

01

## Расчёт энергий и оже-ширин состояний $1s2l2l'$ иона $O^{5+}$ с помощью релятивистского метода наложения конфигураций с комплексным вращением

© В.А. Зайцев, И.А. Мальцев, И.И. Тупицын,  
В.М. Шабаев, В.Ю. Иванов

Физический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: v.a.zaytsev@spbu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2019 г.

В окончательной редакции 15.11.2019 г.

Принята к публикации 02.12.2019 г.

Выполнены релятивистские расчёты энергий и оже-ширин низших автоионизационных состояний литиеподобного кислорода. Получены все ведущие поправки к энергии, включая вклад электронных корреляций, эффект отдачи ядра и квантовоэлектродинамические (КЭД) поправки. Расчёты выполнены с использованием гамильтониана Дирака-Кулона-Брейта методом наложения конфигураций с комплексным вращением. Полученные результаты сравниваются с известными экспериментальными и теоретическими значениями.

**Ключевые слова:** автоионизационные состояния, энергии, оже-ширины.

DOI: 10.21883/OS.2020.03.49057.329-19

### Введение

Кислород является одним из наиболее важных элементов для астрофизических исследований. Точные значения энергий состояний сильно ионизованного атома кислорода необходимы для анализа спектров различных космологических объектов, исследования свойств и структуры фотопоглощающей среды, а также её моделирования. Особый интерес представляют энергии возбуждённых состояний с вакансией в  $K$ -оболочке, при радиационном заполнении которой испускаются рентгеновские фотоны. Детектирование таких фотонов с помощью методов рентгеновской спектроскопии с высоким разрешением используется, например, для изучения сейфертовских галактик [1–5], двойных звёзд [6], распространённости элементов в межзвёздной среде [7,8], а также галактических и межгалактических источников [9, 10] (обзор различных применений приведён в статье [11]). Отдельного внимания заслуживают трёхэлектронные состояния ионизованного атома кислорода. Система со столь небольшим количеством электронов может быть описана с помощью высокоточных теоретических методов, таких, например, как метод наложения конфигураций и метод связанных кластеров. Среди возбуждённых состояний литиеподобного иона кислорода с вакансией в  $K$ -оболочке особое место занимают состояния  $1s2l2l'$ . Эти состояния могут быть использованы в качестве ссылок для калибровки экспериментальных измерений на установках синхротронного излучения [12–14]. Всё это формирует большой интерес к точным значениям энергий состояний  $1s2l2l'$ .

На сегодняшний день в литературе представлено множество работ, посвящённых высокоточному вычислению энергий состояний  $1s2l2l'$  иона кислорода с помощью многочастичной теории возмущения [15], метода наложения конфигураций [16,17], многоконфигурационного метода Дирака-Фока [18], метода Хиллерааса [19,20], а также метода Хиллерааса с наложением конфигураций [21,22]. Однако прямое применение этих методов для описания автоионизационных состояний сопряжено с рядом трудностей. Трудности связаны с тем, что такие состояния находятся в резонансе с положительно-энергетическим континуумом и могут распасться посредством испускания электронов. Волновая функция резонансных состояний, таким образом, не является квадратично интегрируемой. Поэтому стандартные высокоточные методы, в которых используется базис, содержащий лишь квадратично интегрируемые функции, не могут быть напрямую использованы для описания автоионизационных состояний. Эта проблема решается наиболее элегантным образом в рамках метода комплексного вращение, который заключается в аналитическом продолжении многочастичного гамильтониана в комплексную плоскость. Получающийся после аналитического продолжения оператор Гамильтона становится симметричным оператором, в спектре которого собственные значения, соответствующие резонансным состояниям, отделены от положительного континуума. Собственные функции, описывающие автоионизационные уровни, становятся квадратично интегрируемыми. В результате вычисление энергий резонансных состояний может быть проведено с помощью стандартных высокоточных методов с

незначительными модификациями. Теоретическое обоснование, детали и многочисленные приложения метода комплексного вращения могут быть найдены в обзорах [23–25].

Метод комплексного вращения уже использовался ранее при вычислении энергий состояний  $1s2l2l'$  иона кислорода в рамках нерелятивистского формализма [26–30]. В работах [26–29] поправки на эффект отдачи ядра и релятивизм были учтены посредством теории возмущения первого порядка. Квантовоэлектродинамические (КЭД) поправки не были учтены ни в одном из расчётов с комплексным вращением. Существенно возросшая точность экспериментальных измерений энергий автоионизационных состояний литиеподобных ионов [31–33,11] требует высокоточных расчётов, учитывающих КЭД поправки. В рамках настоящей работы мы вычисляем энергии и оже-ширины состояний  $1s2l2l'$  иона кислорода в рамках полностью релятивистского формализма. А именно, мы решаем трёхчастичное уравнение Дирака-Кулона-Брейта (DCB) с помощью комбинации методов наложения конфигураций и комплексного вращения. Конфигурационные функции строятся из одноэлектронных „повёрнутых“ дираковских орбиталей, разложенных по конечному набору базисных функций, состоящему из  $B$ -сплайнов. Энергии, полученные в результате решения уравнения DCB, дополняются КЭД поправками, а также поправками на эффект отдачи. Мы также оцениваем величину поправки на частотную зависимость брейтовского взаимодействия. В результате подход, используемый в настоящей работе, представляет собой наиболее точный метод расчёта энергий состояний  $1s2l2l'$  иона кислорода.

В настоящей работе используются хевисайдовы единицы заряда ( $e^2 = 4\pi\alpha c$ , где  $c$  – скорость света и постоянная тонкой структуры  $\alpha = 1/137.035999074$ ). Мы также полагаем постоянную Планка  $\hbar = 1$ .

## Теоретический формализм

В рамках настоящей работы решается уравнение DCB, аналитически продолженное в комплексную плоскость. Мы строим аналитическое продолжение с помощью метода однородного комплексного вращения (CR), заключающегося в замене всех радиальных координат согласно правилу

$$r \rightarrow re^{i\theta}, \quad (1)$$

где  $\theta$  называется углом комплексного вращения. „Повёрнутое“ таким образом уравнение DCB имеет следующий вид:

$$H_{\text{DCB}}^{(\theta)} \Psi^{(\theta)} = E_{\text{CR}} \Psi^{(\theta)}. \quad (2)$$

Собственные значения этого уравнения, соответствующие истинно связанным состояниям, совпадают с энергией этих состояний  $E_{\text{CR}} = E_b$  и являются чисто вещественными. Состояния континуума описываются решениями с  $E_{\text{CR}} = \pm \sqrt{p^2 e^{-2i\theta} + m_e^2 c^4}$  (ветвь корня

фиксируется условием  $\text{Re}(\sqrt{\dots}) > 0$ ), где  $p$  — импульс состояния. Таким образом, положительный и отрицательный непрерывные спектры в результате комплексного вращения поворачиваются по часовой стрелке в нижнюю и верхнюю полуплоскости соответственно. Для резонансных состояний  $E_{\text{CR}} = E - i\Gamma_{\text{Aug}}/2$ , где  $E$  — энергия и  $\Gamma_{\text{Aug}}$  — оже-ширина резонанса. Из этого выражения видно, что автоионизационный уровень отделится от положительного континуума и будет описываться квадратично интегрируемой функцией при  $\theta > \theta_c$ , где критический угол комплексного вращения определяется соотношением

$$\Gamma_{\text{Aug}} < 2 \left| \text{Im} \sqrt{p_{\text{Aug}}^2 e^{-2i\theta_c} + m_e^2 c^4} \right|. \quad (3)$$

Здесь импульс оже электрона  $p_{\text{Aug}} = \sqrt{(E - E_t)^2 - m_e^2 c^4}$  и  $E_t$  — энергия порога автоионизации. Отметим, что при  $\theta_c < \theta < \pi/2$  энергия и оже-ширина резонансного уровня не зависят от угла комплексного вращения  $\theta$ .

Явный вид  $N_e$ -электронного гамильтониана DCB определяется выражением

$$H_{\text{DCB}}^{(\theta)} = \sum_j^{N_e} h_D^{(\theta)}(j) + e^{-i\theta} \sum_{j < k}^{N_e} [V_C(j, k) + V_B(j, k)]. \quad (4)$$

Здесь  $V_C$  и  $V_B$  — обычные (не „повёрнутые“) кулоновская и брейтовская части межэлектронного взаимодействия соответственно, а аналитически продолженный одноэлектронный дираковский гамильтониан имеет вид

$$h_D^{(\theta)}(j) = e^{-i\theta} c \alpha_j \cdot \mathbf{p}_j + (\beta_j - 1) m_e c^2 + V_{\text{nuc}}(r_j e^{i\theta}), \quad (5)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — матрицы Дирака,  $\mathbf{p}$  — оператор импульса,  $m_e$  — масса электрона, а  $V_{\text{nuc}}$  — потенциал ядра. В настоящей работе мы используем модель равномерно заряженного шара, в рамках которого „повёрнутый“ электростатический потенциал задаётся выражением

$$V_{\text{nuc}}(r e^{i\theta}) = \begin{cases} -\frac{\alpha Z c}{2R_{\text{nuc}}} \left( 3 - e^{2i\theta} \frac{r^2}{R_{\text{nuc}}^2} \right), & r < R_{\text{nuc}} \\ -e^{-i\theta} \frac{\alpha Z c}{r}, & r > R_{\text{nuc}}. \end{cases} \quad (6)$$

Здесь  $Z$  — заряд ядра и  $R_{\text{nuc}} = \sqrt{5/3} \langle r_{\text{rms}} \rangle$ , где  $\langle r_{\text{rms}} \rangle$  — среднеквадратичный зарядовый радиус исследуемого элемента.

В настоящей работе уравнение DCB (2) решается методом наложения конфигураций [34,35]. Многоэлектронные конфигурационные функции, обладающие определённой чётностью, полным угловым моментом и его проекцией, строятся из антисимметризованных произведений „повёрнутых“ одноэлектронных дираковских

орбиталей:

$$\psi_{\kappa m}^{(\theta)}(\mathbf{r}) = \frac{e^{-i\theta}}{r} \begin{pmatrix} G_{\kappa}^{(\theta)}(r)\Omega_{\kappa m}(\hat{\mathbf{r}}) \\ iF_{\kappa}^{(\theta)}(r)\Omega_{-\kappa m}(\hat{\mathbf{r}}) \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Здесь  $\kappa = (-1)^{l+j+1/2}(j+1/2)$  — дираковское квантовое число,  $l$  — чётность,  $j$  — полный угловой момент,  $m$  — его проекция на ось квантования,  $\Omega_{\kappa m}$  — шаровой спинор [36]. Отметим, что при построении используются только орбитали с положительной полной энергией, что соответствует приближению гамильтониана DCB. Орбитали (7) находятся в результате решения уравнения (5) в сферической полости конечного размера (в „ящике“) с помощью конечного базисного набора. Базисные функции строятся из  $B$ -сплайнов [37,38] согласно методу дуального кинетического баланса [39]:

$$\begin{pmatrix} G_{\kappa}^{(\theta)}(r) \\ F_{\kappa}^{(\theta)}(r) \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^N C_{\kappa,i}^{(\theta)} \begin{pmatrix} B_i(r) \\ \frac{e^{-i\theta}}{2m_e c} \left[ \frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right] B_i(r) \end{pmatrix} + \sum_{i=N+1}^{2N} C_{\kappa,i}^{(\theta)} \begin{pmatrix} \frac{e^{-i\theta}}{2m_e c} \left[ \frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right] B_{i-N}(r) \\ B_{i-N}(r) \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Здесь для построения  $B$ -сплайнов используется сетка, предложенная в статье [16]:

$$t_i = t_0 e^{A(i/N)^{\gamma}}, \quad (9)$$

где  $A = \ln(t_{\max}/t_0)$ ,  $t_{\max}$  — размер сферической полости,  $t_0 = R_{\text{нuc}}$ ,  $\gamma$  представляет собой свободный параметр базисного набора. Внутри ядра используется линейная сетка с первым узлом, расположенным в нуле. Отметим, что мы дополнительно фиксируем поведение базисных функций (8) в окрестности нуля с помощью метода, детально описанного в приложении.

## Детали численного расчёта

Ниже приводятся детали численного решения уравнения DCB для трёхэлектронных систем. Наиболее точное решение при фиксированном базисе может быть получено при построении конфигурационных функций из всех возможных комбинаций одноэлектронных орбиталей, обладающих положительной полной энергией. На практике, однако, для трёхэлектронных систем такой подход даже для относительно небольшого количества базисных функций приводит к матрицам DCB, нахождение собственных значений которых требует неоправданно много вычислительных мощностей. В рамках настоящей работы используются конфигурационные функции, которые (i) не включают орбитали с энергией  $E > E_{\text{cut}}$ , (ii) включают не более двух орбиталей с энергией  $E_2 < E \leq E_{\text{cut}}$ . Здесь  $E_{\text{cut}}$  и  $E_2$  являются параметрами расчёта. Количество включенных в конфигурационные

функции орбиталей с  $E \leq E_2$  может быть произвольным. Отметим, что такой подход представляет собой упрощённый вариант концепции ограниченного активного пространства [40].

Главная техническая трудность проводимых расчётов связана с необходимостью нахождения собственных значений очень больших (вплоть до  $300\,000 \times 300\,000$ ) симметричных комплексных матриц DCB. Для этого мы используем численный алгоритм, основанный на итерационном методе Якоби-Дэвидсона [41,42]. Отметим, что матрицы DCB трёхэлектронных систем являются разреженными. Это свойство может быть эффективно использовано при построении предобусловливателя, призванного ускорить сходимость метода Якоби-Дэвидсона. Здесь мы строим предобусловливатель посредством неполного LU-разложения для разреженных матриц [43].

## Результаты и их обсуждение

Перейдём к вычислению энергий и оже-ширин состояний  $1s2l2l'$  литиеподобного иона кислорода посредством решения повёрнутого уравнения DCB методом наложения конфигураций. Как было отмечено в предыдущем разделе, энергия и оже-ширина автоионизационного состояния не зависят от угла комплексного вращения  $\theta$  при  $\theta > \theta_c$ , где  $\theta_c$  определяется соотношением (3). Это утверждение справедливо лишь в том случае, когда используется полный базисный набор. На практике, однако, приходится иметь дело с неполным базисом, что приводит к необходимости поиска оптимального угла комплексного вращения. Дополнительным свободным параметром является параметр базисного набора  $\gamma$ . Выбор оптимальных значений  $\theta$  и  $\gamma$  сводится к поиску стационарной точки выражения  $E - i\Gamma_{\text{Aug}}/2$  на параметрической поверхности  $(\gamma, \theta)$ . Подробности метода поиска представлены в работе [44]. Энергия и оже-ширина, соответствующие оптимальным  $\theta$  и  $\gamma$ , являются значениями наибольшей точности, достижимой в заданном базисе. Такой подход позволяет значительно ускорить сходимость по количеству базисных функций.

Перейдём к исследованию сходимости результата по количеству базисных функций  $N$ , числу включённых угловых моментов  $L_{\max}$  и значению параметра  $E_2$ . Такое исследование проводится на примере автоионизационного состояния  $1s2s^2$ . Конфигурационные функции строятся только из орбиталей, полная энергия которых (включая массу покоя электрона) не превышает  $E_{\text{cut}} = 3m_e c^2$ . Было обнаружено, что учёт вкладов орбиталей с большими энергиями не требуется для обеспечения необходимого уровня точности. В табл.1 приведены приращения за счёт роста конфигурационного пространства в связи с увеличением  $N$ ,  $E_2$  или  $L_{\max}$ . Для оценки вкладов высших угловых моментов производилась экстраполяция методом наименьших квадратов

**Таблица 1.** Приращения энергии  $E$  и оже-ширины  $\Gamma_{Aug}$  состояния  $1s2s^2$  иона кислорода в результате увеличения количества базисных функций  $N$ , числа включённых угловых моментов  $L_{max}$  или значения параметра  $E_2$ . Конфигурационные функции строятся только из орбиталей, полная энергия которых (включая массу покоя электрона) не превышает  $E_{cut} = 3m_e c^2$ . Энергии  $E_{L-shell}$  и  $E_{M-shell}$  равны энергиям наиболее возбуждённых одноэлектронных состояний из оболочек  $L$  и  $M$  соответственно

$L_{max}$	$E, \text{ a.u.}$		$\Gamma_{Aug}, \text{ a.u.}$	
	$N = 25$	$N = 30$	$N = 25$	$N = 30$
$E_2 = E_{L-shell}$				
1	-44.033 222	0.000 002	0.002 828 7	0.000 013 6
2	-0.001 502	-0.000 003	-0.000 023 7	0.000 002 3
3	-0.000 359	-0.000 003	-0.000 008 0	0.000 001 9
4	-0.000 125	-0.000 002	-0.000 004 0	0.000 001 3
5	-0.000 054	-0.000 002	-0.000 002 4	0.000 000 9
6	-0.000 027	-0.000 001	-0.000 001 6	0.000 000 6
7	-0.000 014	-0.000 001	-0.000 001 2	0.000 000 5
8- $\infty$	-0.000 029	-0.000 005	-0.000 004 9	0.000 002 1
$E_2 = E_{M-shell}$				
1	-0.000 030		0.000 002 7	
2	-0.000 015		0.000 000 2	
3	-0.000 003		0.000 000 0	
$E_2 = E_{cut}$				
1	-0.000 004		0.000 005 5	
2	-0.000 004		0.000 000 1	
Total	-44.03541 (2)		0.00281 (2)	

**Таблица 2.** Энергии  $E_{tot}$  и оже-ширины  $\Gamma_{Aug}$  автоионизационных состояний  $1s2l2l'$  с полным моментом  $J$  литиеподобного иона кислорода. Отдельно представлены энергии, полученные с помощью решения повёрнутого уравнения DCB методом наложения конфигураций, КЭД вклады и поправки на отдачу ядра. Все результаты приведены в атомных единицах

Резонанс	$J$	DCB	Отдача	КЭД	$E_{tot}$	$\Gamma_{Aug}$	
$1s2s^2$	$^2S$	1/2	-44.035 41	0.001 50	0.002 90	-44.031 01(31)	$2.814(46) \cdot 10^{-3}$
$1s(2s2p^3P^o)$	$^4P^o$	1/2	-43.910 98	0.001 38	0.002 70	-43.906 91(23)	$< 10^{-5}$
		3/2	-43.910 54	0.001 39	0.002 70	-43.906 45(23)	$< 10^{-5}$
		5/2	-43.908 70	0.001 39	0.002 71	-43.904 60(23)	$< 10^{-6}$
$1s(2s2p^3P^o)$	$^2P^o$	1/2	-43.582 35	0.001 55	0.002 71	-43.578 09(31)	$1.48(40) \cdot 10^{-4}$
		3/2	-43.580 86	0.001 58	0.002 71	-43.576 56(31)	$1.27(40) \cdot 10^{-4}$
$1s(2p^2^3P)$	$^4P$	1/2	-43.429 21	0.001 26	0.002 44	-43.425 52(18)	$< 10^{-5}$
		3/2	-43.427 87	0.001 26	0.002 44	-43.424 17(18)	$< 10^{-5}$
		5/2	-43.426 74	0.001 26	0.002 45	-43.423 04(18)	$< 2 \cdot 10^{-5}$
$1s(2s2p^1P^o)$	$^2P^o$	1/2	-43.409 74	0.001 39	0.002 67	-43.405 67(35)	$1.648(64) \cdot 10^{-3}$
		3/2	-43.409 73	0.001 40	0.002 68	-43.405 65(34)	$1.655(64) \cdot 10^{-3}$
$1s(2p^2^1D)$	$^2D$	3/2	-43.235 70	0.001 36	0.002 46	-43.231 88(27)	$2.441(64) \cdot 10^{-3}$
		5/2	-43.237 05	0.001 36	0.002 46	-43.233 23(27)	$2.450(66) \cdot 10^{-3}$
$1s(2p^2^3P)$	$^2P$	1/2	-43.170 26	0.001 60	0.002 48	-43.166 19(32)	$< 10^{-4}$
		3/2	-43.167 60	0.001 60	0.002 48	-43.163 52(32)	$< 10^{-4}$
$1s(2p^2^1S)$	$^2S$	1/2	-42.913 90	0.001 38	0.002 50	-42.910 02(41)	$3.2(15) \cdot 10^{-4}$

**Таблица 3.** Разность энергий центров тяжести конфигураций автоионизационных состояний  $1s2l2l'$  и основного состояния  $1s^22s$ , значения даны в рибдергах (Ry)

Резонанс			DCB	Отдача	КЭД	$E_{tot}$
$1s2s^2$	$^2S$	Данная работа	40.481 35	-0.001 48	-0.003 65	40.476 23(28)
		Работа [16]	40.480 78	-0.001 48	-0.003 67	40.475 6(6)
$1s(2s2p^3P^o)$	$^4P^o$	Данная работа	40.732 78	-0.001 71	-0.004 04	40.727 03(21)
		Работа [16]	40.732 83	-0.001 71	-0.004 08	40.727 04(14)
$1s(2s2p^3P^o)$	$^2P^o$	Данная работа	41.389 46	-0.001 34	-0.004 02	41.384 09(29)
		Работа [16]	41.389 74	-0.001 31	-0.003 99	41.384 44(15)
$1s(2p^2^3P)$	$^4P$	Данная работа	41.697 10	-0.001 96	-0.004 56	41.690 58(17)
		Работа [16]	41.696 98	-0.001 97	-0.004 55	41.690 46(13)
$1s(2s2p^1P^o)$	$^2P^o$	Данная работа	41.732 70	-0.001 68	-0.004 10	41.726 92(33)
		Работа [16]	41.732 4	-0.001 69	-0.004 08	41.726 6(3)
$1s(2p^2^1D)$	$^2D$	Данная работа	42.079 14	-0.001 75	-0.004 53	42.072 86(26)
		Работа [16]	42.078 42	-0.001 75	-0.004 53	42.072 1(4)
$1s(2p^2^3P)$	$^2P$	Данная работа	42.215 19	-0.001 29	-0.004 49	42.209 42(31)
		Работа [16]	42.215 27	-0.001 29	-0.004 51	42.209 48(19)
$1s(2p^2^1S)$	$^2S$	Данная работа	42.724 35	-0.001 71	-0.004 45	42.718 19(41)
		Работа [16]	42.724 19	-0.001 72	-0.004 45	42.718 0(8)

по степеням  $1/L$  [16,45,46]. Из этой таблицы видно, что погрешность энергии и оже-ширины определяется вкладом неучтённых высших угловых моментов при  $E_2 = E_{cut}$ . Здесь мы ограничиваем конфигурационное пространство таким образом, чтобы погрешность собственных значений уравнения DCB не превосходила погрешности неучтённых КЭД поправок высших порядков.

Для достижения требуемой точности для энергий автоионизационных состояний литиеподобного иона кислорода необходимо также учесть КЭД поправки, поправку на отдачу ядра и вклад частотно-зависимой части брейтовского оператора межэлектронного взаимодействия. Ведущие КЭД вклады учитываются в рамках метода модельного оператора [47] с помощью пакета `qedmod` [48]. Эффект отдачи ядра в низшем порядке по  $m_e/M$  ( $M$  – масса ядра) в брейтовском приближении описывается выражением [49–51]

$$H_{MS} = \frac{1}{2M} \sum_{i,j} \left\{ \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j - \frac{\alpha Z}{r_i} \left[ \alpha_i + \frac{(\alpha_i \cdot \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i}{r_i^2} \right] \cdot \mathbf{p}_j \right\}. \quad (10)$$

Сдвиг уровня энергии за счёт эффекта отдачи вычисляется как среднее значение оператора  $H_{MS}$ . Частотно-зависимая часть брейтовского оператора межэлектронного взаимодействия даёт пренебрежимо малый вклад в энергии рассматриваемых состояний и опускается в рамках настоящего расчёта. В табл. 2 приведены энергии и оже-ширины состояний  $1s2l2l'$  иона кислорода, полученные с помощью решения повёрнутого уравнения DCB методом наложения конфигураций. В этой таблице также представлены КЭД вклады, поправки на отдачу ядра и полные энергии. Из этой таблицы видно, что погрешность абсолютных значений энергий автоионизационных состояний составляет от  $18 \cdot 10^{-5}$  до  $41 \cdot 10^{-5}$  а.е.

(от 4 до 11 meV). Отметим, что погрешность настоящего расчёта определяется преимущественно КЭД поправками высших порядков, которые не вычислялись в рамках настоящей работы.

Ниже проводится сравнение результатов, полученных в рамках настоящего исследования, с другими доступными значениями. Стоит отметить, что на сегодняшний день в литературе представлено довольно много теоретических [20,28–30,52–55] и экспериментальных [11,56–62] результатов для энергий рассматриваемых автоионизационных состояний. Особый интерес представляет сравнение с наиболее точными результатами теоретических расчётов [16], где авторами был использован метод балансировки базисного набора. Этот метод позволяет получать стабильные результаты для энергий автоионизационных состояний без комплексного вращения. Ранее на примере гелиеподобных ионов [44] нами было показано, что энергии, получаемые в рамках метод балансировки базисного набора оказываются менее точными, чем энергии, вычисленные с помощью комплексного вращения, а иногда сходятся к неправильным значениям. Поэтому мы ожидаем, что сосчитанные нами собственные значения гамильтониана DCB являются более точными. Следует также отметить, что в рамках настоящей работы используется полный релятивистский оператор отдачи, в то время как в работе [16] используется нерелятивистский оператор отдачи. Сравнение результатов настоящего расчёта с данными работы [16] представлено в табл. 3. Из этой таблицы видно, что для некоторых состояний с относительно небольшой оже-шириной погрешность работы [16] меньше погрешности настоящего расчёта. Это можно объяснить следующим образом. Для состояний с малой оже-шириной в рамках метода балансировки базиса основным источником погрешности

**Таблица 4.** Разность энергий центров тяжести конфигураций автоионизационных состояний ( $1s2l2l'$ ) и основного состояния  $1s^2s$ , значения даны в eV

Резонанс	Данная работа	Эксперимент
$1s(2s2p^3P^o) \quad ^2P^o$	563.059(5)	563.07(4) [61] 563.05(15) [57] 562.94(15) [11]
$1s(2s2p^3P^o) \quad ^2P^o$	567.724(5)	567.62(16) [11] 567.56(26) [57]

являются неучтённые КЭД вклады. В рамках настоящего исследования и работы [16] используется одинаковый алгоритм вычисления КЭД поправок, однако здесь мы оцениваем погрешность такого подхода более консервативным образом, чем в работе [16], что приводит к большей погрешности настоящего расчёта для некоторых состояний. Для автоионизационных состояний с относительно большой оже-шириной отличие между нашими значениями и результатами работы [16] может достигать  $0.8 \cdot 10^{-3}$  Ry (порядка 10 meV). Наибольшее расхождение наблюдается для состояний  $[1s2s^2 \ ^2S]$  и  $[1s(2p^2 \ ^1D) \ ^2D]$  где отличие составляет 2.3 и 2.9 стандартных отклонения соответственно.

Мы завершаем этот раздел сравнением результатов настоящего расчёта с некоторыми экспериментальными значениями. Сравнение приведено в табл. 4. Из этой таблицы видно, что наши теоретические значения хорошо согласуются с экспериментальными данными, а также на порядок превосходят их по точности.

### Заключение

В представленной работе выполнены релятивистские расчёты энергий и оже-ширин низших автоионизационных состояний литиеподобного иона кислорода. Для расчетов электронных корреляций использовался гамильтониан DCB и метод наложения конфигураций в комбинации с комплексным вращением. Также были вычислены вклады в энергию от эффекта отдачи ядра и КЭД. Мы рассматриваем полученные значения как наиболее точные на сегодняшний день.

### Финансирование работы

Работа выполнена за счёт средств Российского научного фонда, проект № 17-12-01097.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Приложение: фиксирование поведения в нуле базисных функций

В рамках настоящей работы одноэлектронные дираковские орбитали ищутся в виде разложения по базису, состоящему из  $B$ -сплайнов (8). Такое разложение не гарантирует правильного поведения в нуле орбиталей, которые в случае  $V_{\text{нuc}}(r) \xrightarrow{r \rightarrow 0} \text{const}$  имеют следующий вид:

$$\begin{pmatrix} G_k^{(\theta)}(r) \\ F_k^{(\theta)}(r) \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} r^{|\kappa+1/2|+1/2} \\ r^{|\kappa-1/2|+1/2} \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Ненулевые  $B$ -сплайны, в свою очередь, зависят от  $r$  следующим образом:

$$B_i(r) = b_{i,i-1}r^{i-1} + b_{i,i}r^i + \dots + b_{i,k_b-1}r^{k_b-1}, \quad i = 1, \dots, k_b, \quad (12)$$

где  $k_b$  – порядок  $B$ -сплайнов и  $b$  – коэффициенты разложения по степеням  $r$ . Отметим, что узел в точке „0“ имеет кратность  $k_b$ . Для того, чтобы гарантировать правильное поведение в нуле дираковских орбиталей необходимо принудительно обнулить коэффициенты

$$C_{\kappa,i}^{(\theta)} = C_{\kappa,N+i}^{(\theta)} = 0, \quad i = 1, \dots, |\kappa|, \quad (13)$$

и наложить следующие дополнительные условия:

$$C_{\kappa,\kappa+1}^{(\theta)} = 0, \quad C_{\kappa,N+\kappa+1}^{(\theta)} = -C_{\kappa,N+\kappa+2}^{(\theta)} \frac{b_{\kappa+2,\kappa+1}}{b_{\kappa+2,\kappa+1}}, \quad \kappa > 0, \quad (14)$$

$$C_{\kappa,N+|\kappa|+1}^{(\theta)} = 0, \quad C_{\kappa,|\kappa|+1}^{(\theta)} = -C_{\kappa,|\kappa|+2}^{(\theta)} \frac{b_{|\kappa|+2,|\kappa|+1}}{b_{|\kappa|+2,|\kappa|+1}}, \quad \kappa < 0. \quad (15)$$

Таким образом, один из коэффициентов разложения (8) становится линейно зависимым и не варьируется при решении одноэлектронного уравнения Дирака. В рамках настоящей работы нами было обнаружено, что при использовании такой модификации энергии автоионизационных состояний, получающихся в результате решения уравнения DCB, оказываются менее зависимыми от угла комплексного вращения  $\theta$ . Заметим, что для применения представленной модификации требуется, чтобы  $k_b \geq \kappa_{\text{max}} + 2$ , где  $\kappa_{\text{max}}$  – максимальное  $\kappa$ , включаемое в расчёт. При использовании метода наложения конфигураций это требование не накладывает дополнительных сильных ограничений.

## Список литературы

- [1] *Blustin A.J., Branduardi-Raymont G., Behar E., Kaastra J.S., Kahn S.M., Page M.J., Sako M., Steenbrugge K.C.* // *Astron. Astrophys.* 2002. V. 392. P. 453.
- [2] *Kriss G.A., Blustin A.J., Branduardi-Raymont G., Green R.F., Hutchings J., Kaiser M.E.* // *Astron. Astrophys.* 2003. V. 403. P. 473.

- [3] *Blustin A.J., Branduardi-Raymont G., Behar E., Kaastra J.S., Kriss G.A., Page M.J., Kahn S.M., Sako M., Steenbrugge K.C.* // *Astron. Astrophys.* 2003. V. 403. P. 481.
- [4] *Kaastra J.S., Raassen A.J.J., Mewe R., Arav N., Behar E., Costantini E., Gabel J.R., Kriss G.A., Proga D., Sako M., Steenbrugge K.C.* // *Astron. Astrophys.* 2004. V. 428. P. 57.
- [5] *Mehdipour M., Kaastra J.S., Costantini E., Behar E., Kriss G.A., Bianchi S., Branduardi-Raymont G., Cappi M., Ebrero J., Di Gesu L., Kaspi S., Mao J., De Marco B., Middei R., Peretz U., Petrucci P.-O., Ponti G., Ursini F.* // *Astron. Astrophys.* 2018. V. 615. P. A72.
- [6] *Juett A.M., Schulz N.S., Chakrabarty D.* // *Astrophys. J.* 2004. V. 612. P. 308.
- [7] *Pinto C., Kaastra J.S., Costantini E., de Vries C.* // *Astron. Astrophys.* 2013. V. 551. P. A25.
- [8] *Pinto C., Costantini E., Fabian A.C., Kaastra J.S., in 't Zand J.J.M.* // *Astron. Astrophys.* 2014. V. 563. P. A115.
- [9] *Nicastro F., Senatore F., Gupta A., Guainazzi M., Mathur S., Krongold Y., Elvis M., Piro L.* // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2016. V. 457. P. 676.
- [10] *Nicastro F., Senatore F., Gupta A., Mathur S., Krongold Y., Elvis M., Piro L.* // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2016. V. 458. P. L123.
- [11] *McLaughlin B.M., Bizau J.-M., Cubaynes D., Guilbaud S., Douix S., Al Shorman M.M., El Ghazaly M.O.A., Sakho I., Gharaibeh M.F.* // *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 2017. V. 465. P. 4690.
- [12] *Müller A.* // *Phys. Scr.* 2015. V. 90. P. 054004.
- [13] *Schippers S., Kilcoyne A.L.D., Phaneuf R.A., Müller A.* // *Cont. Phys.* 2016. V. 57. P. 215.
- [14] *Müller A., Lindroth E., Bari S., Jr. Borovik A., Hillenbrand P.-M., Holste K., Indelicato P., Kilcoyne A.L.D., Klumpp S., Martins M., Viefhaus J., Wilhelm P., Schippers S.* // *Phys. Rev. A* 2018. V. 98. P. 033416.
- [15] *Safronova U., Safronova M.* // *Can. J. Phys.* 2004. V. 82. P. 743.
- [16] *Yerokhin V.A., Surzhykov A., Müller A.* // *Phys. Rev. A* 2017. V. 96. P. 042505; *Phys. Rev. A* 2017. V. 96. P. 069901(E).
- [17] *Yerokhin V.A., Surzhykov A.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2018. V. 47. P. 023105.
- [18] *Chung K.T.* // *Phys. Rev. A* 1984. V. 29. P. 682.
- [19] *Hsu J.-J., Chung K.T., Huang K.-N.* // *Phys. Rev. A* 1991. V. 44. P. 5485.
- [20] *Zhuo L., Gou B.C., Zhu J.J.* // *Eur. Phys. J. D* 2009. V. 54. P. 1.
- [21] *Barrois R., Merckens H.-P., Kleindienst H.* // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 268. P. 531.
- [22] *Barrois R., Merckens H.-P., Kleindienst H.* // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 285. P. 417.
- [23] *Ho Y.K.* // *Phys. Rep.* 1983. V. 99. P. 1.
- [24] *Moiseyev N.* // *Phys. Rep.* 1998. V. 302. P. 211.
- [26] *Lindroth E., Argenti L.* // *Adv. Quantum Chem.* 2012. V. 63. P. 247.
- [27] *Davis B.F., Chung K.T.* // *Phys. Rev. A* 1987. V. 36. P. 1948(R).
- [28] *Davis B.F., Chung K.T.* // *Phys. Rev. A* 1988. V. 37. P. 111.
- [29] *Davis B.F., Chung K.T.* // *Phys. Rev. A* 1989. V. 39. P. 3942.
- [30] *Bingcong G., Wensheng D.* // *Phys. Rev. A* 2000. V. 62. P. 032705.
- [31] *Zhang S.B., Yeager D.L.* // *J. Mol. Struct.* 2012. V. 1023. P. 96.
- [32] *Müller A., Schippers S., Phaneuf R.A., Scully S.W.J., Aguilar A., Covington A.M., Álvarez I., Cisneros C., Emmons E.D., Gharaibeh M.F.* // *J. Phys. B* 2009. V. 42. P. 235602.
- [33] *Müller A., Schippers S., Phaneuf R.A., Scully S.W.J., Aguilar A., Cisneros C., Gharaibeh M.F., Schlachter A.S., McLaughlin B.M.* // *J. Phys. B* 2010. V. 43. P. 135602.
- [34] *Al Shorman M.M., Gharaibeh M.F., Bizau J.M., Cubaynes D., Guilbaud S., El Hassan N., Miron C., Nicolas C., Robert E., Sakho I., Blancard C., McLaughlin B.M.* // *J. Phys. B* 2013. V. 46. P. 195701.
- [35] *Chen M.H., Cheng K.T., Johnson W.R., Sapirstein J.* // *Phys. Rev. A* 1995. V. 52. P. 266.
- [36] *Tupitsyn I.I., Shabaev V.M., Crespo López-Urrutia J.R., Draganić I., Orts R.S., Ullrich J.* // *Phys. Rev. A* 2003. V. 68. P. 022511.
- [37] *Варшавский Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К.* // *Квантовая теория углового момента* (Наука, Ленинград, 1975).
- [38] *Sapirstein J., Johnson W.R.* // *J. Phys. B* 1996. V. 29. P. 5213.
- [39] *Bachau H., Cormier E., Decleva P., Hansen J.E., Martín F.* // *Rep. Prog. Phys.* 2001. V. 64. P. 1815.
- [40] *Shabaev V.M., Tupitsyn I.I., Yerokhin V.A., Plunien G., Soff G.* // *Phys. Rev. Lett.* 2004. V. 93. P. 130405.
- [41] *Roos B.O., Widmark P.-O.* // *European Summerschool in Quantum Chemistry, Book II, Lund University, p. 596* (2003).
- [42] *Fokkema D.R., Sleijpen G.L.G., van der Vorst H.A.* // *SIAM J. Sci. Comput.* 1998. V. 20. P. 94.
- [43] See the URL <http://www.win.tue.nl/casa/>
- [44] *Li X.S.* // *ACM Trans. Math. Softw.* 2005. V. 31. P. 302.
- [45] *Zaytsev V.A., Maltsev I.A., Tupitsyn I.I., Shabaev V.M.* // *Phys. Rev. A* 2019. V. 100. P. 052504.
- [46] *Yerokhin V.A., Surzhykov A.* // *Phys. Rev. A* 2012. V. 86. P. 42507.
- [47] *Kaygorodov M.Y., Kozhedub Y.S., Tupitsyn I.I., Malyshev A.V., Glazov D.A., Plunien G., Shabaev V.M.* // *Phys. Rev. A* 2019. V. 99. P. 032505.
- [48] *Shabaev V.M., Tupitsyn I.I., Yerokhin V.A.* // *Phys. Rev. A* 2013. V. 88. P. 012513.
- [49] *Shabaev V.M., Tupitsyn I.I., Yerokhin V.A.* // *Comput. Phys. Commun.* 2015. V. 189. P. 175.
- Shabaev V.M., Tupitsyn I.I., Yerokhin V.A.* // *Comput. Phys. Commun.* 2018. V. 223. P. 69.
- [50] *Shabaev V.M.* // *Teor. Mat. Fiz.* 1985. V. 63. P. 394. [Theor. Math. Phys. 1985. V. 63. P. 588.]; *Shabaev V.M.* // *Yad. Fiz.* 1988. V. 47. P. 107. [Sov. J. Nucl. Phys. 1988. V. 47. P. 69.]; *Shabaev V.M.* // *Phys. Rev. A* 1998. V. 57. P. 59.
- [51] *Adkins G.S., Morrison S., Sapirstein J.* // *Phys. Rev. A* 2007. V. 76. P. 042508.
- [52] *Palmer C.W.P.* // *J. Phys. B* 1987. V. 20. P. 5987.
- [53] *Holøien E., Geltman S.* // *Phys. Rev.* 1967. V. 163. P. 81.
- [54] *Junker R., Bardsley J.N.* // *Phys. Rev. A* 1973. V. 8. P. 1345.
- [55] *Bruch R., Stolterfoht N., Datz S., Miller P.D., Pepmiller P.L., Yamazaki Y., Krause H.F., Swenson J.K., Chung K.T., Davis B.F.* // *Phys. Rev. A* 1979. V. 35. P. 4114.
- [56] *Wu L.-J., Xi J.-H.* // *J. Phys. B* 1991. V. 24. P. 3351.
- [57] *Pegg D.J., Sellin I.A., Peterson R., Mowat J.R., Smith W.W., Brown M.D., MacDonald J.R.* // *Phys. Rev. A* 1973. V. 8. P. 1350.
- [58] *Nicolosi P., Tondello G.* // *J. Opt. Soc. Am.* 1977. V. 67. P. 1033.

- [59] *Bruch R., Schneider D., Schwarz W.H.E., Meinhart M., Johnson B.M., Taulbjerg K.* // *Phys. Rev. A.* 1979. V. 19. P. 587.
- [60] *Mack M., Niehaus A.* // *Nucl. Instrum. Meth. B.* 1987. V. 23. P. 291.
- [61] *Hoffmann G., Müller A., Tinschert K., Salzborn E.* // *Z. Phys. D* 1990. V. 16. P. 113.
- [62] *Schmidt M., Beiersdorfer P., Chen H., Thorn D.B., Träbert E., Behar E.* // *Astrophys. J.* 2004. V. 604. P. 562.
- [63] *Gu M.F., Schmidt M., Beiersdorfer P., Chen H., Thorn D.B., Träbert E., Behar E., Kahn S.M.* // *Astrophys. J.* 2005. V. 627. P. 1066.