

УДК 544.174.2

## РАСЧЕТ КРИВЫХ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОГО КОМПЛЕКСА $\text{Ar}^*\text{-He}$

А. А. Першин<sup>1,2</sup>, П. А. Михеев<sup>1</sup>, М. Ч. Хэвен<sup>3</sup>, А. М. Мебель<sup>4</sup>

*Зависимости потенциальных энергий  $E(R)$  для 48 состояний столкновительного комплекса  $\text{Ar}^*\text{-He}$  от меж-атомного расстояния  $R$  получены с использованием многоконфигурационных методов квантовой механики с учетом спин-орбитального взаимодействия с активным пространством из 6 электронов на 7 орбиталей. Значения  $E(R \geq 9 \text{ \AA})$  хорошо, с точностью 10–200  $\text{см}^{-1}$  (0.05 – 0.3%), совпадают с энергиями состояний атома  $\text{Ar}$ .*

**Ключевые слова:** кривая потенциальной энергии, аргон, гелий, столкновительный комплекс, лазер.

В [1] предложено использовать метастабильные атомы тяжёлых инертных газов ( $\text{IG}^*$ ) в атмосфере гелия для создания нового вида лазеров с оптической накачкой (ЛОНИГ), обладающих высокими удельными характеристиками, которые позволят создавать мощные и компактные лазеры с высоким качеством излучения. Важным требованием для ЛОНИГ является оптимальное перекрытие спектров накачки диодных лазеров и поглощения перехода  $1s_5 \rightarrow 2p_9$   $\text{IG}^*$  [2]. Положение и ширина линии поглощения определяются в том числе видом кривых потенциальной энергии (КПЭ) для столкновительной пары  $\text{IG}^*\text{-He}$ . В [3, 4] определены коэффициенты столкновительного уширения и сдвига для перехода  $1s_5 \rightarrow 2p_9$  в аргоне и криптоне с гелием с использованием диодно-лазерной спектроскопии. В недавних работах [5, 6] с использованием высокоуровневых *ab initio* квантово-механических расчетов получены зависимости по-

<sup>1</sup> Самарский филиал Физического института им. П. Н. Лебедева РАН, 443011 Россия, Самара, ул. Ново-Садовая, 221; e-mail: anchizh93@gmail.com.

<sup>2</sup> Самарский национальный исследовательский университет им. С. П. Королева, 443086 Россия, Самара, Московское шоссе, 34.

<sup>3</sup> Университет Эмор, Атланта, 201 Даумен Драйв 30322, Джорджия, США.

<sup>4</sup> Международный Университет Флориды, 11200 СВ 8я улица, 33199, Майами, США.

тенциальных энергий  $E(R)$  от межатомного расстояния  $R$  для состояний столкновительного комплекса  $\text{Ar}^*\text{-He}$ . В [5] эти зависимости использовались в расчетах коэффициентов столкновительного уширения и сдвига для рабочих переходов ЛОНИГ, причем результаты с КПЭ из [6] дали неудовлетворительное согласие с экспериментом, тогда как из [5] согласовались значительно лучше. Расчётные значения  $E(R)$  для состояний  $s$  и  $p$  комплекса  $\text{Ar}^*\text{-He}$  при  $R \rightarrow \infty$  также существенно отличались от соответствующих энергий термов изолированного атома  $\text{Ar}$  [7]. Целью данной работы является уточнение КПЭ для  $s$  и  $p$  состояний столкновительного комплекса  $\text{Ar}^*\text{-He}$  и сравнение значений  $E(R)$  для  $R \geq 10 \text{ \AA}$  с энергиями соответствующих состояний для изолированного атома  $\text{Ar}$ .

Расчет коэффициентов столкновительного уширения и сдвига спектральных линий при столкновении аргона с гелием осуществлялся методом, основанным на учете суммарного сдвига фазы при рассеянии, сечений рассеяния и сдвига, частоты перехода. Полное описание расчета коэффициентов уширения и сдвига для невырожденных переходов представлено в [5, 8]. В расчетах фазовых сдвигов привлекаются КПЭ, которые могут быть найдены многоконфигурационными методами квантовой химии с учетом спин-орбитального взаимодействия [5, 6]. В данной работе КПЭ и соответствующие волновые функции находятся методом конфигурационного взаимодействия (MRCI), где набор базисных функций составлен из волновых функций орбиталей каждого из атомов в основных состояниях и  $4s$  и  $4p$  орбиталей атома  $\text{Ar}$ . При построении волновых функций учитываются возбуждения только внешних 6 электронов атома аргона с занятых  $3p$  орбиталей на вакантные орбитали  $4s$  и  $4p$ . В первом приближении значения  $E(R)$  и волновые функции определялись методом Хартри–Фока. Дальнейшие их уточнения производилось последовательно методами самосогласованного поля с активным пространством из 6 электронов на 7 орбиталях и методом конфигурационного взаимодействия с однократными и двухкратными возбуждениями. На финальном этапе вычислялись собственные значения и волновые функции матрицы спин-орбитального взаимодействия. Расчетные значения  $E(R)$  соотносились к энергии состояния  $1s_5$  атома аргона  $93143.8 \text{ см}^{-1}$ , взятой из базы данных [7]. Все расчеты проводились с использованием программного пакета MOLPRO 2015 [9].

Т а б л и ц а 1

Расчетные значения энергий  $E_\infty$ ,  $E_{Ar^*}$  и  $\Delta E = E_\infty - E_{Ar^*}$  в единицах  $\text{см}^{-1}$

Состояние	$E_\infty$ [5]	$E_\infty$ данная работа	$E_{Ar^*}$ [7]	$\Delta E$ [5]	$\Delta E$ данная работа
$1s_4$	93205.7	93701.7	93750.6	544.9	48.9
$1s_3$	94007.9	94472.1	94553.7	545.8	81.6
$1s_2$	94599.3	95208.8	95399.8	800.5	191
$2p_{10}$	103007.0	104086.3	104102.1	1095.1	15.8
$2p_9$	104369.9	105305.6	105462.8	1092.9	157.2
$2p_8$	104458.8	105461.7	105617.3	1158.4	155.6
$2p_7$	104928.5	105885.1	106087.3	1158.7	202.2
$2p_6$	104959.5	106017.5	106237.6	1278.0	220.1
$2p_5$	105862.6	106856.1	107054.3	1191.7	198.2
$2p_4$	105895.4	106863.1	107131.7	1236.3	268.6
$2p_3$	105946.9	106998.3	107289.7	1342.8	291.4
$2p_2$	106156.0	107191.0	107469.4	1313.4	278.4
$2p_1$	108535.0	108623.8	108722.6	187.6	98.8

В табл. 1 представлены значения энергий возбужденных состояний комплекса  $Ar^*-He$  ( $E_\infty$ ) при  $R \geq 10 \text{ \AA}$  полученные нами, а также в работе [5], энергии возбужденных состояний изолированного атома аргона  $E_{Ar^*}$ , взятых из базы данных [7], и отклонения  $\Delta E = E_\infty - E_{Ar^*}$ . Видно, что значения  $E_\infty$  приближаются к экспериментально измеренным значениям энергий состояний изолированного атома Ar. На рис. 1 представлены КПЭ для состояний  $1s_5$  и  $2p_{10}$  столкновительного комплекса  $Ar^*-He$ , полученные нами (сплошные кривые) и в работе [5] (пунктирные линии). Вновь полученные КПЭ для каждого состояния сдвинуты вверх относительно рассчитанных ранее в [5], хотя с уменьшением  $R$  кривые для одинаковых состояний сходятся. Такое поведение кривых наблюдалось для всех взятых в учет 48 состояний. Уменьшение разницы между расчетными и экспериментальными цифрами связано с сокращением количества учитываемых уровней при расчете и меньшим расстоянием между уровнями без учета спин-орбитального взаимодействия.

Таким образом, полученные нами значения энергий состояний в пределе больших межатомных расстояний ( $R \geq 9 \text{ \AA}$ ) с точностью до  $10\text{--}200 \text{ см}^{-1}$  (0.05–0.3%) совпада-

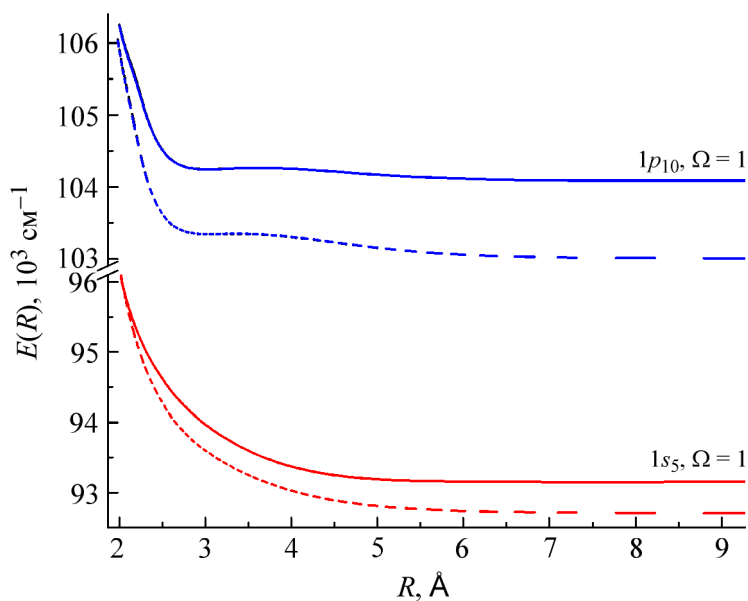


Рис. 1: Кривые потенциальной энергии для состояний  $Ar(1s_5) + He$  и  $Ar(2p_{10}) + He$ . Сплошные линии – результат данной работы, пунктирные – [5],  $\Omega$  – проекция полного момента на ось молекулы.

ют с энергиями возбужденных состояний изолированного Ar, что свидетельствует о преимуществе выбранного расчетного метода по сравнению с [5].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90265.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Han and M. C. Heaven, *Opt. Lett.* **39**, 6541 (2014). DOI: 10.1364/OL.39.006541.
- [2] P. A. Mikheyev, A. K. Chernyshov, M. I. Svistun, et al., *Opt. Express* **27**, 38759 (2019). DOI: 10.1364/OE.383276.
- [3] P. A. Mikheyev, A. K. Chernyshov, N. I. Ufimtsev, et al., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **164**, 1 (2015). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.05.008.
- [4] A. K. Chernyshov, P. A. Mikheyev, and N. I. Ufimtsev, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **222**, 84 (2019). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2018.10.010.
- [5] A. A. Pershin, A. R. Ghildina, A. M. Mebel, et al., *J. Chem. Phys.* **151**, 224306 (2019). DOI: 10.1063/1.5133043.
- [6] A. R. Sharma and D. E. Weeks, *J. Chem. Phys.* **149**, 194302 (2018). DOI: 10.1063/1.5049661.

[7] <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/argontable3.htm>.

[8] W. Demtroder, *Laser spectroscopy* (Springer Verlag, 2008), pp. 72-82.

[9] H.-J. Werner et al., (2015). MOLPRO, version 2015, a package of ab initio programs.  
<https://www.molpro.net/>.

Поступила в редакцию 14 мая 2020 г.

После доработки 9 августа 2020 г.

Принята к публикации 17 августа 2020 г.

*Публикуется по рекомендации XVII Всероссийского молодежного Самарского конкурса-конференции научных работ по оптике и лазерной физике (Самара).*