переписати так:

$$(H_{N+1} + L_{N+1} - E)\Psi = L_{N+1}\Psi. \quad (16)$$

Використовуючи розклад функції Гріна  $(H_{N+1} + L_{N+1} - E)^{-1}$  оператора лівої частини рівняння (16) за дискретним базисом  $\Psi_k^\Gamma$ , формальний розв'язок рівняння Шредингера (1) можна подати у вигляді

$$|\Psi^\Gamma\rangle = \sum_k |\Psi_k^\Gamma\rangle \frac{1}{E_k^\Gamma - E} \langle \Psi_k^\Gamma | L_{N+1} | \Psi^\Gamma \rangle_{\text{int}}. \quad (17)$$

Коефіцієнти  $c_{ij}^\Gamma$  і  $d_{ik}^\Gamma$  розкладу (13) визначаємо водночас із власними значеннями енергії  $E_k^\Gamma$  за числової діагоналізації матриці модифікованого гамільтоніана  $H_{N+1} + L_{N+1}$  на дискретному базисі  $\Psi_k^\Gamma$  (13):

$$\langle \Psi_k^\Gamma | H_{N+1} + L_{N+1} | \Psi_{k'}^\Gamma \rangle_{\text{int}} = E_k^\Gamma \langle \Psi_k^\Gamma | \Psi_{k'}^\Gamma \rangle_{\text{int}}. \quad (18)$$

Тут інтегрування за радіальними змінними обмежується внутрішньою  $R$ -матричною ділянкою. Оскільки на базисні функції  $u_j$  накладені граничні умови (14), то спектр  $E_k^\Gamma$  є дискретним. Обчислені власні значення  $E_k^\Gamma$  ермітової матриці  $\langle \Psi_k^\Gamma | H_{N+1} + L_{N+1} | \Psi_{k'}^\Gamma \rangle$  є дійсними і утворюють дискретизований континуум.

Суть пропонованого в наших працях [2, 3], [5–15] методу дискретизації континууму  $(N+1)$ -електронної системи “атом+налітаючий електрон” полягає в зображенні як зв'язаних орбіталей мішені  $P_{n_j l_j}(r)$ , так і орбіталей розсіяного електрона  $F_{i\alpha}^\Gamma(r)$  у вигляді розкладу за повним скінченним набором  $\{B_i\}_{i=1}^n$  базисних сплайнів  $B_i$  і подальшої одноразової діагоналізації матриці самоспряженого гамільтоніана системи  $H_{N+1} + L_{N+1}$  на дискретному базисі (13). Основна зручність такого методу дискретизації континууму полягає в тому, що матриця повного гамільтоніана  $H_{N+1} + L_{N+1}$  має в  $B$ -сплайновому базисі сильно

розріджену, а саме: стрічкову структуру, що суттєво спрощує розв'язання відповідної системи алгебраїчних рівнянь. Водночас  $B$ -сплайни найкращим чином підходять для створення обчислювальних методів теорії розсіяння. Обчислення матриці гамільтоніана  $H_{N+1} + L_{N+1}$  в дискретному базисі (13) та її діагоналізацію можна провести за допомогою програмного коду [4] для кожного фіксованого набору квантових чисел  $LS\pi$ .

Проекціюючи рівняння (17) на функції каналів  $\bar{\Phi}_i^\Gamma$  і виконуючи обчислення в точці  $r = a$ , приходимо до формули (11), у якій елементи  $R$ -матриці визначаємо виразом

$$R_{ij}^\Gamma(E) = \frac{1}{2a} \sum_k \frac{w_{ik}^\Gamma(a) w_{jk}^\Gamma(a)}{E_k^\Gamma - E}. \quad (19)$$

Для скорочення запису у формулах (11) і (19) уведемо позначення для наведених радіальних хвильових функцій  $F_i^\Gamma$  та поверхневих амплітуд  $w_{ik}^\Gamma$ :

$$F_i^\Gamma(r_{N+1}) = r_{N+1} \langle \bar{\Phi}_i^\Gamma | \Psi_k^\Gamma \rangle', \quad (20)$$

$$w_{ik}^\Gamma(a) = a \langle \bar{\Phi}_i^\Gamma | \Psi_k^\Gamma \rangle'_{r_{N+1}=a}.$$

Штрихи у виразах (20) указують, що інтегрування в матричних компонентах  $\langle \bar{\Phi}_i^\Gamma | \Psi_k^\Gamma \rangle$  функцій  $\bar{\Phi}_i^\Gamma$  потрібно проводити за просторовими й спіновими координатами всіх електронів, крім радіальної координати  $r_{N+1}$  розсіяного електрона.

Одержані співвідношення для  $R$ -матриці (19) та орбіталей неперервного спектра (11) описують процес розсіяння електронів на атомах чи йонах у внутрішній  $R$ -матричній ділянці. Разом із виразом для коефіцієнтів  $A_{Ek}^\Gamma$  розкладу (12),

$$\begin{aligned} A_{Ek}^\Gamma &= \frac{1}{2a} (E_k^\Gamma - E)^{-1} \sum_i w_{ik}(a) \left( a \frac{dF_i^\Gamma}{dr} - b F_i^\Gamma \right)_{r=a} \\ &= \frac{1}{2a} (E_k^\Gamma - E)^{-1} \mathbf{w}^T \mathbf{R}^{-1} \mathbf{F}^\Gamma, \end{aligned} \quad (21)$$

вони дозволяють обчислити хвильову функцію зіткнення  $\Psi_E^\Gamma$  у внутрішній ділянці для будь-якого значення повної енергії системи  $E$ . Використовуючи співвідношення (11), (19)–(21), можна коректно визначити  $K$ - та  $S$ -матриці за допомогою процедури зшивання розв'язків у внутрішній ділянці з асимптотичними розв'язками в зовнішній ділянці:

$$F_{i\alpha}^\Gamma(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} k_i^{-1/2} [\delta_{i\alpha} \sin \xi_i(r) + K_{i\alpha} \cos \xi_i(r)]. \quad (22)$$

Тут  $K_{i\alpha}$ -елементи  $K$ -матриці, а

$$\xi_i(r) = k_i r - l_i \pi / 2 + \eta_i \ln(2k_i r) + \arg \Gamma(l_i + 1 - i\eta_i) \quad (23)$$

— асимптотична фаза регулярної кулонівської функції з  $\eta_i = -(Z - N)/k_i$ ;  $\arg \Gamma(l_i + 1 - i\eta_i)$  — фаза  $\Gamma$ -функції комплексного аргументу. Деталі процедури зшивання розв'язків ретельно описано в наших працях [2, 7]. Матрицю розсіяння  $S_{i\alpha}$  і матрицю переходу

$T_{i\alpha}$  з розмірностями  $n \times n$  можна визначити за допомогою відомих матричних співвідношень

$$S = 1 + T = \frac{1 + iK}{1 - iK}. \quad (24)$$

Ці матриці в подальшому використовуємо для розрахунку перерізів розсіяння та всіх інших спостережуваних величин.

Під час конкретних розрахунків процесів  $e+A$ -розсіяння найбільша частина машинного часу витрачається на обчислення матричних елементів у рівнянні (18) та діагоналізацію самоспряженого гамільтоніана  $H_{N+1} + L_{N+1}$  у дискретному базисі  $\Psi_k^\Gamma$  (13). Однак цю трудомістку процедуру необхідно виконати лише один раз, після чого  $R$ -матрицю можна визначити за формулою (19) у всьому діапазоні енергій. Енергетичну залежність  $R$ -матриці обчислюємо тільки енергетичним знаменником у формулі (19). Це дозволяє проводити детальні розрахунки в широкому енергетичному інтервалі з дрібним кроком по енергії, практично здійснити вихід у комплексну площину енергій для розрахунку полюсів  $R$ -матриці і т.д.

Вибір того чи іншого зображення (12), (13) для хвильової функції зіткнення  $\Psi_E^\Gamma$  пов'язаний переважно зі збіжністю, стійкістю й точністю обчислень. При цьому точність результатів значною мірою залежить від вибору базисних функцій  $u_j$ . Проведений в наших працях [7–15] аналіз основних рівнянь теорії  $R$ -матриці показує, що основні труднощі цього методу (зокрема, слабка збіжність розкладу (12)) можна обійти, якщо замість базису чисельних функцій  $u_j$  використовувати базисні сплайни  $B_i$  з компактними носіями у внутрішній ділянці  $r \leq a$ . У практичних розрахунках використання  $B$ -сплайнів як базисних функцій  $u_j$  значно прискорює обчислювальний процес, забезпечуючи при цьому необхідну точність сплайн-апроксимації хвильових функцій. Так можна уникнути необхідності введення в діагональні матричні елементи (19) так званих поправок Баттла [27].

Базисні сплайни  $B_i$  володіють властивостями, немовби спеціально призначеними для вирішення обчислювальних проблем  $R$ -матричного методу. Ідея застосування базисних сплайнів  $B_i$  в теорії  $R$ -матриці пов'язана з кількома важливими моментами. По-перше, математичну основу можливості використання  $B$ -сплайнів як базисних функцій  $u_j$  становлять їх фінітні властивості. А саме, кожен  $B$ -сплайн має асоційований з  $R$ -матричним відрізком  $[0, a]$  однозначно визначений мінімальний компактний носій, що вельми важливо для коректної постановки задачі розсіяння у внутрішній області  $0 \leq r \leq a$ . По-друге, використання  $B$ -сплайнів як базисних функцій  $u_j$  аналогічне розв'язанню задачі  $e+A$ -розсіяння на  $R$ -матричному відрізку  $[0, a]$ , поза яким базисні сплайни  $B_i$  дорівнюють нулю. При цьому усі потенціали взаємодії, включаючи прямий  $V_{ij}$ , обмінний  $W_{ij}$  та кореляційний  $X_{ij}$ , проєкціюються на повний  $B$ -сплайновий базис і тим самим природним чином ефективно обрізаються при  $r > a$ . І нарешті, по-третє, скінченний набір

$B$ -сплайнів утворює на відрізку  $[0, a]$  повний базис. Ця властивість базисних сплайнів  $B_i$  дозволяє будувати оптимальні компактні розклади для радіальних орбіталей розсіяного електрона  $F_{i\alpha}^\Gamma$  у вигляді скінченних сум. А це своєю чергою означає, що сплайн-представлення для різних квантовомеханічних операторів будуть мати сильно розріджену стрічкову структуру, що істотно спрощує обчислювальну схему методу  $R$ -матриці.

Отже, сутність описаної вище БСР-версії методу  $R$ -матриці полягає в тому, що в ній: 1) радіальні функції континууму  $F_{i\alpha}^\Gamma(r)$  не ортогоналізуються з орбіталами мішені  $P_{n_j l_j}(r)$ ; 2) використовуються залежні від терму неортогональні орбіталі та сплайн-представлення для базисних функцій; 3) резонансні ефекти враховуються без залучення кореляційних функцій  $\chi_i^\Gamma$ . Отже, в пропонованій БСР-версії методу  $R$ -матриці можна обійтись без будь-яких кореляційних функцій  $\chi_i^\Gamma$  або ж використовувати мінімально необхідний набір таких функцій для забезпечення повноти  $R$ -матричного розкладу (13). Такий підхід ґрунтується на коректних розрахунках радіальних функцій континууму  $F_{i\alpha}^\Gamma(r)$  у внутрішній ділянці  $r \leq a$ . Використання неортогональних (щодо зв'язаних орбіталей мішені  $P_{n_j l_j}(r)$ ) хвильових функцій континууму  $F_{i\alpha}^\Gamma$  позбавляє нас необхідності вводити в другу суму розкладу (13) додатковий набір кореляційних функцій, які, як зазначалося вище, часто приводять до різних штучних ефектів і, наприклад, до псевдорезонансів, що спостерігаються в результатах розрахунків перерізів розсіяння. На відміну від стандартного методу  $R$ -матриці [25, 28], у пропонованій у наших працях [2–4] БСР-версії цього методу радіальні орбіталі мішені  $P_{n_j l_j}$  оптимізуються для кожного терму незалежно. Використання залежних від терму неортогональних орбіталей забезпечує точніший опис станів мішені й дає змогу найповніше врахувати такі важливі фізичні ефекти, як валентні і корвалентні кореляції в атомах із незаповненими оболонками та релаксацію квантової орбіти збудженого електрона. Розробка концепції неортогональних орбіталей і встановлення їхньої ролі в розрахунках атомних структур та процесів розсіяння значною мірою були зроблені в праці [2], яка слугувала основою під час створення пакета прикладних програм [4].

### III. РОЗРАХУНОК СТРУКТУРИ АТОМА Ca

Розрахунки структури мішені й процесів зіткнення в цій роботі були виконані аналогічно нашим попереднім розрахункам розсіяння електронів на нейтральному атомі кальцію за низьких енергій зіткнення [2, 5, 29]. Тому підсумуємо нижче основні особливості застосування методу сильного зв'язку із залежними від терму неортогональними орбіталами та сплайн-представленнями для базисних функцій до розрахунку властивостей електронної структури атома Ca. Різні наближення цього методу [30] відрізняються кількістю і вибором базисних конфігура-

цій, урахованих у розкладі (5) станів і псевдостанів  $\Phi_i(X) \equiv \Phi_i(x_1, \dots, x_N)$  мішені. У наших розрахунках такий розклад містив основний та 38 нижчих збуджених спектроскопічних станів атома Ca аж до стану  $4s8s \ ^1S$  включно. Усі ці стани є енергетично дозволеними (відповідають так званим відкритим каналам) при розгляданих у цій праці енергіях зіткнення. Отримані при цьому хвильові функції зв'язаних атомних станів використовуємо в наступних розділах під час визначення характеристик  $e+Ca$ -розсіяння.

Кальцій з його конфігурацією основного стану  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6] \times (4s^2) \ ^1S$  й однократно збудженими станами  $[1s^2 \dots 3p^6] \times (4snl, 3dnl, 4pnl) \ ^{3,1}L$  багатомішені до гелію, тобто його можна за певних умов розглядати в межах моделі двох електронів понад Ar-подібним  $[1s^2 \dots 3p^6]$ -кором. Для спрощення позначень замкнуті оболонки йона  $Ca^{2+}$  надалі опускаємо. Як для основного стану, так і для низькорозташованих збуджених станів Ca важливими є і валентні, і корвалентні кореляції. Широко використовуваний метод врахування корвалентних кореляцій ґрунтується на застосуванні напівемпіричного корполяризаційного потенціалу [31]. Хоча такий потенціал значно спрощує обчислення й дозволяє з належною точністю визначити енергії збудження та сили осциляторів, завжди залишається питання, наскільки точно модельний потенціал може імітувати корвалентну кореляцію, включаючи нелокальні та недипольні внески. Через це в нашому підході [2, 5, 29] кореляційні ефекти враховуємо включенням у розклад станів мішені (5) спеціальних додаткових електронних конфігурацій зі збудженням кором. Утім прямі багатоконфігураційні гартрі–фоківські (БКГФ) обчислення в цьому випадку ведуть зазвичай до надто громіздких конфігураційних розкладів, які навряд чи можуть бути використані в подальших розрахунках  $e+A$ -розсіяння. Через це для генерування станів мішені використано метод сильного зв'язку

із залежними від терму неортогональними орбіталями та сплайн-представленнями для базисних функцій [2, 5, 29]. Зокрема, розрахунок потрібних станів мішені включав такі кроки. Ми стартуємо з генерування в гартрі–фоківському наближенні орбіталей кора  $Ca^{2+}$ . У результаті ГФ-обчислень із “замороженим” кором  $Ca^{2+}$  отримуємо валентні  $4s$ -,  $3d$ -,  $4p$ -,  $5s$ -,  $4d$ - та  $5p$ -орбітали для  $Ca^+$ . Далі ми враховуємо корвалентну кореляцію, додавши в розклад

$$\phi(3p^6 nl) = a_{nl} \phi_{HF}(3p^6 nl) + \sum_{\bar{n}l\bar{n}'l'} b_{\bar{n}l\bar{n}'l'} \chi(3p^5 \bar{n}l\bar{n}'l') \quad (25)$$

електронні конфігурації  $3p^5 \bar{n}l\bar{n}'l'$ . Тут риска над символом  $\bar{n}$  ( $\bar{n}'$ ) позначає кореляційну, а не фізичну орбіталь. Отже, гартрі–фоківські хвильові функції  $\phi_{HF}(3p^6 nl)$  доповнюються тут кореляційними функціями  $\chi$  з  $3p$ -збудженим кором. Кореляційні орбітали  $\bar{n}l$  були оптимізовані (у незалежних розрахунках) для кожного стану окремо. У цій праці всі стани  $Ca^+$  мають один і той самий кор, за винятком хвильової функції  $3p^6 3d$ -стану. Значення середнього радіуса  $3d$ -орбіталі ( $2.34a_0$ ) є близьким до радіуса  $3p$ -кора ( $1.29a_0$ ). Це викликає сильні релаксаційні ефекти, знижуючи повну енергію на  $\sim 0.25$  eV. Тому для  $3p^6 3d$ -стану ми використовували повністю релаксовану  $3p$ -орбіталь за допомогою описаної в підрозділі 2.2 техніки залежних від терму неортогональних орбіталей. Оскільки середні радіуси  $\bar{n}l$ -орбіталей лежать між середніми радіусами кора й валентних орбіталей, цей метод дозволяє ефективно врахувати корвалентну кореляцію за допомогою відносно малої кількості електронних конфігурацій.

Під час генерування низькорозташованих станів атома Ca корвалентні корельовані стани (25) йона  $Ca^+$  ми використовували як вихідні. Відповідні багатоконфігураційні розклади для станів мішені мають таку структуру:

$$\begin{aligned} \Phi(3p^6 4snl, LS) = & A \sum_{nl} \{\phi(3p^6 4s)P(nl)\}^{LS} + A \sum_{nl} \{\phi(3p^6 3d)P(nl)\}^{LS} + A \sum_{nl} \{\phi(3p^6 4p)P(nl)\}^{LS} \\ & + A \sum_{nl} \{\phi(3p^6 5s)P(nl)\}^{LS} + A \sum_{nl} \{\phi(3p^6 4d)P(nl)\}^{LS} + A \sum_{nl} \{\phi(3p^6 5p)P(nl)\}^{LS}, \quad (26) \end{aligned}$$

де  $A$  позначає оператор антисиметризації. Для спрощення позначень ми вважаємо, що коефіцієнти розкладу у формулі (26) включені в невідомі радіальні функції  $P(nl)$  для зовнішнього валентного електрона. Ці функції були розкладені за базисом  $B$ -сплайнів, а відповідні рівняння розв'язані за умови, що хвильові функції обертаються в нуль на межі внутрішньої  $R$ -матричної ділянки ( $r = a$ ). Ця схема дає набір ортогональних одноелектронних орбіталей для кожного зв'язаного стану, але орбітали з різних наборів уже не ортогональні одна до одної. У літературі цю процедуру часто згадують як використання “неортогональних

орбіталей”, і саме в цьому трактуванні її будемо використовувати нижче.

Кількість спектроскопічних станів, які можна згенерувати в описаному вище методі сильного зв'язку з  $B$ -сплайнами, залежить від розміру  $a$   $R$ -матричної скриньки. Вибравши  $a = 80a_0$  (де  $a_0 = 0.529 \cdot 10^{-10}$  м позначає радіус Бора), ми отримали доволі добрий опис для всіх низькорозташованих станів атома Ca аж до  $4s8s \ ^1S$ . Збереження в розкладі сильного зв'язку (26) достатньої кількості каналів дозволило нам доволі повно врахувати валентну та корвалентну кореляції. Нарешті, ми використовували той са-

мий багатоконфігураційний розклад (26) як для станів  $4snl$ , так і для всіх  $n\ell^2$ -станів із двома еквівалентними електронами.

Як показано в [2], описаний вище метод СЗ з неортогональними орбіталями та  $B$ -сплайнами як базисними функціями дає добрий опис як енергетичних рівнів атома-мішені Ca, так і сил осциляторів. Точність розрахованих енергій зв'язку близька до точності, досягнутої в обширних БКГФ-обчисленнях [23], і цей опис структури мішені є істотно кращим порівняно з тими, що використані в попередніх розрахунках стандартним методом  $R$ -матриці. Відхилення обчислених енергетичних рівнів від рекомендованих значень NIST [33] є зазвичай менше 0.1 еВ. Результати розрахунків сил осциляторів також добре узгоджуються з даними, рекомендованими NIST [34].

У розрахунках  $e+Ca$ -розсіяння ми використовуємо 118 базисних сплайнів 8-го порядку. Оскільки згадані вище розрахунки методом СЗ з  $B$ -сплайнами як базисними функціями генерують різні неортогональні набори орбіталей для кожного атомного стану, їх подальше використання дещо ускладнюється. З іншого боку, наші конфігураційні розклади (26) містять лише від 60 до 120 конфігурацій для кожного атомного стану і, отже, можуть бути використані в розрахунках  $e+Ca$ -зіткнення з доволі помірними обчислювальними ресурсами. Нарешті зазначимо, що описані вище розрахунки хвильових функцій атомних станів ми виконали за допомогою пакета прикладних програм [30].

#### IV. РЕЗОНАНСИ В РОЗСІЯННІ ЕЛЕКТРОНІВ НА АТОМІ КАЛЬЦІУ

Під час зіткнення електронів із нейтральними атомами ефекти віртуального захоплення налітаючого електрона в незаповнені підоболонки мішені спричиняють характерні особливості в перерізах пружного розсіяння та збудження поблизу порогів нових енергетично закритих каналів. Це пояснюється такою обставиною. Поряд із прямим потенціальним збудженням є резонансне збудження, пов'язане з утворенням і розпадом квазістаціонарних станів системи "атом+налітаючий електрон". Автоіонізаційний розпад таких станів від'ємного йона  $A^-$  дає додатковий внесок у переріз збудження атома чи пружного розсіяння.

Як відомо, більшість реальних резонансів проявляється в багатоканальних системах електрон-атомних взаємодій. Утім, багато які істотні риси явища резонансу виявляються й у простішій, одноканальній ситуації. Саме через це ми розпочинаємо обговорення резонансів з одноканального випадку.

Розгляньмо спершу ті властивості резонансної парціальної амплітуди, на яких базуються тести, що часто застосовують для виявлення нестабільних квазістаціонарних станів (резонансів) у випадку чисто пружного  $e+A$ -розсіяння й відсутності нерезонансного фону. Якщо йдеться про  $e+A$ -зіткнення за енергій,

близьких до резонансних, то парціальні нерезонансні хвилі порівняно малі й основний внесок у повний переріз розсіяння спричиняє тільки резонансна парціальна хвиля. В експериментально вимірюваному перерізі спостерігатимемо різко виражений і приблизно симетричний максимум. Наявність його, узагалі кажучи, є вказівкою на можливість існування деякого резонансу.

У практичному фазовому аналізі для виявлення резонансів знаходять фазові зсуви  $\delta_l$  або дійсну й уявну частини парціальної амплітуди за різних значень енергії. Для резонансної амплітуди фазовий зсув  $\delta_{l_r}$ , що відповідає кутовому моменту  $l_r$ , дається виразом [35]

$$\delta_{l_r} = \arctg \left[ \frac{\Gamma}{2(E_r - E)} \right]. \quad (27)$$

Унаслідок такої залежності від енергії  $E$  фазовий зсув  $\delta_{l_r}$  за резонансу ( $E = E_r$ ) проходить через значення  $\pi/2$  і парціальна амплітуда стає чисто уявною, а переріз розсіювання досягає свого максимального значення. Як показують наведені нижче конкретні приклади розрахунку параметрів резонансів, фазовий зсув  $\delta_{l_r}$  швидко зростає на ціле число  $\pi$  поблизу значення енергії  $E = E_r$ .

На практиці зазвичай застосовують спосіб виявлення резонансів за швидкістю зміни парціальних фазових зсувів [35]. У випадку чисто пружного розсіяння без урахування внеску нерезонансного фону швидкість зміни фазового зсуву (27) можна знайти, обчисливши його похідну по енергії  $E$ :

$$\frac{d\delta_{l_r}}{dE} = \frac{\Gamma/2}{(E - E_r)^2 + (\Gamma/2)^2}. \quad (28)$$

Отже, швидкість зміни фазового зсуву максимальна за  $E = E_r$ , що вказує на необхідність пошуку резонансу. Згідно з формулою (28), ширина резонансу  $\Gamma$  пов'язана з максимальним значенням похідної  $\frac{d\delta_{l_r}}{dE}$  співвідношенням

$$\Gamma = 2 \left( \frac{d\delta_{l_r}}{dE} \Big|_{E=E_r} \right)^{-1}. \quad (29)$$

Отже, щоб зробити висновок про наявність чи відсутність резонансних станів із кутовим моментом  $l_r$ , необхідно використовувати тести, указані вище. Правда, ці тести легко й однозначно визначають параметри резонансного стану тільки в дуже рідкісному випадку чисто пружних резонансів і відсутності нерезонансного фону. В загальному ж випадку резонансів, що виникають у непружній області взаємодії та накладаються на нерезонансний фон, вони не дозволяють однозначно визначити положення й ширину резонансу. Отже, тести, базовані на властивостях парціальних амплітуд типу Брейта-Віґнера, можуть дати лише першу, хоча й важливу, вказівку на необхідність проведення детальнішого аналізу енергетичної



залежності парціальних перерізів для виявлення резонансної поведінки.

В реальному випадку резонансна взаємодія супроводжується нерезонансним фоном, який можна врахувати, додавши до резонансної частини фазового зсуву  $\delta_{l_r}$  (27) деяку сталу фазу  $\delta_0$ :

$$\delta(E) = \delta_0 + \delta_{l_r} = \delta_0 + \arctg \left[ \frac{\Gamma}{2(E_r - E)} \right]. \quad (30)$$

Величина  $\delta_0$  називається фоновим фазовим зсувом. У припущенні енергетичної незалежності фону, ширину ізольованого резонансу  $\Gamma$  можна визначити зі співвідношення (29).

Отже, поблизу резонансної енергії  $E_r$  повний фазовий зсув  $\delta(E) = \delta_0 + \delta_{l_r}$  різко зростає від значення  $\delta_0$  до значення  $\delta_0 + \pi$ . Ми прийнемо це швидке збільшення на  $\pi$  функції  $\delta(E)$  як визначення резонансу з кутовим моментом  $l_r$ .

Перш ніж перейти до загального багатоканального випадку зауважимо, що визначення за формулами (29), (30) положення  $E_r$  і ширини  $\Gamma$  резонансу зазвичай не становить проблеми, поки резонанс настільки вузький, що фоновий фазовий зсув  $\delta_0$  можна вважати сталим у межах ширини резонансного рівня в околі енергії  $E_r$ . Однак для ширшого резонансу з малою тривалістю життя однозначне визначення його параметрів може стати складною задачею. Річ у тому, що насправді фоновий фазовий зсув  $\delta_0$  не сталий, а змінюється (повільно) зі зміною енергії  $E$ . Тому точне знаходження параметрів широкого резонансу потребує знання поведінки функції  $\delta_0(E)$  в енергетичному інтервалі порядку  $\Gamma$  біля точки  $E_r$ :  $E_r - \Gamma/2 \leq E \leq E_r + \Gamma/2$ .

Зазначимо також, що в розглянутій вище простій резонансній моделі не враховані, очевидно, непружні процеси (за яких мішень переходить у збуджений стан або йонізується). Водночас більшість резонансів негативних йонів  $A^-$  виникають у ділянках, де відкрито більше одного каналу. Крім того, вони часто перекриваються один з одним і розташовані поблизу порогів, які накладають свої власні обмеження на допустимому поведінку фазових зсувів. Із часом стало зрозуміло, що для інтерпретації ширшого кола резонансних явищ необхідна багатоканальна теорія, яка застосована, наприклад, для аналізу  $e+A$ -систем із тісно розташованими (що перекриваються) резонансами.

Інформацію про резонанси в багатоканальному випадку можна одержати з дослідження аналітичних властивостей  $S$ -матриці в комплексній площині енергії. Такий метод, власне кажучи, простий, але вимагає громіздких обчислень, коли розглядаємо багатоканальну систему з великою кількістю резонансів, що перекриваються. Альтернативна можливість дослідження резонансів ґрунтується на багатоканальному узагальненні виразу [36]

$$\Delta t = 2\hbar \frac{d\delta}{dE} \quad (31)$$

для часової затримки  $\Delta t$  в одноканальному розсіянні порівняно з часом, що витрачається на вільне проходження налітаючих частинок. Відомо [36], що час затримки  $\Delta t$  прямо пов'язаний з  $S$ -матрицею:

$$\Delta t = -i\hbar \frac{d}{dE} \ln S. \quad (32)$$

Дане співвідношення узагальнюється на багатоканальний випадок введенням матриці часу життя [17–20]

$$Q = i\hbar S \frac{dS^\dagger}{dE} = -i\hbar \frac{dS}{dE} S^\dagger = Q^\dagger(E), \quad (33)$$

де хрестик “†” позначає ермітове спряження. Легко помітити, що у випадку пружного розсіяння, коли  $S = \exp(2i\delta)$ , співвідношення (32) еквівалентне співвідношенню (31). Для багатоканального розсіяння діагональні елементи  $Q_{ii}$   $Q$ -матриці є дійсними й мають фізичний зміст часової затримки, усередненої за всіма можливими вихідними каналами, включаючи й вхідний канал  $i$ .

Матрицю  $Q$  уперше ввів Сміт [37], у літературі її найчастіше називають матрицею часової затримки. Із означення  $Q$ -матриці (33) видно, що вона ермітова, і тому її власні значення  $q_i$  дійсні. Їхня сума, що дорівнює сліду  $\text{Tr } Q$  матриці  $Q$ , пов'язана із сумою власних фаз  $\delta(E)$  співвідношенням

$$2\hbar \frac{d\delta}{dE} = \text{Tr } Q(E) \equiv \sum_i Q_{ii}(E) = \sum_i q_i(E). \quad (34)$$

Канали, що визначаються власними векторами  $Q$ -матриці, називатимемо далі власними каналами щодо  $Q$ -матриці або, коротко,  $Q$ -власними каналами. Відмітною особливістю матриці часової затримки  $Q$  є те, що для ізольованого резонансу з фоновією  $S$ -матрицею, незалежною від енергії  $E$ , лише ненульове власне значення має лоренцівську форму  $L(E)$  [18]. Інакше кажучи, тільки  $Q$ -власний канал, що відповідає цьому лоренцівському власному значенню, асоціюється з резонансом, а всі інші  $Q$ -власні канали незалежні від резонансу асимптотично.

Цей результат був поширений у [19] на резонанси, що перекриваються. Коли енергетичні діапазони двох резонансів перекриваються один з одним і фонові  $S$ -матриця не залежить від  $E$ , два власні значення  $\{q_i(E), i = 1, 2\}$   $Q$ -матриці мають два лоренцівські профілі, які унікають один одного лише поблизу їхніх точок перетину. Їхня сума є просто сумою двох лоренціанів. Усі інші власні значення дорівнюють нулеві. Це означає, що тільки два  $Q$ -власні канали асоціюються з резонансами, а всі інші  $Q$ -власні канали не пов'язані з резонансами асимптотично.

Нарешті, доведена в [20, 21] теорема узагальнює цей (останній) результат для  $N$  резонансів, що перекриваються: тільки  $N$  власних значень  $Q$ -матриці є відмінними від нуля і проявляють  $N$  лоренцівських

профілів, які унікають один одного поблизу їхніх точок перетину, доводячи таким чином, що фонова  $S$ -матриця є незалежною від енергії  $E$ . Будь-який із резонансів, що перекриваються, може розпадатися тільки в  $N$   $Q$ -власних каналів, які відповідають цим власним значенням, і в жоден інший із  $Q$ -власних каналів. Отже, набір  $Q$ -власних каналів можна розділити на "простір резонансних каналів", тобто підмножину з  $N$   $Q$ -власних каналів, асоційованих з резонансами, і його асимптотичне доповнення, яке не пов'язане з резонансами і становить собою нерезонансний фон.

Відповідно до сформульованої вище теореми одноканальні формули Брейта-Вігнера (28) та (30) потрібно замінити (в разі більше одного резонансу, що можуть перекриватися) на відповідні багатоканальні формули для суми власних фаз  $\delta(E)$  і сліду  $\text{Tr } Q$   $Q$ -матриці:

$$\delta(E) = \sum_{\nu=1}^N \arctg \frac{\Gamma_{\nu}/2}{E_{\nu} - E} + \delta_b(E), \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \text{Tr } Q(E) &= \sum_{\nu=1}^N L_{\nu}(E) + 2\hbar \frac{d\delta_b(E)}{dE} \\ &\equiv \sum_{\nu=1}^N \frac{\hbar\Gamma_{\nu}}{(E - E_{\nu})^2 + (\Gamma_{\nu}/2)^2} + 2\hbar \frac{d\delta_b(E)}{dE}. \end{aligned} \quad (36)$$

Тут  $E_{\nu}$  позначає положення  $\nu$ -го резонансу, а  $\Gamma_{\nu}$  — його ширину. Внеску резонансів, що перекриваються, відповідає тепер сума  $N$  доданків, кожен із яких має типову резонансну форму (див. формули (27) та (28)); водночас доданок  $\delta_b(E)$  включає суму фонових власних фаз. При цьому слід  $\text{Tr } Q(E)$   $Q$ -матриці є простою суперпозицією лоренцівських кривих  $L_{\nu}(E)$  за винятком зазвичай малого нерезонансного фону. Припускаючи, що при енергіях в околі величини  $E_{\nu} = E_r$  важлива лише одна власна фаза, тобто резонанс є ізольованим, можна знехтувати підсумовуванням у співвідношенні (35) й одержати формулу (30) для одноканального розсіяння.

За практичного застосування описаної вище концепції "простору резонансних каналів" до процесів  $e+\text{Ca}$ -зіткнення чітко виділяється ряд етапів:

1. Резонансні стани можуть розпадатися в будь-який відкритий канал спільної симетрії і також у будь-які власні канали, що визначаються діагоналізацією  $S$ -матриці. Однак відомо, що ізольований резонанс може розпадатися лише в один (окремий) із власних каналів, який визначається діагоналізацією матриці часової затримки (33). Цьому виділеному  $Q$ -власному каналу відповідає власне значення, залежність якого від енергії  $E$  має форму лоренціана  $L_{\nu}(E)$ .

2. Оскільки налітаючий електрон може зі зміною енергії захопитися мішенню в будь-який можливий автовідривний стан (АВС) негативного йона  $\text{Ca}^{-}$ , то резонанси в перерізах  $e+\text{Ca}$ -розсіяння розташовуються групами в ділянці енергій перед відкриттям наступного непружного каналу. Це дозволяє вислови-

ти деякі загальні міркування з приводу розпаду можливих автовідривних станів, що відповідають певній конфігурації від'ємного йона  $\text{Ca}^{-}$  і збігаються до порога збудження одного з близько розташованих станів атома  $\text{Ca}$ . Кожний автовідривний стан від'ємного йона  $\text{Ca}^{-}$  має поряд з іншими своїми характеристиками певну парність. Розпад таких станів може здійснюватися по тому чи іншому каналу зі збереженням парності. Тому в таблицях 1 та 2 систематизовано відповідно до парностей можливі автовідривні стани від'ємного йона  $\text{Ca}^{-}$ , які будуть об'єктами нашого подальшого дослідження.

Конфігурація	Можливі терми	Кількість	
		a	b
$4s4p[{}^3P]3d$	$4,{}^2P, 4,{}^2D, 4,{}^2F^{\circ}$	6	6
$4s3d[{}^3D]4p$	$4,{}^2P, 4,{}^2D, 4,{}^2F^{\circ}$	6	4
$4s3d[{}^1D]4p$	${}^2P, {}^2D, {}^2F^{\circ}$	3	2
$4s4p[{}^1P]3d$	${}^2P, {}^2D, {}^2F^{\circ}$	3	3
$4s4p[{}^1P]4d$	${}^2P, {}^2D, {}^2F^{\circ}$	3	1
$4s5s[{}^3S]5p$	$4,{}^2P^{\circ}$	2	2
$4s5s[{}^3S]6p$	$4,{}^2P^{\circ}$	2	2
$4s5s[{}^3S]4f$	$4,{}^2F^{\circ}$	2	2
$4s5s[{}^1S]5p$	${}^2P^{\circ}$	1	1
$4s5s[{}^1S]4f$	${}^2F^{\circ}$	1	1
Усього		29	24

- a) кількість можливих термів цієї конфігурації;  
 a) the number of possible terms of this configuration;  
 b) кількість ідентифікованих термів даної конфігурації;  
 b) the number of the identified terms of this configuration.

Табл. 1. Перелік можливих термів непарних станів йона  $\text{Ca}^{-}$  у ділянці енергій до  $\sim 4.3$  eВ

Table 1. The list of the possible terms of the unpaired states of  $\text{Ca}^{-}$  ion in the energy range of up to  $\sim 4.3$  eV

3. Визначені в цьому розділі власні фази  $\delta_{\alpha}$  являють собою, по суті, фази діагональних елементів  $S$ -матриці (див. [21]), яка пов'язана з  $K$ -матрицею (матриця реактанса) співвідношенням (24). Цей зв'язок дозволяє обчислювати фази  $\delta_{\alpha}$  у межах описаної в розділі 1 БСР-версії методу  $R$ -матриці, використовуючи пакет прикладних програм RESFIT [38]. Під час аналізу структури резонансів ця програма дозволяє відтворити на кількісно коректному рівні лоренцівський профіль похідної в ділянці резонансних енергій. При цьому  $K$ -матриця підганяється до аналітичної форми, що містить інформацію про положення й ширину резонансу, а також фонову  $K$ -матрицю. Результати таких розрахунків суми власних фаз  $\delta_{\alpha}$  і її похідної за енергією  $d\delta(E)/dE$ , положень та ширин резонансів у III  $e+\text{Ca}$ -розсіяння показано на рис. 1 та в таблицях 3, 4 і 5 відповідно. Три зірочки \*\*\* у передостанніх стовпцях табл. 3 і 4 приписуються найімовірнішим (тобто достовірно встановленим у наших розрахунках) резонансам (див. табл. 5), для яких величина стрибка фазового зсуву під час проходження через резонанс ( $E = E_r$ ) приймає значення з інтервалу  $0.65\pi \leq \delta_{\alpha} \leq \pi$ . Якщо ж значення величини стрибка

фазового зсуву під час проходження через резонанс лежить в інтервалі  $\pi/2 < \delta_\alpha < 0.65\pi$ , то можливим (досить імовірним) резонансним станам  $\text{Ca}^-$  ми призначаємо дві зірочки \*\*. Очевидно, що в цьому разі наявність резонансних станів  $\text{Ca}^-$  не можна встановити без залучення додаткової інформації, наприклад інформації про резонансну поведінку перерізу розсіяння поблизу енергії  $E = E_r$ . Якщо ж значення величини стрибка фазового зсуву лежить в інтервалі  $0 < \delta_\alpha < \pi/2$ , то можливим станам  $\text{Ca}^-$  ми призначаємо позначку \*. У цьому останньому випадку маємо такі стани від'ємного йона  $\text{Ca}^-$ , які не призводять до будь-якого спостережуваного резонансного (фізичного) ефекту. Порівнюючи дані табл. 3–5, можна зробити висновок, що в енергетичному інтервалі від порога реакції і до 4.3 еВ із 29 можливих (для вибраних конфігурацій) непарних станів йона  $\text{Ca}^-$  знайшли підтвердження в наших розрахунках 24 стани (83%), а з 43 можливих парних станів — 32 стани (74%). Саме множинність виявлених резонансів і призводить до їхнього помітного внеску в переріз  $e+\text{Ca}$ -розсіяння, тоді як ширина більшості резонансів (див. табл. 3–5) доволі мала.

Конфігурація	Можливі терми	Кількість	
		a	b
$4s^2 3d$	$^2D$	1	1
$4s4p^2 [^3P]$	$4,^2P, ^2D, ^2S$	4	4
$4s4p [^3P] 4f$	$4,^2D, ^4,^2F, ^4,^2G$	6	5
$4s3d [^3D] 5s$	$4,^2D$	2	2
$4s3d^2$	$^2S, ^4,^2P, ^2D, ^4,^2F, ^2G$	7	4
$4s4p [^1P] 4f$	$^2D, ^2F, ^2G$	3	3
$4s3d [^3D] 4d$	$4,^2S, ^4,^2P, ^4,^2D, ^4,^2F, ^4,^2G$	10	4
$4s3d [^1D] 4d$	$^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G$	5	4
$4s5s^2 [^1S]$	$^2S$	1	1
$4s5s [^3S] 4d$	$4,^2D$	2	2
$4s5s [^1S] 6s$	$^2S$	1	1
$4s5s [^1S] 4d$	$^2D$	1	1
Усього		43	32

- a) кількість можливих термів цієї конфігурації;  
 a) the number of possible terms of this configuration;  
 b) кількість ідентифікованих термів даної конфігурації;  
 b) the number of the identified terms of this configuration.

Табл. 2. Перелік можливих термів парних станів йона  $\text{Ca}^-$  у ділянці енергій до  $\sim 4.3$  еВ

Table 2. The list of the possible terms of the paired states of  $\text{Ca}^-$  ion in the energy range of up to  $\sim 4.3$  eV

4. Для багатоелектронних систем типу  $\text{Ca}$  суттєву роль в  $e+\text{Ca}$ -розсіянні відіграють нецентральні взаємодії між зовнішніми (зв'язаними) електронами  $\text{Ca}$ , а також їхньої взаємодії з налітаючим електроном. У таких системах спостерігаємо серії резонансів з однаковими повним кутовим моментом і парністю, що збігаються до порога збудження одного з близько розташованих станів атома  $\text{Ca}$ . Це продемонстровано в таблицях 3 та 4, де наведено параметри (положення  $E_r$  і ширини  $\Gamma$ ) резонансів в ІІІ  $e+\text{Ca}$ -розсіянні, окремо для парних і непарних автовідбивних станів

від'ємного йона  $\text{Ca}^-$ . В останньому стовпці табл. 3–5 наведена наочна схема запропонованої в статті класифікації виявлених резонансів у діапазоні енергій налітаючого електрона  $1.893 \div 4.3$  еВ. Із табл. 3–5 видно, що в указаному енергетичному інтервалі резонанси розташовані дуже близько один до одного й більшість із них доволі вузькі.

$E_r$ , еВ	$\Gamma$ , меВ	Ступінь достовірності виявлених резонансних станів $\text{Ca}^-$	Імовірна класифікація
1.893	0.2	**	$4s4p [^3P] 3d [^2P^o]$
1.922	40	*	— " — " — " $[^2D^o]$
1.93	39	*	— " — " — " $[^2F^o]$
2.121	59	***	— " — " — " $[^4F^o]$
2.251	140	***	$4s3d [^3D] 4p [^2D^o]$
2.48	128	**	$4s4p [^3P] 3d [^4P^o]$
2.523	13	***	— " — " — " $[4D^o]$
2.532	14	**	$4s3d [^1D] 5p [^2D^o]$
2.533	16	*	$4s3d [^3D] 5p [^2F^o]$
2.533	18	*	— " — " — " $[4F^o]$
2.534	24	*	$4s3d [^3D] 5p [^4P^o]$
2.719	16	**	$4s4p [^1P] 3d [^2D^o]$
2.723	18	**	$4s3d [^1D] 5p [^2F^o]$
2.797	116	**	$4s4p [^1P] 3d [^2F^o]$
2.93	1	*	— " — " — " $[^2P^o]$
2.967	45	*	$4s4p [^1P] 4d [^2F^o]$
3.826	16	***	$4s5s [^3S] 5p [^4P^o]$
3.877	7	***	$4s5s [^3S] 5p [^2P^o]$
3.914	5	**	$4s5s [^3S] 6p [^4P^o]$
3.967	40	**	$4s5s [^3S] 4f [^2F^o]$
3.977	97	*	— " — " — " $[^4F^o]$
4.059	42	*	$4s5s [^3S] 6p [^2P^o]$
4.132	4	*	$4s5s [^1S] 5p [^2P^o]$
4.201	56	**	$4s5s [^1S] 4f [^2F^o]$

Табл. 3. Положення  $E_r$  і ширини  $\Gamma$  можливих резонансів непарних станів в інтегральних перерізах  $e+\text{Ca}$ -розсіяння в ділянці енергій до  $\sim 4.3$  еВ

Table 3. The position  $E_r$  and the width  $\Gamma$  of possible resonances of the unpaired states in the the integral cross-sections  $e+\text{Ca}$ -scattering in the range of energies up to  $\sim 4.3$  eV

5. Детальні розрахунки власних значень  $Q$ -матриці визначають число  $N$  лоренцівських профілів  $L_\nu(E)$ , які необхідно включити у формулу (36) для точного обчислення сліду  $TrQ(E)$   $Q$ -матриці. За наявності ізольованого вузького резонансу з великим часом життя суму всіх власних фаз  $\delta(E)$  добре описує однорівнева формула Брейта–Вігнера (30); ця сума різко збільшується майже на  $\pi$  радіан у малому околі резонансної енергії  $E = E_r$ . Останнім часом часто застосовують спосіб виявлення резонансів за швидкістю зміни парціальних фазових зсувів [21]. При цьому встановлено, що похідна  $d\delta(E)/dE$  від суми власних фаз  $\delta(E)$  по енергії  $E$  є більш інформативною характеристикою для аналізу резонансних особливостей, ніж сама сума власних фаз  $\delta(E)$ . Це має як практичні, так і фізичні аспекти. З одного боку, в похідній

$d\delta(E)/dE$  резонанси чіткіше виокремлюються, ніж у самій сумі власних фаз  $\delta(E)$ . З іншого боку, похідна  $d\delta(E)/dE$  безпосередньо пов'язана з тривалістю життя резонансного стану, що допускає прозору фізичну інтерпретацію. Крім того, слід  $Q$ -матриці, як і похідна  $d\delta(E)/dE$  від суми власних фаз  $\delta(E)$ , мають лоренцівський профіль у ділянці резонансних енергій, який можна відтворити на кількісному рівні засобами OriginPro 7.0. Графічна ілюстрація до сказаного представлена також на рис. 1, де наведені основні кроки аналізу структури резонансних особливостей в III e+Ca-розсіянні при енергіях 1.901 та 2.004 eВ для  ${}^2D^e$ -хвилі. Параметри резонансів (положення  $E_r$  і ширини  $\Gamma_\nu$ ), добуті з аналізу енергетичної залежності похідної  $d\delta(E)/dE$  поблизу порогів збудження атомних рівнів, наведені в табл. 3 для непарних станів і в табл. 4 для парних станів.

$E_r$ , eВ	$\Gamma$ , меВ	Ступінь достовірності виявлених резонансних станів $\text{Ca}^-$	Імовірна класифікація
1.193	700	***	$4s^2 3d [{}^2D]$
1.899	12	**	$4s 4p^2 [{}^3P] [{}^4P]$
1.899	12	**	— " — " — " $[{}^2P]$
1.901	14	**	$4s 4p [{}^3P] 4f [{}^2D]$
1.903	17	**	— " — " — " $[{}^4D]$
1.957	97	*	— " — " — " $[{}^4F]$
1.966	113	*	— " — " — " $[{}^2F]$
1.975	65	*	— " — " — " $[{}^2G]$
2.004	122	**	$4s 4p^2 [{}^2D]$
2.075	246	**	$4s 4p^2 [{}^2S]$
2.524	1	*	$4s 3d [{}^3D] 5s [{}^2D]$
2.524	0,3	*	— " — " — " $[{}^4D]$
2.556	39	*	$4s 3d^2 [{}^3F] [{}^4F]$
2.558	53	*	— " — " — " $[{}^2F]$
2.559	40	*	$4s 3d 2 [{}^3P] [{}^2P]$
2.56	44	*	$4s 3d 2 [{}^1G] [{}^2G]$
2.718	126	*	$4s 4p [{}^1P] 4f [{}^2D]$
2.743	33	*	— " — " — " $[{}^2F]$
2.75	45	*	— " — " — " $[{}^2G]$
2.833	256	*	$4s 3d [{}^3D] 4d [{}^2P]$
2.938	12	**	$4s 3d [{}^1D] 4d [{}^2P]$
3.018	141	*	$4s 3d [{}^3D] 4d [{}^2G]$
3.019	102	**	— " — " — " $[{}^2F]$
3.208	1029	*	— " — " — " $[{}^4F]$
3.386	369	**	$4s 3d [{}^1D] 4d [{}^2G]$
3.414	1462	**	— " — " — " $[{}^2F]$
3.659	101	***	$4s 3d^2 [{}^1S] [{}^2S]$
3.875	3	***	$4s 5s^2 [{}^1S] [{}^2S]$
3.917	4	***	$4s 5s [{}^3S] 4d [{}^2D]$
3.928	15	**	— " — " — " $[{}^4D]$
4.099	3	***	$4s 5s [{}^1S] 6s [{}^2S]$
4.143	11	***	$4s 5s [{}^1S] 4d [{}^2D]$

Табл. 4. Положення  $E_r$  і ширини  $\Gamma$  можливих резонансів парних станів в інтегральних перерізах e+Ca-розсіяння в ділянці енергій до  $\sim 4.3$  eВ

Table 4. The position  $E_r$  and the width  $\Gamma$  of possible resonances of the paired states in the the integral cross-sections e+Ca-scattering in the range of energies up to  $\sim 4.3$  eV

Енергія $E_r$ , eВ	Ширина $\Gamma$ , меВ	Зсув фази, $\pi$	Класифікація
1.193	700	0.83	$4s^2 3d {}^2D$
2.121	59	0.83	$4s 4p [{}^3P] 3d {}^4F^o$
2.251	140	0.84	$4s 3d [{}^3D] 4p {}^2D^o$
2.523	13	0.85	$4s 4p [{}^3P] 3d {}^4D^o$
3.659	101	0.72	$4s 3d [{}^1D] 4d {}^2S$
3.826	16	0.9	$4s 5s [{}^3S] 5p {}^4P^o$
3.875	3	0.98	$4s 5s^2 {}^2S$
3.877	7	0.96	$4s 5s [{}^3S] 5p {}^2P^o$
3.917	4	0.77	$4s 5s [{}^3S] 4d {}^2D$
4.099	3	0.86	$4s 5s [{}^1S] 6s {}^2S$
4.143	11	0.67	$4s 5s [{}^1S] 4d {}^2D$

Табл. 5. Положення  $E_r$  і ширини  $\Gamma$  достовірно встановлених резонансів в інтегральних перерізах e+Ca-розсіяння в ділянці енергій до  $\sim 4.3$  eВ

Table 5. The position  $E_r$  and the width  $\Gamma$  of the reliably established resonances in the integral cross-sections e+Ca-scattering in the range of energies up to  $\sim 4.3$  eV

Практичний висновок зі сказаного вище такий: перші вказівки на існування резонансів потрібно шукати в енергетичних залежностях не тільки перерізів розсіяння, але й суми власних фаз  $\delta(E)$  в околі резонансної енергії  $E_r$ . У загальному випадку багатоканального розсіяння повнішу інформацію стосовно параметрів резонансів ( $E_\nu$ ,  $\Gamma_\nu$ ) можна одержати з аналізу похідної  $d\delta(E)/dE$  від суми власних фаз  $\delta(E)$  по енергії  $E$  (при аналізі таких резонансів "одноканальні" формули Брейта-Вігнера (28) і (30) замінюються на відповідні "багатоканальні" формули (35) і (36)).

Для ілюстрації загальних положень, сформульованих вище, на рис. 1 ми наводимо також приклад двох можливих резонансів, що перекриваються, при енергіях 1.901 та 2.004 eВ. Зокрема, на рис. 1, b зображена енергетична залежність суми власних фаз (в одиницях  $\pi$  радіан) в  ${}^2D^e$ -хвилі пружного e+Ca-розсіяння в станах  $4s^2 {}^1S$  і  $4s 4p {}^3P^o$  та збудження переходу  $4s^2 {}^1S - 4s 4p {}^3P^o$ . В процесі зіткнення налітаючий електрон і атом Ca можуть утворити при енергіях 1.901 та 2.004 eВ квазізв'язану систему  $\text{Ca}^-$  в станах  $4s 4p [{}^3P] 4f {}^2D$  та  $4s 4p^2 {}^2D$  відповідно.

Лоренцівські профілі, які відповідають резонансам  $4s 4p [{}^3P] 4f {}^2D$  та  $4s 4p^2 {}^2D$  і показані на рис. 1, d червоними лініями, одержані через лоренц-підгонку похідних від власних фаз у  ${}^2D^e$ -парціальній хвилі. Резонансні піки на цих кривих за енергій 1.901 та 2.004 eВ (див. рис. 1, d) рознесені помітно один від одного. Вислідна крива процедури лоренц-підгонки енергетичної залежності похідної  $d\delta(E)/dE$  від суми власних фаз  $\delta(E)$  для двох указаних резонансів зображена на рис. 1, d синьою лінією. Положення й ширини лоренціанів підгонки відповідають положенням та ширинам відповідних резонансів в III e+Ca-розсіянні, обчислених у наближенні BSR39 і позначених на рис. 1, a–d квадратиками (■).

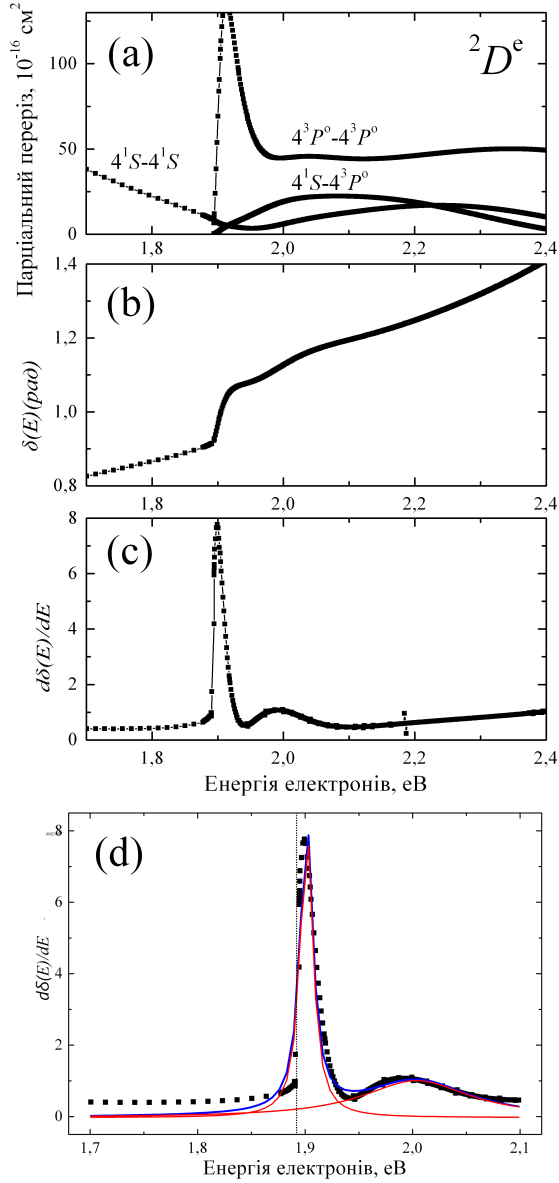


Рис. 1. Приклад резонансів, що перекриваються в е+Ca-розсіянні. (а) Парціальні внески  ${}^2D^e$ -хвилі в інтегральні перерізи пружного е+Ca-розсіяння в  $4s^2\ 1S$ - і  $4s4p\ 3P^o$ -станах Ca та збудження переходу  $4s^2\ 1S - 4s4p\ 3P^o$ . (б) Енергетична залежність суми власних фаз  $\delta(E)$  для парціальної  ${}^2D^e$ -хвилі. (в) Енергетична залежність похідної  $d\delta(E)/dE$  від суми власних фаз  $\delta(E)$  у ділянці перекриття резонансів  $4s4p[{}^3P]4f\ 2D$  та  $4s4p^2\ 2D$ . (г) Лоренцівські профілі похідних від власних фаз (червоні лінії) та їхні суми (синя лінія) для двох резонансів  $4s4p[{}^3P]4f\ 2D$  та  $4s4p^2\ 2D$ , що перекриваються

Fig. 1. An example of overlapping resonances in e+Ca-scattering. (a) Partial contributions of  ${}^2D^e$ -waves to the total cross-section of elastic e+Ca-scattering in  $4s^2\ 1S$ - and  $4s4p\ 3P^o$ -states of the Ca and the excitation of  $4s^2\ 1S - 4s4p\ 3P^o$ -transition. (b) Energy dependence of the eigenphase sum  $\delta(E)$  for partial  ${}^2D^e$ -wave. (c) Energy dependence of the derivative  $d\delta(E)/dE$  on the eigenphase sum  $\delta(E)$  in the overlapping area of resonances  $4s4p[{}^3P]4f\ 2D$  and  $4s4p^2\ 2D$ . (d) The Lorentzian profiles of derivatives from the eigenphase (red lines) and their sum (blue line) in the case of two overlapping resonances  $4s4p[{}^3P]4f\ 2D$  and  $4s4p^2\ 2D$

Для розрахунку власних фаз  $\delta_\alpha$  використовувався пакет прикладних програм RESFIT [38], а енергії власних станів  $4s4p[{}^3P]4f\ 2D$  та  $4s4p^2\ 2D$  обчислювалися шляхом діагоналізації гамільтоніана системи е+Ca. В діапазоні енергій зіткнення 1.892–2.075 еВ сума власних фаз різко зростає, як це показано на рис. 1, б. При цьому  ${}^2D$ -парціальні перерізи пружного розсіяння електрона на атомі Ca в метастабільному стані  $4s4p\ 3P^o$  та збудження переходу  $4s^2\ 1S - 4s4p\ 3P^o$  досягають своїх максимальних значень (див. рис. 1, а) при енергіях 1.901 та 2.004 еВ відповідно. Зазначимо також, що в області резонансу власна фаза стану  $4s4p[{}^3P]4f\ 2D$  проходить точку  $\delta = \pi/2$  з більшою похідною по енергії  $d\delta(E)/dE$ , ніж власна фаза стану  $4s4p^2\ 2D$ , що чітко видно із рис. 1, с, д.

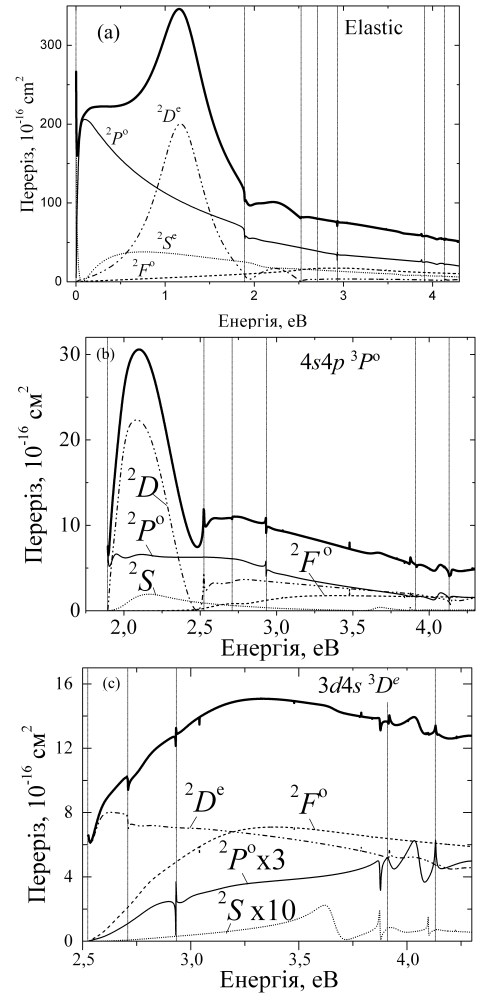


Рис. 2. Інтегральні перерізи пружного е+Ca-розсіяння і збудження станів  $4s4p\ 3P^o$  та  $3d4s\ 3D^e$  атома Ca (—). Внески в ІІ е+Ca-розсіяння від парціальних хвиль:  ${}^2S^e$  (.....),  ${}^2P^o$  (—),  ${}^2D^e$  (----) та  ${}^2F^o$  (---). Вертикальні тонкі лінії вказують на пороги збудження станів атома Ca

Fig. 2. Integral cross-sections of the elastic e+Ca-scattering and excitation of  $4s4p\ 3P^o$  and  $3d4s\ 3D^e$  states of the Ca atom (—). The contribution to the integral cross-sections e+Ca-scattering from the partial waves:  ${}^2S^e$  (.....),  ${}^2P^o$  (—),  ${}^2D^e$  (----) and  ${}^2F^o$  (---). Fine vertical lines indicate the excitation thresholds of the states of the calcium atom

**V. ПАРЦІАЛЬНІ ТА ІНТЕГРАЛЬНІ ПЕРЕРІЗИ РОЗСІЯННЯ ЕЛЕКТРОНІВ НА АТОМІ КАЛЬЦІУ В ДІЛЯНЦІ ЕНЕРГІЙ ДО 4.3 еВ**

Власне кажучи, результати трьох останніх розділів дають усе необхідне для детального аналізу процесів (пружного й непружного) розсіяння повільних електронів на атомі Ca. Отримані в БСР-наближенні результати розрахунку інтегральних перерізів пружного е+Ca-розсіяння та збудження станів  $4s4p\ ^3P^o$ ,  $3d4s\ ^3D^e$ ,  $3d4s\ ^1D^e$ ,  $4s4p\ ^1P^o$  та  $4s5s\ ^3S^e$  атома Ca електронним ударом у діапазоні енергій зіткнення до 4.3 еВ показані на рис. 2 і 3. У відповідних вікнах цих рисунків наведено також внески в ІІ згаданих процесів від  $^2S^e$ ,  $^2P^o$ ,  $^2D^e$  та  $^2F^o$ -парціальних хвиль. Вертикальні тонкі лінії на цих рисунках указують на порогові збудження станів атома Ca. Із рисунків видно, що поблизу цих порогів спостерігаються особливості типу точки загострення.

Як видно з рис. 2,b,c та рис. 3,a,b,c, збудження стану  $4s4p\ ^3P^o$  дає основний непружний внесок у повний переріз е+Ca-розсіяння за енергій  $2 \div 2.4$  еВ. За енергій вище 2.5 еВ основний внесок в ІІ, спричинений збудженням стану  $3d4s\ ^3D^e$ , тоді як внески від збудження рівнів  $3d4s\ ^1D^e$  та  $4s5s\ ^3S^e$  порівняно малі. Нарешті, за вищих енергій ( $E > 4.3$  еВ), не показаних на рис. 2 і 3, основний непружний внесок у повний переріз забезпечує сильне дипольне збудження рівня  $4s4p\ ^1P^o$ .

Наведені на рис. 2,a  $^2S^e$ ,  $^2P^o$ ,  $^2D^e$  та  $^2F^o$ -парціальні перерізи дозволяють визначити походження характерних структур у перерізі пружного е+Ca-розсіяння. Плавні максимуми в  $^2S^e$ - та  $^2P^o$ -симетриях не можна ототожнювати з резонансами, а натомість зумовлені швидкими змінами фазових зсувів в  $s$ - і  $p$ -хвилях за низьких енергій. Конкуренція короткодіяного обмінного відштовхування та далекодіяного притягання (пропорційного  $r^{-4}$ ), зумовленого поляризацією атома Ca в полі налітаючого електрона, породжує ефект Рамзауера–Таунсенда, який здавна становить інтерес для низки спектроскопічних застосувань [1, 16] і приводить до сильно немонотонної (тобто нерегулярної) залежності перерізу е+Ca-розсіяння від енергії зіткнення  $E$ . При цьому фазовий зсув для  $s$ -хвилі проходить через нуль за  $E = 0.07$  еВ, де  $^2S$ -парціальний переріз якраз і спричиняє мінімум Рамзауера–Таунсенда в перерізі пружного е+Ca-розсіяння. Однак домінуючий пік за 1.193 еВ, вочевидь, зумовлений резонансом в  $^2D$ -парціальному перерізі, який однозначно можна ідентифікувати як резонанс форми  $4s^23d\ ^2D$ . Фазовий зсув у цьому енергетичному діапазоні справді змінюється майже на 0.83 $\pi$ . На рис. 2a видно також невеликий пік за вищих енергій між порогоми збудження  $4s4p\ ^3P^o$  та  $3d4s\ ^3D$ . Юань і Лін [39] у межах стандартного  $R$ -матричного методу ідентифікували цей пік як  $4s4p^2\ ^2D$ -резонанс. З іншого боку, наші результати не вказують на чіткий зв'язок цього піка з резонансом. Фазовий зсув у  $d$ -хвилі в цій ділянці справді починає зростати, як і для

реального резонансу, але на порозі  $3d4s\ ^3D$   $d$ -фаза починає швидко спадати, даючи загальний приріст тільки  $\pi/4$  в ділянці максимуму. Схоже, що цей можливий (гіпотетичний) резонанс руйнується внаслідок відкриття нових каналів розпаду. Це змушує припустити існування іншого резонансу в  $s$ -хвилі з конфігурацією  $4s4p^2\ ^2S$  та параметрами:  $E_r = 2.075$  еВ,  $\Gamma = 246$  меВ (див. табл. 4).

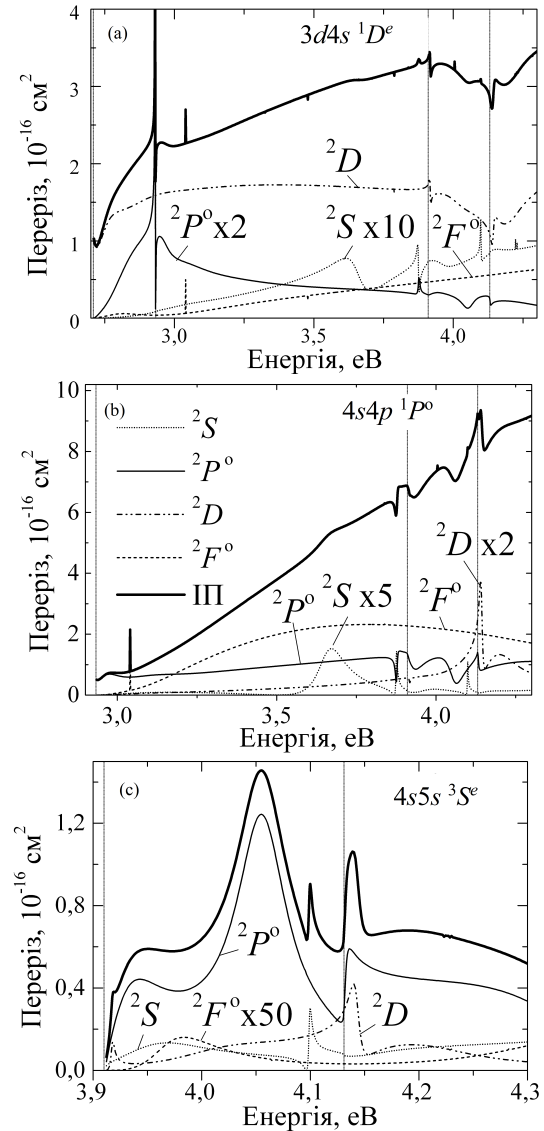


Рис. 3. Інтегральні перерізи збудження станів  $3d4s\ ^1D^e$ ,  $4s4p\ ^1P^o$  та  $4s5s\ ^3S^e$  атома Ca. Позначення як на рис. 2 Fig. 3. Integral cross-sections of exciting  $3d4s\ ^1D^e$ ,  $4s4p\ ^1P^o$  and  $4s5s\ ^3S^e$  states of Ca atom. The legend is as described in Fig. 2 caption

Казаков і Христофоров [40] виміряли диференціальні перерізи пружного розсіяння й функції збудження станів  $4s4p\ ^3P^o$  і  $4s3d\ ^3D$  атома Ca при куті  $90^\circ$  в діапазоні енергій 0–7 еВ. Вони спостерігали широкий резонанс (максимум) у пружному розсіянні близько 1.25 еВ, який приписують  $^2D$ -резонансу форми. Низько розташований вузький  $p$ -хвильовий резонанс лежить за дуже малих енергій і для кута спостереження

ння  $90^\circ$  має вигляд мінімуму з центром  $E_0 = 0.1$  еВ. Крім указаних вище резонансних особливостей, вони також виявили відносно різку особливість на порозі  $4s4p\ ^3P^o$ , яка проявляється як у пружному перерізі, так й у функції збудження рівня  $4s4p\ ^3P^o$ , і припустили, що це може бути зумовлено наявністю резонансу. Їхні дані демонструють широку особливість біля 3 еВ, яка може бути пов'язана з резонансом  $4s4p^2\ ^2D$ . Автори [40] коментують також наявність іншої структури в перерізі поблизу  $4s5s\ ^3S$ - та  $4s5p\ ^3P^o$ -порогів, але дані, наведені в їхній статті [40], не піддаються докладному аналізу.

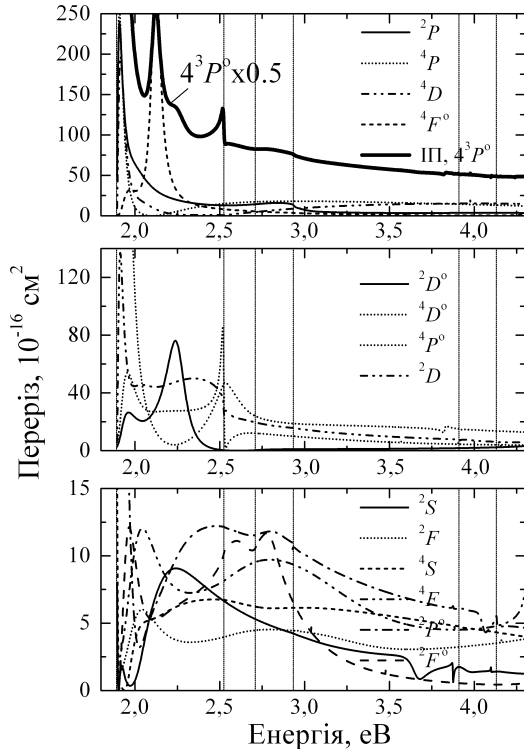


Рис. 4. Інтегральний переріз пружного розсіяння електронів на атомі кальцію в метастабільному стані  $4s4p\ ^3P^o$  (—). Внески окремих парціальних хвиль в ІІ пружного е+Са-розсіяння наведені в графічних вставках. Вертикальні тонкі лінії вказують на пороги збудження станів атома Са Fig. 4. Integral cross-section of the elastic scattering of electrons on a calcium atom in its metastable  $4s4p\ ^3P^o$  (—) state. The contributions of individual partial waves into to the integral cross-sections e+Ca-scattering are shown in the insets. Fine vertical lines indicate the excitation thresholds of the states of the calcium atom

За вищих енергій ( $E > 3$  еВ) проведено також серію вимірювань функцій оптичного збудження станів атома кальцію електронним ударом. Елерс і Галлахер [41] виміряли абсолютні перерізи збудження для емісії  $4p\ ^1P^o$  на довжину хвилі 422.7 нм з енергетичною роздільністю близько 0.3 еВ. Спостережувану структуру як у перерізі збудження, так й у фракції лінійної поляризації, що прилягає до порогової ділянки для вищих збуджених станів, приписували каскадним переходам з деяких із цих станів. Не можна не брати до уваги й можливість того, що частина цієї структу-

ри викликана резонансами. Гарга та ін. [42] виміряли функції оптичного збудження для більш ніж 25 збуджених станів кальцію з енергетичною роздільністю 1.0–1.2 еВ. Вони спостерігали велику кількість структур і відзначили можливість того, що частина з них може бути пов'язана з розпадом автовідривних станів негативного йона  $\text{Ca}^-$ . З огляду на роздільну здатність цих експериментів і відсутність детальної інформації про спостережувані структури, нам нецільно коментувати їх далі.

На рис. 4 зображена енергетична залежність ІІІ пружного розсіяння електронів на атомі Са в метастабільному стані  $4s4p\ ^3P^o$ . На цьому ж рисунку наведено внески в ІІІ від  $4^2S^e$ -,  $4^2P^e$ -,  $4^2D^e$ -,  $4^2F^e$ -,  $4^2P^o$ -,  $4^2D^o$ -,  $4^2F^o$ -парціальних хвиль. Вище від порога збудження рівня  $4s4p\ ^3P^o$  основний внесок у цей ІІІ дають  $4^2P^e$ - та  $4^2D^e$ -парціальні хвилі. Як видно з рис. 4, в енергетичній залежності ІІІ помітні явно виражені структури, які можна було б трактувати як резонанси. Так, різкий максимум в  $4^2F^o$ -симетрії зумовлений резонансом форми  $4s4p[3P]3d\ ^4F^o$  (див. табл. 3 і 5), що було підтверджено в розд. ІV під час аналізу енергетичної залежності суми власних фаз.

## VI. ВИСНОВКИ

Із проведеного дослідження можна зробити висновок, що розроблена в наших попередніх працях [2–4] БСР-версія методу  $R$ -матриці є вельми універсальним та ефективним методом дослідження елементарних процесів взаємодії повільних електронів зі складними багатоелектронними атомами (йонами). Порівняно зі стандартним  $R$ -матричним методом [25, 28] пропонується БСР-версія має три незаперечні переваги: 1) застосування залежних від терму неортогональних орбіталей є найекономнішим способом урахування резонансних ефектів без залучення будь-яких кореляційних функцій та без збільшення системи інтегро-диференціальних рівнянь сильного зв'язку; 2) квантовомеханічні оператори після їх дискретизації в  $B$ -сплайновому базисі є сильно розрідженими стрічковими матрицями скінченного рангу, що суттєво спрощує розв'язання відповідних систем алгебраїчних та інтегро-диференціальних рівнянь; 3) локальні властивості та повнота скінченної системи базисних сплайнів забезпечують гарантовану збіжність  $R$ -матричного розкладу, що позбавляє нас від необхідності вводити поправки Баттла в діагональні елементи  $R$ -матриці. Застосування  $B$ -сплайнів як базисних функцій  $u_j$  має низку переваг (над базисом чисельних функцій [25]) та під час практичної реалізації BSR-розрахунків процесів е+А-розсіяння й, зокрема, дозволяє знизити обчислювальну складність алгоритмів і підвищити їхню стійкість до похибок під час чисельного розв'язання відповідних систем алгебраїчних та інтегро-диференціальних рівнянь.

Отримано велику кількість докладних результатів БСР-розрахунку проінтегрованих за кутом повних та парціальних перерізів пружного розсіяння еле-

ктронів на атомі Ca в основному  $4s^2\ ^1S^e$  і метастабільному  $4s4p\ ^3P^o$  станах та збудження переходів  $4s^2\ ^1S - 4s4p\ ^3P^o$ ,  $4s^2\ ^1S - 3d4s\ ^3D$ ,  $4s^2\ ^1S - 3d4s\ ^1D$ ,  $4s^2\ ^1S - 4s4p\ ^1P^o$  та  $4s^2\ ^1S - 4s5s\ ^3S$ . Це дало змогу ретельно проаналізувати вплив різних фізичних чинників – багатоелектронних кореляцій, резонансних ефектів, взаємодії дискретних станів із неперервним спектром та явища релаксації квантової орбіти збудженого електрона – на характеристики процесів взаємодії електронів з атомами Ca. Результати проведеного в розд. 5 аналізу показують, що: 1) перерізи дозволеного переходу  $4s^2\ ^1S - 4s4p\ ^1P^o$  значно чутливіші до кореляційних ефектів у мішені, ніж до короткодіяних взаємодій із налітаючим електроном; 2) перерізи забороненого переходу  $4s^2\ ^1S - 4s4p\ ^3P^o$  дуже чутливі до короткодіяних взаємодій та резонансних ефектів; 3) ефекти зв'язку каналів слабше впливають на оптично дозволений перехід  $4s^2\ ^1S - 4s4p\ ^1P^o$ , ніж на заборонений перехід  $4s^2\ ^1S - 4s4p\ ^3P^o$ .

Обчислено внески в проінтегровані за кутом повні перерізи пружного розсіяння та збудження найважливіших електронних переходів в атомі Ca від  $^2S^e$ ,  $^2P^o$ ,  $^2D^e$  та  $^2F^o$ -парціальних хвиль. Це дозволило однозначно ідентифікувати походження характерних структур в енергетичних залежностях перерізів пружного й непружного e+Ca-розсіяння, а саме: 1) фазовий зсув для s-хвилі проходить через нуль за 0.07 eВ, де  $^2S$ -парціальний переріз спричиняє мінімум Рамзауера–Таунсенда в перерізі пружного розсіяння; 2) домінуючий пік за 1.15 eВ зумовлений резонансом в  $^2D$ -парціальному перерізі, який однозначно можна ідентифікувати як резонанс форми  $4s^2\ 3d\ ^2D$ ; 3) малий пік між порогоми збудження  $4s4p\ ^3P^o$  і  $3d4s\ ^3D$  потрібно ідентифікувати як  $4s4p^2\ ^2D$ -резонанс, який руйнується внаслідок відкриття нових каналів розпаду.

Важливою й украй цінною особливістю e+Ca-розсіяння є наявність великої кількості серій резонансів, які збігаються до порогів збудження атомних рівнів у системі e+Ca. Тому як відправну точку під час ідентифікації резонансів ми обрали базовий принцип, згідно з яким можливі автовідривні стани від'ємного йона  $Ca^-$  групуються в серії, кожна з яких збігається до ближчого порога збудження деякого атомного стану. За рахунок щільного енергетичного перекривання цих серій АВС їхній внесок у перерізи пружного й непружного e+Ca-розсіяння стає відносно великим (див., наприклад, ділянку енергій 1.9–2.1 eВ на рис. 4). Електронні конфігурації від'ємного

йона  $Ca^-$ , які породжують серії резонансів, ми вибрали із залученням додаткових фізичних факторів. Так, наприклад, вибір конфігурації  $4s4p[^3P]4f$ , а не, скажімо,  $4s3d^2$  чи  $3d^3$ , для серії резонансів з енергіями 1.901, 1.903, 1.957, 1.966 та 1.975 eВ був зумовлений наявністю в цій серії терму  $^4D^e$ , якому відповідає потужна порогова структура в  $^4D^e$ -парціальному перерізі переходу  $4s4p\ ^3P^o - 4s4p\ ^3P^o$  за енергії 1.903 eВ, див. рис. 4 і табл. 4.

Досліджено роль автовідривних станів від'ємного йона  $Ca^-$  в розсіянні електронів на атомах Ca й показано, що кількісно внесок резонансних процесів у перерізі пружного e+Ca-розсіяння та збудження Ca доволі суттєвий. Для однозначної ідентифікації та одержання інформації про резонанси в e+Ca-розсіянні ми використовуємо метод “повного розділення просторів резонансних і нерезонансних каналів” [21]. Застосування цього методу до e+Ca-розсіяння дозволило виявити та ідентифікувати 56 можливих резонансних станів від'ємного йона  $Ca^-$ . Визначено положення й ширини виявлених резонансів та проведено їх спектроскопічну класифікацію. Використання процедури лоренц-підгонки похідних від суми власних фаз засобами OriginPro 7.0 дало змогу підвищити точність обчислень параметрів виявлених резонансів. Наявність 11 резонансів, для яких стрибок фази в околі резонансного значення енергії близький до  $\pi$  радіан (див. табл. 5), підтверджено також в експериментах [44–46] і в теоретичних працях [47–49] інших авторів. Звичайно, виникає природне питання про існування тих резонансних станів від'ємного йона  $Ca^-$ , для яких стрибок фазового зсуву під час проходження через резонанс ( $E = E_r$ ) має доволі помітну величину, але меншу за  $0.65\pi$  радіан. У наявній досі літературі утворення таких резонансів в e+Ca-розсіянні не підтверджено, але водночас і не спростовано. Щоб зробити остаточний висновок про наявність чи відсутність цих резонансів, необхідна додаткова інформація про поведінку перерізів e+Ca-розсіяння поблизу порогів появи непружних каналів, установлена достовірно в експериментах із високою роздільною здатністю та високою монокінетичністю налітаючих електронів.

Автори висловлюють подяку проф. О. Зацарінному та проф. К. Бартшатові з університету Дрейжа (м. Де-Мойн, Айова, США) за допомогу в проведенні розрахунків та плідні обговорення.

[1] K. Bartschat, M. J. Kushner, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) **113**, 7026 (2016); <https://doi.org/10.1073/pnas.1606132113>.  
 [2] O. Zatsarinny, K. Bartschat, S. Gedeon, V. Gedeon, V. Lazur, Phys. Rev. A **74**, 052708 (2006); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.74.052708>.  
 [3] S. Gedeon, V. Gedeon, V. Lazur, L. Bandurina, in 9th

European Conference on Atomic and Molecular Physics (ECAMP) (Crete, Greece, 2007), p. 355; [https://www.eps-egas.org/images/egas39\\_crete\\_2007.pdf](https://www.eps-egas.org/images/egas39_crete_2007.pdf).  
 [4] O. Zatsarinny, Comput. Phys. Commun. **174**, 273 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2005.10.006>.  
 [5] S. Gedeon, V. Lazur, in 40th EGAS (Annual conference



- of the European group for atomic systems) (Graz, Austria, 2008), p. 58; <http://egas2008.tugraz.at/files/B00K-neu.pdf>.
- [6] O. Zatsarinny *et al.*, J. Phys: Conf. Ser. **194** 042029 (2009); <https://doi.org/10.1088/1742-6596/194/4/042029>.
- [7] O. Zatsarinny *et al.*, Phys. Rev. A **79**, 052709 (2009); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.79.052709>.
- [8] V. Gedeon *et al.*, Phys. Rev. A **85**, 022711 (2012); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.85.022711>.
- [9] O. Zatsarinny *et al.*, in *43rd Annual Meeting of the APS Division of Atomic, Molecular and Optical Physics (DAMOP12)* **57**, No. 5 (Orange County, California, 2012); [https://absimage.aps.org/image/DAMOP12/MWS\\_DAMOP12-2012-000182.pdf](https://absimage.aps.org/image/DAMOP12/MWS_DAMOP12-2012-000182.pdf).
- [10] V. Gedeon *et al.*, Phys. Rev. A **89**, 052713 (2014); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.89.052713>.
- [11] V. Gedeon *et al.*, Phys. Rev. A **92**, 052701 (2015); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.92.052701>.
- [12] O. Zatsarinny *et al.*, J Phys: Conf Ser. **635**, 052012 (2015); <https://doi.org/10.1088/1742--6596/635/5/052012>.
- [13] O. Zatsarinny *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **875**, 022003 (2017); <https://doi.org/10.1088/1742--6596/875/3/022003>.
- [14] E. A. Nagy, V. F. Gedeon, S. V. Gedeon, V. Yu. Lazur, Ukr. Phys. J. **63**, 11 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.01.0011>.
- [15] V. Gedeon *et al.*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **51**, 035004 (2018); <https://doi.org/10.1088/1361-6455/aa9c37>.
- [16] O. Zatsarinny, K. Bartschat, J. Phys. B **46**, 112001 (2013); <https://doi.org/10.1088/0953-4075/46/11/112001>.
- [17] A. Igarashi, N. Toshima, T. Shirai, Phys. Rev. A **50**, 4951 (1994); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.50.4951>.
- [18] A. Igarashi, I. Shimamura, J. Phys. B **37**, 4221 (2004); <https://doi.org/10.1088/0953-4075/37/21/001>.
- [19] I. Shimamura, J. F. McCann, A. Igarashi, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **39**, 1847 (2006); <https://doi.org/10.1088/0953-4075/39/8/003>.
- [20] K. Aiba, A. Igarashi, I. Shimamura, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **40**, F9 (2007); <https://doi.org/10.1088/0953-4075/40/2/F01>.
- [21] I. Shimamura, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **44**, 201002 (2011); <https://doi.org/10.1088/0953-4075/44/20/201002>.
- [22] S. B. Zhang, J. G. Wang, R.K. Janev, Phys. Rev. A **81**, 032707 (2010); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.81.032707>.
- [23] C. F. Fischer, J. B. Lagowski, S. H. Vosko, Phys. Rev. Lett. **59**, 2263 (1987); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.2263>.
- [24] D. J. Pegg, J. S. Thompson, R. N. Compton, G. D Alton, Phys. Rev. Lett. **59**, 2267 (1987); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.2267>.
- [25] P. G. Burke, W. D. Robb, Adv. At. Mol. Phys. **11**, 143 (1976); [https://doi.org/10.1016/S0065-2199\(08\)60030-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2199(08)60030-5).
- [26] C. Bloch, Nucl. Phys. **4**, 503 (1957); [https://doi.org/10.1016/0029-5582\(87\)90058-7](https://doi.org/10.1016/0029-5582(87)90058-7).
- [27] P. J. A. Buttle, Phys. Rev. **160**, 719 (1967); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.160.719>.
- [28] P. G. Burke, *R-matrix Theory of Atomic Collisions* (Springer, New York, 2011); <https://doi.org/10.1007/978-3-642-15931-2>.
- [29] С. Геден, В. Лазур, Наук. вісн. Ужгород. ун-ту **25**, 130 (2009); <https://dspace.uzhnu.edu.ua/jspui/handle/lib/14836>.
- [30] O. Zatsarinny, C. Froese Fischer, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **35**, 4669 (2002); <https://doi.org/10.1088/0953-4075/35/22/309>.
- [31] Е. Ю. Ремета, О. Б. Шпенник, Ю. Ю. Билак, Журн. техн. физ. **71**, 13 (2001).
- [32] C. F. Fischer, G. Tachiev, Phys. Rev. A **68**, 012507 (2003); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.68.012507>.
- [33] NIST Atomic Spectra Database; <http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main-asd>.
- [34] W. L. Wiese, J. R. Fuhr, T. M. Deters, J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr. **7**, 522 (1996).
- [35] J. R. Taylor, *Scattering Theory* (Wiley, New York, 1972).
- [36] Ф. Никитиу, *Фазовый анализ в физике ядерных взаимодействий* (Мир, Москва, 1983).
- [37] F. T. Smith, Phys. Rev. **118** 349 (1960); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.118.349>.
- [38] K. Bartschat, P. G. Burke, Comput. Phys. Commun. **41**, 75 (1986); [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(86\)90022-6](https://doi.org/10.1016/0010-4655(86)90022-6).
- [39] J. Yuan, C. D. Lin, Phys. Rev. A **58**, 2824 (1998); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.58.2824>.
- [40] С. М. Казаков, О. В. Христофоров, Журн. техн. физ. **55**, 795 (1985).
- [41] V. J. Ehlers, A. Gallagher, Phys. Rev. A **7**, 1573 (1973); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.7.1573>.
- [42] I. I. Garga, I. S. Aleksakhin, V. P. Starodub, I. P. Zapesochnyi, Opt. Spektrosk. **37**, 843 (1974).
- [43] P. G. Burke, W. D. Robb, Adv. At. Mol. Phys. **11**, 143 (1976); [https://doi.org/10.1016/S0065-2199\(08\)60030-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2199(08)60030-5).
- [44] A. R. Johnston, G. A. Gallup, P. D. Burrow, Phys. Rev. A **40**, 4770 (1989); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.40.4770>.
- [45] N. I. Romanyuk, O. B. Shpenik, I. P. Zapesochnyi, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **32**, 472 (1980).
- [46] Н. И. Романюк *и др.*, Укр. физ. журн. **37**, 1639 (1992).
- [47] J. Yuan, L. Fritsche, Phys. Rev. A **55** 1020 (1997); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.55.1020>.
- [48] J. Yuan, C. D. Lin, Phys. Rev. A **58**, 2824 (1998); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.58.2824>.
- [49] J. Yuan, Phys. Rev. A **61**, 012704 (1999); <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.61.012704>.

RESONANCES IN THE ELECTRON SCATTERING FROM A CALCIUM ATOM

V. F. Gedeon, V. Yu. Lazur, S. V. Gedeon, O. V. Yegiazarian  
*Uzhhorod National University, 54, Voloshyn St., Uzhhorod, UA-88000, Ukraine*

With the use of term-dependent non-orthogonal orbitals and B-splines as basic functions, an extended BSR-version of the  $R$ -matrix method was developed, which effectively takes into account the effects of electronic correlation and polarization of the target by the incident electron. Using this version, a systematic study of electron scattering on a neutral calcium atom in the range of collision energies up to 4.3 eV was performed. The strong coupling method with the term-dependent non-orthogonal orbitals sets and the spline representations of basis functions was used for the accurate representation of the wave functions of the target. The close-coupling expansion includes 39 bound states of neutral calcium, covering all states from the ground state to  $4s8s\ ^1S$ . The study has revealed a strong sensitivity of the scattering cross sections to the effects of electronic correlation in both the  $N$ -electron target and the  $(N + 1)$ -electronic collision system. It is shown that taking into account valence and core-valence electron correlations by mixing the configuration of the ground state of the target atom with additional configurations with single- and double- excited core significantly improves the agreement of the calculated integral and partial e+Ca-scattering cross sections with the experiment. The complex resonance structure of the angle-integrated total cross-section of the elastic e+Ca-scattering and the excitation of  $4s4p\ ^3P^o$ ,  $3d4s\ ^3D^e$ ,  $3d4s\ ^1D^e$ ,  $4s4p\ ^1P^o$  and  $4s5s\ ^3S^e$  states of Ca atom by the electron impact were studied in detail. The observed structures were associated with particular autodetachment states of the incident electron+Ca atom system. The position and the width of the detected resonances were determined and their spectroscopic classification was made.

**Key words:** electron, calcium atom, scattering, excitation, ionization,  $R$ -matrix with  $B$ -splines method, nonorthogonal orbitals, resonances.