

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ТЕРМЫ И СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КАТИОНОВ $\text{ArXe}^+$ И $\text{KrXe}^+$

А. А. Нарлиц, К. С. Кислов

*Выполнено теоретическое исследование электронных состояний молекулярных ионов  $\text{ArXe}^+$  и  $\text{KrXe}^+$ . С использованием многоэталонного квантово-химического подхода в широком диапазоне межъядерных расстояний вычислены значения электронных термов и сил осцилляторов переходов с основного терма. Установлены относительные эффективности переходов. Проведено сравнение с существующими теоретическими данными.*

**Ключевые слова:** благородные газы, молекулярные ионы, ксенон, электронные термы.

*Введение.* Смеси благородных газов широко применяются в активных средах газовых и плазменных лазеров [1, 2], а также эксимерных ламп [3]. Вследствие наличия переходов в УФ-области, а также невысоких по сравнению с гелием и неоном энергий ионизации, наибольшее применение в настоящее время находят бинарные и тройные смеси ксенона, аргона и криптона. Заселение верхних уровней рабочих переходов в таких системах происходит в результате каскада переходов [4], одну из ключевых ролей в котором играют гетероядерные молекулярные ионы инертных газов, диссоциативная рекомбинация которых сопровождается захватом электрона на возбужденные и высоковозбужденные уровни атомов. Электронные свойства гетероядерных ионов, содержащих атомы тяжелых инертных газов, изучены значительно меньше, чем соответствующие гомоядерные катионы. Они обладают сравнительно малыми энергиями диссоциации, в то время как спин-орбитальное взаимодействие в таких системах очень велико. Впервые детальный теоретический анализ нижних электронных термов ионов  $\text{ArXe}^+$  был выполнен в работе [5], где на основе существующих экспериментальных данных и модельного потенциала взаимодействия был предложен теоретический подход, позволивший достигнуть удовлетворительного согласия основных параметров нижнего электронного терма с результатами эксперимента. В дальнейшем этот подход был

развит в работах [6, 7], где наряду с использованием более актуальных спектроскопических данных была разработана модель, учитывающая возможное перераспределение заряда в возбужденных электронных термах (так называемый “перезарядочный” характер термов). Применение этой модели позволило успешно воспроизвести основные спектральные характеристики основного и перезарядочных электронных термов ионов  $\text{ArXe}^+$  и  $\text{KrXe}^+$ , полученные из эксперимента. Помимо необходимости определения значений эмпирических параметров, указанные подходы использовали атомарное приближение спин-орбитального взаимодействия. В работах [8, 9] были выполнены расчеты методом RCCSD(T) для различных комбинаций элементов инертных газов. Полученные результаты неплохо согласовывались с данными по основному состоянию, но для возбужденных состояний наблюдались значительные отклонения от эксперимента. Это, вероятно, связано с тем, что выбранный метод расчета является одноэталонным (single reference), и не учитывал влияния статической корреляции электронного движения, роль которой для перезарядочных состояний обычно значительна.

В настоящей работе выполнены многоэталонные (multi-reference) расчеты из первых принципов энергии первых семи электронных состояний молекулярных ионов  $\text{ArXe}^+$  и  $\text{KrXe}^+$ , а также сил осцилляторов электронных переходов с основного состояния на шесть нижних возбужденных состояний. Вычисления проводились в широком диапазоне межъядерных состояний вплоть до предела диссоциации, что принципиально для количественного описания кинетики заселения возбужденных состояний ксенона при комнатных и повышенных газовых температурах.

*Метод расчета.* Необходимость получения самосогласованных результатов при межъядерных расстояниях  $R$  от  $2 \text{ \AA}$  до предела диссоциации, а также перезарядочный характер ряда возбужденных состояний определяло то, что расчет следовало проводить с применением многоэталонного подхода. Малая энергия диссоциации (171 мэВ для  $\text{ArXe}^+$  и 400 мэВ для  $\text{KrXe}^+$ ) и сильное спин-орбитальное расщепление указывали на важную роль корректного описания динамической корреляции электронного движения. Исходя из этого, для расчета был применен метод *n*-electron valence perturbation theory (NEVPT2) [10]. Наряду с высокой точностью, его ключевым преимуществом является математически строгая согласованность результатов при выходе на предел диссоциации.

Вычисления выполнялись в несколько этапов. На первом этапе был проведен расчет методом TDDFT в приближении линейного отклика (LR) с использованием функционала  $\omega$ B2GP-PLYP, скалярно-релятивистского гамильтониана Douglas-Kroll-Hess вто-

рого порядка, учетом дисперсионного взаимодействия и базисов ma-DKH-def2-QZVPP и SARC-DKH-TZVPP. На основе полученных при этом данных были определены активные молекулярные орбитали. Результаты для кривых потенциальной энергии основного и возбужденных состояний, предсказанные TDDFT-LR, значительно расходились с имеющимися экспериментальными данными по энергиям диссоциации электронных термов исследуемых систем, равновесным межъядерным расстояниям и характерным электронным энергиям возбуждения, и, соответственно, практической ценности не представляли. Тем не менее, описанный выше метод позволил качественно описать характер зависимости сил осцилляторов электронных переходов от  $R$ .

На втором этапе были проведены расчеты в рамках метода Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF). Определенные выше молекулярные орбитали легли в основу многоэталонных вычислений с 11 электронами, размещенными по 13 активным орбиталам (CAS(11,13)). Такой подход позволил достичь качественного описания структуры основного и возбужденных электронных термов, а также величины спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия. Вместе с тем, величины энергий диссоциации, характерные энергии электронных возбуждений, а в случае с возбужденными состояниями и равновесных межъядерных расстояний  $R_e$ , по-прежнему значительно расходились с экспериментом и более точными подходами.

На третьем этапе полученные эталонные многоэлектронные волновые функции были использованы при вычислениях в рамках метода NEVPT2, дополненного техникой квазивырожденной теории возмущений. Влияние спин-орбитального и спин-спинового взаимодействия учитывалось в рамках теории возмущений. Полученные при этом результаты оказались в количественном согласии с существующими данными по энергиям диссоциации и равновесным межъядерным расстояниям для основных электронных термов систем  $\text{ArXe}^+$  и 400 мэВ для  $\text{KrXe}^+$ , а также по характерным энергиям электронных возбуждений. В большинстве случаев было достигнуто количественное согласие со спектроскопическими данными по энергиям систем в пределе диссоциации. Некоторые вычислительные сложности иногда возникали при  $R > 5 \text{ \AA}$  вследствие учета релятивистских поправок с использованием теории возмущений. В подобных случаях производился четвертый этап расчетов, в ходе которого спин-орбитальное взаимодействие описывалось в рамках вариационного подхода. Это позволяло достичь необходимого уровня точности в “проблемных” областях  $R$ , однако требовало значительных вычислительных затрат. Все перечисленные расчеты выполнялись с использованием программного комплекса ORCA [11] версии 5.0.

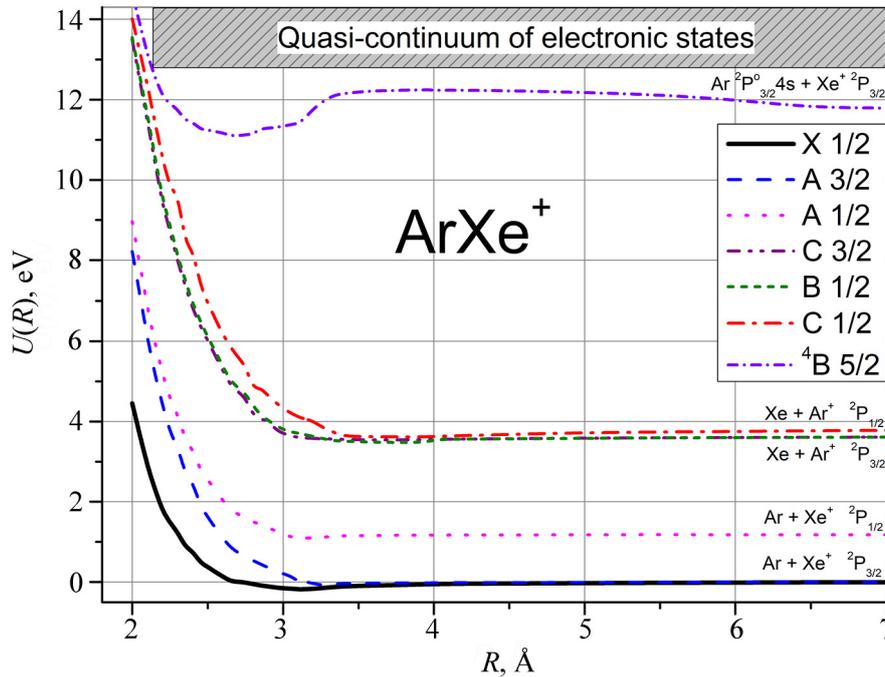


Рис. 1: Электронные термы молекулярного иона  $\text{ArXe}^+$ , рассчитанные в данной работе. Электронные состояния характеризуются квантовым числом  $\Omega$ .

*Результаты.* На рис. 1 представлены результаты расчета нижних 7 электронных термов молекулярного иона  $\text{ArXe}^+$ . Вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия молекулярные состояния относятся к случаю “с” связи по Гунду, для которого электронные состояния характеризуются квантовым числом  $\Omega$  (проекцией суммарного электронного момента на молекулярную ось). Были определены энергии состояний  $|X\Omega = 1/2\rangle$ ,  $|A\Omega = 3/2\rangle$ , сходящихся в пределе диссоциации к комбинации атомных состояний  $\text{Ar}(3p^6) + \text{Xe}(^2P_{3/2})$ , состояния  $|A\Omega = 1/2\rangle$ , сходящегося к комбинации  $\text{Ar}(3p^6) + \text{Xe}(^2P_{1/2})$ , перезарядочных состояний  $|C\Omega = 3/2\rangle$ ,  $|B\Omega = 1/2\rangle$ ,  $|C\Omega = 1/2\rangle$  и состояния  $|B\Omega = 5/2\rangle$ , сходящегося к комбинации основного состояния иона  $\text{Xe}^+$  и метастабильного состояния аргона  $^2P_{3/2}^0 4s$ . Наряду с указанными термами, был произведен расчет более высоко расположенных возбужденных электронных состояний, образующих практически квазинепрерывный спектр с характерными расщеплениями порядка 10 мэВ. Это связано со сложной структурой атомных уровней ксенона и с перемешиванием различных электронных конфигураций, значительно усиленным релятивистскими эффектами. Полученные состояния относятся к случаю промежуточной связи по Гунду, что значительно усложняет их анализ.

В табл. 1 представлены энергии диссоциации и равновесные межъядерные расстояния для идентифицированных состояний в сравнении с результатами, полученными другими авторами. Из сравнения видно, что проведенные в данной работе расчеты хорошо согласуются с данными из работы [6] для состояний  $|X\Omega = 1/2\rangle$ ,  $|B\Omega = 1/2\rangle$  и  $|C\Omega = 1/2\rangle$ . Для остальных состояний наши результаты несколько отличаются, что, вероятно, связано с недостаточно высокой точностью определения эмпирических параметров, использованных в расчетах [5, 6].

Т а б л и ц а 1

*Энергии диссоциации и равновесные расстояния  
нижних электронных состояний ионов  $ArXe^+$  и  $KrXe^+$*

Ион	Терм	Энергия диссоциации $D_0$ , эВ				Положение равновесия $R_e$ , Å			
		[9]	[6]	[5]	[9]	[6]	[5]		
$ArXe^+$	X 1/2	0.184	0.176	0.183	0.140	3.11	3.10	3.15	3.81
	A 3/2	0.074	–	0.067	0.110	3.24	–	3.735	4.2
	A 1/2	0.102	–	0.109	0.128	3.14	–	3.45	4.08
	C 3/2	0.096	0.064	0.149	0.196	3.67	3.75	3.719	3.64
	B 1/2	0.150	–	0.129	0.179	3.80	–	3.71	3.84
	C 1/2	0.136	0.091	0.136	0.186	3.88	3.53	3.72	3.84
	B 5/2	0.65	–	–	–	2.69	–	–	–
	$KrXe^+$	X 1/2	0.396	0.407	0.399	0.361	3.22	3.01	3.18
A 3/2		0.165	–	0.091	0.133	3.42	–	3.742	4.29
A 1/2		0.126	–	0.25	0.241	3.62	–	3.434	3.81
C 3/2		0.105	0.086	0.128	0.172	3.64	3.85	3.713	4.2
B 1/2		0.082	–	0.081	0.120	4.34	–	4.35	4.18
C 1/2		0.105	0.143	0.100	0.146	4.08	3.56	4.05	4.07
B 5/2		0.121	–	–	–	4.72	–	–	–

Рассчитанные силы осцилляторов перехода с основного состояния на рассмотренные возбужденные состояния иона  $ArXe^+$  представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2, наиболее сильными оказываются переходы на перезарядочные состояния  $|B\Omega = 1/2\rangle$  и  $|C\Omega = 1/2\rangle$ , что согласуется с существующими экспериментальными данными по спектрам излучения этих ионов. Силы осцилляторов этих переходов демонстрируют молекулярный характер – они резко убывают как при малых, так и при больших значениях

$R$ . Сильное спин-орбитальное взаимодействие приводит к тому, что разрешенными оказываются все представленные переходы. Наиболее слабым оказывается инфракрасный переход на первое возбужденное состояние. Малыми являются и силы осцилляторов для  $|X1/2\rangle \rightarrow |A1/2\rangle$ . Переходы на состояния  $|C\Omega = 3/2\rangle$  и  $|B\Omega = 5/2\rangle$  близки по эффективности, притом, что терм  $|B\Omega = 5/2\rangle$  в основном является квадруплетным (строго говоря, полный электронный спин в данной системе не сохраняется, однако анализ волновой функции состояния  $|B\Omega = 5/2\rangle$  показывает, что она соответствует спину  $3/2$ ). Некоторые особенности в поведении  $f_{\text{osc}}$  при  $R = 2.5 - 3 \text{ \AA}$  связаны с тем, что в этой области происходит существенная перестройка электронных орбиталей и усиливается взаимодействие с лежащими выше состояниями.

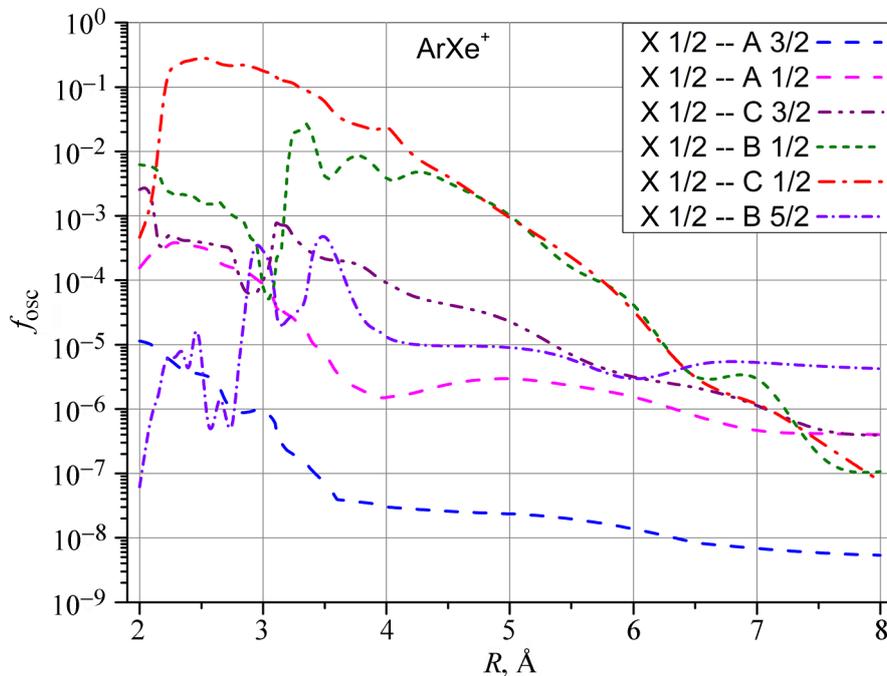


Рис. 2: Силы осцилляторов электронных переходов из основного состояния,  $|X\Omega = 1/2\rangle$ , молекулярного иона  $\text{ArXe}^+$  на возбужденные состояния  $|A\Omega = 3/2\rangle$ ,  $|A\Omega = 1/2\rangle$ ,  $|C\Omega = 3/2\rangle$ ,  $|B\Omega = 1/2\rangle$ ,  $|C\Omega = 1/2\rangle$ ,  $|B\Omega = 5/2\rangle$ .

Кривые потенциальной энергии системы  $\text{KrXe}^+$  изображены на рис. 3, а соответствующие им энергии диссоциации и равновесные межъядерные расстояния приведены в табл. 1. В целом, поведение электронных термов схоже с данными из рис. 1. В сравнении с  $\text{ArXe}^+$ , расстояние между основным и возбужденными состояниями в  $\text{KrXe}^+$  оказывается меньше и попадает в видимую область спектра. Энергии диссоциации,

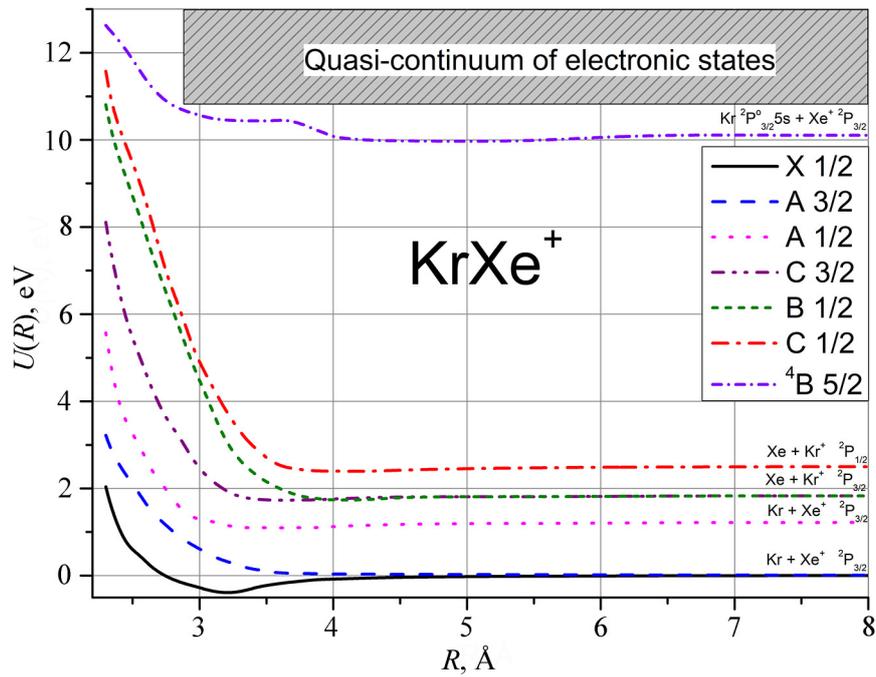


Рис. 3: Электронные термы молекулярного иона  $KrXe^+$ , рассчитанные в данной работе. Электронные состояния характеризуются квантовым числом  $\Omega$ .

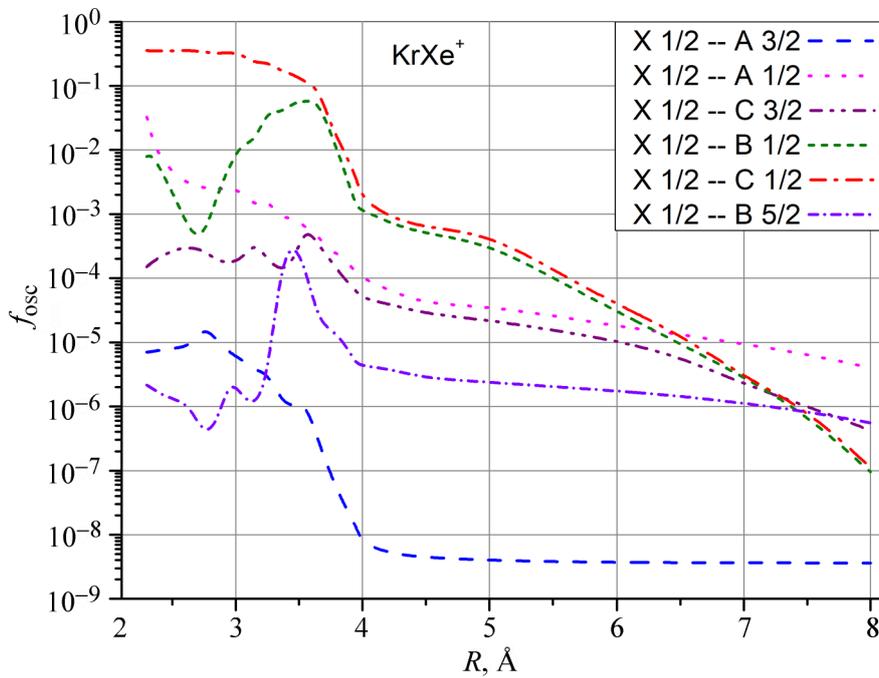


Рис. 4: То же, что на рис. 2, для катиона  $KrXe^+$ .

напротив, растут. Значительный сдвиг между равновесными расстояниями основного и возбужденного состояний может приводить к снижению эффективности связанно-связанных переходов при выполнении принципа Франка–Кондона. Также существенно отличается поведение состояния  $|B\Omega = 5/2\rangle$ : энергия связи в верхнем терме составляет всего 121 мэВ при равновесном расстоянии в 4.72 Å.

Результаты расчета сил осцилляторов электронных переходов из основного состояния иона  $\text{KrXe}^+$  представлены на рис. 4. В отличие от системы  $\text{ArXe}^+$ , доминирующим является переход  $|X1/2\rangle \rightarrow |C1/2\rangle$ . Переход на уровень  $|B\Omega = 1/2\rangle$  оказывается на 1–2 порядка величины меньше. Существенную роль, особенно при малых и больших  $R$ , играет переход  $|X1/2\rangle \rightarrow |A1/2\rangle$ . Значительный скачок  $f_{\text{osc}}$  для перехода на уровень  $|B\Omega = 5/2\rangle$  при  $R = 3.5$  Å связан с сильным перемешиванием с вышележащим термом, переходящим при  $R \rightarrow \infty$  в возбужденное состояние иона  $\text{Xe}^+$ .

*Выводы.* Из первых принципов рассчитаны нижние электронные термы и силы осцилляторов переходов для ионов  $\text{ArXe}^+$  и  $\text{KrXe}^+$ . Впервые для этих ионов был применен многоэталонный теоретический метод, позволивший добиться количественного согласия с данными для состояний  $|X\Omega = 1/2\rangle$ ,  $|B\Omega = 1/2\rangle$  и  $|C\Omega = 1/2\rangle$ , а также получить новые надежные данные по четырем другим термам и переходам на них. Результаты могут представлять интерес для моделирования кинетики заселения рабочих уровней в газовых лазерах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-79-30086).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] И. В. Холин, Квантовая электроника **33**, 129 (2003). <https://doi.org/10.1070/QE2003v033n02ABEH002374>.
- [2] В. Д. Зворыкин, А. О. Левченко, А. Г. Молчанов и др., Краткие сообщения по физике ФИАН **37**(2), 49 (2010). <http://doi.org/10.3103/S1068335610020077>.
- [3] M. I. Lomaev, E. A. Sosnin, V. F. Tarasenko, Chem. Eng. Technol. **39**, 39 (2016). <https://doi.org/10.1002/ceat.201500229>.
- [4] Н. Г. Басов, В. А. Данилычев, А. Ю. Дудин и др., Квантовая электроника **11**, 1722 (1984). <https://doi.org/10.1070/QE1984v014n09ABEH006101>.
- [5] D. Hausamann, H. Morgner, Mol. Phys. **54**, 1085 (1985). <https://doi.org/10.1080/00268978500100871>.
- [6] O. Zehnder, F. Merkt, J. Chem. Phys. **128**, 014306 (2008). <https://doi.org/10.1063/1.2815801>.

- [7] O. Zehnder, F. Merkt, Mol. Phys. **106**, 1215 (2008). <https://doi.org/10.1080/00268970802084815>.
- [8] L. A. Viehland, B. R. Gray, T. G. Wright, Mol. Phys. **107**, 2127 (2009). <https://doi.org/10.1080/00268970903183433>.
- [9] L. A. Viehland, B. R. Gray, T. G. Wright, Mol. Phys. **108**, 547 (2010). <https://doi.org/10.1080/00268971003604583>.
- [10] C. Kollmar, K. Sivalingam, Y. Guo, F. Neese, J. Chem. Phys. **155**, 234104 (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0072129>.
- [11] F. Neese, WIREs Comput Mol Sci. e1606 (2022). <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>.

Поступила в редакцию 6 сентября 2022 г.

После доработки 4 октября 2022 г.

Принята к публикации 5 октября 2022 г.