

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

СИВОХИНА МАРИЯ МИХАЙЛОВНА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВАЛЕНТНЫХ  
И ИОННО-ПАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КОМПЛЕКСОВ И  
КЛАСТЕРОВ  $Rg_nICl$ ,  $Rg = He, Ne, Ar, n \geq 1$

Специальность:

1.3.6 — Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (ФГБОУ ВО СПбГУ) на кафедре фотоники Физического факультета.

Научный руководитель:	<b>Правилон Анатолий Михайлович,</b> доктор физико-математических наук, профессор
Научный консультант:	<b>Лукашов Сергей Сергеевич,</b> кандидат физико-математических наук
Официальные оппоненты:	<b>Бакланов Алексей Васильевич,</b> доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель группы молекулярной фотодинамики, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН) <b>Глазов Алексей Леонидович,</b> кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории оптоэлектроники и голографии, ФГБУН Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН
Ведущая организация	Акционерное общество "Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова" (АО «НПО ГОИ им. С. И. Вавилова»)

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 года в \_\_\_ часов \_\_\_ минут на заседании Совета ФТИ 34.01.03.25 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, [www.ioffe.ru](http://www.ioffe.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета ФТИ  
34.01.03.25, к.ф.-м.н.

Курские Г.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Как писал Каплан в монографии «*Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*, John Willey & Sons (2006)»: «Само существование жидкостей и твёрдых тел обязано межмолекулярным взаимодействиям. В отсутствие межмолекулярных взаимодействий наш мир представлял бы собой однородный идеальный газ». Поэтому изучение слабых нековалентных взаимодействий является одной из фундаментальных задач химической физики и молекулярной спектроскопии. Такие взаимодействия определяют не только свойства конденсированных сред, но и процессы переноса энергии, релаксации, молекулярного распознавания в биомолекулах и формирования слабосвязанных структур.

Однако в реальных объектах эти эффекты обычно наложены на множество других факторов. Поэтому для их детального изучения необходимы простые и хорошо контролируемые системы. Ван-дер-Ваальсовы (ВДВ) комплексы являются удобными модельными системами для изучения влияния внешнего воздействия на молекулу галогена со стороны атомов-партнёров, в качестве которых выступают атомы инертных газов, Rg (*rare gases*): они позволяют проследить, как слабое окружение влияет на потенциальную поверхность, локализацию уровней, каналы распада молекулы. Актуальным становится вопрос о возможности селективного заселения возбуждённых состояний по модам и связи наблюдаемой спектроскопической картины с характеристиками поверхности потенциальной энергии (ППЭ): наличием нескольких минимумов, величиной потенциальных барьеров между ними и локализацией волновых функций.

Отработка теоретических подходов на таких системах, в частности, построение ППЭ, учёт поляризуемости и расчёт спектров – затем может быть перенесена и использована при описании более сложных объектов: молекул в атмосфере, на поверхностях, в кластерах, в матричном окружении, а также биомолекулярных и низкотемпературных комплексов. Кроме того, слабость связи в ВДВ-комплексе является преимуществом, так как партнёры, входящие в состав комплекса, сохраняют свою индивидуальность, из-за чего перенос энергии и каналы распада можно проследить относительно легко, что делает такие системы удобными моделями для сравнения с процессами молекулярных столкновений.

К настоящему моменту точность методов квантово-химических расчётов приблизилась к экспериментальным возможностям, но всё ещё требуется детальная информация

из экспериментов для усовершенствования теоретических моделей и методов. Сопоставление экспериментальных и расчётных данных позволяет оценить границы применимости теоретических методов, включая способы построения ППЭ и методы моделирования спектров.

Отдельный интерес в работе связан с систематическим сравнением комплексов при изменении Rg в ряду He → Ne → Ar, что позволяет проследить, как изменение взаимодействия «инертный газ - молекула» отражается на особенностях ППЭ, локализации волновых функций связанных уровней и, как следствие, наблюдаемых ВДВ уровнях в спектрах.

**Целью работы** является изучение характеристик валентных и ионно-парных (ИП) состояний ВДВ комплексов RgICl (Rg = He, Ne, Ar) и малых молекулярных ансамблей He<sub>n</sub>ICl (n = 2 – 4), а также установление связи между экспериментальными спектрами и особенностями ППЭ отдельных электронных состояний.

Для достижения поставленной цели были выделены следующие задачи:

1. Регистрация спектров возбуждения люминесценции, спектров действия и спектров люминесценции ВДВ комплексов, а также продуктов их колебательной и электронной преддиссоциации (КП и ЭП, соответственно);
2. Определение энергии связи комплексов, коэффициентов ветвления каналов их распада;
3. Использование метода двухатомных фрагментов в молекуле в рамках теории возмущений первого порядка (ДФВМ ТВ1), IDIM PT1 (*the diatomics-in-molecule, first-order perturbative approximations*), для описания подобных комплексов, построение ППЭ электронных состояний комплексов и их анализ, определение устойчивых конфигураций ВДВ комплексов;
4. Теоретический расчёт спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции комплексов для описания и интерпретации экспериментальных результатов.

**Объекты исследования.** Двухатомные молекулы являются одними из самых простых молекулярных систем. В сравнительной простоте таких систем проявляется их уникальность – они хорошо изучены, их свойства можно рассчитать с высокой точностью; а также экспериментально проверять различные теории и детально исследовать проявления тонких эффектов. По этой причине ВДВ комплексы, в состав которых входят

двухатомные молекулы гомоядерных и гетероядерных галогенов ( $X_2$  и  $XY$ , соответственно) удобны для изучения межмолекулярных взаимодействий в слабосвязанных комплексах, а также в качестве модельных систем для описания механизмов передачи энергии между молекулами в столкновениях и динамики подобных процессов. Отработка моделей на подобных хорошо изученных системах позволяет в дальнейшем переносить их на более сложные и менее доступные объекты, например – описывать динамику столкновений, процессы переноса энергии, а также возбуждённых частиц в плазменных или газовых средах, где прямой эксперимент значительно сложнее.

В связи с этим ВДВ комплексы инертный газ ( $Rg$ ) –  $X_2$  в валентных состояниях  $RgX_2(X0_g^+, B0_u^+)$  изучаются вот уже 50 лет (первая работа была опубликована в 1976 г.). ВДВ комплексы в так называемых ионно-парных (ИП) состояниях,  $RgI_2(IP)$ , детально исследуются в нашей научной группе. Спектроскопические характеристики и динамика ВДВ комплексов интергалогенов,  $XY$ , в частности,  $RgICl$ , должны сильно отличаться от таковых в  $RgX_2$ , поскольку: 1) в молекулах  $XY$  отсутствует чётность  $u/g$  для перестановки идентичных ядер; 2) молекулы  $XY$  обладают постоянными дипольными моментами; особенно он велик в  $ICl$ .

Электронно-возбуждённые и особенно ИП состояния до сих пор остаются наименее изученными как экспериментально, так и теоретически. Поэтому их исследование по-прежнему требует новых данных и новых подходов.

В настоящей работе представляются результаты исследований ВДВ комплексов, состоящих из молекулы  $ICl$ , и атома инертного газа,  $Rg$  ( $He$ ,  $Ne$ ,  $Ar$ ) методами лазерной люминесцентной спектроскопии.

#### **Методология и методы исследования.**

Методология исследования ВДВ комплексов  $RgICl$  и кластеров  $Rg_nICl$  ( $Rg = He, Ne, Ar$ ) в данной работе основана на сочетании экспериментального и теоретического подходов, включающего сопоставление экспериментальных и расчётных данных. В работе использованы методы двухступенчатого двухцветного лазерного возбуждения (OODR, *optical-optical double resonance*, и *pump-probe*, «накачка-зондирование») для регистрации спектров возбуждения люминесценции, спектров действия и истинных спектров люминесценции комплексов в ИП состояниях и продуктов их преддиссоциации. ВДВ комплексы и кластеры создавались в условиях сверхзвукового молекулярного пучка. Теоретическая часть включала построение ППЭ в рамках модели IDIM PT1, расчёт энергий

колебательных состояний и их волновых функций, спектров возбуждения люминесценции и спектров люминесценции комплексов в ИП состояниях с использованием программного пакета MCTDH. Корректность полученных расчётных данных оценивалась путём их сопоставления с экспериментальными результатами.

### **Положения, выносимые на защиту.**

1. На основании скорректированных спектров люминесценции продуктов преддиссоциации комплексов в ионно-парных состояниях определены относительные вероятности основных каналов распада, в том числе для отдельных колебательных уровней. Основным каналом распада  $RgICl(IP, \nu_{IP} \leq 3)$  исследованных колебательных уровней для  $Rg = He, Ne$  является электронная преддиссоциация с образованием  $ICl(D')$  с относительными вероятностями  $\sim 70 - 100\%$  и  $\sim 70 - 80\%$  соответственно.

2. Потенциальные поверхности энергии валентных ( $X0^+, A1, A'2$ ) и ионно-парных ( $E0^+, D'2, \beta1$ ) состояний комплексов  $RgICl$  характеризуются наличием нескольких минимумов, соответствующих различным геометриям комплекса.

3. Увеличение поляризуемости атома  $Rg$  при переходе от  $He$  к  $Ne$  и  $Ar$  приводит к изменению глубин минимумов потенциальных поверхностей энергии комплексов  $RgICl$  от  $37.7 \text{ см}^{-1}$  для  $HeICl$  до  $714 \text{ см}^{-1}$  для  $ArICl$  и энергий связи от  $\sim 16 - 42.4 \text{ см}^{-1}$  для  $HeICl$  до  $\sim 84 - 178 \text{ см}^{-1}$  для  $NeICl$  и  $\sim 142.7 - 674 \text{ см}^{-1}$  для  $ArICl$  в зависимости от электронного состояния и конформера комплекса. Влияние атома  $Rg$  приводит к изменению локализации ВДВ уровней и соотношений вероятностей каналов распада в различных геометриях.

4. Расчёты в рамках теоретической модели IDIM PT1 с использованием программного кода MCTDH воспроизводят положения основных переходов  $RgICl(D'2 - A'2, \beta1 - A1, E0^+ - X0^+)$  для  $Rg = Ar$  и  $Ne$ , наблюдающихся в эксперименте.

5. Заселение кластеров  $He_nICl$  ( $n = 2 - 4$ ) в ионно-парные состояния сопровождается их каскадным распадом с поэтапной потерей одного атома  $He$  и потерей одного колебательного кванта.

**Научная новизна работы** состоит в том, что впервые измерены спектры люминесценции комплексов  $NeICl$  и  $ArICl$  в ИП состояниях, а также продуктов колебательной и электронной преддиссоциации комплексов  $RgICl$ . Определены энергии связи комплексов  $RgICl$  в валентных и ИП состояниях, а также коэффициенты ветвления (относительные

вероятности) каналов распада комплексов в ИП состояниях. Адаптирована к системам RgICl модель IDIM PT1 и исследованы границы её применимости.

### **Практическая ценность работы.**

Экспериментальные спектры возбуждения люминесценции, спектры действия и спектры люминесценции комплексов RgICl, значения коэффициентов ветвления и энергии связи могут быть использованы как опорные данные для дальнейшего уточнения теоретических моделей, параметризации ППЭ или тестирования расчётных методов применительно к слабосвязанным ВДВ комплексам, включая моделирование спектров.

Кроме того, в атмосферах Земли и других планет слабосвязанные комплексы влияют на поглощение света, фотохимию и релаксацию возбуждённых состояний; например, так называемое столкновительно-индуцированное поглощение (*collision-induced absorption*) учитывается как отдельный тип спектральных данных в атмосферном моделировании в базе данных HITRAN (*High Resolution Transmission Database* – база данных молекулярной спектроскопии, представляющая собой набор спектроскопических параметров, используемых для моделирования и анализа передачи и излучения света в газобразных средах с акцентом на планетарные атмосферы). Полученные в настоящей работе данные могут помочь при детальном анализе атмосфер других планет.

В биомолекулах слабые взаимодействия, такие как: электростатические, дисперсионные, индукционные и водородные связи – участвуют в формировании структуры, связывании и молекулярном распознавании. Например, ВДВ взаимодействие для белков лежит в основе молекулярного распознавания. В данном случае становится важной отработка физики слабого взаимодействия на простой системе, в связи с чем, отработанная нами модель, включающая учёт индукционного вклада и влияние поляризуемости, может быть перенесена на подобные соединения.

В набирающем популярность направлении ультрахолодной химии (*ultracold chemistry*) дальнедействующие (дипольные) взаимодействия становятся особенно существенными, поскольку кинетическая энергия частиц мала (температуры порядка  $\sim 1$  К), и именно слабые межмолекулярные силы начинают определять динамику столкновений и возможность управления квантовыми состояниями. Поэтому модельные системы, в которых можно отследить связь между возбуждением отдельных уровней и каналами распада, представляют интерес для развития методов управления молекулярной динамикой. В

данной работе показаны возможности селективного заселения конкретных мод отдельных электронных состояний комплексов.

Селективное заселение определённых колебательных уровней и мод ВДВ комплексов также представляет интерес для создания активных сред для лазеров. Для практической реализации лазерной среды принципиальна возможность селективного возбуждения отдельного состояния системы, наличие излучательных каналов распада и эффективное перераспределение заселённости между уровнями. Полученные в настоящей работе спектры люминесценции ВДВ комплексов и продуктов их распада, а также определённые коэффициенты ветвления, позволяют выявить каналы, в которых заселение конечных состояний реализуется с большей вероятностью. Таким образом, результаты работы демонстрируют возможности для создания инверсных сред на основе ВДВ комплексов, которые могут быть использованы в качестве промежуточных состояний для формирования условий инверсной заселённости.

**Апробация работы.** Результаты исследований, полученные в рамках диссертации, опубликованы в журналах первого и второго квартилей индексируемых в Scopus и Web of Science – [1–5], а также представлены в виде докладов на конференциях: “Science and Progress – 2021” (Санкт-Петербург, Россия, 2021), Третий Китайско-Российский Научно-технический форум «Наукоёмкие технологии: от науки к внедрению», (Харбин, КНР, 2023). Работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант № 19-03-00148а) и Российским Научным Фондом (грант № 22-23-00086).

#### **Личный вклад автора.**

Автором выполнен анализ литературы, проведены экспериментальные измерения спектров для комплексов  $RgICl$  с  $Rg = He, Ne, Ar$  (возбуждения люминесценции, люминесценции и действия) совместно с членами научной группы (А.М. Правиловым, С.С. Лукашовым, С.А. Порецким).

Теоретическая обработка и интерпретация данных осуществлялась автором совместно с С.С. Лукашовым и И.И. Мартыновым. ППЭ исследуемых электронных состояний были разработаны и получены участником нашей научной группы – И.И. Мартыновым, совместно с которым автор работал над сопоставлением экспериментальных данных и расчётов.

Автором выполнена обработка экспериментальных данных, определены и уточнены положения наблюдаемых спектральных полос ВДВ комплексов  $RgICl$ , выполнены расчёты с использованием программного пакета MCTDH на основе рассчитанных ППЭ. Для интерпретации спектров комплексов  $RgICl$  автором был проведён анализ спектроскопических данных для молекулы  $ICl$  в отдельных электронных состояниях, участвующих в исследуемых переходах. Автором были сопоставлены литературные наборы спектроскопических констант и уточнены параметры отдельных электронных состояний  $ICl$ , что позволило получить согласованное описание спектров свободной молекулы  $ICl$  и комплексов  $RgICl$  в исследуемом спектральном диапазоне. Автором проведено сопоставление экспериментальных спектров с результатами расчётов и дана физическая интерпретация некоторых наблюдаемых спектральных особенностей, а также каналов распада комплексов.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка сокращений и основных условных обозначений, а также списка литературы, содержащего 148 наименований. Полный объём диссертации составляет 209 страниц, включая 72 рисунка и 9 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

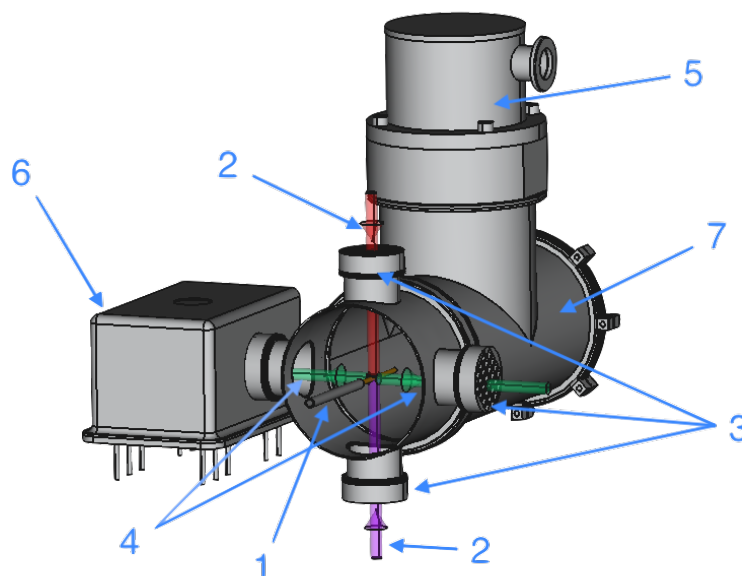
Во **введении** к диссертации сформулированы цели и задачи работы, обоснована её актуальность, показана научная новизна и практическая ценность работы. Приведено краткое содержание работы, перечислены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор экспериментальных и теоретических результатов, касающихся темы диссертации. Глава включает анализ работ по изучению ВДВ комплексов  $RgICl$  с атомами  $Rg = He, Ne, Ar$  в валентных и ИП состояниях. В первой части главы рассматриваются современные данные о молекуле интергалогена  $ICl$ , входящей в состав комплекса, обсуждаются особенности ИП состояний, коррелирующих с пределами диссоциации  $I^+$  и  $Cl^-$ . Приведены значения дипольных моментов в валентных и ИП состояниях, а также времена жизни возбуждённых состояний молекул  $ICl$ . Вторая часть главы посвящена обзору экспериментальных и теоретических исследований, посвящённых ВДВ комплексам  $RgICl$  и кластерам  $Rg_nICl$ . Подробно рассмотрены геометрия, виды межмолекулярных взаимодействий, энергии связи отдельных электронных состояний комплексов в зависимости от геометрии, а также основные конформеры кластеров  $Rg_nICl$  ( $n \geq 2$ ).

Наиболее полной к моменту начала диссертационной работы является информация об энергетических характеристиках основных состояний ВДВ комплексов  $RgICl(X)$ , благодаря большому количеству высокоуровневых *ab initio* расчётов, преимущественно методом CCSD(T) (*coupled cluster singles doubles perturbative triples*), а также широкому набору экспериментальных данных. Показано, что с переходом от  $Rg = He$  к  $Rg = Ne, Ar$ , глубина минимумов комплексов  $RgICl(X)$  увеличивается и вместе с этим возрастает количество связанных уровней, а разности энергий между соседними уровнями вблизи минимума уменьшаются. Для валентных  $RgICl(A1, A'2)$  и ИП  $RgICl(IP = \beta1, E0^+, D'2)$  состояний информация менее полна. Доступная информация по кластерам  $He_nICl(X)$  показывает, что разница между энергиями связи кластеров и комплексов  $HeICl(X)$  составляет  $\sim 10 - 20 \text{ см}^{-1}$ , а энергия связи самих кластеров  $He_nICl(X)$  незначительно отличается в зависимости от изомера – всего несколько  $\text{см}^{-1}$ . Поэтому вместе с формированием комплексов в молекулярном пучке можно ожидать образование кластеров одновременно в нескольких конфигурациях. Для кластеров  $Ne_nICl$  в литературе присутствует значительно меньше данных, а численные оценки энергии связи  $D_0$  нигде не приводятся. Экспериментальных данных об исследовании кластеров  $Ar_nICl$  в доступной литературе найдено не было, а теоретические исследования ограничиваются одной работой для основного состояния  $Ar_2ICl(X)$ . Как и для ВДВ комплексов большая поляризуемость  $Ar$  по сравнению с  $He$  и  $Ne$  приводит к более глубоким потенциальным ямам. В третьей части главы 1 описана динамика ВДВ комплексов  $RgICl$ . Подробно рассмотрен процесс распада комплексов в ИП состояниях, а также приведён обзор экспериментальных исследований по определению времени жизни в возбуждённых состояниях. Анализ времён жизни и описанных в литературе каналов распада позволил выделить следующие тенденции. Для комплексов в валентных состояниях  $A$  характерное время жизни находится в диапазоне от единиц нс до пс, уменьшаясь с увеличением колебательного квантового числа  $\nu_A$ ; распад комплекса происходит безызлучательно и в основном за счёт колебательной преддиссоциации (так как переход  $A \rightarrow X$  для  $ICl$  маловероятен).

Для ИП состояний доступная информация ограничена работой [6] для комплексов  $NeICl$ . Было установлено, что характерные времена жизни состояний  $NeICl(E, \beta, D)$  составляют порядка десятка нс. Поэтому ожидается, что времена жизни ИП состояний комплексов  $RgICl$  ( $Rg = He, Ar$ ) сопоставимы с этим значением по порядку величины.

**Вторая глава** посвящена описанию техники эксперимента и методикам анализа экспериментальных данных. В первой части главы приведён краткий обзор экспериментальных методов исследования ВДВ комплексов. В данной работе для возбуждения комплексов применялись двухступенчатая двухцветная схема возбуждения, реализуемая с помощью метода двойного оптического резонанса (OODR – *optical-optical double resonance*). Экспериментальная установка и методика были разработаны и созданы в нашей лаборатории, схема части установки представлена на **Рис. 1**.



**Рис. 1.** Схема части установки: 1 – импульсный клапан с выходящим из него сверхзвуковым молекулярным пучком, 2 – лазерные пучки, 3 – чёрные перегородки и световые ловушки, 4 – люминесценция, регистрируемая системами конденсор/монохроматор/ФЭУ и фильтр/ФЭУ, 5 – турбомолекулярный насос, 6 – монохроматор МДР2, 7 – расширительная камера.

Для заселения ИП состояний использовалась схема с заселением промежуточного валентного состояния  $\text{RgICl}(A)$ :  $\text{RgICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}}, n_{\text{IP}}) \xleftarrow{h\nu_2} \text{RgICl}(A, \nu_A, n_A) \xleftarrow{h\nu_1} \text{RgICl}(X, \nu_X = 0, n_X)$ . Лазерные пучки были сгенерированы с использованием лазеров на красителях TDL90, которые накачивались твердотельным импульсным лазером YG981C Nd:YAG (фирма *Quantel*). Спектральная ширина на полувысоте моды  $\nu_2$  составляла  $0.13 \text{ см}^{-1}$ . Длины волн измерялись с помощью измерителя длин волн Ångstrom WS6. Лазерные пучки перекрывались во времени и пространстве и пересекали молекулярный пучок на расстоянии  $x = 10 \pm 1 \text{ мм}$  от сопла; диаметры лазерных пучков в зоне пересечения

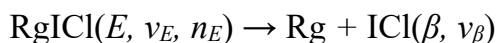
составляли примерно 4 мм. Энергия лазерных импульсов соответствовала  $\sim 4$  мДж/импульс ( $h\nu_1$ , где  $\nu_1$  – волновое число, отвечающее частоте генерации лазера для заселения промежуточного состояния) и  $\sim (0.04 - 0.16)$  мДж/импульс ( $h\nu_2$ ) в зависимости от волнового числа  $\nu_2$ . Длительность лазерного импульса составляла  $\sim 9$  нс.

Распад оптически заселяемых ВДВ комплексов происходит по нескольким конкурирующим каналам. Основными из них являются преддиссоциация и радиационный распад. В результате колебательной преддиссоциации (КП) комплекс  $\text{RgICl}$  теряет некоторое количество колебательных квантов  $\Delta\nu$  и распадается с образованием молекулы  $\text{ICl}$  в том же электронном состоянии, например:

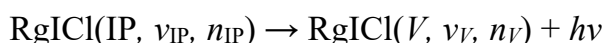


Это происходит, когда энергия колебательного движения перераспределяется между валентной модой и ВДВ модами, а энергия, сосредоточенная в ВДВ моде, превышает энергию связи комплекса, приводя к его распаду. КП является адиабатическим процессом в том смысле, что протекает в пределах одной ППЭ.

В процессе ЭП в результате взаимного возмущения различных электронных состояний комплекс распадается с образованием  $\text{ICl}$  в другом электронном состоянии, например:



Вклад радиационного распада комплекса становится доминирующим, когда процессы КП/ЭП невозможны по энергетическим соображениям:



где IP – ИП состояние,  $V$  – валентное электронное состояние комплекса  $\text{RgICl}$ ,  $\nu$  – колебательное квантовое число,  $n$  – ВДВ мода.

На практике удобно рассматривать относительные вероятности различных каналов, или коэффициенты ветвления (*branching ratios*):

$$\eta_i = \frac{p_i}{\sum_i p_i},$$

где  $p_i$  – вероятность распада по каналу  $i$ .

Экспериментально коэффициенты ветвления,  $BR_i$ ,  $i$ -го канала распада рассчитывают, как отношение интегральной парциальной интенсивности люминесценции образовавшегося  $i$ -го электронного состояния,  $I_i(\lambda)$ , к суммарной интегральной интенсивности люминесценции всех возможных состояний системы, в которые она перешла,  $\sum_i I_i(\lambda)$ :

$$BR_i = \frac{I_i(\lambda)}{\sum_i I_i(\lambda)}$$

В нашей научной группе подробно изучается динамика распада ВДВ комплексов в ИП состояниях галогенов. Измерения коэффициентов ветвления позволяют выявлять доминирующие каналы преддиссоциации, устанавливать особенности динамики распада и внутренней энергии продуктов. Что касается промежуточных валентных состояний, исследуется зависимость колебательного возбуждения продуктов КП от начального заселяемого состояния комплексов.

ВДВ комплексы были подготовлены и стабилизированы в сверхзвуковом молекулярном пучке с длительностью импульса около 200 мкс (что обеспечивало максимальный сигнал при регистрации спектров). Для формирования комплексов NeICl и ArICl молекулярный пучок формировался с помощью пропускания газовой смеси (типичное давление  $p = 10 - 30$  атм) He + Rg (Rg = Ne, Ar) через барбатор, облицованный политетрафторэтиленом и наполненный смесью стружки политетрафторэтилена и кристаллов ICl, охлаждаемый до 8-10°С. Политетрафторэтилен был использован для изоляции стенок от агрессивного воздействия ICl, так как является химически инертным. Для формирования комплексов NeICl пропускался только He.

Детектирование излучения осуществлялось двумя способами:

1. С помощью системы конденсор/монохроматор f/2.5 МДР2 (с дифракционной решёткой 1200 штрихов/мм)/ФЭУ100;
2. С помощью ФЭУ100, оснащённого полосовым оптическим фильтром *Edmund Optics band pass filter*,  $\lambda = 350 - 400$  нм.

Такая конфигурация экспериментальной установки позволяет регистрировать следующие спектры:

- 1) спектры люминесценции комплексов и/или продуктов их преддиссоциации: сканирование длины волны излучения на выходе из монохроматора,  $\lambda_{lum}$ , при фиксированных значениях  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ;
- 2) спектры действия: сканирование  $\lambda_1$  при фиксированном значении  $\lambda_2$  и положении монохроматора  $\lambda_{lum}$ ;
- 3) спектры возбуждения люминесценции: сканирование  $\lambda_2$  при фиксированном значении  $\lambda_1$  и положении монохроматора  $\lambda_{lum}$ .

Спектры измерялись с шагом  $2 - 10 \text{ \AA}$ , разрешением  $4 - 20 \text{ \AA}$  и накоплением сигнала 20–40 импульсов на точку. Оценка корректности используемых в настоящей работе потенциалов осуществлялась путём сравнения энергетических уровней, полученных напрямую из эксперимента и рассчитанных на основе ППЭ.

Во второй части главы описаны экспериментальные особенности формирования сверхзвуковых молекулярных пучков (СЗВП), а также выбор оптимальных условий для наблюдения люминесценции комплексов  $\text{RgICl(IP)}$  и продуктов их преддиссоциации. Приведены соответствующие оценки для концентрации комплексов в состояниях  $\text{RgICl(A)}$  и  $\text{RgICl(IP)}$  и сигналов при измерении спектров люминесценции. Третья часть второй главы описывает методы анализа данных: методику определения истинных спектров люминесценции, включая калибровку системы конденсор/монохроматор/ФЭУ; определение коэффициентов ветвления; методы определения энергии связи с помощью *pump-probe* спектров; анализ временных профилей.

В **третьей главе** описана методика построения ППЭ комплексов  $\text{RgICl(Rg = He, Ne, Ar)}$  для валентных ( $X/A/A'$ ) и ИП ( $E, \beta, D'$ ) состояний. Описаны методы расчёта, которые связывают геометрию комплекса в различных электронных состояниях с наблюдаемыми полосами в спектрах. Продемонстрировано, как при переходе Rg от He к Ar меняется форма ППЭ и барьеры изомеризации, которые влияют на локализацию волновых функций и, следовательно, на вклад линейной и T-образной конфигураций в переходы, наблюдаемые в экспериментальных спектрах. Для построения ППЭ состояний ВДВ комплексов  $\text{RgICl}$  в данной работе применялся метод двухатомных фрагментов в молекуле в рамках теории возмущений первого порядка (ДФВМ ТВ1), IDIM PT1 (*the diatomics-in-molecule, first-order perturbative approximations* – далее IDIM PT1). Все расчёты ППЭ были проведены в среде Matlab. Энергии связи и волновые функции уровней  $\text{RgICl}$  определялись с использованием программного пакета *WavePacket* в среде *Matlab* и программного кода Heidelberg – метода МСТДН (*Multi Configuration Time Dependent Hartree method*). В рамках задачи решалось уравнение Шредингера. Для представления гамильтониана в координатах  $R$  и  $\theta$  было использовано представление дискретных переменных (*Discrete Variable Representation, DVR*). Энергии связанных уровней  $\text{RgICl}$ , а также спектры возбуждения люминесценции  $\text{RgICl(IP} \rightarrow \text{валентные состояния)}$  и спектры люминесценции комплексов были рассчитаны на основе полученных ППЭ.

**Четвёртая** глава содержит описание и обсуждение экспериментальных и теоретических результатов. Результаты сгруппированы в 4 группы: отдельно для каждого комплекса RgICl в зависимости от атома Rg (He, Ne, Ar) в составе, отдельным пунктом рассматриваются кластеры He<sub>n</sub>ICl (n = 2 – 4). В первой группе собраны все полученные данные в результате изучения ВДВ комплекса ArICl. Спектры возбуждения люминесценции, оценка энергии связи состояний ArICl ( $E$  и  $\beta$ ), приведён анализ расчётных спектров возбуждения люминесценции ArICl(IP). Чтобы интерпретировать переходы и проверить согласованность энергетической схемы, были построены ППЭ для ИП состояний ArICl и рассчитаны спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции (**Рис. 2**). На качественном уровне теоретические спектры и глубины ям согласуются с экспериментом. С учётом неопределённости, связанной с кинетической энергией разлёта фрагментов, KER (*kinetic energy release*, KER = 0 – 35 см<sup>-1</sup>), полученные оценки  $D_0$  валентных ( $X$ ,  $A$ ) и ИП ( $E$ ,  $\beta$ ) состояний согласуются с экспериментальными оценками – результаты приведены в **Таблице 1**.

**Таблица 1.** Расчётные и экспериментальные спектроскопические параметры, глубины потенциальных ям  $D_e$  (см<sup>-1</sup>) и соответствующие равновесные координаты  $R_e$  (Å) и  $\theta_e$  ( $\theta$  – угол между атомом Rg и осью молекулы I-Cl), энергии связи  $D_0$  (см<sup>-1</sup>) комплексов ArICl в примерно  $T$ -образной ( $\Theta \approx 90^\circ$ ), линейной ( $\theta \approx 0^\circ$ ) и антилинейной ( $\theta \approx 180^\circ$ ) конфигурациях.

	Близко к $T$ -образной					Линейная			Антилинейная	
	$D_e$ , см <sup>-1</sup>	$R_e$ , Å	$\theta_e$ , grad	$D_0$ , см <sup>-1</sup>	$D_0$ , см <sup>-1</sup>	$D_e$ , см <sup>-1</sup>	$D_0$ , см <sup>-1</sup>	$R_e$ , Å	$D_e$ , см <sup>-1</sup>	$R_e$ , Å
$X^{(2)}$	230	3.94	107.0	199 ( $n_X=5$ )	183-218 <sup>(1)</sup>	328	283 ( $n_X=0$ )	4.06	192.46 ( $n_X=12$ )	5.36
$A'$	224	4	108	199		160.7	142.7	4.6	141.1	5.8
$A$	233	3.9	106	212	178-212 <sup>(3)</sup>	120.1		4.9 <sup>(4)</sup>	141.98	5.75
$E$	544	3.5	99	506	480-515 <sup>(1)</sup>	234		4.65 <sup>(4)</sup>	157	6.7 <sup>(4)</sup>
$D'$	505	3.48	95.4	-		714	674	4.05	158	6.7 <sup>(4)</sup>
$\beta$	532	3.5	99	495	468-503 <sup>(1)</sup>	297		4.5 <sup>(4)</sup>	152	6.7 <sup>(4)</sup>

(1) – эксперимент [2];

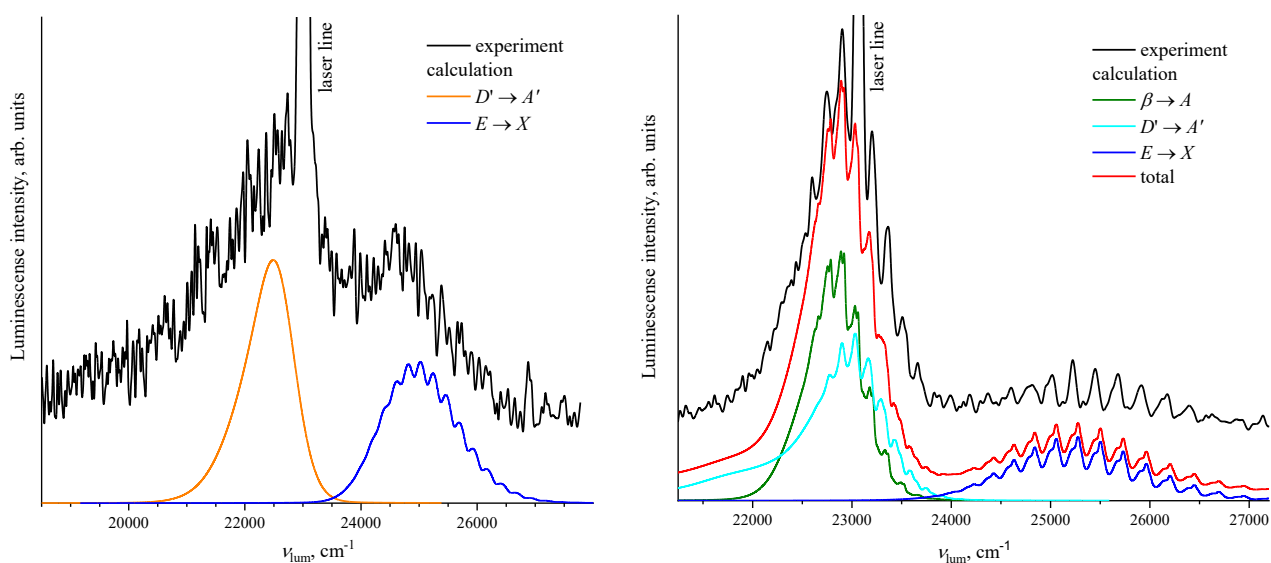
(2) – расчёты, приведённые в работе [7];

(3) – эксперимент [1];

(4) – седловая точка

Анализ экспериментальных и теоретических спектров люминесценции, приведённых на **Рис. 2**, подтверждает качественную картину, полученную из спектров возбуждения: ниже пороговой области для заселения состояния ArICl( $\beta$ , 0, 0) доминируют уровни состояний ArICl( $E$  и  $D'$ ). Низкочастотный континуум в спектрах люминесценции в

основном связан со связанно-свободными переходами  $\text{ArICl}(D' \rightarrow A')$ . Отталкивательная часть ППЭ состояния  $\text{ArICl}(A')$  недостаточно хорошо описывает длинноволновый «хвост» экспериментального спектра. Этот факт можно объяснить неточной реконструкцией отталкивательной части ППЭ состояния  $\text{ArICl}(A')$ , которая определяется отталкивательными ветвями парных потенциалов  $\text{ArI}$  и  $\text{ArCl}$ . Таким образом, для комплексов  $\text{ArICl}$  возможны только переходы в  $T$ -образной области с заимствованием интенсивности переходов в ИП состояния за счёт их взаимодействия.



**Рис. 2.** Экспериментальный и расчётные спектры люминесценции  $\text{ArICl}(\text{IP})$ : **слева** – измеренный на  $\nu_1 + \nu_2 = 38657.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1 = 15661.44 \text{ cm}^{-1}$ , переход  $\text{ArICl}(A, 11, \nu_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 5)$ , спектральное разрешение  $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$ ; **справа** - экспериментальный и расчётные спектры люминесценции состояний  $\text{ArICl}(E, D', \beta)$  при энергии возбуждения  $38866.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_1 = 15810.8 \text{ cm}^{-1}$ , переход  $\text{ArICl}(A, 12, \nu_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 5)$ . Спектральное разрешение  $\text{FWHM} = 10 \text{ \AA}$ .

Вторая группа содержит результаты изучения ВДВ комплексов и кластеров  $\text{NeICl}$ . Приведён анализ *pump-probe* спектров. Определение энергии связи для состояний  $\text{NeICl}(X, A, E, \beta)$  было выполнено напрямую с использованием *pump-probe* спектров – результаты приведены в **Таблице 2**.

**Таблица 2.** Расчётные и экспериментальные спектроскопические параметры, глубины потенциальных ям  $D_e$  ( $\text{см}^{-1}$ ) и соответствующие равновесные координаты  $R_e$  ( $\text{Å}$ ) и  $\theta_e$ , энергии связи  $D_0$  ( $\text{см}^{-1}$ ) комплексов  $\text{NeICl}$  в близкой к  $T$ -образной ( $\theta \approx 90^\circ$ ) и линейной ( $\theta \approx 0^\circ$ ) конфигурациях.

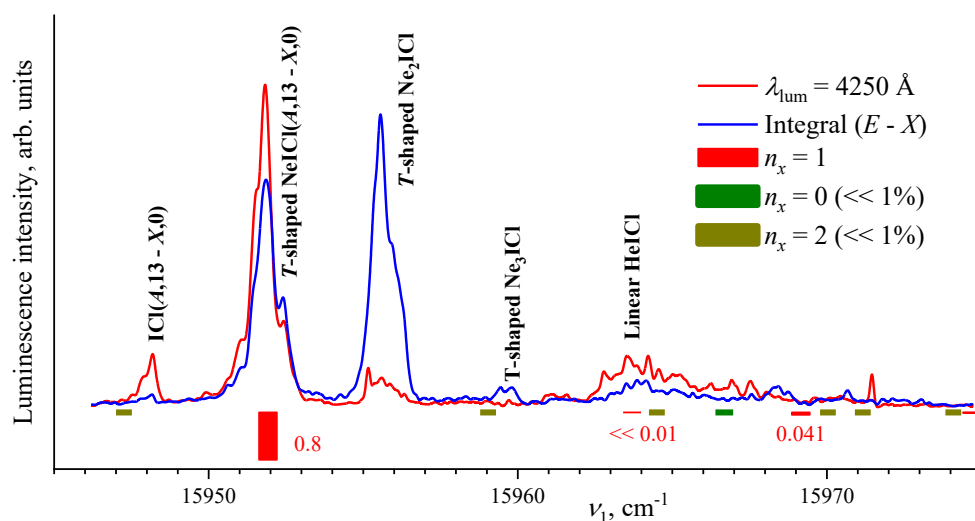
Состояние	Ссылки	Линейная, $\theta = 0$			Близко к $T$ -образной		
		$D_e$	$D_0$	$R_e$	$D_e$	$D_0$	$R_e/\theta_e$
$X0^+, 0$	[8]	106.8	76.19	3.96	84.79	62.59	3.78/109.1
	[9] [10]		84(1)			70(5) 70 48.2(5)	
$A1$	[75,76] Эта работа, расчёт эксперимент	106.8	79.62 ~ 100	3.96	84.7	64.86 84(1)	3.77/109.1
	[6] [11] [78,79] [10] Эта работа, расчёт эксперимент		48.2(5)		101.8	$\leq 60^{(1)}$ 43-45 41-45 62-65 <sup>(2)</sup> 80.37 <sup>(3)</sup> 80(1) <sup>(3)</sup>	3.7/109.4
$\beta 1$	Эта работа, расчёт эксперимент				205.4	178.06 178(1)	3.3/102.5
$E0^+$	[11] Эта работа, расчёт эксперимент				189.1	87.6(8) 161.03 161(1)	3.3/102.5

(1) –  $\nu_A = 14$

(2) –  $\nu_A = 23$

(3) –  $\nu_A = 13$

На **Рис. 3** представлен *pump-probe* спектр люминесценции  $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X$  и  $\beta, 0 \rightarrow A/D' \rightarrow A')$  при накачке  $\text{NeICl}(A, 13)$  вблизи перехода  $\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$  и зондировании на переходе  $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 12)$ . Также приведены факторы Франка-Кондона (ФФК) для переходов  $\text{NeICl}(A, 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X = 0, 1, 2)$ , вычисленные с использованием рассчитанных волновых функций. ФФК использовались для качественного сравнения, прямое сопоставление интенсивностей ограничено зависимостью мощности генерации от  $\nu_1$  и возможным насыщением на отдельных полосах.



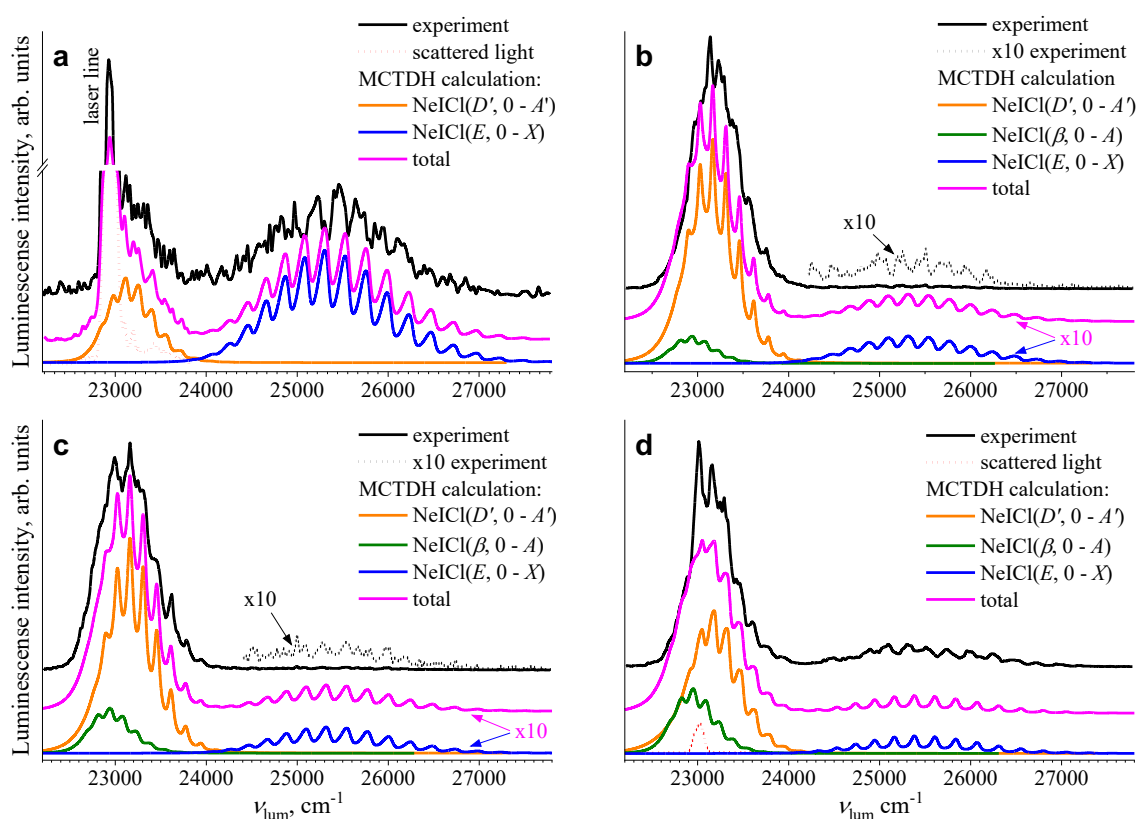
**Рис. 3.** *Pump-probe* спектры люминесценции  $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X$  и  $\beta, 0 \rightarrow A/D', 0 \rightarrow A')$  вблизи перехода  $\text{ICl}(A, \nu_A = 13 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0)$  и зондирования на переходе  $\text{ICl}(\beta, \nu_\beta = 0 \xleftarrow{h\nu_2} A, 12)$ ,  $\nu_2 = 23190.0 \text{ cm}^{-1}$ . ФФК для переходов  $\text{NeICl}(A, \nu_A = 13, n_A \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 0, 1, 2)$ , рассчитаны с использованием волновых функций, полученных из расчёта.

В спектре наблюдаются полосы, соответствующие переходам в свободной молекуле  $\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$ ,  $T$ -образного  $\text{NeICl}(A, 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X)$ , а также  $T$ -образных кластеров  $\{2, 0\}\text{Ne}_2\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$  и  $\{3, 0\}\text{Ne}_3\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$  (здесь  $\{N_T, N_L\}$  обозначает геометрию кластера, где  $N_T$  и  $N_L$  – количество атомов Rg в  $T$ -образном и линейном положении соответственно). Отнесение кластеров было выполнено в соответствии с правилом сдвига полос (*band shift rule*). В экспериментах наблюдался только переход в  $T$ -образном комплексе,  $\text{NeICl}(A, 13, n_A = 0 \leftarrow X, 0, n_X = 1)$ . Все попытки обнаружить ВДВ комплексы  $\text{NeICl}(A)$  в линейной конфигурации оказались безуспешными.

Сравнение спектров возбуждения, соответствующих заселению колебательных уровней  $\nu_{E,\beta} = 0, 1$  комплексов показало, что близость положений и относительных интенсивностей полос в обоих случаях указывает на схожую локализацию волновых функций этих состояний по ВДВ координатам  $R$  и  $\theta$ . Следовательно, комплексы в этих состояниях соответствуют одной и той же геометрии. Для  $\text{NeICl}$ , как и в случае  $\text{ArICl}$ , особую роль играет  $T$ -образная геометрия. Наблюдаемая структура комплекса определяется тем, что промежуточное состояние  $A$  локализовано в  $T$ -образной конфигурации, поэтому вторым фотоном возможно эффективное заселение только тех уровней, волновые функции которых имеют значительное перекрытие в этой области ( $T$ - $T$  переход). Это определяет доступность переходов из промежуточного состояния  $A$  и как распределяется заселение по

ВДВ модам. Таким образом, для NeICl спектры возбуждения демонстрируют схожее поведение со спектрами ArICl: при зондировании  $\nu_2$  наблюдаемы, прежде всего, полосы, соответствующие  $T-T$  переходам. Вклад линейной геометрии в переходы подавлен малыми значениями ФФК. Согласно теоретическим оценкам, переход в вышележащее состояние NeICl( $A$ ) наиболее вероятен вблизи  $T$ -образной геометрии, поскольку линейный минимум отсутствует.

Экспериментальные и рассчитанные спектры люминесценции комплексов NeICl( $E, 0, n_E; D', 0, n_{D'}; \beta, 0, n_\beta$ ) приведены на **Рис. 4**.



**Рис. 4.** Экспериментальные и рассчитанные методом МСТДН спектры люминесценции комплексов NeICl( $E, 0, n_E; D', 0, n_{D'}; \beta, 0, n_\beta$ ) для  $\nu_2 = 22922.8 \text{ cm}^{-1}$  (a),  $22951.8 \text{ cm}^{-1}$  (b),  $22966.3 \text{ cm}^{-1}$  (c) и  $22995.4 \text{ cm}^{-1}$  (d).

Рассчитанные методом МСТДН спектры люминесценции воспроизводят основные экспериментальные закономерности: положения полос и доминирующие вклады состояний E и  $\beta/D'$  в итоговую люминесценцию. ФФК, рассчитанные для спектров возбуждения люминесценции и *pump-probe* спектров на основе ППЭ, также позволили оценить селективность заселения уровней. Как и для ArICl, наблюдаемые переходы в ИП состояния

формируются преимущественно из  $T$ -образной геометрии состояния  $A$ . В молекулярном пучке могут присутствовать оба конформера  $\text{NeICl}(X)$ . Однако вклад линейной геометрии в переходы в ИП состояния в экспериментах не наблюдался, что связано с отсутствием линейного минимума на ППЭ состояния  $\text{NeICl}(A)$ . Теоретические спектры люминесценции описывают основные экспериментальные особенности и распределение вкладов между ИП состояниями, но сдвиги в спектрах указывают на чувствительность ППЭ к деталям (в частности, к описанию отталкивательной части при расчёте ППЭ основного состояния).

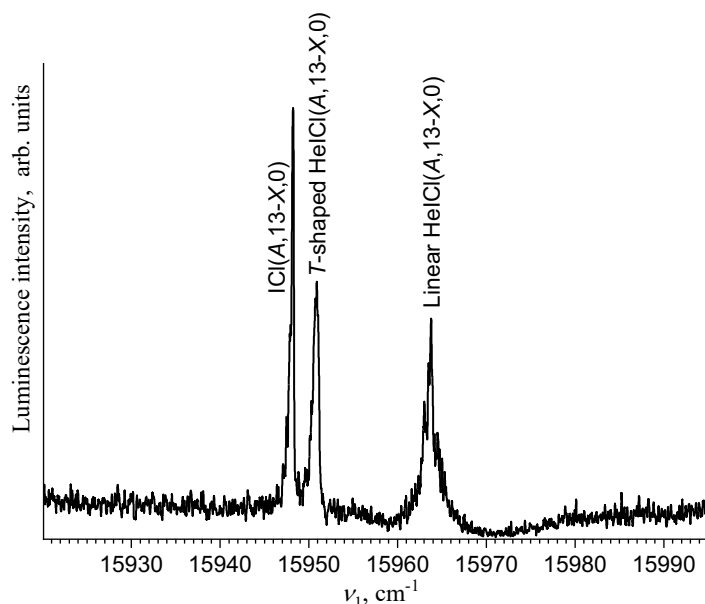
В третьей группе собраны результаты исследований комплексов  $\text{HeICl}$ . В **Таблице 3** приведены уточнённые оценки энергии связи для различных геометрий с использованием *pump-probe* спектров.

**Таблица 3.** Расчётные и экспериментальные спектроскопические параметры, глубины потенциальных ям  $D_e$  ( $\text{см}^{-1}$ ) и соответствующие равновесные координаты  $R_e$  ( $\text{Å}$ ) и  $\theta_e$ , энергии связи  $D_0$  ( $\text{см}^{-1}$ ) комплексов  $\text{HeICl}$  в близкой к  $T$ -образной ( $\theta \approx 90^\circ$ ) и линейной ( $\theta \approx 0^\circ$ ) конфигурациях.

Состояние	Ссылки	Линейная, $\theta = 0$			Близко к $T$ -образной		
		$D_e$	$D_0$	$R_e$	$D_e$	$D_0$	$R_e/\theta_e$
$X0^+,0$	[8]	58.62	18.29	3.86	38.96	15.5	3.82/111
	[15]		22.0			16.6	
$A1$	Эта работа, расчёт эксперимент		19.66			14.81	3.85/109.43
			21.0			16.0*	
$\beta1$	Эта работа ППЭ немодиф. ППЭ модиф. эксперимент		12.8*		34.6	14.2	3.85/109.43
						37.7	
$\beta1$	Эта работа ППЭ немодиф. ППЭ модиф. эксперимент				80.3	48.1	3.4/98.55
					75.7	42.5	
						42.4*	3.4/96.83

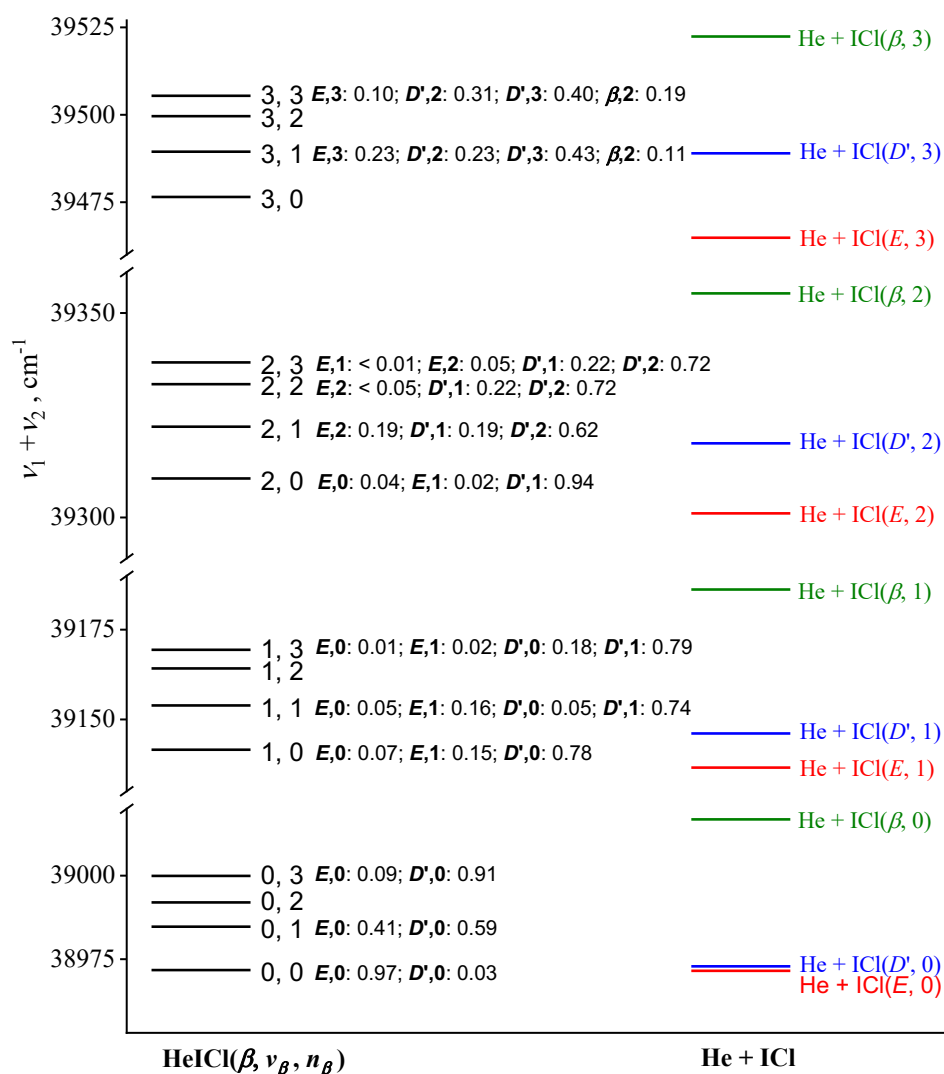
\* Для отмеченных значений оценочная неопределённость составила  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$  и обусловлена точностью определения положения полос и согласованием полной энергетической схемы возбуждения и распада комплекса

Спектр *pump-probe* (**Рис. 5**) для комплексов  $\text{HeICl}$  в отличие от  $\text{ArICl}$  и  $\text{NeICl}$  демонстрирует наличие обеих конфигураций, линейной и  $T$ -образной.



**Рис. 5.** *Pump-probe* спектр люминесценции  $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$  ( $\lambda_{\text{lum}} = 3910 \pm 80 \text{ \AA}$ ) вблизи перехода  $\text{ICl}(A, \nu_A = 13 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0)$ , зондирование на переходе  $\text{ICl}(E, \nu_E = 0 \xleftarrow{h\nu_2} A, 12)$ ,  $\nu_2 = 23144.93 \text{ cm}^{-1}$ ,  $x = 10 \text{ мм}$  ( $x/D = 12$ ),  $p_{\text{He}} = 20 \text{ атм}$ . Указано отнесение полос.

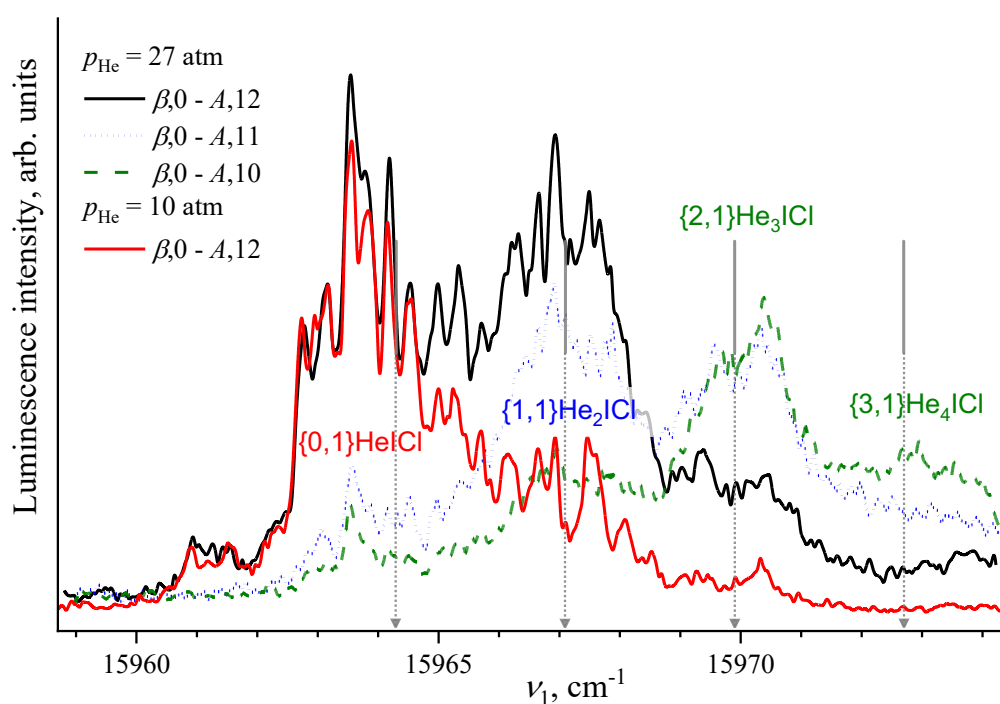
Среди переходов из состояния  $\text{HeICl}(A, 13, n_A)$  наибольшей интенсивностью обладает переход  $\text{HeICl}(\beta, 0, n_\beta \leftarrow A, 13, n_A)$ . Переходы  $\text{HeICl}(E, D' \leftarrow A)$  в экспериментах не наблюдались. Подбором волнового числа  $\nu_I$  можно селективно заселять состояния  $\text{HeICl}(A, 13, n_A)$  либо из  $T$ -образной конфигурации (через переходы  $n_A = 0 \leftarrow n_X = 1$ ), либо из линейной (переходы из  $n_X = 0$ ). Отдельно были изучены комплексы с реализацией различных схем заселений для каждой геометрии. Получены спектры люминесценции продуктов преддиссоциации для каждого случая и определены коэффициенты ветвления для каждого канала распада (см. энергетическую диаграмму на **Рис. 6**).



**Рис. 6.** Волновые числа  $\nu_1 + \nu_2$  соответствуют положениям  $T$ -образных уровней  $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta)$  и пределам диссоциации  $\text{He} + \text{ICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}})$ . Приведены коэффициенты ветвления каналов образования продуктов преддиссоциации.

Показано, что в отличие от комплексов  $\text{ArICl}$  и  $\text{NeICl}$ , где в переходах доминирует  $T$ -образная геометрия, в  $\text{HeICl}$  удалось наблюдать обе конфигурации –  $T$ -образную ( $n_X = 1$ ) и линейную ( $n_X = 0$ ), а также использовать их для заселения вышележащих ИП состояний. Это в основном связано с меньшим смещением минимума вдоль координаты  $R$  для электронных состояний  $X$ ,  $A$  и  $\beta$ , из-за чего становятся доступны вертикальные переходы как из  $T$ -образного, так и из линейного конформера. При этом последующая динамика комплекса  $\text{HeICl}(\beta)$  в основном определяется свойствами ППЭ данного электронного состояния и близлежащих каналов распада: для большинства ВДВ уровней  $n_\beta$  коэффициенты ветвления слабо зависят от начальной геометрии, однако для уровня  $n_\beta = 1$  наблюдается заметная чувствительность к ней.

Результаты исследования кластеров  $\text{He}_n\text{ICl}$  ( $n = 2 - 4$ ) обсуждаются в четвёртой группе. При определённых условиях в молекулярном пучке начинают образовываться кластеры  $\text{Rg}_n\text{ICl}$  ( $n \geq 2$ ), что приводит к появлению дополнительных полос в спектрах действия и усложняет интерпретацию переходов и каналов распада. Кластеры  $\text{ArICl}$  не наблюдались в эксперименте, для  $\text{NeICl}$  их вклад был ограничен, тогда как кластеры  $\text{He}_n\text{ICl}$  требуют отдельного рассмотрения. В данном разделе рассматриваются спектры действия и возбуждения, отнесение полос кластеров и механизмы их заселения и распада. Показано, что различия между максимумами полос в *pump-probe* спектрах подчиняются эмпирическому правилу сдвига полос (*band shift rule*):  $\nu = \nu_0 + \{N_T\} \cdot \Delta\nu_T$ ,  $\Delta\nu_T = 2.8 \text{ cm}^{-1}$ , где  $\nu_0$  в спектре, приведённом на **Рис. 7**, соответствует положению полосы  $\{0, 1\}\text{HeICl}$ .



**Рис. 7.** *Pump-probe* спектры измеренные в диапазоне  $\nu_1 = 15959 - 15974 \text{ cm}^{-1}$  на выбранных волновых числах  $\nu_2$  соответствующих переходам  $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 12)$  (черная и красная линии),  $\Delta\nu_A = 1$ ,  $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 11)$ ,  $\Delta\nu_A = 2$ , и  $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 10)$ ,  $\Delta\nu_A = 3$ ,  $\lambda_{\text{lum}} = 4281 \text{ \AA}$  (FWHM =  $20 \text{ \AA}$ ), переход  $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$ . Разность волновых чисел между вертикальными стрелками равна  $\Delta\nu_T = 2.8 \text{ cm}^{-1}$ . Приведены отнесения полос.

Основным каналом КП  $\text{He}_n\text{ICl}(A, 13, n_A)$  является  $\text{He}_n\text{ICl}(A, 13, n_A) \rightarrow \text{He} + \text{He}_{n-1}\text{ICl}(A, \nu_A - \Delta\nu_A, n_A)$ ,  $\Delta\nu_A = 1$ , хотя КП с  $\Delta\nu_A = 2, 3$  также происходит. Те же закономерности прослеживаются и для комплекса  $\{0,1\}\text{HeICl}$ . Континуум в спектре, начинающийся при  $\nu_1 \approx 15973 \text{ cm}^{-1}$ , по-видимому, не является прямым переходом только в несвязанные

состояния какого-то одного комплекса, а обусловлены кластерами  $\text{He}_n\text{ICl}$  и их каскадной КП с последующим заселением  $\text{HeICl}(\beta, 0, 1)$ . Наблюдение характерной люминесценции  $\text{HeICl}$  в области  $\lambda_{\text{lum}} \approx 4080 - 4180 \text{ \AA}$  при  $\nu_1 \approx 15984.7 \text{ см}^{-1}$  подтверждает участие кластеров.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучены экспериментально и теоретически заселение и распад ВДВ комплексов  $\text{RgICl}$  в валентных и ИП состояниях  $E, \beta, D'$ . Проведены исследования в диапазонах как ниже предела диссоциации  $\text{RgICl}(\text{IP})$ , где возможна только люминесценция комплекса, так и выше, где возможны также процессы КП и ЭП. Проведён экспериментальный и теоретический анализ  $T$ -образных и линейных ВДВ комплексов  $\text{RgICl}$  в валентном  $A1$  и ионно-парном  $\beta1$  состояниях. Экспериментальные и рассчитанные спектроскопические характеристики состояний  $\text{RgICl}$  хорошо согласуются. Определены энергии связи (**Таблицы 1 – 3**), а также коэффициенты ветвления различных каналов распада комплексов  $\text{RgICl}(\text{IP})$ .

2. В диапазоне энергий ниже предела диссоциации  $\text{ArICl}(E, \nu_E = 0, n_E)$  преддиссоциация комплексов  $\text{ArICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}}, n_{\text{IP}})$  с последующей люминесценцией продуктов распада,  $\text{ICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}}, n_{\text{IP}})$ , недоступна, а люминесценция самих комплексов  $\text{ArICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}}, n_{\text{IP}})$  возможна, и эти спектры измерены нами. Кроме того, были измерены спектры люминесценции на полосах возбуждения в диапазоне энергий ниже, чем соответствующее ВДВ-состояние  $\text{ArICl}(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta = 0)$ .

3. ППЭ состояния  $\text{ArICl}(D'2)$  не имеет ВДВ-уровней в  $T$ -образной конфигурации, а энергия связи линейного  $\text{ArICl}(D')$  больше, чем у  $T$ -образного  $\text{ArICl}(\beta)$ . Спектры возбуждения люминесценции  $\text{ArICl}(\text{IP} \rightarrow \text{валентные состояния})$ , рассчитанные с помощью метода МСТДН, согласуются с экспериментальными спектрами. Сравнение экспериментальных и рассчитанных спектров возбуждения показывает, что последние описывают парциальные переходы  $\text{ArICl}(E, \nu_E = 0, n_E \leftarrow A, \nu_A, n_A; \beta, 0, n_\beta \leftarrow A, \nu_A, n_A \text{ и } D', \nu_{D'}, n_{D'} \leftarrow A, \nu_A, n_A)$ , а также переход в возмущённые состояния  $E, \beta$  и  $D'$ . Спектры люминесценции  $\text{ArICl}(E, 0, n_E \rightarrow X \text{ и } \beta, 0, n_\beta \rightarrow A)$  также адекватно описываются расчётными спектрами, тогда как области связанно-свободных переходов  $\text{ArICl}(E, 0, n_E \rightarrow X, D', 0, n_{D'} \rightarrow A')$  не описываются.

4. Показано, что теоретическая модель IDIM PT1 даёт заниженные значения для глубины потенциальных поверхностей состояний  $\text{ArICl}(\text{IP})$ . Это требует использования

расширенной модели, выходящей за рамки асимптотического подхода, или корректного учёта поляризационных взаимодействий.

5. Спектроскопические характеристики  $T$ -образных, валентного состояния  $A1$  и ИП состояний  $\text{NeICl}(E0^+, \beta1)$ , полученные экспериментально и рассчитанные методом IDIM PT1, хорошо согласуются. Экспериментальные и рассчитанные *pump-probe* спектры и спектры возбуждения также хорошо согласуются. В экспериментах наблюдались только переходы  $\text{NeICl}(A, \nu_A, n_A = 0 \leftarrow X, 0, n_X = 1)$  и  $\text{NeICl}(E, \nu_E, \beta, \nu_\beta \leftarrow A, \nu_A, n_A = 0)$  в спектрах возбуждения, и результаты расчётов неплохо согласуются с экспериментальными данными. Также было достигнуто удовлетворительное описание спектров люминесценции  $\text{NeICl}(D', n_{D'}, 0 \rightarrow A')$  и  $\text{NeICl}(\beta, 0, n_\beta \rightarrow A)$  с помощью метода МСТДН.

6. Проведён экспериментальный и теоретический анализ  $T$ -образных и линейных ВДВ комплексов  $\text{HeICl}$  в валентном,  $A1$ , и ИП,  $\beta1$ , состояниях, а также оптических переходов  $\text{HeICl}(A1, \nu_A, n_A \leftarrow X0^+, \nu_X = 0, n_X)$  и  $\beta1, \nu_\beta, n_\beta \leftarrow A1, \nu_A, n_A)$ , ЭП и КП комплекса  $\text{HeICl}(\beta1, \nu_\beta, n_\beta) \rightarrow \text{He} + \text{ICl}(E0^+, \nu_E, D'2, \nu_{D'}, \beta1, \nu_\beta)$ . ППЭ  $\text{HeICl}(A$  и  $\beta)$ , построенные в рамках IDIM PT1, не позволили описать экспериментальные результаты и были параметрически модифицированы: энергия в линейной конфигурации была увеличена при сохранении глубины  $T$ -образного минимума. Глубина ямы комплексов  $\text{HeICl}$  очень мала, и подобные модели оказываются очень чувствительными даже к незначительным особенностям парных потенциалов.

7. Измерены спектры люминесценции продуктов ЭП,  $\text{ICl}(E0^+, \nu_E, D'2, \nu_{D'})$  и КП,  $\text{ICl}(\beta1, \nu_\beta)$ , комплекса  $\text{HeICl}(\beta1, \nu_\beta = 0 - 3, n_\beta)$  и определены коэффициенты ветвления каналов распада. Выявлено, что канал ЭП  $\text{HeICl}(\beta1, \nu_\beta, n_\beta) \rightarrow \text{He} + \text{ICl}(D'2, \nu_{D'})$  является основным, тогда как для уровней  $\text{HeICl}(0, 0$  и  $0, 1)$  вероятности каналов  $\text{HeICl}(\beta1, \nu_\beta, n_\beta) \rightarrow \text{He} + \text{ICl}(E0^+, \nu_E)$  и  $\text{HeICl}(\beta1, \nu_\beta, n_\beta) \rightarrow \text{He} + \text{ICl}(D'2, \nu_{D'})$  сопоставимы.

8. Выполнены исследования заселения и распада кластеров  $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(\beta1, \nu_\beta = 0)$  и  $\{1,1\}\text{He}_2\text{ICl}(\beta1, \nu_\beta = 0)$ . Измерены спектры действия, *pump-probe* и возбуждения люминесценции, а также сами спектры люминесценции. Люминесценция  $T$ -образного комплекса  $\text{HeICl}(E, \nu_E = 0$  и  $D', \nu_{D'} = 0)$  наблюдалась при заселении кластера  $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(\beta1, \nu_\beta = 0)$ . Показано, что заселение кластера  $\{1,1\}\text{He}_2\text{ICl}(A, 13, n_A)$  при энергии выше порога его диссоциации сопровождается образованием  $T$ -образного  $\text{HeICl}(A, 13, n_A)$ . Показано, что кластер  $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(\beta, 0, n_\beta)$  претерпевает ЭП  $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(\beta, 0, n_\beta) \rightarrow \text{He} + \{1,0\}\text{HeICl}(E, 0,$

$n_E + D', 0, n_D'$ ), а кластер  $\{1,1\}\text{He}_2\text{ICl}(A, 13, n_A)$  диссоциацию  $\{1,1\}\text{He}_2\text{ICl}(A, 13, n_A) \rightarrow \text{He} + \{1,0\}\text{HeICl}(A, 13, n_A)$  при энергии выше её порога.

9. ППЭ в рамках теоретической модели IDIM PT1 были построены с использованием *ab initio* парных потенциалов взаимодействия атома Rg с отдельными атомами галогенов. Подобная модель является менее ресурсоёмкой, чем *ab initio* расчёты, но показывает адекватные результаты. Согласие демонстрирует многообещающие возможности и перспективы такой модели. Она может быть применена к другим слабосвязанным системам. Будучи легко масштабируемой, она может быть применена и к полиатомным системам, как было показано ранее.

### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Baturо V.V., Lukashov S. S., Martynov I. I., Poretsky S.A., Praviлов A.M., Sivokhina M. M. Luminescence of ArICl(ion-pair states) van der Waals complexes // Chem. Phys. Lett. 2021. Vol. 765. P. 138259

2. Lukashov S. S., Martynov I. I., Poretsky S.A., Praviлов A.M., Sivokhina M. M. Experimental and Theoretical Studies of the ArICl Van der Waals Complexes in the Valence and Ion-pair states // J. Chem. Phys. 2022. Vol. 157, № 16. P. 164302.

3. Lukashov S. S., Martynov I. I., Poretsky S.A., Praviлов A.M., Sivokhina M. M. Experimental and Theoretical Studies of the HeICl Van der Waals Complexes in the Valence and Ion-pair states // ChemPhysChem. 2023. Vol. 24, № 17. P. e202300274.

4. Poretsky S.A., Praviлов A.M., Sivokhina M. M. Population and decay of the  $\text{He}_n\text{ICl}(\beta_1)$  clusters // Chem. Phys. Lett. 2023. Vol. 829. P. 140753

5. Мартынов И. И., Порецкий С. А., Правилов А. М., Сивохина М. М. Экспериментальное и теоретическое исследования ионно-парных и валентных состояний ван-дер-ваальсовых комплексов NeICl // Оптика и Спектроскопия. 2025. Т. 133, № 2, С. 109 – 123

### ЛИТЕРАТУРА

1. Baturо V. V. et al. Luminescence of ArICl(ion-pair states) van der Waals complexes // Chem. Phys. Lett. 2021. Vol. 765. P. 138259.

2. Lukashov S. S. et al. Experimental and theoretical investigation of the ArICl van der Waals complexes in the valence and ion-pair states // J. Chem. Phys. 2022. Vol. 157, № 16. P. 164302.

3. Lukashov S. S. et al. Experimental and Theoretical Studies of the HeICl Van der Waals Complexes in the Valence and Ion-pair States // *ChemPhysChem*. 2023. Vol. 24, № 17. P. e202300274.
4. Poretsky S. A., Pravilov A. M., Sivokhina M. M. Population and decay of the He<sub>n</sub>ICl( $\beta$ 1) clusters // *Chem. Phys. Lett.* 2023. Vol. 829. P. 140753.
5. Мартынов И. И. и др. Экспериментальное и теоретическое исследования ионно-парных и валентных состояний ван-дер-ваальсовых комплексов NeICl // *Оптика И Спектроскопия*. 2025. Т. 133, № 2. С. 109–123.
6. Stephenson T. A., Hong Y., Lester M. I. Nonadiabatic electronic interactions in the ion-pair states of NeICl // *J. Chem. Phys.* 1991. Vol. 94, № 6. P. 4171–4181.
7. Valdés Á. et al. CCSD(T) potential energy surface and bound rovibrational level calculations for the Ar–ICl(X) complex // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 375, № 3–4. P. 328–336.
8. Prosmiti R. et al. The van der Waals potential energy surfaces and structures of He–ICl and Ne–ICl clusters // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 117, № 15. P. 7017–7023.
9. Strasfeld D. B., Darr J. P., Loomis R. A. Experimental characterization of the Ne+ICl(X,  $v'' = 0$ ) and Ne+ICl(B,  $v' = 2$ ) multi-dimensional intermolecular potentials // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 397, № 1–3. P. 116–122.
10. Janda K. C., Bieler C. R. *Atomic and Molecular Clusters*. Amsterdam: I.R Bernstein, Elsevier, 1990. 455 P.
11. Drobits J. C., Lester M. I. Optical–optical double resonance of the ICl–Ne complex: Binding energies in the *E* ( $0^+$ ), *A* ( $^3\Pi_1$ ), and *X* ( $^1\Sigma^+$ ) states // *J. Chem. Phys.* 1987. Vol. 86, № 4. P. 1662–1669.
12. Cline J. I. et al. Product state distributions for the vibrational predissociation of NeCl<sub>2</sub> // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90, № 5. P. 2605–2616.
13. Drobits J. C., Lester M. I. Near threshold photofragmentation dynamics of ICl–Ne *A* state van der Waals complexes // *J. Chem. Phys.* 1988. Vol. 88, № 1. P. 120–128.
14. Drobits J. C., Lester M. I. Evidence for final state interactions in the vibrational predissociation of ICl–Ne complexes // *J. Chem. Phys.* 1988. Vol. 89, № 8. P. 4716–4725.
15. Darr J. P., Loomis R. A. Experimental interrogation of the multidimensional He+ICl(*E*,  $v^\dagger$ ) and He+ICl( $\beta$ ,  $v^\dagger$ ) intermolecular potential energy surfaces // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 129, № 14. P. 144306.