

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 , $Rg = He, Ne, Ar, n \geq 1$

Научная специальность: 1.3.6 Оптика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Правилов Анатолий Михайлович

Научный консультант:

кандидат физико-математических наук

Лукашов Сергей Сергеевич

Санкт-Петербург

2026

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Современные данные о ВДВ комплексах.	15
1.1. Современные данные о молекуле интергалогена ICl.	15
1.2. ВДВ комплексы: виды межмолекулярных взаимодействий, структура комплексов и их динамика.	23
1.2.1. ВДВ силы и виды межмолекулярных взаимодействий.	23
1.2.2. Геометрия ВДВ комплексов $RgICl$, $Rg = He, Ne, Ar$	27
1.2.3. Модель «атом-наблюдатель».	32
1.2.4. Электронные состояния ВДВ комплексов $RgICl$, $Rg = He, Ne, Ar$	34
1.2.5. Кластеры Rg_nICl , $Rg = He, Ne, Ar$	37
1.3. Динамика ВДВ комплексов $RgICl$, $Rg = He, Ne, Ar$.	42
1.3.1. Распад ВДВ комплексов.	42
1.3.2. Каналы распада и коэффициенты ветвления (branching ratios).	45
1.3.3. Времена жизни и каналы распада возбуждённых состояний $RgICl$, $Rg = He, Ne, Ar$	46
Глава 2. Эксперимент и методика анализа экспериментальных данных. .	49
2.1. Экспериментальные методы исследования.	49
2.1.1. Метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ).	49
2.1.2. Двухступенчатые методы (методы с использованием двух лазеров): OODR и pump-probe.	51
2.1.3. Другие методы исследования ВДВ комплексов.	55
2.2. Экспериментальная установка: формирование СЗВМП, оценка основных параметров эксперимента.	57
2.2.1. Экспериментальная установка.	58
2.2.2. Формирование сверхзвукового молекулярного пучка и оценка его параметров.	61

2.2.3. Выбор условий, оптимальных для наблюдения люминесценции комплексов RgICl(IP) или продуктов их преддиссоциации.	74
2.2.4. Оценка концентрации комплексов RgICl(A), RgICl(IP) и сигналов при измерении спектров люминесценции.	75
2.3. Методы анализа данных.	78
2.3.1. Метод определения истинных спектров люминесценции.	78
2.3.2. Определение коэффициентов ветвления (branching ratios).	82
2.3.3. Определение энергии связи D_0	84
2.3.4. Изотопы и изотопомеры.	89
2.3.5. Анализ временных зависимостей интенсивности люминесценции.	93
Глава 3. Теория и методы расчётов	95
3.1. Построение ППЭ RgICl.....	95
3.1.1. Модель IDIM PT1.	95
3.1.2. Базис ИП состояний ICl и матричная форма потенциала.....	96
3.1.3. Учёт дальнего действия: гибридные парные потенциалы.	98
3.1.4. Поправка Last-George.	99
3.1.5. Валентные состояния X/A/A'.	100
3.2. Полученные ППЭ комплексов RgICl, Rg = He, Ne, Ar и основные характеристики.	101
3.2.1. ППЭ ArICl.....	101
3.2.2. ППЭ NeICl.	105
3.2.3. ППЭ HeICl.	109
3.3. Метод МСТДН для моделирования спектров люминесценции и возбуждения люминесценции комплексов RgICl.	115
3.3.1. Гамильтониан системы RgICl.....	115
3.3.2. Представление волновой функции.	116
3.3.3. Расчёт спектров возбуждения люминесценции.....	117
3.3.4. Расчёт спектров люминесценции.	118

Глава 4. Результаты и обсуждение	120
4.1. ArICl	120
4.1.1. Спектры возбуждения люминесценции ArICl(IP, v_{IP} , n_{IP}).	120
4.1.2. Оценка энергии связи состояний ArICl(E и β).....	126
4.1.3. Анализ расчётных спектров возбуждения ArICl(IP).....	129
4.1.4. Спектры люминесценции ArICl. Расчёт и эксперимент.	133
4.2. NeICl	138
4.2.1. Pump-probe спектры.	138
4.2.2. Определение энергий связи комплекса в состояниях NeICl(X, A, E, β). 141	
4.2.3. Спектры возбуждения люминесценции NeICl(IP).	146
4.2.4. Анализ спектров люминесценции, заселения и распада комплексов NeICl(IP) в диапазоне энергий ниже и выше пределов их распада.	151
4.2.5. Спектры люминесценции. NeICl. Расчёт и эксперимент.....	158
4.3. HeICl	159
4.3.1. Энергии связи комплекса HeICl для разных геометрий.	159
4.3.2. T-образный HeICl.	162
4.3.3. Линейная конфигурация HeICl.	172
4.4. Кластеры He_nICl	182
4.4.1. Заселение и распад кластера {2,0}He ₂ ICl(β , 0).	184
4.4.2. Кластеры {1,1}, {2,1} и {3,1} He _n ICl(β , 0).	187
Заключение	191
Список сокращений и основных условных обозначений	194
Литература	197

Введение

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 ван-дер-Ваальсовы (ВДВ) комплексы, в состав которых входят двухатомные молекулы гомоядерных и гетероядерных галогенов (X_2 и XU , 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 , *rare gases*) – 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, XU , в частности, $RgICl$, должны сильно отличаться от таковых в RgX_2 , поскольку: 1) в молекулах XU отсутствует чётность u/g для перестановки идентичных ядер; 2) молекулы XU 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 далеко от исчерпания и 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.

Актуальность. 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. 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: 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 колебательным модам (валентным и ВДВ) 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 настоящей работы является изучение характеристик валентных и ИП состояний ВДВ комплексов RgICl (Rg = He, Ne, Ar) и малых молекулярных ансамблей He_nICl (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, определение устойчивых конфигураций ВДВ комплексов.

Научная новизна настоящей 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.

Теоретическая значимость. Модель IDIM PT1 была расширена с гомоядерного случая RgX_2 на гетероядерный RgXY . Полученные результаты уточняют и дополняют информацию о геометрии комплексов RgICl , а также её влияния на переходы между электронными состояниями. Моделирование спектров с использованием программного кода MCTDH (*Multi Configuration Time Dependent Hartree method*) [1–3] позволило внести ясность в интерпретацию спектров люминесценции комплексов в ИП состояниях, что до этого момента осуществлялось лишь косвенным образом.

Практическая значимость. 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 газообразных 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 ~ 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.

Достоверность результатов работы обеспечена воспроизводимостью измерений, применением современной экспериментальной техники и методик, в том числе методов калибровки систем конденсор/монохроматор/ФЭУ и измерения истинных спектров люминесценции, согласованностью независимых способов определения спектроскопических параметров, сопоставлением с доступными литературными данными.

Апробация результатов работы. Результаты исследований, полученные в рамках диссертации, были 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); а также опубликованы в журналах первого и второго квартилей индексируемых в Scopus и Web of Science [4–8].

Публикации по теме работы.

1. Baturо V.V., Lukashov S. S., Martynov I. I., Poretsky S.A., Pravilov 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., Pravilov 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., Pravilov 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., Pravilov A.M., Sivokhina M. M. Population and decay of the $\text{Ne}_n\text{ICl}(\beta_1)$ clusters // Chem. Phys. Lett. 2023. Vol. 829. P. 140753

5. Мартынов И. И., Порецкий С. А., Правиллов 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

Соавторами публикаций являются профессор, д.ф.-м.н., А.М. Правиллов, к.ф.-м.н. С.А. Порецкий, к.ф.-м.н. С.С. Лукашов, студент магистратуры И.И. Мартынов. Профессор, д.ф.-м.н., А.М. Правиллов является научным руководителем, с которым согласовывались основные этапы работы и интерпретация данных. Совместно с к.ф.-м.н. С.А. Порецким и к.ф.-м.н. С.С. Лукашовым были проведены эксперименты по регистрации спектров. К.ф.-м.н. С.А. Порецким были зарегистрированы временные зависимости. К.ф.-м.н. С.С. Лукашов также являлся наставником в разработке теоретической части и участвовал в научных дискуссиях на протяжении всей работы, аспирант И.И. Мартынов реализовал программный код в среде Matlab для построения ППЭ.

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 $\text{Rg} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}$ (возбуждения люминесценции, люминесценции и действия) совместно с членами научной группы (А.М. Правилловым, 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 диссертации. Диссертация состоит из оглавления, введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений и основных условных обозначений, а также списка литературы. В Главе 1 приведён подробный литературный обзор свойств интергалогена ICl , а также обсуждаются особенности ВДВ комплексов $RgICl$ ($Rg = He, Ne, Ar$) и их динамика. В Главе 2 описаны экспериментальная установка, способ формирования сверхзвукового молекулярного пучка для образования стабильных ВДВ комплексов и кластеров, а также – методы исследования, в частности: методика регистрации истинных спектров люминесценции, определение коэффициентов ветвления. В Главе 3 изложены подход построения ППЭ с помощью метода IDIM PT1, подход к моделированию спектров с помощью программного пакета MCTDH. В Главе 4 представлены экспериментальные результаты и их интерпретация в сопоставлении с полученными теоретическими данными. В заключении приведено обобщение результатов всей работы. Список литературы включает все источники, использованные в данной работе. Общий объём работы составляет 209 страниц, включая 72 рисунка и 9 таблиц.

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 см^{-1} для HeICl до 714 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($D'2 - A'2$, $\beta 1 - A1$, $E0^+ - X0^+$) 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.

Глава 1. Современные данные о ВДВ комплексах.

1.1. Современные данные о молекуле интергалогена ICl.

Свойства электронных состояний гомоядерных галогенов, X_2 , и интергалогенов, XY , очень схожи за исключением нескольких отличий [9,10]:

- 1) Для XY отсутствует симметрия (u/g) при инверсии одинаковых ядер;
- 2) Валентные состояния XY сходятся к четырём пределам диссоциации в отличие от галогенов X_2 , которые сходятся к трём.

Молекула ICl имеет 23 валентных состояния, сходящихся к четырём пределам диссоциации $I(^2P_{3/2}) + Cl(^2P_{3/2})$, $I(^2P_{3/2}) + Cl(^2P_{1/2})$, $I(^2P_{1/2}) + Cl(^2P_{3/2})$ и $I(^2P_{1/2}) + Cl(^2P_{1/2})$ [11]. Связанными являются: $X0^+$, $A1$, $A'2$ и $B0^+$ (группа симметрии $C_{\infty v}$). Выше по энергии расположены ярусы так называемых «ионно-парных» (ИП) состояний, под которыми понимаются состояния, сходящиеся в пределе диссоциации к аниону и катиону. Наиболее изученными из них являются состояния нижнего яруса: $E0^+$, $\beta1$, $D'2$. Они имеют близкие спектроскопические характеристики и кривые потенциальной энергии (КПЭ, практически вложенные друг в друга) [12–17]. Потенциальные кривые связанных валентных и первых трех ИП состояний, представляющих интерес для настоящей работы, приведены на **Рис. 1.1.1** [18].

Низколежащие состояния ICl($X0^+$, $A'2$ и $A1$) коррелируют с низшими пределами диссоциации, $I(^2P_{3/2}) + Cl(^2P_{3/2})$, и для них нет избегаемых пересечений (*avoiding crossing*). Состояние ICl($B0^+$) адиабатически коррелирует с пределом диссоциации $I(^2P_{3/2}) + Cl(^2P_{1/2})$ (спин-орбитальное взаимодействие в атоме Cl ниже, чем в атоме I) и возмущается отталкивательным состоянием 0^+ (обычно обозначается YO^+), которое адиабатически коррелирует с самым низким пределом диссоциации $X(^2P_{3/2}) + Y(^2P_{3/2})$ [9,10].

В адиабатическом приближении вследствие правила непересечения возникает избегаемое пересечение, что приводит к изменению характера потенциальных кривых: адиабатическая кривая состояния ICl($B0^+$) асимптотически сходится к пределу $I(^2P_{3/2}) + Cl(^2P_{3/2})$.

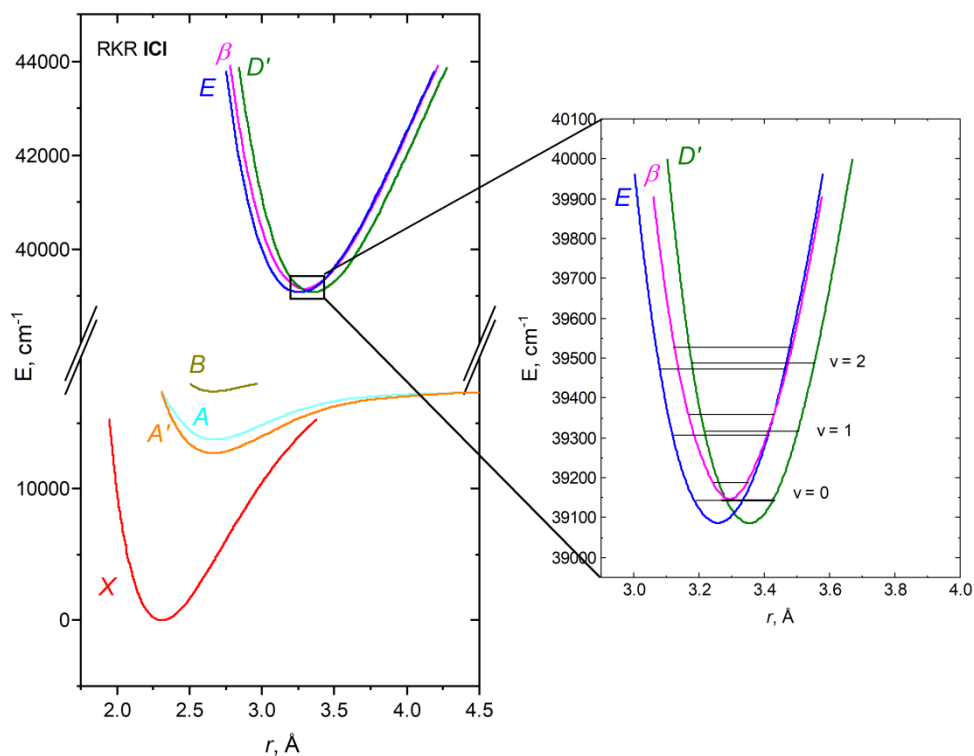


Рис. 1.1.1 Кривые потенциальной энергии валентных и ИП состояний молекулы ICl [18].

Спектроскопические константы, описывающие основные характеристики ровибронных уровней $I^{35}Cl$, известны для многих электронных состояний [13,15,16,19,20], в то время как для $I^{37}Cl$ – лишь для состояний X , B , A [13,19,21]. В данной работе были проведены исследования $I^{35}Cl$ и $RgI^{35}Cl$, а информация о спектроскопических константах молекул $I^{35}Cl$ и $I^{37}Cl$ использовалась для отнесения полос в спектрах (подробнее см. раздел 2.3.4).

Дипольный момент ICl.

Известно, что дипольный момент молекулы ICl исследовался в различных электронных состояниях экспериментально, например, с помощью лазерной спектроскопии высокого разрешения, модуляционной штарк-спектроскопии (*Stark-modulation spectroscopy*); а также теоретически – с помощью квантово-химических расчётов *ab initio*. В литературе имеется большое количество работ, посвящённых определению величины и знака дипольного момента для основного и валентных электронных состояний интергалогенов.

Дипольный момент основного состояния $\text{ICl}(X)$ и его знак были впервые экспериментально определены с высокой точностью в 1972 году в работе *E. Herbst* и *W. Steinmetz* [22] с помощью анализа сдвигов в спектрах, возникающих в результате эффекта Штарка. Знак дипольного момента для основного состояния положителен и соответствует конфигурации I^+Cl^- [23], значение дипольного момента определено как $d_X(\nu_X = 0) = +1.24 \pm 0.02 \text{ D}$, что превосходит более ранние оценки почти в два раза ($d_X \approx 0.4 - 0.6 \text{ D}$) [24,25] и объясняется учётом сверхтонкой структуры и спин-орбитальных эффектов. В работе [26] значение дипольного момента было уточнено при исследовании «маятниковых состояний» (*pendular states*) [26–31] как $d_X(\nu_X = 0) = +1.207 \pm 0.003 \text{ D}$ с использованием метода ЛИФ-спектроскопии (ЛИФ – лазерно-индуцированная флуоресценция, см. раздел 2.1.1), в комбинации с сильным электрически полем. Теоретическая оценка $d_X(\nu_X = 0) \approx +0.548 \text{ а.е.} \approx +1.393 \text{ D}$ была дана в работе [32] с применением квантово-химических расчётов *ab initio*, где были учтены релятивистские эффекты. Отмечается, что их учёт приводит к лучшему согласию значений, полученных теоретически, со значениями, полученными экспериментально.

Одни из первых работ, посвящённые изучению дипольного момента возбуждённого состояния $\text{ICl}(A)$, предсказывали противоположный знак дипольного момента относительно основного состояния [27,33]. Однако последующие исследования спектроскопическими методами с высоким разрешением и анализом спектров с полным учётом сверхтонкой структуры показали, что это не так, и направления дипольных моментов $\text{ICl}(X)$ и $\text{ICl}(A)$ совпадают [29,30]. Значения дипольных моментов d_A для широкого диапазона колебательных уровней $\text{ICl}(A, \nu_A = 6 - 29)$ были экспериментально определены в работе *A. Durand et al.* [26] при исследовании «маятниковых состояний» с использованием суб-доплеровской ЛИФ-спектроскопии. Отмечается выраженная зависимость d_A от колебательного квантового числа ν_A – монотонное уменьшение d_A с ростом ν_A : $d_A(\nu_A = 6) = +2.143 \pm 0.005 \text{ D}$, $d_A(\nu_A = 11) = +1.891 \pm 0.005 \text{ D}$, $d_A(\nu_A = 15) = +1.610 \pm 0.004 \text{ D}$, $d_A(\nu_A = 21) = +1.049 \pm 0.003 \text{ D}$, $d_A(\nu_A = 29) = +0.338 \pm 0.001$. Аналогичная зависимость прослеживается для молекулы IF , и одно из объяснений

– атом F и атом Cl имеют близкие значения сродства к электрону (3.4 и 3.62 эВ соответственно). Однако это не объясняет, почему для основного состояния зависимости для ICl и IF сильно отличаются. Общее поведение дипольного момента электронного состояния ICl(A), полученное в работе [26], согласуется с результатами более ранних работ, где для $\nu_A = 7$ было получено значение $d_A(\nu_A = 7) = +2.0 \pm 0.15$ D [34].

Исследования возбуждённого состояния ICl(B) методами модуляционной штарк-спектроскопии и анализ «маятниковых состояний» позволили детально изучить зависимость величины дипольного момента d_B от колебательного квантового числа ν_B . В работе *A. Slenczka et al.* [31] было получено значение $d_B(\nu_B = 0) = +1.41 \pm 0.05$ D и показано, что знак дипольного момента в состоянии ICl(B) не меняется, то есть ориентация диполя совпадает с ориентацией в состояниях ICl(X) и ICl(A). Последнее не удивительно, ведь оба состояния относятся к одному состоянию $^3\Pi$ и их свойства близки. Сравнение с результатами работы группы *A. Watanabe et al.* [35], полученными с использованием модуляционной штарк-спектроскопии, выявляют схожую тенденцию в зависимости d_B с ростом ν_B , которая наблюдалась для состояния ICl(A) – уменьшение примерно на 10% с каждым колебательным уровнем ν_B : $d_B(\nu_B = 1) = +1.27 \pm 0.04$ D, $d_B(\nu_B = 2) = +1.09 \pm 0.03$ D, $d_B(\nu_B = 3) = +0.96 \pm 0.02$ D. Линейная экстраполяция этих данных даёт $d_B(\nu_B = 0) = +1.42 \pm 0.05$, что находится в полном согласии с результатами работы [31].

Теоретические работы по оценке величины дипольного момента интергалогенов подчёркивают значимость спин-орбитального взаимодействия и релятивистских эффектов для описания подобных соединений. Так, в обзорной сравнительной работе по интергалогенам *De Jong et al.* [32] было показано, что релятивистские эффекты могут вносить до 20% в величину дипольного момента для различных электронных состояний молекулы ICl, включая основное состояние ICl(X). Это связано с релятивистическим снижением потенциала ионизации у тяжёлых атомов. Большие эффекты обнаружены для молекул IF и ICl. Релятивизм приводит к увеличению поляризуемости для большинства молекул, кроме молекулы IF, где наоборот обнаруживается значительное снижение. Наибольший

вклад отмечается для состояний, где электронная плотность сосредоточена вблизи ядра тяжёлого атома, такого как I.

Несмотря на большое количество работ по определению дипольного момента для низколежащих электронных состояний интергалогенов, информация для высоколежащих ИП состояний по этой теме остаётся ограниченной. Кроме того, для высоковозбуждённых состояний определение дипольного момента затруднительно, поскольку такие состояния имеют малые времена жизни, а также могут быть искажены за счёт неадиабатических взаимодействий и спин-орбитальных эффектов. Всё это делает интерпретацию экспериментальных спектров весьма проблематичной.

Как упоминалось выше, три самых низколежащих ИП состояний интергалогена ICl: E , β и D' – являются практически вложенными друг в друга, образуя тесно связанную триаду – см. **Рис. 1.1.1** [17]. Для ИП состояний характерен практически полный перенос электрона от атома I к атому Cl, в результате чего молекула приобретает большой дипольный момент. Порядок величины дипольного момента можно оценить в приближении ионной пары $I^{+\delta}Cl^{-\delta}$ как $d \approx q \cdot r \approx \delta \cdot e \cdot r$ (q – переносимый заряд, который в предельном случае равен элементарному заряду электрона e , $0 \leq \delta \leq 1$ – степень ионности, r – расстояние между I^+ и Cl^-). Для типичных расстояний в ИП состояниях $r = 3 - 4 \text{ \AA}$ [18] и $\delta = 1$ получается $d \approx 14 - 19 \text{ D}$. Поскольку перенос заряда в реальной молекуле, как правило, неполный ($\delta < 1$) из-за делокализации электронной плотности, поэтому ожидается, что дипольные моменты состояний ICl(E , β и D') составляют порядка $\sim 11 \text{ D}$ (для $\delta \sim 0.6 - 0.7$).

Для молекул интергалогенов дипольные моменты монотонно меняются в соответствии с ростом разности электроотрицательности (электроотрицательность – это способность атома в молекуле притягивать к себе электронную плотность других атомов) и расстояний между атомами. Далее приведён сравнительный ряд значений дипольных моментов в основном состоянии для $\nu_X = 0$ для некоторых известных интергалогенов [36–38].

$$d(\text{BrCl}) \approx 0.52 \text{ D} < d(\text{IBr}) \approx 0.73 - 0.74 \text{ D} < d(\text{ClF}) \approx 0.85 \text{ D} < d(\text{ICl}) \approx 1.21 \text{ D} < d(\text{IF}) \approx 1.95 \text{ D}$$

Таким образом, молекула ICl имеет один из самых больших дипольных моментов в интергалогенах. Для соединений с атомом F полярность молекулы больше, в то время как с атомом Br – ниже. Данная тенденция согласуется с простыми электростатическими оценками: чем больше разность электроотрицательностей и больше расстояние r , тем больше значение d . Тем не менее, даже самая полярная молекула в этом ряду – IF имеет величину дипольного момента $\approx 1.95 \text{ D}$, что существенно меньше предельной оценки для полностью ионной пары ($\approx 11 \text{ D}$).

Времена жизни возбуждённых состояний молекул ICl.

Возбуждённое состояние ICl(A) характеризуется большим временем жизни. Переход ICl($A1 - X0^+$) запрещён по спину (триплет-синглетный переход в рамках связи моментов по Гунду а); кроме того, он является перпендикулярным, $\Delta\Omega = 1$, но в тяжёлой молекуле ICl за счёт спин-орбитального взаимодействия такой переход оказывается частично разрешён, хоть и очень маловероятен.

Первые оценки радиационного времени жизни состояния ICl(A) дали значение порядка $\tau_{\text{rad}} = 76 - 110 \text{ мкс}$ [39]. Однако на точность определения сильно влияли технические особенности проведения эксперимента. В последующих экспериментах [40] была проведена оценка времени жизни колебательных уровней возбуждённого состояния ICl(A , $\nu_A = 1 - 21$), где давление оценивалось не напрямую манометром, а только по интенсивности флуоресценции в предположении линейной зависимости интенсивности от концентрации ICl. В частности, для ICl(A , $\nu_A = 17$) радиационное время жизни составило $\tau_{\text{rad}} \approx 200 \text{ мкс}$, что примерно в два раза превосходит результаты предыдущих исследований. Однако для длин волн $> 7200 \text{ \AA}$ регистрировался очень слабый сигнал флуоресценции из-за низкой плотности ICl, что требовало её увеличения, и приводило к сильному самотушению и недостоверным данным. Отмечается резкое изменение времени жизни при переходе от $\nu_A = 9$ к $\nu_A = 10$, что объясняется

возмущением между этими уровнями и согласуется с результатами работы [41]. В работе [42] было определено время жизни возбуждённого состояния $ICl(A)$ при нулевом давлении и исследовано тушение люминесценции различными молекулами с использованием ЛИФ-спектроскопии. Результирующее время жизни $ICl(A)$, полученное путём экстраполяции к нулевому давлению, составило 410 ± 40 мкс и 460 ± 40 мкс на длинах волн 604 нм и 669 нм, соответственно. Время жизни измерялось как функция длины волны для смеси Хе-ICl. Отмечено увеличение времени жизни с увеличением длины волны, которое не превышает 10%-ую неопределённость в измерениях. Таким образом, спектральная зависимость времени жизни при нулевом давлении от длины волны очень слабая, в отличие от результатов предыдущих работ. Так, в работе [40] была показана сильная зависимость времени жизни от длины волны, которая не подтвердилась. Теоретическая оценка радиационного времени жизни $ICl(A)$ дала $\tau_{rad} \approx 650$ мкс. Отмечается, что флуоресценция молекулы I_2 также присутствовала в спектрах, но её время жизни много меньше и доминирует лишь первые 10 мкс. Теоретическая и экспериментальная оценки в работе [42] находятся в удовлетворительном согласии, а влияние диффузии газов выделяется как критический фактор, который необходимо учитывать. В данной работе валентное состояние A будет рассматриваться в качестве промежуточного – подробнее см. в разделе 2.1.

В данной работе состояние $ICl(B)$ не рассматривается, но для полноты изложения далее кратко приведено описание его особенностей для сравнения с состоянием $ICl(A)$. Возбуждённое валентное состояние $ICl(B)$ принадлежит тому же триплетному состоянию, что и $ICl(A1)$, $^3\Pi$, и имеет близкие с ним свойства, однако переход $ICl(B0^+ - X0^+)$ является параллельным, $\Delta\Omega = 0$, и состояние $ICl(B)$ имеет меньшее время жизни. Согласно оценке, приведённой в работе [43], радиационное время жизни $ICl(B)$ составляет $\tau_{rad} = (9.8 \pm 1) \times 10^{-7}$ с ≈ 1 мкс. Радиационный канал распада для $ICl(B)$ реализуется лишь для нескольких первых колебательных уровней, а для остальных наиболее вероятна ЭП, которая и определяет время жизни этого состояния. Нерадиационное время жизни $ICl(B, \nu_B =$

3) варьируются в зависимости от вращательного квантового числа J_B : $\tau_{nonrad} = 250 - 19$ пс. Сравнение показывает, что времена жизни для $ICl(B, \nu_B > 3)$ на 3 – 4 порядка меньше радиационных, что указывает на доминирование ЭП как основного механизма распада возбуждённого состояния. Этот результат согласуется с результатами, полученными в работе [44].

Измерение времён жизни высоковозбуждённых состояний представляет собой технически сложную задачу и экспериментальное определение времени жизни в основном сосредоточено на изучении систем в отсутствие столкновений (молекулярный пучок или газ при низком давлении). К настоящему моменту это возможно реализовать с помощью методов двухступенчатой двухцветной лазерной спектроскопии с временным разрешением (например, OODR – см. раздел 2.1.2, OODR – *optical-optical double resonance*) с возможностью селективного заселения отдельных ровибронных уровней выбранных ИП состояний.

ИП состояния как интергалогенов, так и галогенов, как правило, распадаются радиационно – излучая фотон при переходе на нижележащие валентные электронные состояния [45]. Для молекулы ICl в литературе известна только одна работа по определению времени жизни ИП состояний, датированная 1981 годом – *J. Eden et al.* [46], где сообщается о радиационном времени жизни низколежащих уровней $ICl(D', \nu \approx 0)$: $\tau_{rad} = 12.6 \pm 3.5$ нс. Для сравнения радиационное время жизни низколежащих уровней для молекулы $IF(D', \nu \approx 0)$ составляет $\tau_{rad} = 17.2 \pm 4.0$ нс, а для $I_2(D', \nu \approx 0)$ – $\tau_{rad} = 6.7 \pm 4.0$ нс. Сопоставление этих данных с современными исследованиями ИП состояний молекул галогенов приводит к предположению, что радиационное время жизни для ИП состояний $ICl(E/\beta/D')$ будет сопоставимо по порядку величины со временем жизни в галогенах (I_2 , Cl_2 , Br_2) в отсутствие столкновений и процессов преддиссоциации, то есть порядка от нескольких до десятка нс [45]. Определение времени жизни ИП состояний молекулы ICl также проводится в настоящей работе (подробнее см. раздел 1.1) [45,47].

1.2. ВДВ комплексы: виды межмолекулярных взаимодействий, структура комплексов и их динамика.

1.2.1. ВДВ силы и виды межмолекулярных взаимодействий.

Как отмечалось ещё в 1973 г. [48], сформулировать строгое определение термина «молекулярный комплекс» является непростой задачей. Это связано с многообразием молекулярных систем и типов межмолекулярных взаимодействий, за счёт которых комплексы могут существовать. Так, одни авторы подчёркивают ассоциации молекул с замкнутыми электронными оболочками, другие же ограничивают определение отсутствием химических связей и выделяют физическую природу удерживающих систему сил [49]. Следуя подходу, принятому в работах, посвящённых изучению молекулярной динамики в газовой фазе в настоящей работе под «ВДВ комплексами» понимается следующее: ван-дер-Ваальсовы комплексы представляют собой слабосвязанные молекулярные системы, в которых доминирующая связывающая сила – слабое межмолекулярное/межатомное притяжение. Мы не будем вводить разделения между межмолекулярными и межатомными силами, и далее под «межмолекулярными силами» будут пониматься «ВДВ силы». Эти силы включают в себя дисперсионное и индукционное взаимодействие между электронными оболочками атомов или молекул [10,50]. Такое определение соответствует общепринятым представлениям в области спектроскопии и динамики слабосвязанных систем и удобно для описания электронно-возбуждённых состояний, распада комплексов и неадиабатических процессов, изучаемых в настоящей работе.

В данной работе рассматриваются слабосвязанные молекулярные системы, состоящие из молекулы ICl и одного или нескольких, n , атомов инертного газа Rg: Rg_nICl , Rg = He, Ne, Ar, $n = 1 - 4$.

ВДВ силы представляют собой совокупность взаимодействий нескольких типов, которые выделяют на основе стандартной классификации теории возмущения (ТВ) Рэля-Шредингера [10,50,51].

Ориентационное взаимодействие между мультипольными моментами молекул (например, диполь-диполь, диполь-квадруполь и т.д.) и проявляется в первом порядке ТВ. В комплексе RgICl только молекула ICl является полярной, в то время как атом Rg не обладает дипольным моментом. Поэтому для таких ВДВ комплексов нельзя говорить о чистом диполь-дипольном взаимодействии, и основной вклад в связь дают эффекты более высоких порядков (индукционное и дисперсионное взаимодействия).

Индукционное взаимодействие возникает, когда электрическое поле полярной молекулы в составе комплекса (например, молекулы интергалогена ICl) индуцирует противоположно направленный дипольный момент в атоме инертного газа Rg, тем самым поляризуя его. Таким образом возникает дополнительное притяжение между диполем и наведённым диполем. Проявляется во втором порядке ТВ Рэлея-Шредингера и зависит от поляризуемости партнёров.

Энергия этого взаимодействия определяется величиной дипольного момента полярной молекулы и поляризуемостью второй частицы (атома Rg). Наведённый диполь в неполярной частице всегда сонаправлен с внешним электрическим полем, которое создаётся диполем молекулы. В классическом приближении для взаимодействия диполя d_A и поляризуемого атома B с поляризуемостью α_B уравнение энергии имеет вид:

$$E_{A-B} = - \frac{d_A^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_B}{R^6} \quad (1.2.1)$$

где R – расстояние между центрами частиц, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная.

Видно, что энергия индукционного взаимодействия отрицательна и всегда даёт вклад в притяжение в ВДВ связи. Это справедливо для основного состояния, но для возбуждённых состояний (при сильном изменении распределения заряда) возможны случаи, когда индуцированный диполь направлен «неудачно», тогда индукционное взаимодействие может приобретать даже отталкивающий характер [10,51]. Индукционное взаимодействие убывает как $\sim 1/R^6$ и имеет дальнедействующий характер.

Для ВДВ комплексов RgICl вклад индукционного взаимодействия значителен за счёт диполя молекулы ICl (подробнее см. выше раздел 1.1). Сравнительный анализ показывает, что комплексы с полярными молекулами сильнее связаны, чем с неполярными. Например, комплекс NeICl имеет более глубокую потенциальную яму в основном состоянии $D_e \approx 106.8 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с NeI₂ и NeCl₂, для которых $D_e \approx 91 \text{ см}^{-1}$ и $D_e \approx 87 \text{ см}^{-1}$ соответственно (см. Таблицу 1.2.1). Эта разница возникает благодаря индукционному притяжению, отсутствующему в случае гомоядерной молекулы X₂.

Дисперсионное (или Лондоновское) *взаимодействие* обусловлено мгновенной спонтанной флуктуацией электронных облаков двух взаимодействующих фрагментов и имеет квантово-механическую природу: мгновенный диполь одного фрагмента комплекса индуцирует наведённый диполь в другом, и их взаимодействие всегда приводит к взаимному притяжению. Также как и индукционное взаимодействие, проявляется во втором порядке ТВ и может возникать между изначально неполярными партнёрами. Поэтому дисперсионное взаимодействие является универсальным – оно всегда вносит вклад в ВДВ связь.

Для двух взаимодействующих атомов или молекул А и В с поляризуемостями α_A и α_B соответственно и потенциалами ионизации I_A и I_B энергия дисперсионного взаимодействия выражается как [51]:

$$E_{A-B} \approx -\frac{3}{2} \frac{\alpha_A}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha_B}{r^6} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \quad (1.2.2)$$

Для двух одинаковых взаимодействующих частиц формула упрощается:

$$E_{A-A} \approx -\frac{3}{4} \frac{\alpha_A^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{I_A}{r^6} \quad (1.2.3)$$

Дисперсионное взаимодействие вносит значительный вклад в стабилизацию ВДВ комплексов, особенно если хотя бы один из партнёров обладает большей поляризуемостью. Вклад в притяжение особенно значителен для тяжёлых атомов и молекул. Для случая, когда атом Rg находится сбоку от молекулы ICl существует взаимное притяжение за счёт дисперсионного взаимодействия. При этом наибольший вклад в суммарное притяжение достигается при расположении Rg

вдоль оси ICl. В комплексах RgICl дисперсионное взаимодействие дополняет индукционное: оба дают вклад в суммарное притяжение.

Важной характеристикой индукционного и дисперсионного взаимодействий является поляризуемость частиц. Поляризуемость характеризует способность электронного облака атома или молекулы деформироваться под действием внешнего электрического поля, индуцируя мультиполь. Чем больше поляризуемость атома или молекулы, тем больший вклад индуцированных дипольных и дисперсионных взаимодействий в ВДВ связь.

Дополнительно выделяют короткодействующее *отталкивательное взаимодействие*, которое возникает в результате наложения симметричных электронных волновых функций и обусловлено принципом запрета Паули: суммарная волновая функция должна оставаться антисимметричной. Отталкивательное взаимодействие резко возрастает на малых расстояниях R (порядка нескольких Å) и становится доминирующей над всеми вкладами в притяжение, поэтому его часто приближенно аппроксимируют экспонентой вида Ae^{-bR} (A – масштабный коэффициент, b – параметр затухания, определяющий скорость убывания взаимодействия с ростом R) или степенным членом $\sim R^{-12}$. Для описания полного парного взаимодействия обычно используют модельный потенциал Леннарда-Джонса (6-12).

$$V(R) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] \quad (1.2.4)$$

Здесь первый член с R^{12} описывает отталкивательный вклад, а второй – вклад притяжения, ε – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние, при котором потенциал обращается в ноль.

Отталкивательное взаимодействие в комплексе RgICl возникает при сближении атома Rg с молекулой ICl. Результатом такого взаимодействия является минимум на суммарной потенциальной кривой – точка равновесия, где притяжение (индукционный вклад + дисперсионный вклад) уравновешено отталкиванием.

Таким образом, в ВДВ комплексах все перечисленные взаимодействия дают свой вклад в устойчивость ВДВ связи и формирование результирующего

потенциала. Для ВДВ комплексов характерны энергии связи на два порядка меньше, чем типичные энергии химических связей.

1.2.2. Геометрия ВДВ комплексов $RgICl$, $Rg = He, Ne, Ar$.

Подобно разнообразию подходов к определению ВДВ комплексов, существует значительная вариативность терминологии, описывающей их молекулярную структуру. Наиболее распространёнными терминами являются геометрия (например – см. ссылки [45,52–56]), конфигурация (например – см. ссылки [5,6,47,53,56,57]), конформер (например – см. ссылки [54,55,58]), изомер (например – см. ссылки [4,55,56]), стереоизомер (например – см. ссылки [56,57]) и др. Эти понятия используют как синонимы, характеризуя пространственное расположение атомов друг относительно друга и состояние системы с точки зрения квантовой механики и химии, то есть в контексте ППЭ и волновых функций. Тем не менее, до сих пор отсутствует единый формализм для однозначного описания молекулярной структуры, согласующий представления квантовой химии и физики с классической моделью. Необходимость проработки формализма ещё в 1976 г. отметил *R.G. Wolley* [59], а в работе [60] ретроспективно проследил эволюцию понятия молекулярной структуры от античных времён до второй половины XX века. Позднее проблематику вопроса поддержал *E.B. Wilson* [61].

Оба автора отмечают особое значение формализации для больших молекул, где приближение Борна-Оппенгеймера (БО) работает недостаточно точно. Но для большинства простых систем, включая ВДВ комплексы, удовлетворительное определение всё ещё можно дать в рамках этого приближения. Оно сводится к равновесной структуре молекулы в стационарном состоянии, соответствующей минимуму ППЭ, с возможностью обобщения на неадиабатический случай.

Наиболее современную попытку качественно объяснить структуру ВДВ комплексов предприняли *D.S. Boucher et al.* [57], предложив понятие «стереоизомера», где соединение имеет один и тот же состав и связность атомов, но отличается пространственной ориентацией. Для ВДВ комплексов это усложняется из-за доминирования дальнедействующих электростатических

взаимодействий и, соответственно, «плавающей» локализацией волновых функций в широких областях ППЭ. Несмотря на существование других подходов к определению молекулярной структуры, трактовка *D.S. Boucher et al.* наиболее близка к тому, что под этим понимается в настоящей работе. Поэтому термины «геометрия», «изомер», «конформер» и «конфигурация» здесь принимаются синонимичными.

Для каждого электронного состояния комплекса геометрия определяется областью локализации волновой функции на ППЭ. Как правило, волновая функция локализована в области минимума ППЭ, она может распространяться за пределы минимума и «вылезать» за пределы барьера изомеризации, но обычно это незначительно.

Для ВДВ комплексов $RgXY/RgX_2$ геометрию принято отождествлять с положением атома инертного газа относительно молекулы интергалогена/галогена. Для описания конфигурации удобно использовать координаты Якоби (r, R, θ) (см. **Рис. 1.2.1**): r – расстояние между центрами атомов I и Cl, R – расстояние между атомом Rg и центром масс I-Cl, θ – угол между атомом Rg и осью молекулы I-Cl [10,62,63].

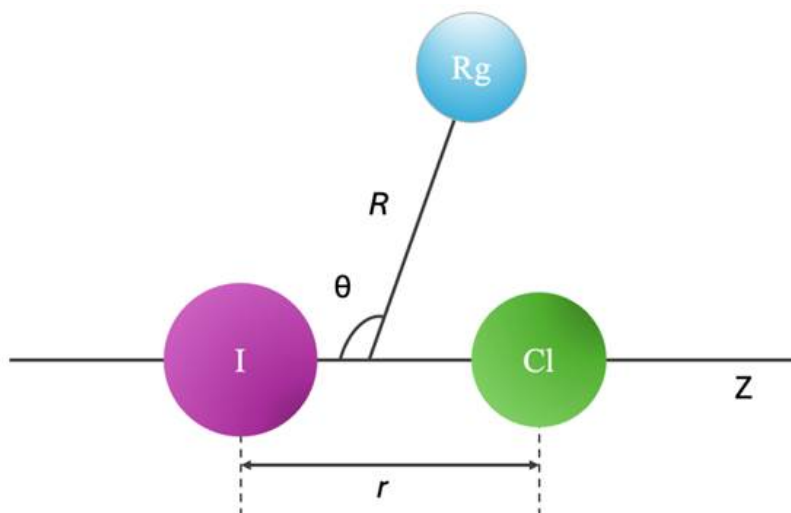


Рис. 1.2.1 Координаты Якоби (r, R, θ) для ВДВ комплекса $Rg-ICl$.

В рамках якобианской системы координат ППЭ комплекса представляет собой функцию, зависящую от расстояний R, r и угла θ . На такой поверхности могут существовать несколько локальных минимумов, соответствующих

различным конфигурациям комплекса (изомерам). Эти минимумы могут быть разделены энергетическими барьерами на пути перестройки (изомеризации) геометрии из одного типа в другой. Для комплексов $RgICl$ существует три основных минимума, соответствующих следующим устойчивым геометриям:

- линейная или коллинеарная ($\theta = 0^\circ$, $Rg \cdots ICl$) – далее для краткости будем называть линейной;
- антилинейная ($\theta = 180^\circ$, $Rg \cdots ClI$);
- T -образная ($\theta \approx 90^\circ$, $Rg \cdots ICl$)

T -образная геометрия соответствует случаю, когда Rg расположен вблизи перпендикуляра к оси молекулы и почти равноудалён от обоих атомов. Для гомоядерных молекул X_2 угол $\theta = 90^\circ$. В то время как для гетероядерных молекул XY атом Rg в такой геометрии из-за асимметрии взаимодействия $Rg-X$ и $Rg-Y$ оказывается слегка смещённым, но общая конфигурация остаётся около T -образной. Далее подобные геометрии будут обозначаться как T -образные. Дополнительно выделяют так называемые, «изогнутые» (*bent*) или промежуточные геометрии: для гетероядерных молекул T -образная конфигурация, как правило, существенно смещена по угловой координате. Например, расчёты для $NeICl$ в работе [53] показали, что равновесная геометрия смещена к $\theta = 140^\circ$ (то есть Rg смещён к отрицательно заряженному Cl). В зависимости от особенностей ППЭ конкретного электронного состояния такая геометрия может соответствовать единственному минимуму, подобному T -образному, но расположенному при $\theta \neq 90^\circ$. Таким образом, «изогнутые» конфигурации для случая гетероядерных молекул можно рассматривать как T -образный минимум, смещённый по угловой координате.

Глобальный минимум для основного (невозбуждённого) состояния ВДВ комплекса соответствует линейной конфигурации. Например, для основного состояния комплекса $RgICl(X)$ линейный конформер значительно стабильнее T -образного для любого $Rg = Ar, Ne, He$ [64–67]. Для полярных гетероядерных молекул, к которым относится ICl , анизотропия потенциала проявляется сильнее,

чем для гомоядерного случая, и линейный изомер состояния X сильнее связан [65]. Было показано, что для ВДВ комплекса $\text{HeICl}(X)$ линейная конфигурация лежит глубже T -образной, хоть и незначительно, и является более стабильной [66], а для ВДВ комплекса $\text{ArICl}(X)$ расчёты показали, что эта разница ещё больше [64]. Таким образом, для основного состояния линейная геометрия энергетически более выгодна в силу расположения Rg вдоль прямой ориентации молекулы ICl и максимальному индукционному притяжению со стороны атома I. T -образная конфигурация представляет собой меньший по глубине локальный минимум и стабилизируется преимущественно за счёт дисперсионных сил.

Антилинейная конфигурация для ВДВ комплексов наименее глубокая из всех, так как для инертного атома сторона интергалогена с отрицательно заряженным атомом Cl на конце наименее «привлекательна». Антилинейная геометрия не была обнаружена ни в одном из экспериментов, и её существование подтверждается только расчётами (подробнее см раздел 1.2.4). Тем не менее, все перечисленные геометрии могут быть локально устойчивыми. Для возбуждённых состояний картина может меняться и, как правило, самой стабильной геометрией становится T -образная.

В **Таблице 1.2.1** представлены энергии диссоциации D_e (*dissociation energy*) комплексов $\text{RgI}_2(X)$, $\text{RgCl}_2(X)$ и $\text{RgICl}(X)$. Под энергией связи D_0 (*binding energy*) здесь и далее понимается энергия, необходимая для диссоциации комплекса из его нулевого колебательного уровня, локализованного в соответствующем минимуме ППЭ до предела диссоциации комплекса данного электронного состояния ($\text{Rg} + \text{ICl}$). В отличие от D_0 энергия диссоциации D_e соответствует глубине потенциальной ямы, то есть разности между минимумом ППЭ и пределом диссоциации. Сравнение D_e иллюстрирует, как поляризуемость атома инертного газа, α_{Rg} , и свойства ICl влияют на устойчивость комплекса и его геометрию.

Таблица 1.2.1 Сравнение энергий диссоциации D_e (глубины потенциальной ямы) для комплексов $RgI_2(X)$, $RgCl_2(X)$ и $RgICl(X)$, α_{Rg} – поляризуемость атома Rg ($Rg = He, Ne, Ar$), L и T – сокращения для обозначения линейной и T-образной геометрий, соответственно. Данные для комплексов RgI_2 и $RgICl$ взяты из сводных таблиц в книге [10, С. 215, 242] (см. также ссылки в ней), для комплексов $RgCl_2$ ссылки приведены в таблице. Подробный обзор для комплексов $RgICl(X)$ см. в разделе 1.2.4.

$Rg, \alpha_{Rg}, \text{\AA}^3$	RgI_2 [10]		$RgCl_2$		$RgICl$ [10]	
	L, cm^{-1}	T, cm^{-1}	L, cm^{-1}	T, cm^{-1}	L, cm^{-1}	T, cm^{-1}
He , 0.2\AA^3	44.28	38.92	40.44 [68] 49.34 [69]	36.63 [68] 45.98 [69]	58.62	38.96
Ne , 0.4\AA^3	91	89	84.8 [70] 79.68 [68] 87.13 [69]	87.1 [70] 79.50 [68] 86.94 [69] 73.5 [71]	106.8	84.79 72.4-74.7
Ar , 1.6\AA^3	268	235	216.03 [68] 229.1 [72] 226.88 [69]	210.66 [68] 222.2 [72] 220.83 [69]	328	230.3

Сравним значения D_e для линейной и T-образной геометрий комплексов $RgI_2(X)$, $RgCl_2(X)$ и $RgICl(X)$ с разными атомами $Rg = He, Ne, Ar$ – см. **Таблицу 1.2.1**. Для линейных комплексов с участием гетероядерных молекул (например, ICl), энергия связи выше, чем для гомоядерных молекул (например, I_2 и Cl_2). Это объясняется наличием у гетероядерных молекул дипольного момента, который индуцирует более сильный наведённый дипольный момент в атоме Rg, увеличивая диполь-индуцированный вклад в ВДВ взаимодействие. Глубина минимумов также увеличивается с ростом поляризуемости атома Rg и зависит от того, где он располагается относительно двухатомной молекулы.

Энергия индукционного взаимодействия между постоянным диполем d и атомом с поляризуемостью α , когда положение Rg фиксируется в отличие от классического подхода, где предполагается свободное вращение Rg относительно полярной молекулы, задаётся выражением:

$$E_{ind}(\theta) = -\frac{d^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\alpha}{R^6} (1 + 3 \cos^2(\theta)) \quad (1.2.5)$$

Видно, что минимум энергии (максимум притяжения) достигается для линейной геометрии: $\theta = 0$, где $(1 + 3 \cos^2(\theta)) = 4$. Тогда как для T -образной геометрии этот множитель ≤ 1 .

В основном состоянии $RgICl(X)$ энергетически более выгодна линейная геометрия, так как наведённый диполь максимален вдоль оси ICl (см. формулу 1.2.5). Однако в возбуждённых валентных состояниях (например, A или A') перераспределение электронной плотности и изменение дипольного момента ICl приводит к перестройке ППЭ и делает T -образную конфигурацию более связанной. При возбуждении дипольный момент ICl может уменьшаться вместе с равновесным расстоянием между I и Cl , вместе с этим поляризуемость и распределение электронной плотности меняются так, что притяжение атома Rg к центру масс ICl в T -образной геометрии становится предпочтительным. При сближении с концами молекулы ICl атом Rg будет испытывать сильное отталкивание, и в результате линейный минимум становится менее связанным и может вовсе стать «квазиминимумом», тогда как более выгодной становится T -образная геометрия. Так, эксперименты подтверждают, что при возбуждении комплекса $HeICl$ из основного состояния X в валентное состояние B переход из линейной конфигурации приводит к быстрому распаду комплекса, тогда как возбуждение из T -образной геометрии ведёт к заселению связанного возбуждённого состояния, что сопровождается наблюдаемой люминесценцией [65].

1.2.3. Модель «атом-наблюдатель».

В молекулярной динамике для описания процессов, происходящих в ВДВ комплексах, используется модель «атом-наблюдатель» (*atom as observer*), которая была рассмотрена и систематизирована в работах [68,69]. Эта концепция позволяет упростить анализ сложной динамики в предположении, что один из атомов, входящих в состав ВДВ комплекса, не принимает участия во время ключевого

внутримолекулярного события (например, поглощения фотона или разрыва ВДВ связи и т.п.). То есть галоген/интергалоген в составе комплекса сохраняет практически свободную электронную структуру, а атом Rg вносит лишь незначительное возмущение и играет роль канала для «стока энергии».

Экспериментальные данные для целого ряда систем показали, что присоединение атома Rg вызывает лишь малые сдвиги в положении полос в спектрах возбуждения/люминесценции комплекса по сравнению с таковыми для свободной молекулы галогена [62]. Например, в работе *R.E. Smalley et al.* [75] было показано, что в ВДВ комплексе HeI_2 вращательные линии молекулы I_2 смещаются всего $\sim 3 - 4 \text{ см}^{-1}$ при образовании комплекса с её участием, что было интерпретировано как отсутствие изменения связи I-I. В работе [76], посвящённой более сложным системам $\text{I}_2\text{Ne}_n\text{He}_m$, были измерены сдвиги полос $\sim 6.1 - 7.0 \text{ см}^{-1}$ на один атом Ne и $\sim 3.6 - 3.9 \text{ см}^{-1}$ на один атом He. При этом колебательная структура молекулы I_2 в составе кластера описывается теми же колебательными константами, что и для свободной молекулы.

Отдельно интересно отметить, что в литературе [77] описаны специфические случаи для высоковозбуждённых состояний ВДВ комплексов ArI_2 , для которых в результате фотовозбуждения формируется состояние с химически связанным Ar. При заселении высоковозбуждённых ридберговских состояний молекула I_2 быстро переходит к ИП состоянию I^+I^- . Далее возможен перенос заряда от Ar к I, в результате чего образуется ион Ar^+ , который формирует ковалентную связь с ближайшим атомом I. В итоге образуется линейная структура $\text{Ar}^+\text{I-I}^-$. В данном случае модель «атома-наблюдателя» становится неприменимой.

На квантовом уровне модель «наблюдателя» фактически сводится к адиабатическому разделению движений, что согласуется с приближением БО. Например, в работе [78] была предложена адиабатическая модель для комплексов RgX_2 , где координата, описывающая изменение двухатомного фрагмента, рассматривается как характеристика «медленной» подсистемы, а атом Rg задаёт внешнее поле для X_2 . Такое приближение работает хорошо, когда

межмолекулярные колебательные моды ($Rg-X_2$) слабее и изменяются медленнее внутримолекулярных для фрагмента X_2 .

Рассматриваемые в данной работе комплексы $RgICl$ ($Rg = He, Ne, Ar$) также вписываются в это приближение. При этом данные последних лет показывают, что для высоколежащих валентных и ИП состояний вклад взаимодействия $Rg-ICl$ уже нельзя полностью игнорировать. Поэтому для корректного описания этих состояний оправдано исходить из модели «атом-наблюдатель», но явно учитывать степень свободы Rg и связанные с этим эффекты.

1.2.4. Электронные состояния ВДВ комплексов $RgICl$, $Rg = He, Ne, Ar$.

Для ВДВ комплексов $RgICl$ сохраняются электронные состояния, характерные для свободной молекулы ICl , которые незначительно изменяются за счёт слабого возмущения атомом Rg , согласно модели «атом-наблюдатель» (см. предыдущий раздел 1.2.3).

$RgICl(X)$, $Rg = He, Ne, Ar$.

Высокоточные расчёты *ab initio* показали, что для комплексов $RgICl(X)$ ППЭ имеют выраженную анизотропию (см. также разделы 1.2.2 и 3.2). Так, в работе *R. Prosmiti et al.* [67] для $HeICl(X)$ в результате расчётов методом CCSD(T) (*Coupled-cluster with single and double and triple excitations*) было обнаружено, что минимумы соответствуют линейной, антилинейной и T -образной конфигурациям. Глобальным минимумом при этом является линейная геометрия с энергией связи $D_0 \approx 18.29$ при $R = 3.86 \text{ \AA}$ и $\theta = 0^\circ$ ($D_e \approx 58.62 \text{ см}^{-1}$), а T -образный минимум имеет энергию связи лишь ненамного меньше $D_0 \approx 15.5 \text{ см}^{-1}$ при $R = 3.82 \text{ \AA}$ и $\theta \approx 111^\circ$ ($D_e \approx 38.96 \text{ см}^{-1}$). Антилинейная конфигурация также образует локальный минимум с $D_e \approx 38.03 \text{ см}^{-1}$ и $D_0 \approx 12.33 \text{ см}^{-1}$ при $R = 5.12 \text{ \AA}$ и $\theta = 180^\circ$. Из-за относительно небольшого барьера изомеризации колебательная волновая функция основного состояния оказывается сильно делокализована и геометрия становится неопределённой. Экспериментальные оценки, приведённые в работах *D.S. Boucher et al.* [58,73] подтверждают эти особенности: основной минимум приходится на

линейную геометрию с энергией связи $D_0 \approx 22.0 \text{ см}^{-1}$, а энергия связи для T -образного конформера составляет $D_0 \approx 16.6 \text{ см}^{-1}$. В работе [80] были получены близкие значения: $D_0 \approx 20.7 \text{ см}^{-1}$ и $D_0 \approx 16.8 \text{ см}^{-1}$ для линейного и T -образного конформера соответственно.

Аналогичные расчёты ППЭ для ВДВ комплекса $\text{NeICl}(X)$ были произведены в той же работе [67] методом CCSD(T). Сравнение с экспериментальными данными, полученными в работах [18,53,75,76], демонстрирует, что T -образная конфигурация имеет более глубокий минимум с энергией связи порядка $D_0 \approx 62.59 \text{ см}^{-1}$ ($D_0 \approx 48.2 \text{ см}^{-1}$ или 70 см^{-1} согласно экспериментальным оценкам) при $R = 3.78 \text{ Å}/4.95$ и $\theta \approx 109.1^\circ/140^\circ$ ($D_e \approx 60.7 - 84.79 \text{ см}^{-1}$), но глобальный всё также принадлежит линейной и составляет $D_0 \approx 76.19 \text{ см}^{-1}$ при $R = 3.96 \text{ Å}$ и $\theta = 0^\circ$ ($D_e \approx 106.83 \text{ см}^{-1}$).

Для комплекса $\text{ArICl}(X)$ расчёты ППЭ методом CCSD(T), приведённые в работе [64], дают наиболее глубокий минимум в линейной геометрии с $D_e \approx 328.1 \text{ см}^{-1}$ и энергией связи $D_0 \approx 283.52 \text{ см}^{-1}$ при $R \approx 4.06 \text{ Å}$. Также было показано наличие ещё двух устойчивых локальных минимумов – T -образного с энергией связи $D_0 \approx 199.32 \text{ см}^{-1}$ при $R \approx 3.94 \text{ Å}$ и $\theta \approx 107^\circ$ ($D_e \approx 230.31 \text{ см}^{-1}$) и антилинейного с энергией связи $D_0 \approx 163.65 \text{ см}^{-1}$ при $R \approx 5.36 \text{ Å}$ и $\theta \approx 180^\circ$ ($D_e \approx 192.46 \text{ см}^{-1}$).

Несмотря на существование устойчивой антилинейной геометрии, предсказываемой теорией, экспериментально изомеры $\text{RgICl}(X)$ в этой конфигурации не наблюдались.

Возбуждённые валентные состояния $\text{RgICl}(A, A')$, $\text{Rg} = \text{He, Ne, Ar}$.

В данной работе рассматриваются преимущественно состояния A и A' , так как заселение состояния B не удалось реализовать в эксперименте.

Для ВДВ комплексов $\text{HeICl}(A, A')$ и $\text{ArICl}(A, A')$ информации об энергетике немного, существующие спектроскопические исследования в основном подтверждают факт существования связанных валентных состояний и ограничиваются качественным описанием о форме соответствующих ППЭ [10].

Экспериментальные и теоретические исследования комплексов $\text{NeICl}(A)$ показывают, что энергия связи в A -состоянии сопоставима или немного превышает

энергию связи в основном состоянии $\text{NeICl}(X)$: $D_0 \approx 41 - 65 \text{ см}^{-1}$ (для $\nu_A = 12 - 15$) [18,75,77–79] для T -образной конфигурации. Состояние $\text{NeICl}(A')$ в доступной литературе охарактеризовано не было.

Корректный учёт ВДВ взаимодействия требует учёта дальнодействующих вкладов, что значительно усложняет классические квантово-химические расчёты, особенно для тяжёлых комплексов ArICl . Прямых CCSD(T) или аналогичных им квантово-химических расчётов ППЭ для $\text{ArICl}(A, A')$ пока нет. В то же время, ВДВ комплексы HeICl наоборот имеют слишком малые энергии связи, и отличие между теоретическим и экспериментальным определением энергии связи может составлять несколько см^{-1} , что сопоставимо с долей энергии связи и существенно влияет на точность определения положения уровней и спектроскопических характеристик [66,67,80].

ИП состояния $\text{RgICl}(\text{IP} = \beta, E, D')$, $\text{Rg} = \text{He, Ne, Ar}$.

Большой дипольный момент молекулы $\text{ICl}(\text{IP} = \beta, E, D')$ (см. раздел – 1.1) и её высокая поляризуемость могут привести к усилению взаимодействия с атомом Rg (см. раздел 1.2.2). Поэтому ожидается, что ППЭ комплексов $\text{RgICl}(\text{IP} = \beta, E, D')$ должны иметь большую глубину потенциальных ям и более выраженную анизотропию по сравнению с валентными состояниями. Вместе с этим ожидается значительное смещение равновесного расстояния по R .

Об исследовании ИП-состояний комплексов $\text{RgICl}(\text{IP} = \beta, E, D')$ известно немного. Доступные данные ограничиваются оценкой энергии связи для комплекса $\text{NeICl}(E)$: $D_0 \approx 87.6 \text{ см}^{-1}$ (для $\nu_E = 1$), которая была экспериментально определена в работе [81]. Для комплексов $\text{HeICl}(\text{IP} = \beta, E, D')$ и $\text{ArICl}(\text{IP} = \beta, E, D')$ нами не было обнаружено информации об энергетике ИП-состояний в доступной литературе.

Таким образом, к настоящему моменту информация об энергетических характеристиках основных состояний ВДВ комплексов $\text{RgICl}(X)$ является наиболее полной, благодаря большому количеству высокоуровневых *ab initio* расчётов, преимущественно методом CCSD(T), а также широкому набору экспериментальных данных. В силу малой глубины потенциальных ям ВДВ комплекса $\text{HeICl}(X)$ существует лишь несколько связанных колебательных

уровней, которые достаточно разнесены по энергии друг от друга, чтобы отдельные переходы из них можно было явно разделить в спектрах. 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. Поэтому разделить переходы в экспериментальных спектрах становится сложным, а в некоторых случаях невозможным без дополнительного теоретического анализа. Для валентных $RgICl(A, A')$ и ИП $RgICl(IP = \beta, E, D')$ состояний информация менее полна.

Таблицы 4.1.1, 4.2.1 и 4.3.1 в **Главе 4** содержат сводные параметры ППЭ ВДВ комплексов $RgICl$ в сравнении с данными, полученными в данной работе.

1.2.5. Кластеры Rg_nICl , $Rg = He, Ne, Ar$.

В результате многочастичных столкновений при формировании ВДВ комплексов в молекулярном пучке при начальных условиях, соответствующих высокому давлению и эффективному охлаждению (подробнее см. раздел **2.2.2**), молекулы ICl могут образовывать ВДВ связь более чем с одним атомом Rg . В этом случае образуются ВДВ кластеры $Rg_nICl (n \geq 2)$. Такие системы использовались как модель для изучения многочастичных взаимодействий в ряде работ, прежде всего кластерах вида $Rg_nXY (n \geq 2)$.

Для ВДВ кластеров справедливы те же представления о геометрии, что и для ВДВ комплексов: основные минимумы соответствуют линейной, антилинейной и T -образной конфигурациям. Но в кластерах сразу несколько атомов Rg могут занимать эти положения относительно молекулы ICl . Наиболее известные конфигурации приведены на **Рис. 1.2.2**.

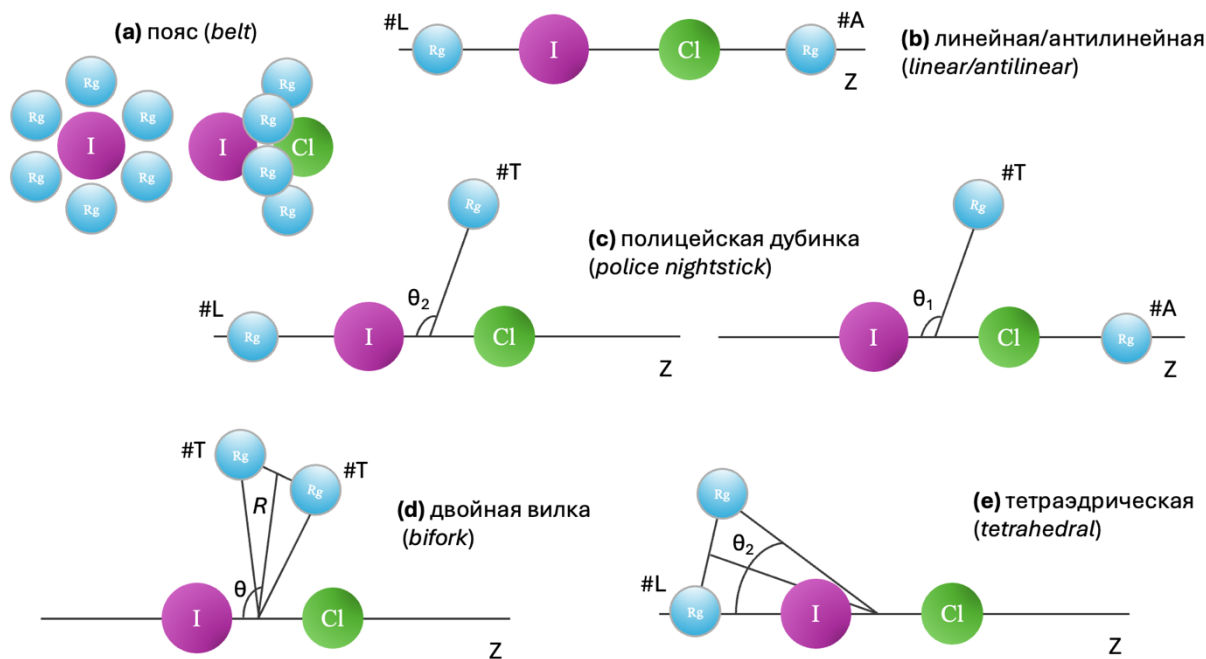


Рис. 1.2.2. Основные изомеры кластеров $Rg_n ICl$ ($n \geq 2$), $Rg = He, Ne, Ar$.

Тороидальная конфигурация (**Рис. 1.2.2 а**), похожая на «пояс» (*belt structure*), формируется в кластерах $Rg_n ICl$ в результате расположения атомов Rg в T -образных минимумах вокруг молекулы ICl , аналогично поясу в кластерах $Ne_6 I_2$ и $Ne_6 Br_2$ [76]. Линейная геометрия (**Рис. 1.2.2 б**) соответствует случаю, когда атомы Rg локализованы со стороны линейного минимума относительно молекулы ICl ($\theta \approx 0^\circ$). Промежуточная геометрия в виде «полицейской дубинки» (*police nightstick structure*) реализуется, когда один из атомов находится в линейном минимуме, а остальные – в эквивалентных T -образных минимумах вокруг ICl (**Рис. 1.2.2 в**). Антилинейная геометрия (**Рис. 1.2.2 г**) соответствует расположению атомов Rg , локализованных вблизи антилинейного минимума ($\theta \approx 180^\circ$). Как и для комплексов, о существовании антилинейной геометрии сообщается лишь в теоретических расчётах, к настоящему моменту ни в одном эксперименте антилинейный изомер кластера $Rg_n ICl$ ($n \geq 2$) не наблюдался.

Помимо описанных простых форм, существуют и более сложные конфигурации: «двойная вилка» (*bifork structure*) – типичная геометрия для

кластеров Rg_2ICl , где оба атома Rg расположены в одной плоскости с молекулой ICl с одной из её сторон, но отклонены от T -образного положения (**Рис. 1.2.2 d**). Тетраэдрическая и близкие к ней геометрии проявляются для кластеров с $n \geq 4$, когда минимуму энергии соответствует смещённое из плоскости молекулы расположение атомов Rg (**Рис. 1.2.2 e**).

Для удобства обозначения типа изомера принято пользоваться представлением $\{\#T, \#L, \#A, \#B\}$, где $\#T, \#L, \#A$ – количество атомов Rg в T -образном, линейном и антилинейном минимуме соответственно, $\#B$ – количество атомов Rg в изогнутых геометриях близкой к T -образной.

К настоящему моменту кластеры $He_nICl(X)$ с $n = 2$ и 3 являются наиболее изученными системами. Оценка энергии связи D_0 для большинства конфигураций в основном состоянии доступна из экспериментальных исследований с применением ЛИФ-спектроскопии, а также из теоретических расчётов. Для основного состояния кластера $He_2ICl(X)$ экспериментально наблюдались как минимум два устойчивых изомера (см. [79] и ссылки): $\{2, 0, 0, 0\}He_2ICl$ (*belt*) с энергией связи $D_0 \approx 38.6 \text{ см}^{-1}$ и $\{1, 1, 0, 0\}He_2ICl$ (*police nightstick*) с энергией связи $D_0 \approx 33.2 \text{ см}^{-1}$. Экспериментальные оценки энергии связи приведены относительно предела диссоциации $2He + I^{35}Cl(X, 0)$. Последние теоретические работы, посвящённые кластерам $He_nICl(X)$, дают для $He_2ICl(X)$ оценку энергии связи $D_0 \approx 28.03 - 33.6 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от изомера, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными оценками в работе [79]. Так, в работах группы *R. Prosimi et al.* [80,81] для кластеров $He_2ICl(X)$ были рассчитаны следующие устойчивые конфигурации: $\{1, 1, 0, 0\}He_2ICl$ (*police nightstick*) с энергиями $D_0 \approx 33.5 - 33.6 \text{ см}^{-1}$ и $D_e \approx 97.72 \text{ см}^{-1}$, $\{0, 1, 1, 0\}He_2ICl$ (*police nightstick* с атомом He в антилинейном положении вместо линейного) с энергиями $D_0 \approx 28.03 - 30.8 \text{ см}^{-1}$ и $D_e \approx 96.67 \text{ см}^{-1}$, $\{2, 0, 0, 0\}He_2ICl$ (*belt*) с энергиями $D_0 \approx 30.9 \text{ см}^{-1}$ и $D_e \approx 85.64 \text{ см}^{-1}$, $\{1, 0, 1, 0\}He_2ICl$ (линейная геометрия) с энергиями $D_0 \approx 28.1 - 31.6 \text{ см}^{-1}$ и $D_e \approx 77.4 \text{ см}^{-1}$. В работе [86] для кластеров $He_3ICl(X)$ было предсказано существование ещё трех устойчивых конформеров: $\{2, 1, 0, 0\}He_3ICl$ (*police nightstick* с дополнительным

атомом Ne в *T*-образном минимуме) с энергиями $D_0 \approx 48.418(v=0)/49.599(v=1)$ см⁻¹ и $D_e \approx 144.5$ см⁻¹, {3, 0, 0, 0}Ne₃ICl (*belt*) с энергиями $D_0 \approx 47.273(v=0)/45.728(v=1)$ см⁻¹ и $D_e \approx 132.6$ см⁻¹, {1, 1, 1, 0}Ne₃ICl (почти тетраэдрическая/*bifork* геометрия) с энергиями $D_0 \approx 46.838$ см⁻¹ и $D_e \approx 136.2$ см⁻¹.

Доступная информация по кластерам Ne_nICl(*X*) демонстрирует общую картину с комплексами NeICl(*X*). Кроме того, разница между энергиями связи кластеров и комплексов составляет ~ 10 – 20 см⁻¹, а энергия связи самих кластеров Ne_nICl(*X*) незначительно отличается в зависимости от изомера – всего несколько 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. Несмотря на то, что в ряде исследований экспериментально наблюдали кластеры Ne_nICl, имеется лишь качественное отнесение изомеров. Например, в обзорной работе [65] отмечается, что для кластеров Ne_nICl ($n = 2 - 5$) экспериментальные спектры согласуются с моделью, где все атомы Ne занимают эквивалентные *T*-образные положения (*belt*). Вывод сделан на основании аналогии с кластерами Ne_nI₂, Ne_nCl₂ и Ne_nVr₂, где наблюдался почти линейный рост спектрального сдвига полос в спектрах вместе с увеличением числа атомов *n* и отсутствия в спектрах признаков других конфигураций [65,71]. Можно предположить, что энергия связи в кластерах Ne_nICl(*X*) увеличивается также линейно вместе с *n*, а дополнительный вклад каждого отдельного атома Ne немного меньше энергии связи Ne-ICl из-за отталкивания Ne-Ne в кластере и составляет порядка десятков см⁻¹.

В отличие от кластеров Ne_nICl полноразмерных *ab initio* расчётов ППЭ для кластеров Ne_nICl пока нет. В ряде работ, посвящённых изучению комплексов в валентных состояниях NeICl(*A*, *B*) отмечается, что с ростом давления в спектрах наблюдались дополнительные слабые полосы, которые были приписаны кластерам Ne₂ICl(*A*, *B*) и Ne₃ICl(*A*, *B*), однако их детальное отнесение по изомерам не проводилось. В экспериментах *T.A. Stephenson et al.* [18] для NeICl(*E*) отмечается

плечи спектральных полос и континуумы, которые авторы связали с возбуждением кластеров $\text{Ne}_2\text{ICl}(E)$ и их последующим распадом $\text{Ne}_2\text{ICl}(E) \rightarrow \text{NeICl}(E) + \text{Ne}$. Но определения D_0 не приводится.

Экспериментальных данных об исследовании кластеров Ar_nICl в доступной литературе найдено не было. В обзорной статье [74] обсуждались только общие тенденции для Rg_nXY , а для Ar_nICl отмечен как перспективный, но малоизученный объект. Поскольку о прямых измерениях энергии связи D_0 в литературных источниках не сообщается, то на качественном уровне по аналогии с хорошо изученными Ar_nI_2 и Ar_nCl_2 можно предполагать, что в устойчивых геометриях преобладает T -образное расположение атомов Ar относительно ICl (*belt*). Количество теоретических работ также скупо и ограничено результатами группы *R. Prosmiti et al.* [88] для основного состояния $\text{Ar}_2\text{ICl}(X)$. На сегодняшний день количественное представление о структуре и энергетике кластеров Ar_nICl основано только на этих данных.

Как и для ВДВ комплексов большая поляризуемость Ar по сравнению с Ne и Ne приводит к более глубоким потенциальным ямам. Теоретические расчёты показали наличие следующих устойчивых конфигураций: $\{1, 1, 0, 0\}\text{Ar}_2\text{ICl}$ (*police nightstick*) с энергиями $D_0 \approx 489.63 \text{ см}^{-1}$ и $D_e \approx 564.06 \text{ см}^{-1}$, $\{2, 0, 0, 0\}\text{Ar}_2\text{ICl}$ (*belt*) с энергиями $D_0 \approx 483.65 \text{ см}^{-1}$ и $D_e \approx 556.98 \text{ см}^{-1}$, $\{0, 1, 0, 1\}\text{Ar}_2\text{ICl}$ с энергиями $D_0 \approx 483.52 \text{ см}^{-1}$ и $D_e \approx 554.74 \text{ см}^{-1}$, $\{0, 1, 1, 0\}\text{Ar}_2\text{ICl}$ (*bifork*) с энергиями $D_0 \approx 451.34 \text{ см}^{-1}$ и $D_e \approx 522.63 \text{ см}^{-1}$ и $\{1, 0, 0, 1\}\text{Ar}_2\text{ICl}$ (*police nightstick*) с энергиями $D_0 \approx 416.80 \text{ см}^{-1}$ и $D_e \approx 476.79 \text{ см}^{-1}$. В сравнении с комплексом $\text{ArICl}(X)$, для которого энергия согласно теоретической оценке этих же авторов, составляет $D_0 \approx 283.52 \text{ см}^{-1}$ с $D_e \approx 328.1 \text{ см}^{-1}$, добавление ещё одного атома Ar увеличивает полную энергию связи почти в ~ 1.7 раза. Однако вклад из-за присоединения второго атома заметно меньше, чем для одного, из-за отталкивания между Ar-Ar.

Правило сдвига полос (*band shift rule*)

Наличие ВДВ кластеров в молекулярном пучке осложняет анализ спектров ВДВ комплексов, так как появляются дополнительные полосы в спектрах,

относящиеся к переходам в кластере, которые могут перекрываться с полосами комплексов. Экспериментально было обнаружено, что полосы кластеров имеют систематический сдвиг по волновому числу относительно переходов в свободной молекуле ICl, подчиняющийся правилу сдвига полос [89–94]:

$$\nu(N_T, N_L) = \nu_0 + \{N_T\} \cdot \Delta\nu_T + \{N_L\} \cdot \Delta\nu_L \quad (1.2.6)$$

где ν_0 – положение перехода в свободной молекуле ICl, N_T и N_L – количество атомов кластера в T -образном и линейном положении соответственно, $\Delta\nu_T$ и $\Delta\nu_L$ – сдвиг по волновому числу до T -образного комплекса RgICl и линейного комплекса RgICl соответственно относительно перехода ν_0 . Формула (1.2.6) приведена для случая, когда атомы Rg занимают линейное или T -образное положение, так как антилинейная конфигурация до сих пор никем не наблюдалась в эксперименте.

1.3. Динамика ВДВ комплексов RgICl, Rg = He, Ne, Ar.

Распад электронно-возбуждённого состояния комплекса может происходить как в результате внутримолекулярных взаимодействий в молекуле ICl (например, неадиабатического взаимодействия между электронными состояниями), так и в результате межмолекулярных возмущений между атомом Rg и молекулой ICl (например, перераспределение энергии между ВДВ модами, V - T / R - T перенос). Свойства ППЭ взаимодействующих электронных состояний определяют возможные конкурирующие каналы распада и, как следствие, наблюдаемую спектроскопическую картину.

1.3.1. Распад ВДВ комплексов.

Распад заселяемых оптически ВДВ комплексов имеет много общего с колебательной релаксацией и электронной преддиссоциацией, индуцированной столкновениями с атомами и молекулами. Возбуждённые ВДВ комплексы могут распадаться по нескольким конкурирующим каналам. Для ясного понимания процессов, происходящих в таком случае, важно чётко определить понятия диссоциации и преддиссоциации.

Диссоциацией называют процесс, при котором возбуждённая молекула (или комплекс) переходит в несвязанное состояние и распадается на отдельные атомы или фрагменты. В случае двухатомных молекул это происходит, когда энергия состояния выше порога диссоциации, а сам процесс длится около половины колебания ($\sim 10^{-13}$ с). Диссоциация возбуждённых состояний многоатомной молекулы имеет существенно иной характер, чем двухатомных, и может быть описана в адиабатическом приближении в рамках одного состояния, если отсутствуют неадиабатические переходы.

Неадиабатические переходы между ППЭ, соответствующие различным электронным состояниям, сопровождаются различными процессами. Одним из наиболее вероятных следствий таких переходов является преддиссоциация.

Преддиссоциация – это безызлучательный распад возбуждённой молекулы (комплекса), возникающий при оптическом заселении связанного или квазисвязанного возбуждённого состояния, которое в результате взаимодействия с несвязанным состоянием (континуумом) переходит на диссоциативную область ППЭ и распадается. С квантово-механической точки зрения преддиссоциация обусловлена связью дискретных уровней (квазисвязанных состояний) с непрерывным спектром (континуумом), который может принадлежать как другому электронному состоянию, так и тому же самому. Такая связь может быть результатом внутреннего или внешнего возмущений, таких как оптическое возбуждение, столкновение, спин-орбитальные взаимодействия и др. В случае, когда в результате оптического перехода было заселено несвязанное состояние, распад происходит как прямая диссоциация.

Рассмотрим два основных типа преддиссоциации, наблюдаемые в данной работе:

а) Колебательная преддиссоциация (КП) возникает, когда энергия колебательного движения перераспределяется между валентной модой и ВДВ модами. В какой-то момент энергия, сосредоточенная в ВДВ моде, превышает энергию связи комплекса, приводя к его распаду. В комплексе $RgICl$ обычно рассматриваются три колебательные степени свободы: валентная мода ν_s

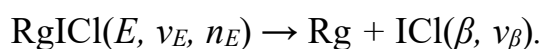
(изменение расстояния между атомами ICl, r), *stretching* мода n_s (изменение расстояния R между Rg и ICl) и деформационная мода n_b , связанная с изменением угла θ . Далее под n принимается порядковый номер объединённой ВДВ и деформационной мод.

Процесс КП на примере валентного состояния A можно представить следующим образом:



где комплекс в результате распада теряет некоторое количество колебательных квантов $\Delta\nu_A$. КП является адиабатическим процессом в том смысле, что протекает в пределах одной ППЭ.

б) Электронная преддиссоциация (ЭП) подразумевает перестройку электронного состояния комплекса и последующий переход в другое электронное состояние. Является неадиабатическим процессом и результатом взаимного возмущения различных электронных состояний. В результате ЭП комплекс распадается, например:



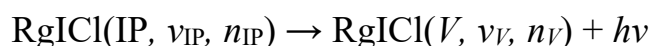
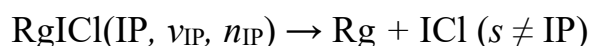
Вероятность ЭП и других неадиабатических процессов зависит от матричных элементов неадиабатической связи между электронными состояниями (подробнее см. раздел 3.1.1) и интеграла перекрытия колебательных волновых функций. В полуклассическом приближении динамика комплекса в процессе преддиссоциации описывается движением изображающей точки по ППЭ, при этом происходит перераспределение энергии между валентными и ВДВ степенями свободы.

При прохождении областей сближения или пересечения/квазипересечения ППЭ возможны переходы между состояниями с вероятностью, зависящей от величины их взаимодействия и энергии, запасённой в колебательных модах.

В многоатомных молекулах преддиссоциация гораздо разнообразнее, чем в двухатомных, благодаря многомерности ППЭ и сильной связи между колебательными степенями свободы. В результате такие молекулы могут совершать десятки колебаний до диссоциации с сопровождающим этот процесс перераспределением энергии между различными модами (стохастизация).

1.3.2. Каналы распада и коэффициенты ветвления (*branching ratios*).

Как упоминалось выше, возбуждённые ВДВ комплексы RgICl могут распадаться по нескольким различным каналам, конкурирующим между собой: КП, ЭП и радиационный распад (люминесценция) самого комплекса. Вклад последнего становится доминирующим, когда процессы КП/ЭП невозможны по энергетическим соображениям или происходят существенно медленнее:



где IP – ИП состояние, $s \neq \text{IP}$ – конечное электронное состояние ICl, отличное от начального ИП состояния, V – валентное электронное состояние комплекса RgICl, ν – колебательное квантовое число, n – ВДВ мода.

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

$$\eta_i = \frac{p_i}{\sum_i p_i} \quad (1.3.1)$$

где p_i – вероятность распада по каналу i . Экспериментально η_i определяют по интенсивностям сигналов, относящихся к каждому каналу, чаще всего по интегральным интенсивностям люминесценции продуктов распада. Подробнее об определении коэффициентов ветвления в настоящей работе см. раздел 2.3.2.

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. Например, в исследовании [84] для комплексов NeICl была выявлена склонность к заселению максимально высоких энергетически допустимых колебательных уровней для образовавшейся молекулы интергалогена.

1.3.3. Времена жизни и каналы распада возбуждённых состояний RgICl, Rg = He, Ne, Ar.

Для возбуждённых ВДВ комплексов удобно ввести понятие времени жизни, которое задаётся суммой скоростей конкурирующих каналов распада:

$$\tau_{eff}^{-1} = k_{VP} + k_{EP} + k_{rad} + \dots, \quad (1.3.2)$$

где k_{VP} , k_{EP} , k_{rad} – скорости процессов КП, ЭП и радиационного распада соответственно.

Валентные состояния A/A' .

Состояние $ICl(A)$ в изолированной молекуле является спин-запрещённым для перехода в основное состояние X и обладает большим временем жизни – порядка 400 мкс. Таким образом состояние $ICl(A)$ существует очень долго, практически метастабильно. Но для комплексов состояние $RgICl(A)$ может распадаться значительно быстрее за счёт перераспределения внутренней энергии, приводящей к преддиссоциации. Например, комплексы $NeICl$ и $HeICl$ в состоянии A преддиссоциируют, и время жизни этого состояния зависит от колебательного квантового числа ν_A .

Экспериментальные исследования комплексов $NeICl(A)$ показали, что время жизни состояния A уменьшается с ростом колебательного квантового числа ν_A , а сам распад полностью определяется КП. Так, в работе [95] сообщается об исследовании ВДВ комплекса $NeICl(A)$ методом OODR с разрешением по времени. Время жизни $NeICl(A, \nu_A = 14)$ составило $\tau = 3 \pm 2$ нс. В работе *J.C. Drobits et al.* [84]. для высоковозбуждённого комплекса $NeICl(A, \nu_A > 20)$ время жизни КП определялось по однородному уширению полос ($\tau \sim 1/2\pi c \Delta\nu$, где c – это скорость света, $\Delta\nu$ – ширина спектральной линии на полувысоте) и было оценено в диапазоне $\tau = 50 - 2.3$ пс с увеличением ν_A . Схожая картина наблюдалась и для аналогичного комплекса $NeIBr(A)$, для которого времена жизни КП были так же получены из анализа однородного уширения полос и лежат в диапазоне ~ 23 пс ($\nu_A = 12$) – 2.6 пс ($\nu_A = 19$) [92]. При этом наблюдалась схожая тенденция уменьшения времени жизни комплекса с увеличением ν .

Для валентных состояний комплекса NeICl в литературе имеется большое количество данных для состояния B , например – [66,90–92]. Отмечается, что время жизни также определяется временем КП и лежит в диапазоне $\tau = 0.5 - 2.2$ нс. Однако информации о состояниях A/A' в доступной литературе найти не удалось. О валентных состояниях комплекса $\text{ArICl}(A/A')$ также ничего не известно.

ИП состояния (E , D' и β).

ИП-состояния $\text{RgICl}(E, D'$ и $\beta)$ демонстрируют более сложную динамику распада, так как характеризуются глубокими потенциальными ямами, сильной анизотропией, а их ППЭ имеют неадиабатические пересечения.

К настоящему моменту наиболее детально изучены ИП состояния ВДВ комплексов NeICl . В работе *T.A. Stephenson et al.* [99] были изучены ИП состояния ВДВ комплекса $\text{NeICl}(E, D', \beta)$ с применением методов OODR с разрешением по времени. Отмечается неадиабатический переход между электронными состояниями, а также процесс КП комплекса $\text{NeICl}(\beta)$. Впервые было показано, что каналы распада зависят от начального колебательного возбуждения комплекса, а также сообщается об изменениях электронной структуры комплекса при возбуждении в состояние $\text{NeICl}(\beta)$. Из-за сильного взаимного замешивания состояний $\text{ICl}(E, D$ и $\beta)$ возбуждение комплекса из состояния $\text{NeICl}(A)$ приводит к заселению системы сразу во все три этих ИП состояния. В работе [99] рассматривается такое замешанное состояние β/D' и E и предполагается схожий с валентным состоянием A механизм распада – КП. Однако при возбуждении комплекса в состоянии $\text{NeICl}(\beta, \nu_\beta = 1, 2)$ эмиссия с первоначально возбуждённого колебательного уровня не обнаружилась. Авторы предполагают, что КП должна происходить в масштабе времени, существенно меньшим по сравнению с радиационным временем жизни. Так, в работе [81] для «самого нижнего» ИП состояния комплекса приводится оценка времени жизни $\tau \sim 10$ нс (радиационный распад).

ИП состояния комплексов NeICl и ArICl практически не изучались. И данные о динамике этих систем и соответственно временах жизни найти не удалось.

Можно предположить, что для комплекса $\text{ArICl}(E, D \text{ и } \beta)$, напротив, ожидается усиление неадиабатических эффектов за счёт большой поляризуемости атома Ar, что приведёт к ещё более быстрому и сложному распаду ИП состояний.

Таким образом, анализ времён жизни возбуждённых состояний ВДВ комплексов RgICl позволяет выделить следующие общие тенденции. Для комплексов в валентных состояниях A/A' характерное время жизни находится в диапазоне от единиц нс до пс, уменьшаясь с увеличением ν_A ; распад комплекса происходит безызлучательно и в основном за счёт КП (так как переход $A \rightarrow X$ для ICl маловероятен). Для ИП состояний доступная информация ограничена работой [18] для комплексов NeICl . Было установлено, что характерные времена жизни состояний $\text{NeICl}(E, \beta, D)$ составляют порядка десятка нс. Поэтому ожидается, что времена жизни ИП состояний комплексов RgICl ($\text{Rg} = \text{He, Ar}$) сопоставимы с этим значением по порядку величины.

Глава 2. Эксперимент и методика анализа экспериментальных данных.

В данной главе рассмотрены и описаны экспериментальные методы, приведено описание экспериментальной установки, а также описана методология исследования ВДВ комплексов RgICl.

2.1. Экспериментальные методы исследования.

Для исследования ВДВ комплексов, в том числе комплексов RgICl, применяются различные спектроскопические подходы, которые различаются по чувствительности, разрешающей способности и спектральному диапазону исследования. Для исследования свойств и динамики ВДВ комплексов RgICl применялись спектроскопические методы, которые рассматриваются далее.

2.1.1. Метод лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ).

Спектроскопия лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ) – один из методов изучения ВДВ комплексов в газовой фазе. Он основан на возбуждении комплекса из основного состояния в одно из вышележащих валентных состояний при поглощении одного фотона с энергией $h\nu_1$ с последующей регистрацией спонтанной люминесценции (флуоресценции) продуктов преддиссоциации RgICl – валентных состояний ICl. Поскольку времена жизни возбуждённых состояний ВДВ комплексов, как правило, малы (см. раздел 1.3.3), а вероятность преддиссоциации значительно превосходит вероятность их собственной флуоресценции, то наблюдается лишь излучение молекулы ICl, а не самого комплекса. В результате регистрируется интенсивность люминесценции ICl в зависимости от энергии фотона $h\nu_1$ – ЛИФ-спектр (см. схему на Рис. 2.1.1 на примере возбуждения RgICl(v_B , n_B) $\xleftarrow{h\nu_1}$ RgICl(X , $v_X = 0$, n_X)). Однако метод ЛИФ позволяет исследовать ограниченный набор электронных состояний, поскольку предполагает поглощение

всего одного фотона. Кроме того, наблюдать можно только валентные состояния, оптический переход в которые из основного разрешён. Возбуждение комплексов в высоколежащие (ИП) состояния затруднено технически, так как требует использования излучения ВУФ диапазона. Вместе с этим существует вероятность многофотонного возбуждения одним лазером при достаточной интенсивности через виртуальный уровень. В используемых нами диапазонах энергий подобные процессы не наблюдаются.

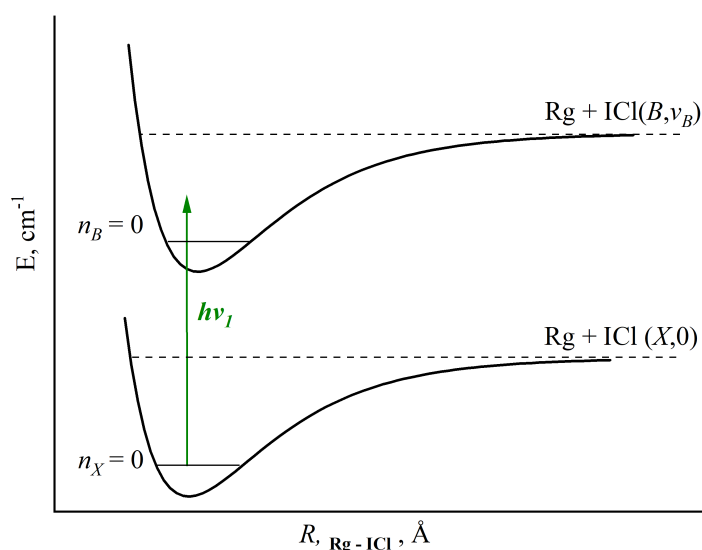


Рис. 2.1.1 Схема возбуждения комплекса RgICl в валентное состояние методом ЛИФ: $\text{RgICl}(B, \nu_B, n_B) \xleftarrow{h\nu_1} \text{RgICl}(X, \nu_X = 0, n_X)$.

Особенностью комплексов RgICl является то, что прямое наблюдение люминесценции промежуточного валентного состояния RgICl(A) методом ЛИФ практически невозможно. Основной канал распада этого состояния – КП, а радиационное время жизни ICl(A) составляет $\tau_{\text{rad}} \approx 420 - 450$ мкс (подробнее см. раздел 1.1), что значительно превышает время пролёта молекулярного пучка в зоне детектирования. То есть наблюдать люминесценцию этого состояния в эксперименте невозможно [10].

Тем не менее, метод может быть эффективен в других случаях. Например, возможно исследование комплекса ArICl методом ЛИФ-спектроскопии в переходе $\text{ArICl}(B0^+, \nu_B, n_B) \xleftarrow{h\nu_1} \text{X}0^+, \nu_X = 0, n_X$ с регистрацией флуоресценции молекулы

$\text{ICl}(B0^+, \nu_B - \Delta\nu_B)$, образующейся в результате КП комплекса, т.к. время жизни $\text{ICl}(B)$ составляет $\tau_{\text{ICl}(B)} \approx 1$ нс [44]. ЛИФ-спектры позволяют получить информацию о возможных каналах распада и охарактеризовать его возбуждённые состояния даже при отсутствии собственной люминесценции комплекса.

Методы ЛИФ и измерения спектров действия (см. следующий раздел) активно используются в группе *R.A. Loomis* в спектроскопических исследованиях ВДВ комплексов HeICl и NeICl [54,74]. Анализ ЛИФ-спектров позволил идентифицировать *T*-образный и линейный изомеры комплекса.

Таким образом, метод ЛИФ применительно к изучению ВДВ комплексов позволяет получать информацию о динамике и каналах распада возбуждённых состояний, о структуре комплексов и относительных энергиях их конформеров. Однако в силу ряда ограничений метода для более полного описания динамики возбуждённых состояний требуется применение дополнительных методов, например – OODR или *pump-probe*.

2.1.2. Двухступенчатые методы (методы с использованием двух лазеров): OODR и *pump-probe*.

Метод двойного оптического резонанса (OODR, optical-optical double resonance – OODR).

Двухступенчатая двухцветная схема возбуждения или метод двойного оптического резонанса (*optical-optical double resonance* – далее OODR) заключается в следующем: сначала происходит селективное заселение промежуточного электронного состояния (например, валентного состояния $\text{RgICl}(A1)$) в результате поглощения первого фотона с энергией $h\nu_1$, затем из промежуточного состояния происходит переход в вышележащее ИП электронное состояние при поглощении второго фотона с энергией $h\nu_2$. После чего регистрируется спектр возбуждения люминесценции ВДВ комплекса в ИП состоянии или его продуктов распада в процессе КП или ЭП, при этом $h\nu_1$ фиксируется на конкретном переходе, а по $h\nu_2$ производится сканирование. Если $h\nu_2$ фиксируется на конкретном переходе, а по

$h\nu_1$ производится сканирование, то измеряемый спектр называется *спектром действия, action spectrum*.

Так, применение метода OODR для регистрации спектра возбуждения ВДВ комплекса ArICl может быть реализовано следующим образом: первый фотон переводит комплекс в промежуточное состояние $\text{ArICl}(A1, \nu_A, n_A \xleftarrow{h\nu_1} X0^+, 0, n_X)$, а второй фотон заселяет ИП состояние комплекса – например, $\text{ArICl}(E, \nu_E, n_E \xleftarrow{h\nu_2} A1, \nu_A, n_A)$. Поскольку $h\nu_2$ варьируется, то спектр возбуждения может включать как люминесценцию самого комплекса $\text{ArICl}(E, \nu_E, n_E)$, так и люминесценцию продуктов его распада, образовавшихся в результате его КП, $\text{ICl}(E, \nu_E - \Delta\nu_E)$, или ЭП, $\text{ICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}})$. Схема OODR на примере возбуждения $\text{RgICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}}, n_{\text{IP}}) \xleftarrow{h\nu_2} \text{RgICl}(A, \nu_A, n_A) \xleftarrow{h\nu_1} \text{RgICl}(X, \nu_X = 0, n_X)$ представлена на **Рис. 2.1.2**.

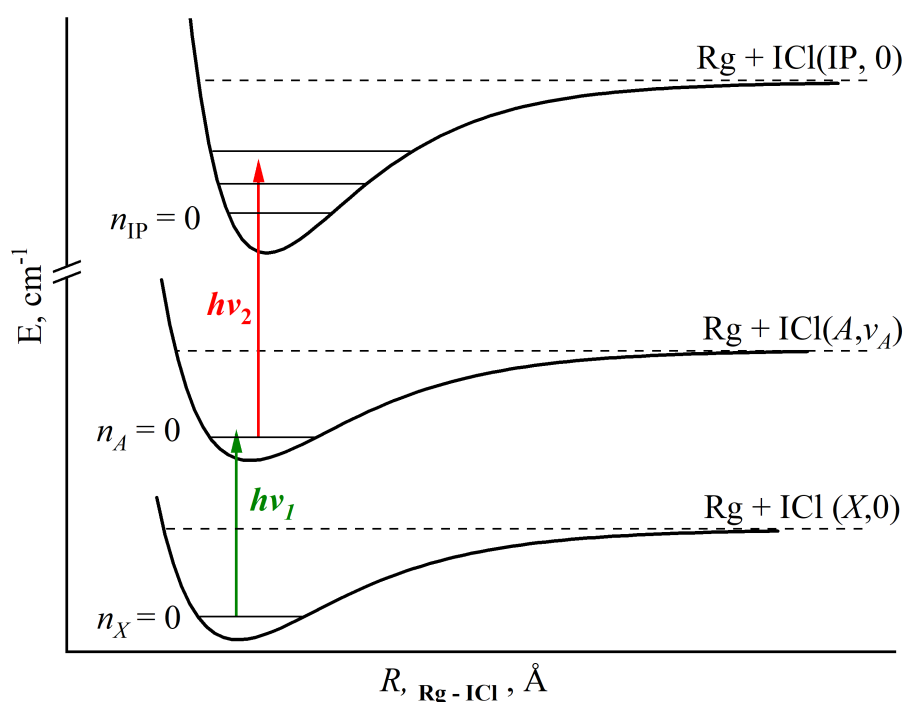


Рис. 2.1.2 Схема возбуждения комплекса RgICl в ИП состояние методом двойного оптического резонанса: $\text{RgICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}}, n_{\text{IP}}) \xleftarrow{h\nu_2} \text{RgICl}(A, \nu_A, n_A) \xleftarrow{h\nu_1} \text{RgICl}(X, \nu_X = 0, n_X)$.

Таким образом, метод OODR даёт возможность селективного возбуждения исследуемой системы и анализа определённых квантовых состояний в большем

диапазоне энергий за счёт использования двух лазеров одновременно, вместо одного как в случае метода ЛИФ.

Метод «накачка-зондирование» – *pump-probe*.

Метод *pump-probe* или «накачка-зондирование» (далее – *pump-probe*) реализует двухступенчатую схему возбуждения, аналогичную OODR, но с важным отличием: второй фотон возбуждает не комплекс, а продукт его КП или ЭП. Первый фотон, $h\nu_1$, осуществляет возбуждение ВДВ комплекса в одно из промежуточных (валентных) электронных состояний комплекса. Затем, в отличие от метода OODR, вторым фотоном, $h\nu_2$, осуществляется возбуждение продуктов КП комплекса в промежуточном состоянии, т.е. молекулы ICl, в вышележащее ИП состояние. В результате регистрируется спектр возбуждения люминесценции продуктов распада.

Например, в результате возбуждения комплекса $\text{ArICl}(A1, \nu_A, n_A \xleftarrow{h\nu_1} X0^+, 0, n_X)$ первым фотоном $h\nu_1$ происходит его КП с образованием $\text{ICl}(A1, \nu_A - \Delta\nu_A)$, а затем второй фотон $h\nu_2$ заселяет ИП состояние молекулы, например, $\text{ICl}(E, \nu_E \xleftarrow{h\nu_2} A1, \nu_A - \Delta\nu_A)$. При этом $h\nu_2$ фиксировано, а сканирование производится по $h\nu_1$. Таким образом в результирующем *pump-probe* спектре регистрируется люминесценция ICl из ИП состояний.

Схема возбуждения люминесценции методом *pump-probe* приведена на примере комплекса RgICl на **Рис. 2.1.3**.

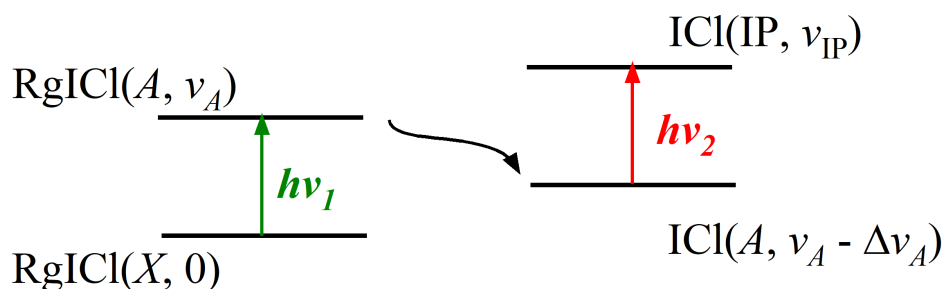


Рис. 2.1.3 Схема возбуждения люминесценции методом *pump-probe*.

На практике процессы возбуждения комплекса и возбуждения образовавшейся в результате его распада свободной молекулы в промежуточном

состоянии могут оказаться конкурирующими, когда квант излучения второго лазера, $h\nu_2$, с одинаковой вероятностью может поглотиться как комплексом, который ещё не успел распасться, так и уже образовавшимся в результате его преддиссоциации двухатомным фрагментом (часто наблюдаемая картина в случаях малых времён жизни валентных состояний комплекса). В таком случае в спектрах *pump-probe* регистрируются переходы, относящиеся и к возбуждению комплекса $RgICl$, и к двухатомному фрагменту ICl . Чтобы выделить процессы, связанные только с продуктом распада, вводят задержку по времени между $h\nu_2$ и $h\nu_1$.

Метод *pump-probe* довольно распространён и применяется во многих исследованиях по изучению ВДВ комплексов. Например, в литературе известны работы группы *R.A.Loomis* по изучению комплексов $HeICl$ в области перехода $ICl(B, 3 - X, 0)$ с регистрацией спектров действия *pump-probe* [56], а также работы по изучению комплекса в ИП состояниях $HeICl(E$ и $\beta)$ [58], где применялись данные методы. В последнем случае для изучения свойств ICl в ИП состояниях дополнительно регистрировались спектры с задержкой $h\nu_2$ относительно $h\nu_1 \approx 20$ нс, чтобы отделить данный процесс от возбуждения комплекса в ИП состоянии. С применением *pump-probe* метода также изучались комплексы RgI_2 ($Rg = Ne, Ar$) в группе *A.H. Zewail* [94,95].

Для получения лучшего временного разрешения (порядка фемтосекунд) применяют фемто- или пикосекундные лазеры. Такой метод хорошо подходит для изучения быстрых процессов, таких как химические реакции, перенос энергии. Также путём варьирования времени задержки второго лазерного импульса относительно первого, можно изучать временные характеристики распада комплекса – например, определять времена жизни.

Так, в работе группы *A.H. Zewail* [101] изучали комплексы $ArI_2(A$ и $B)$ в комбинации с время-разрешённым методом *pump-probe* с применением фемтосекундных лазеров. По зависимости изменения регистрируемого сигнала от задержки импульса были определены скорости КП возбуждённых состояний комплекса.

Таким образом, методы с применением двух лазеров расширяют диапазон доступных энергий возбуждения и позволяют исследовать высоколежащие электронные состояния, недоступные в схеме метода ЛИФ.

В настоящей работе использовались лазеры с наносекундным разрешением – подробнее технические особенности эксперимента см. далее в разделе **2.2.1**.

2.1.3. Другие методы исследования ВДВ комплексов.

Одноцветный метод ЛИФ, а также методы OODR и *pump-probe* относятся к основным методами исследования ВДВ комплексов. Однако наряду с ними применяются и другие методы, позволяющие получить информацию о структуре и динамике таких систем.

Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия (ВРЛС). Этот метод относится к нелинейным спектроскопическим методам, так как используется для регистрации поглощения слабосвязанных комплексов на фоне сильного поглощения свободных молекул. При этом исследуемый молекулярный пучок размещается внутри резонатора лазера, и влияние поглощения на излучение лазера носит нелинейный характер. Такой подход позволяет регистрировать очень слабое поглощение, например: в работе [102] было показано, что при размещении молекулярного пучка внутри резонатора лазера можно измерить коэффициенты поглощения, характерные для переходов с образованием ВДВ комплексов. В группе *W. Klemperer* [97,98] также применяли метод ВРЛС для регистрации спектров поглощения ArI_2 . Метод позволяет определить положения переходов в комплексе в основном и возбуждённом состоянии, но не даёт информации о динамике распада.

Метод истощения люминесценции (*luminescence depletion techniques, LID*). Реализуется с помощью двух лазеров: первым лазером возбуждают молекулы, а вторым лазером селективно уменьшают заселённость выбранного уровня. Таким образом, люминесценция с выбранного уровня подавляется, чтобы выявить скрытые переходы, маскируемые более сильными переходами с других уровней. Например, в группе *M.C. Heaven* [105] комбинировали методы LID с ЛИФ

для изучения распада комплексов $\text{NeI}_2(B)$. В результате удалось определить времена жизни отдельных возбуждённых состояний этих комплексов и выявить основные каналы преддиссоциации. Таким образом, метод LID даёт информацию о динамике распада ВДВ комплексов, дополняя данные о спектральных переходах.

Резонансно-усиленная многофотонная ионизация и метод картирования скоростей (REMPI, VMI). Методы регистрации продуктов распада REMPI (*Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization*, резонансно усиленная многофотонная ионизация) и VMI (*Velocity Map Imaging*, метод картирования скоростей фрагментов) позволяют получить подробную информацию о том, в каких квантовых состояниях образуются комплексы и как распределяется энергия между продуктами распада в результате распада комплексов. Метод REMPI позволяет ионизовать продукты распада в определенном квантовом состоянии (v, J) , реализуя схему многофотонного возбуждения. После ионизации в тандеме с методом REMPI часто применяется метод VMI, который позволяет напрямую определить кинетическую энергию разлета (KER, *kinetic energy release*) и угол разлета продуктов, образовавшихся в результате распада комплекса на предыдущем этапе, то есть получить информацию о перераспределении энергии между внутренними колебательной и вращательной степенями свободы и поступательным движением продуктов. По совокупности полученных данных из энергетических соображений восстанавливаются основные каналы распада комплексов. Например, сочетанием методов REMPI и VMI применялось для изучения ВДВ комплексов ArI_2 – см. работы [100,101]. Однако метод не является точным и позволяет определить лишь возможные пути распада комплекса без непосредственной оценки вероятности реализации отдельно взятого канала распада, что было показано в работе [108].

Каждый из описанных выше методов позволяет получить информацию об исследуемом комплексе в рамках своих границ применения. Методы ЛИФ и ВРЛС – позволяют определять энергии переходов в комплексе и энергии уровней, откуда получают информацию об энергии связи и геометрии. Они хорошо подходят для случаев, когда необходимо получить общее представление об энергетических уровнях и структуре систем. Для изучения динамики распада в ВДВ комплексах

лучше подходят методы с применением двухцветной схемы возбуждения (OODR, *pump-probe*, LID) и временно-разрешённые (модифицированный *pump-probe* с задержкой между импульсами). Методы регистрации ионизированных продуктов распада (люминесценция, REMPI, VMI) дают распределения по внутренним степеням свободы образовавшихся продуктов (колебательные, вращательные), а также угловые распределения, что является важным для понимания механизма преддиссоциации. Комбинирование методов даёт возможность всестороннего изучения и получения общей картины.

В работах [54,74] в результате комбинирования методов ЛИФ и *pump-probe* были разделены конформеры комплексов NeICl и NeICl и точно измерены их энергии связи. В группе *M.I. Lester et al.* измеряли вращательные распределения продуктов ICl (см. [52,89,91,92,103]), образовавшихся в результате преддиссоциации ВДВ комплексов NeICl и HeICl , анализируя *pump-probe* спектры и ЛИФ спектры молекул $\text{ICl}(B \rightarrow X)$.

В данной работе для изучения ВДВ комплексов использовались методы OODR с измерением спектров возбуждения и спектров действия и время-разрешённый *pump-probe*. Существенным отличием от работ, выполненных в других лабораториях, является то, что мы измеряем спектры люминесценции продуктов КП и ЭП комплексов $\text{RgICl}(\text{IP})$ и даже самих $\text{RgICl}(\text{IP})$.

2.2. Экспериментальная установка: формирование СЗВМП, оценка основных параметров эксперимента.

В настоящей работе для исследования ВДВ комплексов RgICl (и аналогичных систем) использовалась установка для двухступенчатого двухцветного лазерного возбуждения ВДВ комплексов $\text{RgICl}(X)$ и измерений интегральной интенсивности люминесценции и спектров люминесценции $\text{RgICl}(\text{IP})$ и продуктов их преддиссоциации. Далее подробно описываются основные узлы установки, какие именно параметры она позволяет определять, а также

ключевые преимущества перед методами, реализуемыми в других исследованиях, описанных выше.

2.2.1. Экспериментальная установка.

Экспериментальная установка и методика были разработаны и созданы в нашей лаборатории [110], схема части установки представлена на **Рис. 2.2.1**.

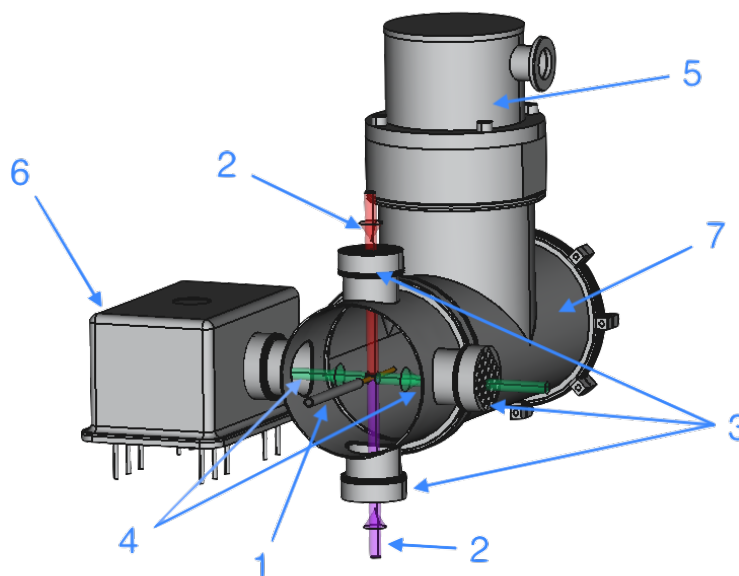


Рис. 2.2.1 Схема части установки: 1 – импульсный клапан с выходящим из него сверхзвуковым молекулярным пучком, 2 – лазерные пучки, 3 – чернёные перегородки и световые ловушки, 4 – люминесценция, регистрируемая системами конденсор/монохроматор/ФЭУ и фильтр/ФЭУ, 5 – турбомолекулярный насос, 6 – монохроматор МДР2, 7 – расширительная камера.

Формирование ВДВ комплексов $RgICl(X)$ происходит при расширении сверхзвукового молекулярного пучка, состоящего из смеси инертного газа, Rg , молекул $ICl(X)$ и буферного газа He . Газовая смесь проходит через импульсный клапан, 1, (*Parker Corporation*, серия 9, критический диаметр сопла 0.5 – 1.0 мм); на выходе из сопла в расширительную камеру, 7, поток адиабатически расширяется, формируя свободную струю, в которой в результате $V-T$ и $R-T$ процессов (процессов переноса энергии колебательного и вращательного возбуждения молекул $ICl(X)$, а также энергии хаотического движения Rg , $ICl(X)$,

Не в энергию направленного движения этих частиц; подробнее см. раздел 2.2.2) происходит охлаждение и стабилизация образовавшихся ВДВ комплексов. Вакуум поддерживается турбомолекулярным насосом, 5, (Pfeiffer HiPace1500 UC, скорость откачки по гелию – 1350 л/с). Получившийся в итоге сверхзвуковой молекулярный пучок пересекается с двумя встречно направленными лазерными пучками, 2, $h\nu_1$ и $h\nu_2$. Световые пучки люминесценции фокусируются на входную щель монохроматора 6, а также регистрируются в интегральном канале с помощью системы ФЭУ + фильтр, 4.

ВДВ комплексы были подготовлены и стабилизированы в сверхзвуковом молекулярном пучке с длительностью импульса около 200 мкс (что обеспечивало максимальный сигнал при регистрации спектров), как было описано в работах [46]. Для формирования комплексов NeICl и ArICl молекулярный пучок формировался с помощью пропускания газовой смеси (типовое давление $p = 10 - 30$ атм) He + Rg (Rg = Ne, Ar) через барботер, облицованный политетрафторэтиленом и наполненный смесью стружки политетрафторэтилена и кристаллов ICl, охлаждаемый до 8-10°C. Политетрафторэтилен был использован для изоляции стенок от агрессивного воздействия ICl, так как является химически инертным. Для формирования комплексов NeICl пропускание осуществлялось только He.

Для возбуждения комплексов применялась двухступенчатая схема возбуждения, реализуемая с помощью метода OODR (Рис. 2.1.2). Лазерные пучки были сгенерированы с использованием лазеров на красителях TDL90, которые накачивались твердотельным импульсным лазером YG981C Nd:YAG ($2h\nu_f$) (фирма Quantel).

Лазер накачки (*pump*) генерировал излучение с длиной волны λ_1 , которая подбиралась для перехода из основного состояния комплекса RgICl или свободной молекулы ICl в промежуточное валентное состояние.

Длина волны зондирующего лазера (*probe*) λ_2 в диапазоне 420 – 440 нм была получена суммированием излучения лазера на красителях с длиной волны λ'_2 с излучением фундаментальной гармоники лазера YG981C, ν_f , при помощи КДП-кристалла:

$$\frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda'_2} + \nu_f \quad (2.2.1)$$

Такой подход позволяет расширить диапазон генерации лазера на красителях в коротковолновую сторону. Результирующее суммарное излучение с длиной волны λ_2 применялось для заселения комплекса или молекулы из промежуточного валентного состояния в высоколежащие ИП состояния. Спектральная ширина на полувысоте моды ν_2 составляла 0.13 см^{-1} . Длины волн λ_1 и λ'_2 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 $\sim 4 \text{ мДж/импульс}$ ($h\nu_1$, где ν_1 – волновое число, отвечающее частоте генерации лазера для заселения промежуточного состояния) и $\sim (0.04 - 0.16) \text{ мДж/импульс}$ ($h\nu_2$) в зависимости от волнового числа ν_2 .

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*, $\lambda = 350 - 400 \text{ нм}$.

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, λ_{lum} , при фиксированных значениях λ_1 и λ_2 ;
- 2) спектры действия (или *pump-probe* спектры): сканирование λ_1 при фиксированных значениях λ_2 и положении монохроматора λ_{lum} ;
- 3) спектры возбуждения люминесценции: сканирование λ_2 при фиксированных значениях λ_1 и положении монохроматора λ_{lum} .

Помимо измерения спектральных зависимостей, такая экспериментальная установка позволяет проводить измерения временных зависимостей интенсивности люминесценции. При подключении ФЭУ к быстродействующему цифровому осциллографу, можно регистрировать распад комплекса во времени с наносекундным разрешением. Практически это достигается путём возбуждения комплекса в двухцветной схеме с измерением временной эволюции интенсивности люминесценции самого комплекса, либо продуктов его распада. Такие измерения позволяют напрямую определять времена жизни возбуждённых состояний.

В нашей установке длительность лазерных импульсов составляла ~ 9 нс и время разрешения системы детектирования позволяет уверенно определять времена жизни вплоть до ~ 10 нс напрямую.

2.2.2. Формирование сверхзвукового молекулярного пучка и оценка его параметров.

Слабосвязанные ВДВ комплексы характеризуется малыми энергиями связи – порядка $kT \approx 200 \text{ см}^{-1}$ и не превышают нескольких сотен см^{-1} , что в терминах эффективной температуры соответствует порядку десятков-сотен Кельвинов. При температурах, сопоставимых или существенно превышающих эти значения, ВДВ комплексы быстро распадаются либо в результате столкновений, либо в результате теплового распада. Поэтому для их исследования необходимо создать условия с низкой частотой столкновений и достаточным охлаждением. Для достижения этой цели наилучшим образом подходят сверхзвуковые молекулярные пучки (СЗВП), в которых реализуется понижение трансляционной и вращательной температур до единиц Кельвинов и происходит стабилизация ВДВ комплексов на достаточно долгое время, чтобы их было возможно исследовать лазерными методами *in situ*.

СЗВП и условия их формирования начали изучать ещё в середине XX века (см. [96,105–111] и ссылки в них), заложив газодинамические основы метода. Однако к настоящему моменту всё ещё не существует полного аналитического описания процесса формирования СЗВП с применением газодинамического

источника, так как для этого необходима теория, описывающая изменение потока неидеального газа от сплошного течения через сопло к свободному течению на его выходе, что является очень сложным. Поэтому в настоящее время для описания используется упрощённая одномерная газодинамическая модель, в рамках которой рассматривается адиабатическое расширение сверхзвуковой струи идеального газа согласно работе *A.Kantrowitz* и *J.Grey* [111]. Тем не менее, даже такая модель даёт достаточное представление для оценки условий эксперимента для изучения ВДВ комплексов в молекулярном пучке.

Согласно одномерной газодинамической модели СЗВМП образуется при истечении газа из области высокого давления (источник газовой смеси) в расширительную камеру с низким давлением, через отверстие малого диаметра – газодинамическое сопло [114–116]. Отношение давления в источнике, P_0 , к давлению в расширительной камере, P_1 , достигает порядка 10^7 и выше. Отношение длины свободного пробега молекул в источнике, λ , к диаметру сопла, D : $K = \lambda/D$ характеризует режим истечения молекулярного пучка, и называется числом Кнудсена. Значение $K \ll 1$ характеризует газодинамический режим, $K \gg 1$ – эффузионный режим.

Конструкцию газодинамического сопла подбирают таким образом, чтобы молекулярный пучок преодолевал скорость звука на срезе сопла и достигал сверхзвуковой скорости на его выходе. В некоторых случаях система может быть дополнена скиммером – конусообразным экранирующим отверстием для отделения центральной части молекулярного пучка и предотвращения её смешения с окружающим газом. Самые сложные сопла по конфигурации – это сопла Лавалья, которые имеют форму, сходящуюся до узкого горла с сечением, называемым *критическим* (здесь достигается скорость звука), а далее – расходящуюся форму (сверхзвуковая скорость пучка достигается на выходе из сопла). В первой работе, в которой был предложен газодинамический источник пучка [111], расчёты интенсивности молекулярного пучка были произведены для сопла, имеющего только расходящуюся часть. В первых экспериментальных работах уже использовались газодинамические сходящиеся-расходящиеся сопла. Однако

авторы работ [118–120] показали, что интенсивность пучка даже слегка, на 20%, увеличивается, если расходящуюся часть вообще ликвидировать (см. также [114,115]), поскольку поток молекул продолжает адиабатически расширяться и в отсутствие расширяющейся части сопла.

Одной из важных характеристик СЗВП является число Маха, M – отношение скорости направленного потока газа к местной скорости звука: $M = u/a$ (u – скорость потока, a – местная скорость звука). Значение M определяет, является ли скорость потока в конкретной его точке дозвуковой ($M < 1$), равной скорости звука в данной среде ($M = 1$) или сверхзвуковой ($M \gg 1$). На **Рис. 2.2.2** приведено схематическое изображение расширяющегося молекулярного пучка в боковом сечении. Для удобства области расширения выделены в соответствии со значением числа Маха ($M \ll 1$, $M < 1$, $M = 1$, $M \gg 1$). Изменение цвета расширяющейся газовой струи от красного к синему отражает изменение (от большего к меньшему) плотности, количества столкновений при расширении струи и температуры вдоль по потоку. Разнонаправленные стрелки в источнике и сонаправленные стрелки в пучке изображают хаотичное и упорядоченное движение частиц соответственно. Распределение частиц по скоростям для аксиальной компоненты изменяется от $N(v) \propto \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT_0}\right)$ к $N(v) \propto \exp\left(-\frac{m(v-u)^2}{2kT_1}\right)$, где u и m – скорость газа в пучке и масса расширяющегося объёма частиц, соответственно [121].

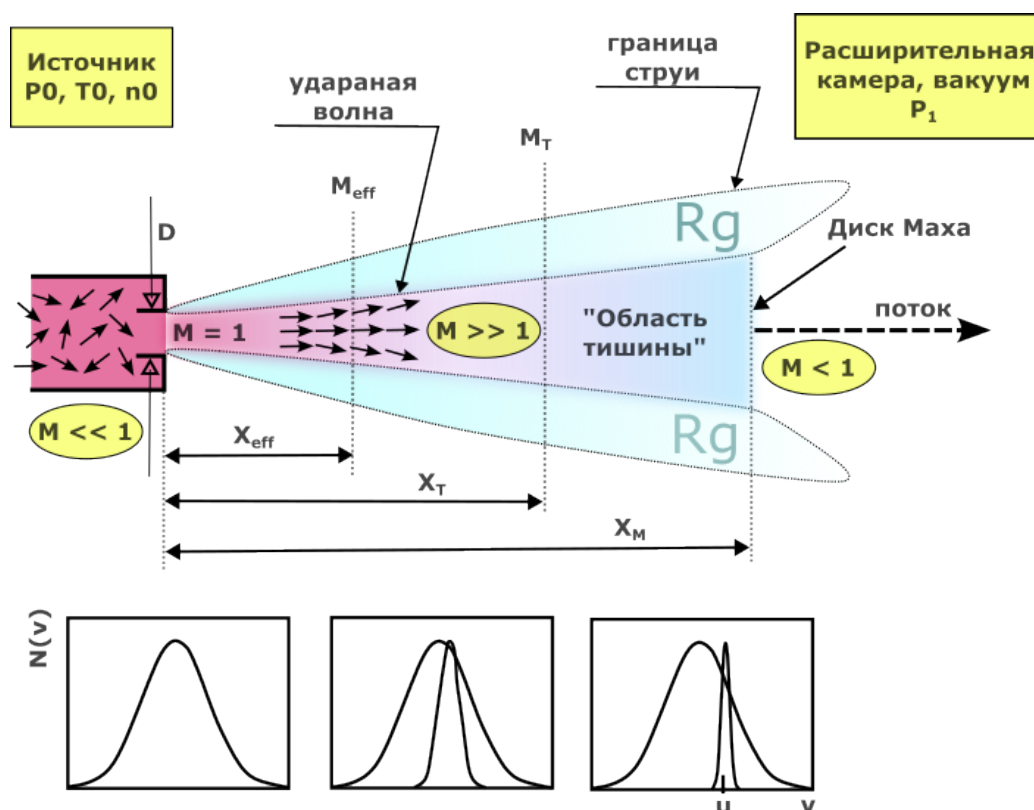


Рис. 2.2.2. Схематическое изображение СЗВПИ в разрезе сбоку: M – число Маха; M_{eff} – эффективное число Маха (среднее значение числа Маха в конкретной точке струи), M_T – предельное число Маха (максимально достижимое число при данных параметрах источника, соответствует предельной кинетической энергии движущихся молекул); X_{eff} , X_T – соответствующие им расстояния от сопла, X_M – расстояние до диска Маха; P_0 , T_0 , n_0 – давление температура и концентрация подготовленной газовой смеси в источнике; D – диаметр сопла; P_1 – давление в расширительной камере ($P_1 \ll P_0$); графики $N(v)$ отображают изменение распределения частиц по скоростям.

Область $M \ll 1$ на **Рис. 2.2.2** соответствует расположению источника газовой смеси – это область высокого давления, P_0 , с начальной температурой газа T_0 и концентрацией n_0 . Далее газовая смесь атомов X и молекул $XY(X_2)$ с буферным газом, Rg , расширяется из области высокого давления, P_0 , проходя через сопло диаметра D , в расширительную камеру, соответствующую области низкого давления – вакуума, P_1 . Для начального участка расширения струи (сразу за соплом) в зоне высокой плотности газа возможны многочастичные столкновения,

в результате которых часть молекул образует слабосвязанный ВДВ комплекс, а часть молекул/атомов уносит с собой избыточную энергию в результате столкновительного взаимодействия. После расширения струи в вакуум с увеличением расстояния, x , от сопла предельное число Маха может достигать значения $M_T \approx 50$, в то время как эффективное число Маха имеет значение порядка $M_{eff} \approx 20$ – так называемая «область тишины» или «*zone of silence*», где проводить исследование наиболее эффективно. В этой области молекулярного пучка ВДВ комплексы максимально стабилизированы (частота столкновений минимальна, скорости молекул близки, а распределение по поступательной температуре узкое), не подвергается внешнему возмущению и движутся с близкими скоростями и узким распределением по температуре. При этом концентрация комплексов здесь ещё достаточно велика для регистрации спектров. Границы молекулярного пучка формируются преимущественно потоком буферного газа носителя. Так как в данной работе доля молекул $XY(X_2)$ незначительна по сравнению молекулярной плотностью газа-носителя, R_g – так называемые «пучки с добавкой» или «*seeded molecular beams*», то описание приведено для данного случая и соответствует условиям формирования исследуемых ВДВ комплексов. Изучаемый молекулярный пучок заключён внутри этих границ.

При взаимодействии центральной части струи с отражёнными от стенок камеры или замедленными из-за недостаточного уровня вакуума потоками, может сформироваться зона торможения струи: более быстрые «задние» слои догоняют замедленные передние участки потока, что приводит к возникновению ударной волны. В таких условиях может образоваться бочкообразная отражённая ударная волна, приводящая к появлению диска Маха, ограничивающего область квазисвободного расширения струи. Это происходит при условиях, когда скорость откачки расширительной камеры невелика, а скорость истечения газа велика. Отражённая от границ пучка ударная волна на некотором расстоянии от сопла достигает давления, сопоставимого с давлением в центральной части струи в той же точке, что приводит к образованию стационарной ударной волны, имеющей для осесимметричных сопел форму диска (см. **Рис. 2.2.2**). При ненулевом давлении в

расширительной камере течение струи практически не зависит от давления вплоть до расстояния x от критического среза, где располагается диск Маха.

В работе [116] утверждается следующее: поскольку число Маха пропорционально весу частиц m (например, 4 а.е.м. для He и 162.35 а.е.м. для ICl, а число Маха $M \sim \sqrt{1/m}$ (см. формулы (2.2.6) и (2.2.7)), отношение чисел Маха небольшой примеси тяжёлых частиц, подмешанных к лёгким, пропорционально корню квадратному отношения их масс. Этот эффект, называемый Маховской фокусировкой, приводит к обогащению приосевой части пучка тяжёлыми компонентами газовой смеси.

Газовая смесь, находясь в источнике, имеет состояние близкое к локальному термодинамическому равновесию. Начальная температура для каждой степеней свободы одинаковая, и тепловая энергия представляет собой совокупность поступательной (трансляционной), колебательной и вращательной энергий с $T_0 = T_t = T_{\text{vib}} = T_{\text{rot}}$, где T_t , T_{vib} и T_{rot} – трансляционная, колебательная и вращательная температуры соответственно. Сразу за соплом в начальной зоне расширения струи трансляционная температура быстро падает, вместе с этим вращательная и колебательная степени свободы охлаждаются через R - T и V - T перенос энергии. Эффективность охлаждения зависит от количества столкновений в процессе расширения пучка и увеличивается пропорционально произведению $\sim n_0 D$ [122]. Поскольку сечение упругих столкновений σ_{elast} обычно больше, чем сечение для неупругих столкновений в переходах с R - T переносом, σ_{rot} , а $\sigma_{\text{rot}} > \sigma_{\text{vib}}$ для V - T обмена колебательных переходов ($\sigma_{\text{elast}} > \sigma_{\text{rot}} > \sigma_{\text{vib}}$), трансляционная температура падает быстрее вращательной, а колебательная уменьшается менее эффективно из всех. Это приводит к сужению распределения по скоростям вдоль потока (так называемая «монохроматизация» пучка по скоростям) и характерному отношению температур: $T_t < T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}}$. Таким образом, вращательное и колебательные движения практически полностью переходят в поступательное.

Строгого аналитического выражения, связывающего T_t и T_{rot} в общем виде нет, поэтому для количественной оценки нижней границы трансляционной температуры T_t было использовано эмпирическое соотношение [115,117]:

$$T_T = \frac{T_0}{1 + 5896(P_0 D)^{0.8}} \quad (2.2.2)$$

где P_0 , T_0 и D выражены в атм, К и см, соответственно. Этого приближения достаточно, чтобы дать грубую оценку: $T_{rot} \approx T_T$ и T_{vib} более, чем на порядок превышает T_T .

Описанный механизм охлаждения СЗВП предполагает адиабатичность потока, то есть локальное равновесие в каждой точке расширяющегося молекулярного пучка. Адиабатическое охлаждение имеет место до тех пор, пока плотность потока достаточно велика для эффективного $R-T$, $V-T$ и $T-T$ переноса энергии. На больших расстояниях от сопла ($M \gg 1$) частицы газа летят свободно со скоростями практически бесстолкновительно. В **Таблице 2.2.1** приведены нижние оценки температур СЗВП в зависимости от начальных параметров P_0 и D , рассчитанные в соответствии с эмпирическим уравнением (2.2.2) для условий, реализованных в настоящей работе.

Таблица 2.2.1. Оценка вращательной, T_{rot} , и колебательной, T_{vib} , температур в соответствии с эмпирической формулой (2.2.2) для типичных параметров эксперимента, в настоящей работе: $T_0 = 283$ К (10°C), $D = 0.5$ и 1 мм, $P_0 = 20$ и 30 атм.

Температура, К	20 атм		30 атм	
	0.5 мм	1мм	0.5 мм	1мм
$T_{rot} \approx T_T$	0.05	0.03	0.03	0.02
$T_{vib} \approx 10T_{rot}$	0.5	0.3	0.3	0.2

Эмпирическая формула (2.2.2) даёт оценку для изоэнтропического расширения молекулярного пучка в «области тишины». Реальные T_{rot} и T_{vib} определяются по спектрам и обычно на два порядка больше. Для сопоставления с устойчивостью ВДВ комплексов удобно перевести глубины связи в температурные единицы по соотношению $1 \text{ см}^{-1} = 1.438 \text{ К}$: например, для $\text{ArICl}(X)$ энергия связи

$D_0 \sim 300 \text{ см}^{-1}$ соответствует $\sim 430 \text{ К}$, тогда как для $\text{NeICl}(X)$ $D_0 \sim 76 \text{ см}^{-1}$ соответствуют $\sim 110 \text{ К}$. Поэтому комплексы NeICl и ArICl остаются устойчивыми даже при температурах, существенно превышающих оценки (2.2.2).

Таким образом, метод СЗВП позволяет напрямую изучать слабые межмолекулярные взаимодействия, как отдельных двухатомных молекул, так и слабосвязанных ВДВ комплексов и кластеров в условиях низких температур, когда тепловые эффекты сведены к минимуму. Условия эксперимента (давления инертных газов, относительную концентрацию молекул ICl , параметры сопла, расстояние от среза сопла до зоны лазерного возбуждения, скорость откачки) по формированию СЗВП были подобраны таким образом, чтобы достигалась максимальная концентрация ВДВ комплексов молекул ICl в основном состоянии, $\text{RgICl}(X)$.

Определение необходимых скоростей откачки для сопла диаметром 0.5 – 1.0 мм, использовавшегося для формирования СЗВП (см. описание Экспериментальная установка.), а также оценка основных параметров молекулярного пучка были произведены с помощью приведённых далее формул [114,124].

1. Расход газа через сопло:

$$Q = \rho^* \cdot u^* \cdot A^* = \dots = \left(\frac{2}{\gamma - 1} \right)^{\left(\frac{1}{\gamma - 1} \right)} \cdot \sqrt{\frac{2\gamma}{\gamma + 1}} \sqrt{R_M T_0} \cdot A^* \rho_0, \quad (2.2.3)$$

где:

ρ^* – плотность газа в критическом сечении сопла;

u^* – скорость течения газа в критическом сечении сопла, равная местной скорости звука a^* ;

A^* – площадь критического сечения сопла;

$\gamma = C_p/C_v$ – показатель адиабаты, равный отношению молярной теплоёмкости при постоянном давлении к теплоёмкости при постоянном объёме (для одноатомных газов при обычных температурах этот показатель равен 1.67, для двухатомных – 1.4);

R_M – удельная газовая постоянная (для гелия $R_M = R/M = 2.08 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), где M – молярная масса газа;

T_0 – температура;

ρ_0 – плотность газа в резервуаре.

При комнатной температуре, гелии в качестве носителя и $p_{He} = 20$ атм, диаметре сопла $D = 0.5$ мм (типичные параметры эксперимента работы [102], расход гелия равен $Q \approx 3$ г/с или $4.4 \cdot 10^{23}$ атом/с. При использовании импульсного источника с частотой открывания 10 Гц и длительностью открывания 200 мкс, расход гелия составляет $Q \approx 8.8 \cdot 10^{20}$ атом/с.

При прочих равных параметрах для диаметра $D = 1.0$ мм расход гелия равен $Q \approx 12$ г/с или $18 \cdot 10^{23}$ атом/с. Тогда при частоте 10 Гц и длительности открытия клапана 200 мкс, расход гелия составляет $Q \approx 3.5 \cdot 10^{21}$ атом/с.

2. Давление гелия в камере для приведённого выше расхода газа и скорости откачки $1.35 \cdot 10^6$ см³/с (турбомолекулярный насос с фланцем Ду250, см. **Рис. 2.2.3**):

$$[He] = Q/S \quad (2.2.4)$$

где Q – средний расход частиц гелия, атом/с, S – скорость откачки, см³/с.

Концентрация и давление He в расширительной камере в этом случае:

Для $D = 0.5$ мм:

$$[He] \approx 8.8 \cdot 10^{20} / 1.35 \cdot 10^6 = 6.52 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}, \text{ т.е. } p_{He} \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ Торр.} \quad (2.2.5.a)$$

Для $D = 1.0$ мм:

$$[He] \approx 3.5 \cdot 10^{21} / 1.35 \cdot 10^6 = 2.59 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}, \text{ т.е. } p_{He} \approx 7.6 \cdot 10^{-2} \text{ Торр.} \quad (2.2.5.b)$$

Чем выше отношение давления в источнике к давлению в расширительной камере (см. **Рис. 2.2.3**), тем на большем расстоянии от сопла расположен диск Маха. В наших условиях ($p_{He} = 20$ атм, давление в расширительной камере $\approx 2 \cdot 10^{-2}$ Торр) влиянием этого эффекта или смещением диска Маха можно пренебречь.

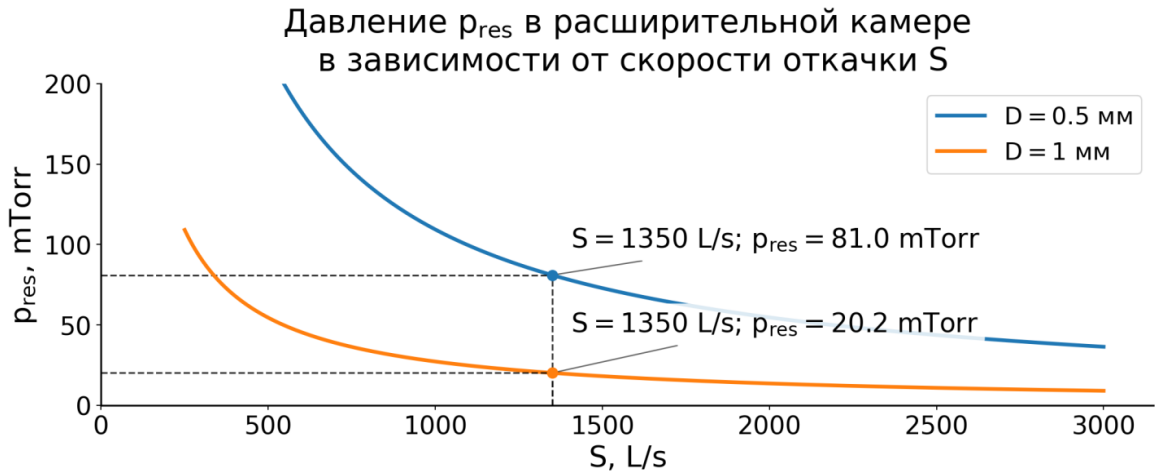


Рис. 2.2.3 Зависимость давления в расширительной камере, p_{res} , от скорости откачки S для сопла с диаметром $D = 0.5$ мм (синяя кривая) и $D = 1.0$ мм (зелёная кривая). Точки на кривых соответствуют скорости откачки $1.35 \cdot 10^6$ см³/с.

3. Скорость звука в сопле для идеального газа:

$$a = \sqrt{\frac{\gamma k T}{m}}, \quad (2.2.6)$$

где $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К – постоянная Больцмана, m – атомная масса He, г.

Формула (2.2.6) эквивалентна формуле, записанной через молярные величины: $a = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M}}$.

В источнике с гелием ($\gamma = 1.67$, $m = 6.68 \cdot 10^{-24}$ г) при $T = 300$ К скорость звука составляет:

$$a = \sqrt{\frac{\gamma k T}{m}} \approx 1.12 \cdot 10^5 \text{ см/с};$$

В критическом сечении сопла:

$$a^* = u^* \approx \sqrt{\frac{2}{\gamma + 1}} = 0.87 a_0. \quad (2.2.6.a)$$

В расширительной камере:

$$a = a_0 \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2 \right)^{-1/2}, \quad (2.2.6.b)$$

M – число Маха. При $M = 24$: $a \approx 0.07 a_0$.

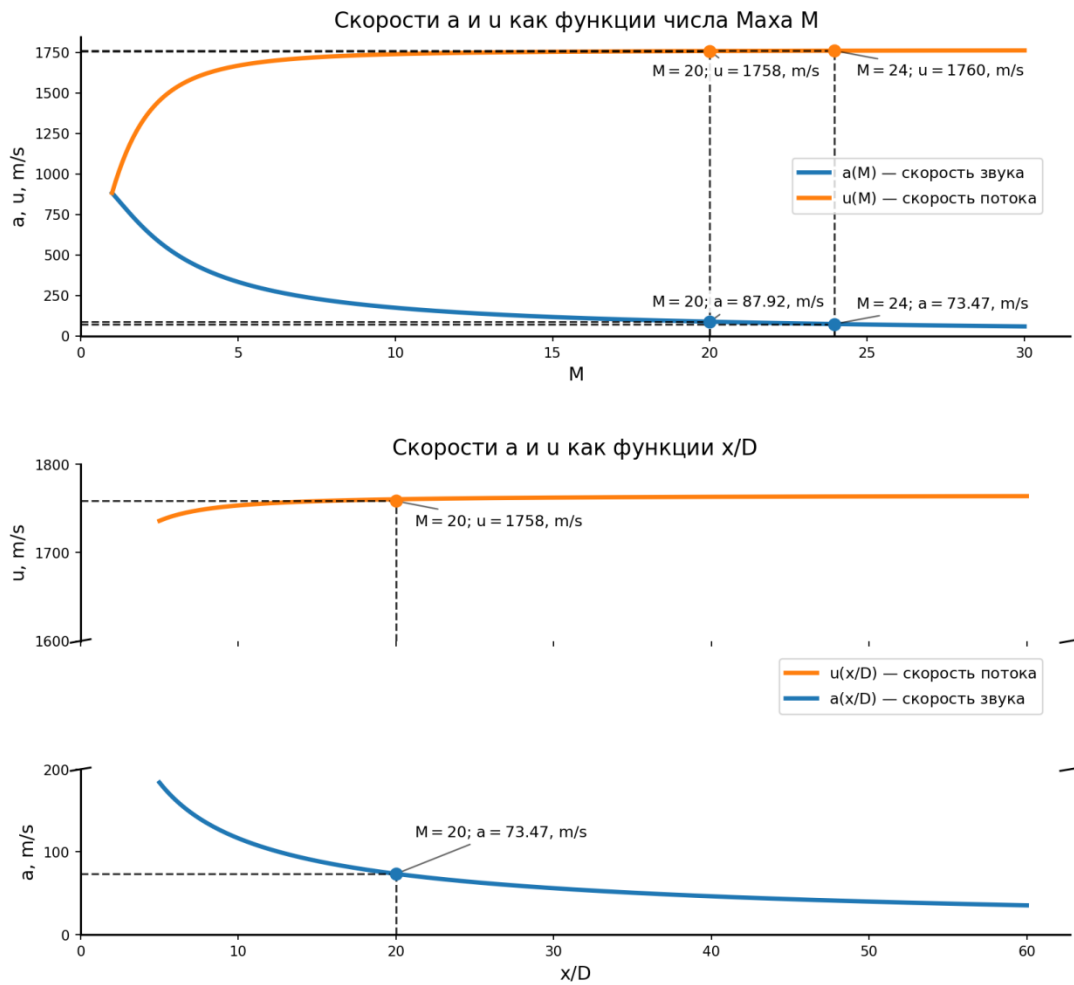


Рис. 2.2.4 Зависимость скорости звука, a , и скорости потока, u , в расширительной камере: от числа Маха M (верхний график), точками отмечено положение, соответствующее $M = 24$; от x/D (нижний график), точками отмечено положение соответствующее $x/D = 10/0.5$.

4. Число Маха, M :

$$M = \frac{u}{a}, \quad (2.2.7)$$

где u – скорость потока в конкретной его точке, a – местная скорость звука.

Значения M были рассчитаны с использованием следующей формулы [113,124]:

$$M(y) = \frac{y-2}{y}; y = 3.26 \left(\frac{x}{D} - 0.075 \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (2.2.8)$$

где x/D – отношение расстояния от критического сечения сопла до зоны наблюдения к диаметру сопла. Для типичных условий эксперимента в работе [116] и в данной работе $x/D = 20$, было найдено $M \approx 24$.

Для сверхзвукового участка струи с большими числами Маха ($M \geq 4$) формулы для оценки температуры и концентрации являются асимптотическим приближением. Это удовлетворяет полученной оценке $M \approx 24$.

5. Температура гелия в пучке при $M \geq 4$:

$$T = T_0 \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-1} \quad [114,124] \quad (2.2.9)$$

При $M = 24$ и $T_0 = 300$ К трансляционная температура молекулярного пучка составляет $T \approx 1.6$ К – см. также **Рис. 2.2.5**.

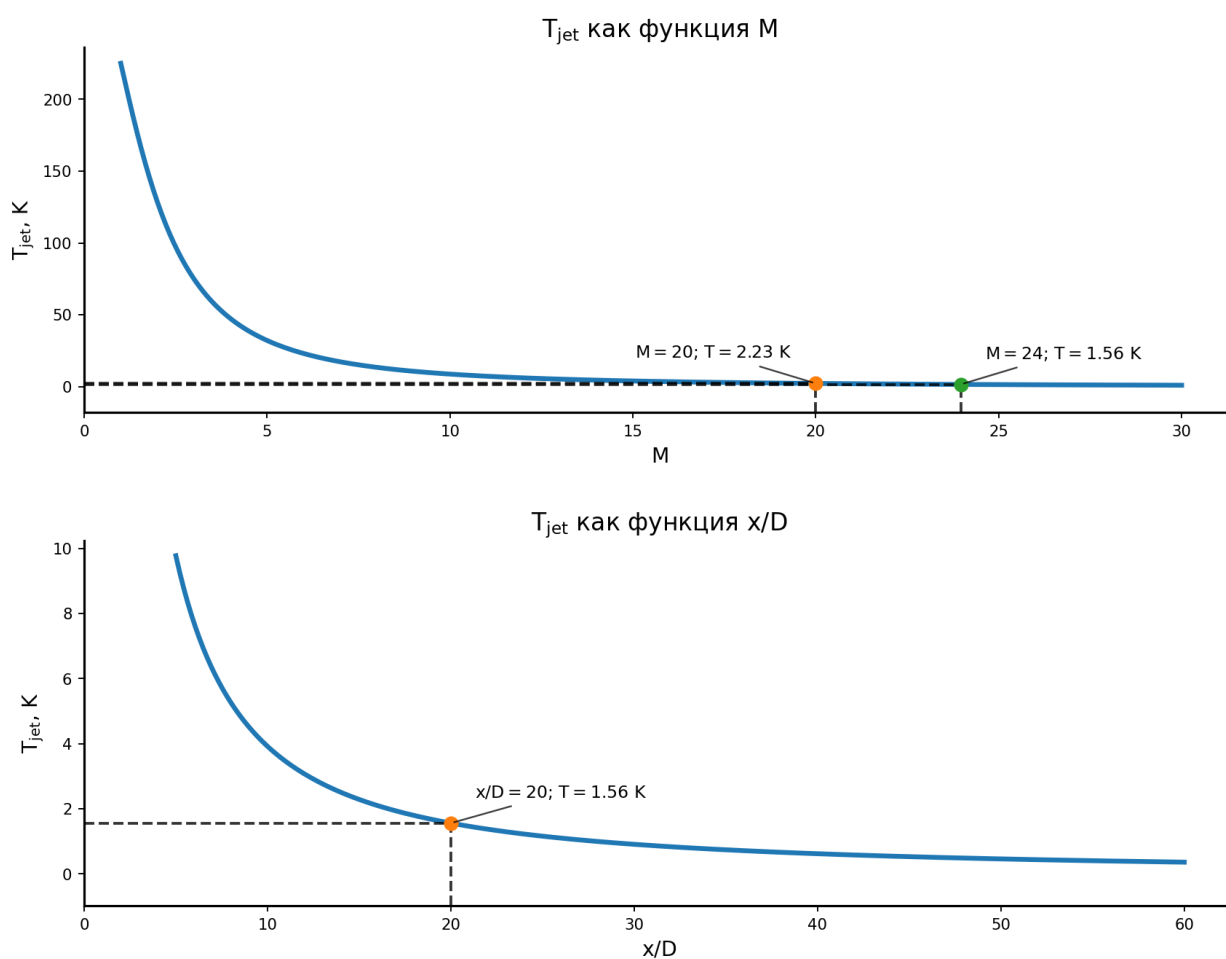


Рис. 2.2.5 Температура молекулярного пучка, T_{jet} в зависимости от: числа Маха M (верхний график); отношения x/D (нижний график), где x – расстояние от сопла до точки наблюдения, D – диаметр сопла.

6. Концентрация гелия в пучке при $M \geq 4$:

$$n = n_0 \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2\right)^{-1/(\gamma-1)} \quad [113,124], \quad (2.2.10)$$

где $n_0 = p_{He}/kT_0$ – концентрация He в источнике, $T_0 = 300$ К.

При $p_{He} = 20$ атм ($n_0 = 5.38 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), $x/D = 20$ концентрация гелия составляет $n = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Это значение примерно в $2 \cdot 10^2$ раз больше, чем следует из текста статьи [116] и при соотношении $[ICl]/[He] \approx 10^{-5}$ примерно соответствует концентрации $[ICl] \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

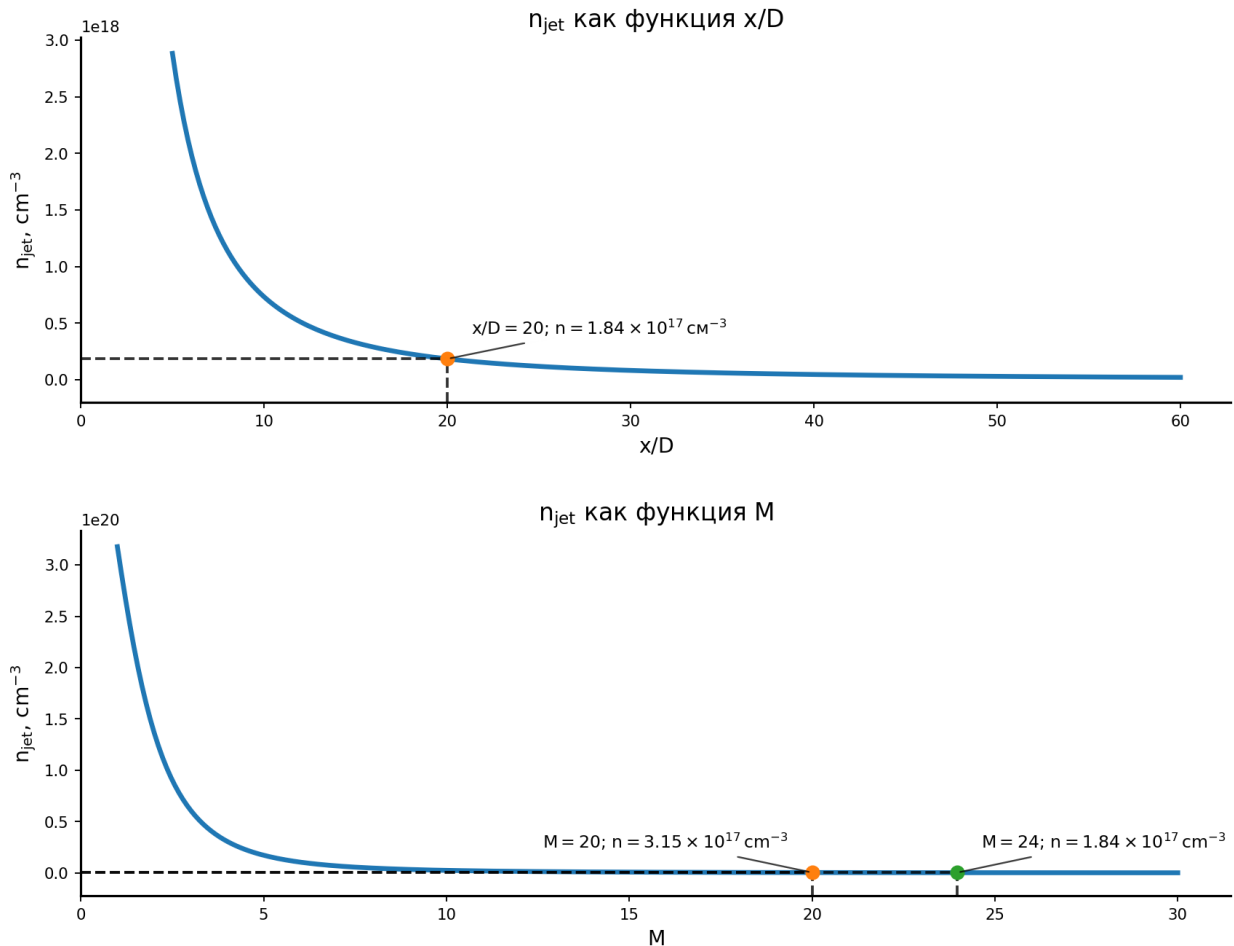


Рис. 2.2.6 Графики изменения концентрации гелия в молекулярном пучке: в зависимости от числа Маха M (верхний график); в зависимости от x/D (нижний график).

7. Размер газового облака при $M \geq 4$:

$$r = \left[\frac{27}{256} \left(\frac{5}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \tau_0 \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{\frac{3}{2}} D^2 \sqrt{R_M T_0} \right]^{1/3} \quad [124], \quad (2.2.11)$$

При $M = 24$, длительности импульса $\tau = 200$ мкс, $T_0 = 300$ К и диаметром сопла $D = 0.5$ мм размер составляет $r \approx 2.43$ см, с диаметром сопла $D = 1.0$ мм – $r \approx 3.86$ см.

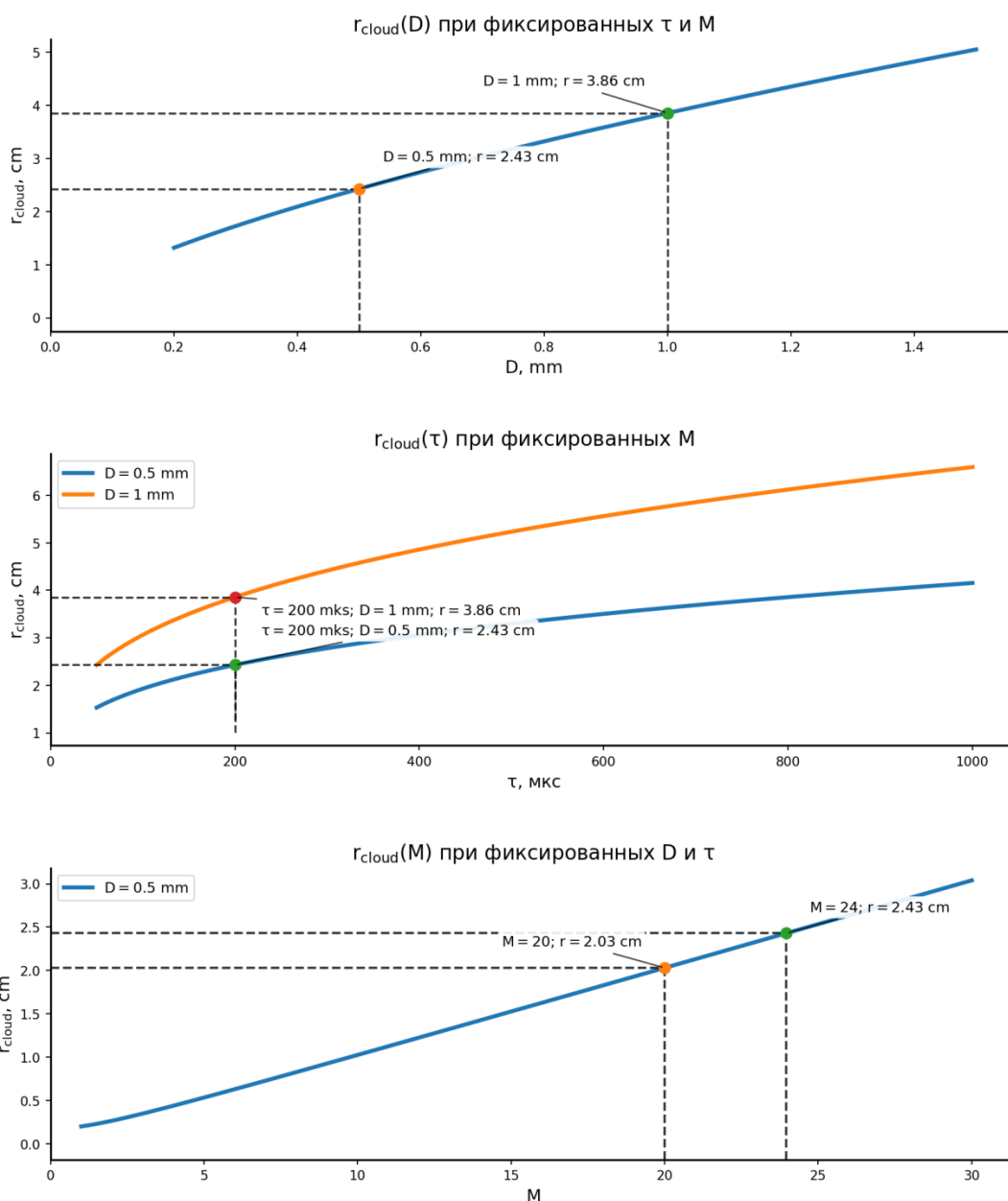


Рис. 2.2.7 Графики зависимости размера газового облака r (сверху вниз): от диаметра D при $M \approx 24$, $\tau \approx 200$ мкс; от времени открытия клапана τ при $M \approx 24$ для диаметров $D = 0.5$ и 1.0 мм; от числа Маха M при $\tau \approx 200$ мкс для диаметров $D = 0.5$ и 1.0 .

2.2.3. Выбор условий, оптимальных для наблюдения люминесценции комплексов $\text{RgICl}(\text{IP})$ или продуктов их преддиссоциации.

Проведённый в предыдущем разделе анализ позволил определить оптимальные условия для работы с насосом со скоростью откачки по гелию

$1.35 \cdot 10^3$ л/с. Для измерения спектров возбуждения люминесценции ВДВ-комплексов RgICl в валентных и ИП-состояниях, продуктов их преддиссоциации, а также спектров люминесценции были выбраны следующие экспериментальные параметры:

1. Критический диаметр сопла $\approx 0.5 - 1.0$ мм, длительность импульса порядка 200 мкс.

2. Давление гелия в резервуаре вплоть до 30 атм, отношение концентраций других инертных газов Rg = He, Ne, Ar, к концентрации He – $[Rg]/[He] \approx 1\%$.

3. Согласно соотношениям (2.2.8) и (2.2.9) для сверхзвукового режима с $M \geq 4$ концентрация гелия в расширительной камере убывает пропорционально $\sim (1/M^2)^{1.5}$ т.е. $\sim 1/M^3$, а трансляционная температура – пропорционально $\sim 1/M^2$. Для условия $M = 24$, $p_{He} = 20$ атм и $T_0 = 300$ К составляют: $n \approx 5.38 \cdot 10^{20}$ см⁻³, $T \approx 1.5$ К (см. анализ формул (2.2.8) – (2.2.10)).

4. Расстояние x от сопла до области пересечения с лазерными пучками варьировалось таким образом, чтобы получить достаточно большую концентрацию комплексов RgICl(X) при достаточно низкой вращательной температуре (см. анализ формул (2.2.8) – (2.2.10)).

5. При оптимальных условиях концентрация ICl(X) в зоне наблюдения оценивалась как не ниже $2 \cdot 10^{12}$ см⁻³, а, например, для RgICl(X) – не ниже $4 \cdot 10^{11}$ см⁻³, и, вероятно, может быть значительно больше (см. анализ работ [96,99]) с учётом Маховской фокусировки. Ожидаемые концентрации комплексов RgICl(X) в максимуме пучка составляют $\approx (0.8 - 4) \cdot 10^{12}$ см⁻³.

2.2.4. Оценка концентрации комплексов RgICl(A), RgICl(IP) и сигналов при измерении спектров люминесценции.

Для оценки достижимых концентраций комплексов RgICl(A) и RgICl(IP), а также уровня сигнала при измерении спектров люминесценции были рассмотрены характерные условия эксперимента. Исходя из того, что в зоне наблюдения

концентрация комплексов в основном состоянии составляет $[RgICl(X)] \approx 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, а возбуждение осуществлялось лазерными пучками с диаметром порядка $d = 4$ мм и энергией ~ 2 мДж/импульс для длины волн λ_1 и ~ 0.1 мДж/импульс для λ_2 (среднее значение в используемом диапазоне волновых чисел ν_2).

Число комплексов в основном состоянии $RgICl(X)$.

При вращательной температуре $T_{rot} \approx 2$ К (выше были приведены значительно меньшие значения по эмпирической формуле (2.2.2), но мы считаем, что именно это – реалистичная оценка) значительная часть комплексов заселяет нижележащие вращательные уровни. Поэтому для оценки относительной концентрации комплексов было принято, что не менее половины комплексов находится в основном состоянии с узким распределением по J – около $J_X \approx 5$. То есть $[RgICl(X, \nu_X = 0, J_X \approx 5)] \approx 0.5 \cdot [RgICl(X)] \approx 2.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

Поперечный размер молекулярного пучка при типичных условиях эксперимента составляет $d \approx 2 - 4$ см (см. Рис. 2.2.7), что существенно больше диаметра лазера (цилиндр длиной $L \approx 2$ см и диаметром $d = 0.4$ см). Поэтому объём взаимодействия определяется размером лазерного пятна, а концентрацию комплексов в нем можно принять однородной. Тогда объём пересечения молекулярного пучка с лазером:

$$V = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot L \approx \pi \cdot (0.2 \text{ см})^2 \cdot 2 \text{ см} \approx 0.5 \text{ см}^3 \quad (2.2.12)$$

Число комплексов в состоянии $[RgICl(X, \nu_X = 0, J_X \approx 5)]$ в зоне взаимодействия: $N_X \approx [RgICl(X, \nu_X = 0, J_X \approx 5)] \cdot V \approx 2.5 \cdot 10^{11} \cdot 0.5 \approx 1.25 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, то есть примерно $1.3 \cdot 10^{11}$ комплексов $[RgICl(X, \nu_X = 0, J_X \approx 5)]$.

Возбуждение комплекса $RgICl(X)$ в валентное состояние $RgICl(A)$.

Плотность излучения в импульсе с энергией 4 мДж/импульс ($N_{photon} = \frac{E}{hc/\lambda_1} \approx 1.1 \cdot 10^{16}$ фотон/импульс при $\lambda_1 = 550$ нм) при площади поперечного сечения лазерного пучка $S = 0.126 \text{ см}^2$ и длительности импульса $\tau_{\lambda_1} = 8 \cdot 10^{-9}$ с (длительность импульса на полувисоте) равна:

$$\Phi_{\lambda_1} \approx \frac{N_{photon}}{S \cdot \tau_{\lambda_1}} \approx \frac{1.1 \cdot 10^{16}}{0.126 \cdot 8 \cdot 10^{-9}} \approx 1 \cdot 10^{25} \frac{\text{фотон}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \quad (2.2.13)$$

Тогда при эффективном сечении поглощения перехода $\text{RgICl}(X) \leftarrow \text{RgICl}(A)$ равном $\sigma_1 \approx 1.4 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, среднее число фотонов λ_1 , поглощённых одной частицей за время лазерного импульса характеризуется величиной:

$$\sigma_1 \cdot \Phi_{\lambda_1} \cdot \tau_{\lambda_1} \approx 1.4 \cdot 10^{-14} \cdot 1 \cdot 10^{25} \cdot 8 \cdot 10^{-9} \approx 1120 \gg 1 \quad (2.2.15)$$

Это указывает на насыщение поглощения. В данном случае значительная часть комплексов $[\text{RgICl}(X, \nu_X = 0, J_X \approx 5)]$ «переберётся» в валентное состояние $\text{RgICl}(A)$. Для дальнейших оценок было принято, что примерно половина комплексов заселяется в состояние A : $[\text{RgICl}(A)] \approx 0.5 [\text{RgICl}(X, \nu_X = 0, J_X \approx 5)] \approx 1.3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$.

Переход $\text{RgICl}(A)$ в ИП-состояние $\text{RgICl}(IP)$.

На втором этапе применения двухступенчатой двухцветной схемы возбуждения OODR комплексы $\text{RgICl}(A)$ переходят в вышележащие ИП-состояния $\text{RgICl}(IP)$ с поглощением второго фотона λ_2 . Условия фокусировки были приняты аналогичными λ_1 в рамках проводимой оценки, а энергия импульса ~ 0.1 мДж/импульс. При эффективном сечении поглощения перехода $\text{RgICl}(IP) \leftarrow \text{RgICl}(A)$ равном $\sigma_2 \approx 1.5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2$, было принято время жизни состояния A равное $\tau_A \approx 50$ пс. Тогда:

$$\sigma_2 \cdot \Phi_{\lambda_2} \cdot \tau_A \approx 1.5 \cdot 10^{-13} \cdot 2.2 \cdot 10^{23} \cdot 5 \cdot 10^{-11} \approx 1.6 > 1 \quad (2.2.16)$$

Таким образом, за время жизни $\text{RgICl}(A)$ переход в ИП состояние реализуется в близком к насыщению режиме поглощения. Следуя принятой процедуре оценки, было принято, что в ИП состояния переходит порядка половины комплексов $\text{RgICl}(A)$: $[\text{RgICl}(IP)] \approx 0.5 [\text{RgICl}(A)] \approx 7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

Сечения σ_1 и σ_2 в расчётах приняты как типичные значения эффективных сечений сильных дипольно-разрешённых переходов порядка $10^{-14} - 10^{-13} \text{ см}^2$.

Оценка уровня регистрируемого сигнала.

Излучение комплексов регистрировалось с помощью системы «монохроматор МДР-2 + конденсор + ФЭУ». Диаметр собирающей линзы $D \approx 6$ см,

значение числа диафрагмы f равно $f/2.5$. Доля излучения, попадающая в апертуру при размещении линзы на расстоянии порядка её фокусного расстояния, определяется через телесный угол апертуры и при малых углах, для её оценки справедлива формула:

$$\eta_{aperture} \approx \frac{\Omega}{4\pi} \approx \frac{1}{16 \cdot 2.5^2} \sim 10^{-2} \quad (2.2.17)$$

При квантовом выходе эмиссии электронов ФЭУ $\eta_{PMT} \approx 0.1$ в регистрируемой спектральной области, интегральный сигнал, регистрируемый системой равен:

$$\eta = \eta_{PMT} \cdot \eta_{aperture} \sim 10^{-3} \quad (2.2.18)$$

Тогда число фотоэлектронов, регистрируемых за 1 импульс:

$$N \sim N_{state} \cdot \eta \sim 2.5 \cdot 10^5 \quad (2.2.19)$$

Даже с учётом дополнительных потерь (на оптических элементах, неполного радиационного выхода и т.п.), уменьшив приведённую оценку на 1 – 2 порядка, ожидаемый интегральный сигнал был оценён на уровне не ниже $10^3 - 10^4$ фотонов/имп. При частоте повторения лазерных импульсов 10 Гц это соответствует $\geq 10^4 - 10^5$ имп/с в интегральном канале. Если ширина наблюдаемого спектра люминесценции составляет 100 нм, а спектр регистрируется с разрешением 0.2 нм, то средний сигнал должен быть не ниже 100 имп/с. Такой уровень сигнала является более чем достаточным для уверенной регистрации спектров люминесценции комплексов RgICl и продуктов их предиссоциации.

2.3. Методы анализа данных.

2.3.1. Метод определения истинных спектров люминесценции.

Измерение истинных спектров люминесценции в контексте изучения ВДВ комплексов – это радиометрический метод, позволяющий измерять «истинную» (откалиброванную) интенсивность люминесценции комплекса или двухатомной молекулы, $I(\lambda)$. Другими словами, прокалибровав систему для регистрации спектров в относительных единицах, можно проводить количественное сравнение спектров между собой. Для такого перевода регистрируемого сигнала, $I^*(\lambda)$, в

«истинный спектр», $I(\lambda)$, необходимо знать спектральную чувствительность всей системы регистрации (оптические элементы + монохроматор + детектор) – $S_{hv}(\lambda)$ [125].

Любой спектр излучения, измеренный в какой-либо спектральной области комбинацией «диспергирующая система/приёмник излучения» (конденсор/монохроматор/ФЭУ в данной работе), даст искажённый спектр $I^*(\lambda)$ из-за дисперсии показателя преломления материала линз конденсора и зависимостей коэффициента отражения зеркал монохроматора и дифракционной решётки и чувствительности ФЭУ, $S(\lambda)$, от длины волны. Поэтому функция пропускания диспергирующей системы $E(\lambda)$, т.е. зависимость отношения интенсивности излучения, выходящего из прибора к входящему в него, зависит от длины волны. Далее под функцией чувствительности системы в данной работе будет пониматься $S_{hv}(\lambda) = E(\lambda) \cdot S(\lambda)$. Поэтому для получения истинного спектра излучения необходимо исправить $I^*(\lambda)$ на $S_{hv}(\lambda)$:

$$I(\lambda) = \frac{I^*(\lambda)}{S_{hv}(\lambda)} \quad (2.3.1)$$

На практике калибровка системы регистрации для получения $S_{hv}(\lambda)$ производится с помощью эталонных источников излучения или известных эталонных спектров. В первом случае используют стандартный источник излучения (как правило, лампу с известной спектральной интенсивностью излучения), во втором – хорошо изученный спектр люминесценции.

В настоящей работе использовалась схема калибровки, приведённая на **Рис. 2.3.1.**

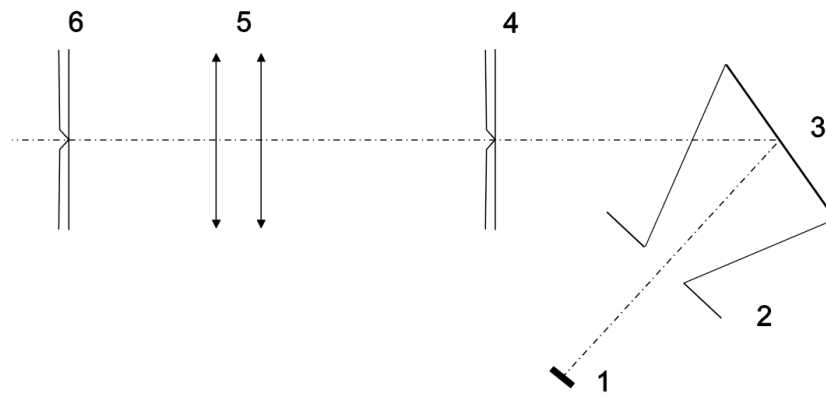


Рис. 2.3.1 Экспериментальная схема установки для калибровки системы конденсор/монохроматор/ФЭУ: 1 – ленточная лампа, 2 – ирисовая диафрагма, 3 – калиброванный диффузный рассеиватель WS-1, 4 – имитатор источника излучения (щель), 5 – конденсор, 6 – входная щель монохроматора [125].

Принципиально важно, чтобы геометрия при калибровке была идентична геометрии при измерениях спектров: расстояние от входной щели 6 до конденсора 5 были одинаковы, расстояние от конденсора до имитатора источника света 4 было равно расстоянию от конденсора до зоны излучения в эксперименте. Процедура калибровки проведена согласно работе [125] и включала в себя измерение выходного сигнала, детектируемого системой конденсор/монохроматор/ФЭУ при известной величине входного сигнала (по эталонному источнику излучения). Диаметр отверстия ирисовой диафрагмы, 2, подбирался таким образом, чтобы излучение ламп попадало только на отражающую поверхность рассеивателя 3, плоскость которого располагалась под углом $\approx 45^\circ$ к осевой линии, проходящей через центры рассеивателя, 3, щели, 4, конденсора, 5, и входной щели монохроматора, 6. Отношение диаметра светового пучка в плоскости перпендикулярной оптической оси к расстоянию от её центра, 3, до центра щели, 4, $\frac{d_{WS-1}}{l\sqrt{2}}$ (d_{WS-1} – диаметр отражающей поверхности, 3, l – расстояние от её центра до центра щели, 4) был равен относительному отверстию монохроматора. Щель, 4, служила имитатором точечного или линейного источника света. Её ширина изменялась в диапазоне от 0 до 4 мм, а высота задавалась листком чёрной бумаги с вырезанной щелью.

В данной работе для описанной выше экспериментальной установки в дополнительных экспериментах проводилась калибровка системы конденсор/монохроматор МДР-2/ФЭУ100 с конденсором, сфокусированным на $\lambda = 375$ нм в спектральной области 200 – 630 нм с помощью откалиброванных ленточной лампы с вольфрамовой нитью накаливания СИРШ8.5-200 и дейтериевой лампы ДДС-30. Все приведённые в данной работе спектры люминесценции, откорректированы на функцию чувствительности регистрирующей системы и представлены в относительных единицах для интенсивности, то есть их можно считать «истинными».

Результирующая функция $S_{hv}(\lambda)$ зависит как от размеров имитатора света, 4, так и от ширины щели монохроматора. Приведённые на **Рис. 2.3.2** функции чувствительности $S_{hv}(\lambda)$ подтверждают это.

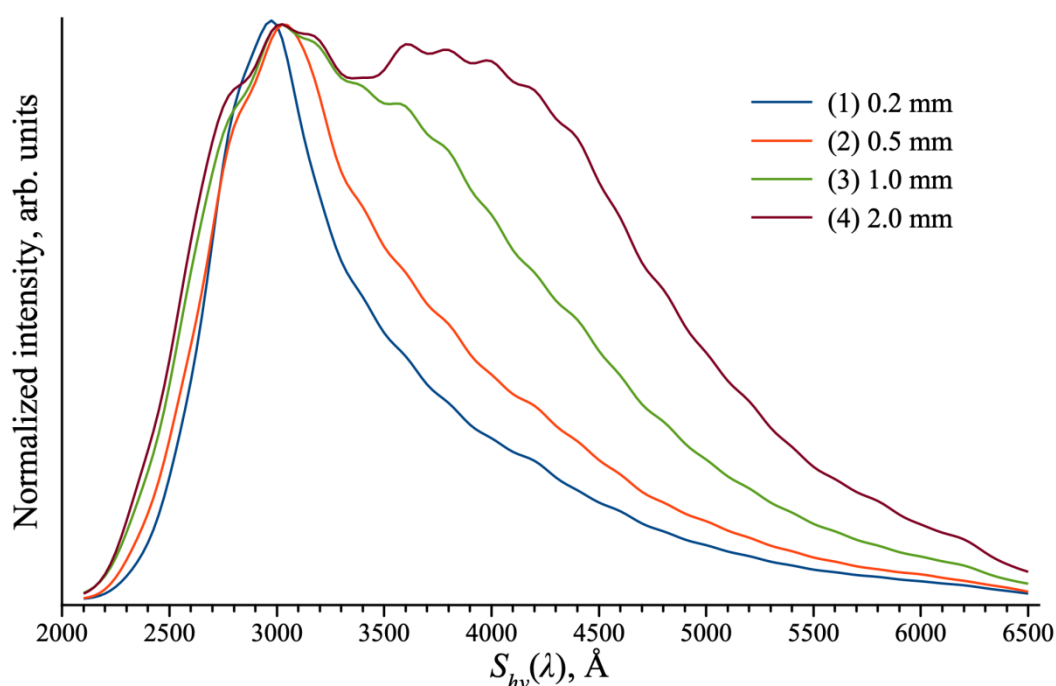


Рис. 2.3.2 Функция чувствительности $S_{hv}(\lambda)$ монохроматора МДР-2 с решёткой 1200 шт/мм и ФЭУ-100, №1695; функция чувствительности определена с помощью калиброванной ленточной лампы с вольфрамовой нитью накаливания СИРШ8.5-200 и дейтериевой лампы ДДС-30. Использовалась щель имитатора шириной 0.2 мм и высотой 6 мм; щели монохроматора шириной 0.2 мм (1), 0.5 мм (2), 1.0 мм (3) и 2.0 мм (4) [125].

Поэтому калибровки должны выполняться при всех размерах имитатора света и щелей, которые используются в эксперименте.

2.3.2. Определение коэффициентов ветвления (*branching ratios*).

Коэффициенты ветвления – это вероятности распада возбуждённых состояний комплексов по всем возможным каналам, то есть распада ВДВ комплексов в результате преддиссоциации (ЭП, КП) или их собственной люминесценции [125]. Метод их определения основан на сравнении интенсивностей люминесценции, соответствующих различным каналам распада. В кинетических терминах коэффициент ветвления (BR_i) равен отношению вероятности (скорости) распада комплекса по конкретному i -му каналу к суммарной вероятности всех каналов распада (см. также раздел 1.3.2).

Для ВДВ комплексов возбуждённые состояния распадаются по нескольким каналам, суммарная вероятность которых равна 1. Поэтому 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, $\sum_i I_i(\lambda)$:

$$BR_i = \frac{I_i(\lambda)}{\sum_i I_i(\lambda)} \quad (2.3.2)$$

В данной работе коэффициенты ветвления для ВДВ комплексов RgICl определяются как вероятность заселения конкретного электронного состояния молекулы ICl, образовавшейся в результате КП или ЭП комплекса. Если КП и ЭП комплекса энергетически невозможны, то основным каналом возбуждённого состояния комплекса остаётся его радиационный распад. В этом случае в спектре наблюдается люминесценция самого комплекса.

Поскольку методы определения коэффициентов ветвления предполагают использование измеренных относительных интенсивностей переходов, то без знания «истинных спектров» люминесценции провести такой количественный

анализ невозможно. Поэтому в данной работе все спектры люминесценции были откорректированы на спектральную функцию чувствительности (см. предыдущий раздел 2.3.1). Для определения отношения интенсивностей полос отдельных переходов к общей интенсивности излучения в нашей экспериментальной установке использовались два канала регистрации – спектральный и интегральный каналы (для нормировки). Применение двухканальной схемы обеспечивало корректное измерение относительных интенсивностей.

Знание коэффициентов ветвления помогает детально изучать динамику распада ВДВ комплексов, поскольку позволяет анализировать каналы распада возбуждённых состояний, а также получить вероятность реализации каждого из них. Равные или сопоставимые значения BR_i для различных каналов могут указывать на конкурирующие пути распада, но предположения о замешивании состояний требуют дополнительного анализа.

К настоящему моменту нами была найдена лишь одна работа *T.A. Stephenson et al.* [126], где экспериментально были определены колебательные коэффициенты ветвления для ВДВ комплекса $\text{NeIBr}(A, v_A = 12 - 18)$ методом ЛИФ-спектроскопии. Для ИП состояний ВДВ комплексов публикаций, где коэффициенты ветвления определялась бы напрямую, в доступной литературе обнаружено не было. Соответствующие оценки не проводится никем, кроме нашей научной группы (см. [127] и последующие работы).

Таким образом, установка, которая применялась в данной работе объединяет в себе преимущества нескольких методик: OODR, с регистрацией спектров возбуждения и действия, *pump-probe*, возможность регистрировать «истинные спектры» люминесценции, а также возможность изучать временные характеристики ВДВ комплексов. Всё это делает нашу экспериментальную систему мощным инструментом для всестороннего исследования ВДВ комплексов RgICl , обеспечивая представление как об их структурно-энергетических особенностях, так и о динамике распада.

2.3.3. Определение энергии связи D_0 .

KER. Кинетическая энергия разлёта.

При распаде комплекса часть энергии преобразуется в кинетическую энергию разлёта фрагментов (*kinetic energy release*, KER) – это высвобождаемая кинетическая энергия, переходящая в движение фрагментов комплекса RgICl после его преддиссоциации из возбуждённого состояния. Энергия распада распределяется между внутренней энергией образовавшихся фрагментов (например, вращательную) и в кинетическую энергию движения (собственно, KER).

Для оценки KER используют законы сохранения энергии, импульса и момента импульса. Согласно классической модели распада при сохранении полного момента импульса системы часть орбитального момента переходит во вращение фрагмента ICl. При этом связь между вращательной энергией и KER может быть оценена с помощью следующей формулы [4]:

$$KER = E_{ICl(S, v_S)}^{rot} \frac{\mu_{ICl}}{\mu_{RgICl}} \frac{r_e^2}{b^2}, \quad (2.3.3)$$

где S – электронное состояние, в котором обнаружен фрагмент ICl, $E_{ICl(S, v_S)}^{rot}$ – вращательная энергия ICl, μ_{ICl} и μ_{RgICl} – приведенные массы молекулы ICl и комплекса RgICl соответственно, r_e – равновесное расстояние в молекуле ICl, b – расстояние между прямыми линиями, вдоль которых разлетаются фрагменты распада на большом расстоянии относительно центра масс комплекса.

Энергетический баланс распада связывает энергию возбуждения комплекса и энергию связи D_0 , внутреннюю энергию продуктов распада и KER. Например, оценка энергии связи основного состояния, $D_0^{X,0}$, комплекса RgICl($X, 0, 0$) задаётся формулой:

$$E_{ICl}(v_S, J_S^{max}) = hv_1 - D_0^{X,0} - KER, \quad (2.3.4)$$

где $E_{ICl}(v_S, J_S^{max})$ – наибольшая энергия образовавшегося фрагмента в результате преддиссоциации комплекса RgICl относительно состояния ICl($X, 0$), v_1 – волновое число возбуждающего лазера в см^{-1} .

Для определения D_0 используют спектры возбуждения люминесценции свободной молекулы ICl в переходе ICl(IP, $\nu_{IP} \leftarrow S, \nu_S - \Delta\nu_S$). Сдвиг полос комплекса относительно полос свободной молекулы (синий сдвиг) определяется разностью энергий связи в электронных состояниях (см. **Рис. 2.3.3**):

$$\Delta\nu = \nu_{vdW} - \nu_{ICl} \approx D_0^{S,\nu_S} - D_0^{X,0}, \quad (2.3.5)$$

где ν_{vdW} – положение полосы для перехода в комплексе RgICl($S, \nu_S, n_S \leftarrow X, 0, 0$), ν_{ICl} – положение соответствующей полосы свободной молекулы ICl, $D_0^{X,0}$ и D_0^{S,ν_S} – энергия связи комплекса в состояниях RgICl($X, 0, 0$) и RgICl(S, ν_S, n_S) соответственно.

Таким образом, метод с использованием KER позволяет находить D_0^{S,ν_S} при известном $D_0^{X,0}$. Оценки $D_0^{X,0}$ и D_0^{S,ν_S} по величине синего сдвига обычно рассматриваются как нижняя граница энергии связи.

Величина энергии связи позволяет определить из какой конфигурации происходят наблюдаемые переходы в комплексе – T -образной или линейной. Момент импульса при распаде комплекса сохраняется, поэтому часть орбитального момента переходит во вращение молекулы, если комплекс распадается не в линейной конфигурации. Геометрия комплекса в момент распада сильно влияет на распределение энергии: при распаде из линейной конфигурации образовавшаяся молекула ICl почти не получает вращательного возбуждения, и большая часть энергии переходит в поступательное движение, то есть кинетическую энергию. Например, такое наблюдалось для линейного комплекса HeICl(X), возбуждённого в область электронных состояний A или B молекулы ICl [65,122]: его распад сопровождался минимальным вращательным возбуждением ICl, что указало на линейную геометрию при разлёте фрагментов. В случае, когда комплекс находится в T -образной конфигурации, то распад, как правило, приводит к вращению образовавшейся молекулы ICl (так как точка приложения силы смещена относительно центра масс ICl) и меньшая часть энергии распределяется на поступательное движение (кинетическую энергию).

Таким образом, точная оценка KER важна для точной оценки энергии связи комплекса. Так, установив пределы KER для разных переходов между электронными состояниями, возможно оценить нижние и верхние границы энергии связи комплекса $RgICl$ для электронных состояний, между которыми реализуется переход. Поскольку $KER \geq 0$, то игнорирование этого вклада приводит к верхней границе в оценке D_0 – см. формулу (2.3.4). Напротив, использование максимально возможного значения KER даёт нижнюю границу для D_0 . Таким образом неопределённость в значении KER напрямую приводит к неопределённости в определении D_0 .

Например, в случае преддиссоциации ВДВ комплекса $ArICl(A, \nu_A, n_A)$ оценка энергии связи лежит в диапазоне $187 \text{ см}^{-1} \leq D_0^{A, \nu_A=13} \leq 210 \text{ см}^{-1}$ [4]. Данные об энергиях связи состояний $NeICl(X, A, E, \beta)$ и их анализ представлены в работах [18,54,67,75–79]. Во всех экспериментальных работах оценка энергии связи осуществлялась по спектральным сдвигам переходов $NeICl(E/\beta \leftarrow A)$ и $NeICl(A \leftarrow X)$ с использованием оценки вращательной энергии продуктов КП по максимально заселяемому вращательному уровню J^{max} . Однако вблизи предела диссоциации часть энергии может уходить в KER, что приводит к неопределённости в оценке D_0 . Из Таблицы 4.2.1 видно, что разброс в определении D_0 для $NeICl(A, \nu_A, n_A)$ вблизи предела диссоциации, опирающийся на значение J^{max} , чувствителен к учёту KER, как и обсуждалось выше на примере $ArICl(X)$.

Дело в том, что неопределённость метода в значительной степени зависит от того, как определяется J^{max} . Поэтому лучше проводить определение энергии связи напрямую.

Определение энергии связи по положению континуума

В данной методике энергия связи определяется не через разделение энергии между продуктами распада комплекса, а с помощью определения порога связно-свободного оптического перехода, который регистрируется в *pump-probe* спектре.

При такой двухцветной схеме возбуждения ν_2 фиксирован (*probe*) на переходе $ICl(IP, \nu_{IP} \leftarrow A, \nu_A)$, а сканирование по ν_1 (*pump*) приводит к заселению

уровней комплекса в промежуточном состоянии $\text{RgICl}(A, \nu_A, n_A \leftarrow X, 0, n_X)$. Пока возбуждение реализуется в связанную область ППЭ, в спектре наблюдаются связно-связанные переходы – отдельные полосы при $\nu_1(n_A \leftarrow n_X)$ для данной геометрии. При достижении энергии, соответствующей пределу диссоциации для конкретной геометрии комплекса, переход становится связно-свободным, а в спектре появляется континуум. Положение его начала даёт значение пороговой энергии $\nu_1(\text{cont})$ для данной геометрии как граница связанно-свободного перехода в состоянии A . Отличить континуум от иных процессов можно по совокупности следующих признаков, например:

- континуум проявляется как устойчивый резкий рост сигнала с увеличением ν и не имеет дискретной структуры;
- положение континуума смещается на постоянную величину при выборе другой геометрии (через разные ВДВ уровни n_X/n_A);
- континуум наблюдается в обоих каналах регистрации (интегральном и спектральном) и не исчезает при небольшой перестройке λ_{lum} (в отличие от случайного перекрытия линий или рассеянного света).

Тогда определить энергию связи D_{ν_A, n_A}^A состояния $\text{RgICl}(A, \nu_A, n_A)$ можно напрямую из *pump-probe* спектра (см. **Рис. 2.3.3**):

$$D_{\nu_A, n_A}^A = \nu_1(\text{cont}) - \nu_1(n_A \leftarrow n_X) \quad (2.3.6)$$

Здесь важно, что положение континуума и полосы определяются из одного и того же *pump-probe* спектра.

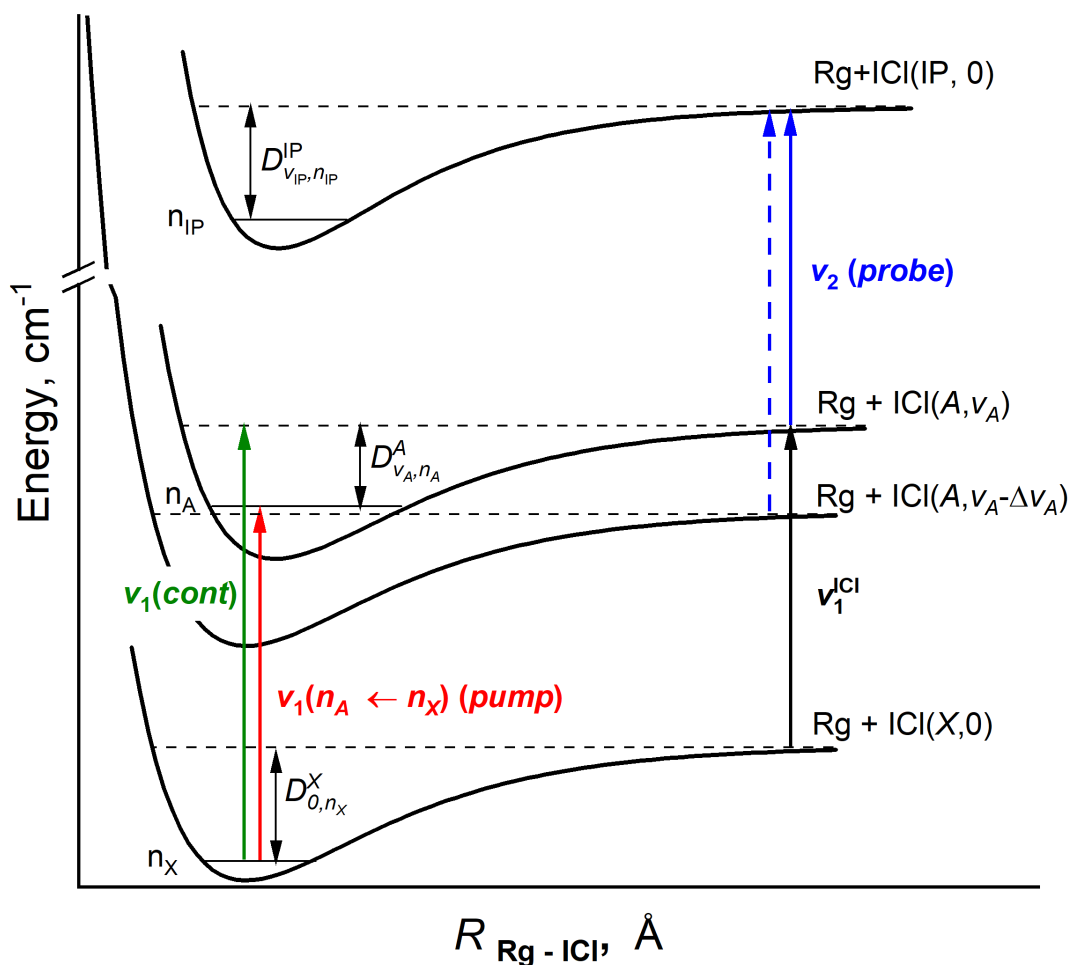


Рис. 2.3.3. Диаграмма энергетических уровней в схеме возбуждения *pump-probe*, иллюстрирующая определение энергии связи для валентных и ИП состояний комплекса RgICl.

Значение энергии связи D_{0, n_X}^X для состояния RgICl(X, 0, n_X) удобно определять относительно перехода v_1^{ICl} в свободной молекуле ICl($A, v_A \xleftarrow{hv_1} X, 0$):

$$D_{0, n_X}^X = v_1(cont) - v_1^{ICl} \quad (2.3.7)$$

Зная D_{v_A, n_A}^A можно определить энергию связи ИП состояний из спектров возбуждения люминесценции комплексов в переходе RgICl(IP, $v_{IP}, n_{IP} \xleftarrow{hv_2} A, v_A, n_A$) – см. **Рис. 4.2.4, Рис. 4.3.14.**

В отличие от косвенного метода определения D_0 , основанного на оценке энергии вращательного возбуждения продуктов распада и учёте KER, метод с регистрацией *pump-probe* спектров не требует восстановления распределения энергии между продуктами распада и устраняет главную неопределённость, связанную с неоднозначным определением KER и J^{max} .

2.3.4. Изотопы и изотопомеры.

Поскольку в области регистрации экспериментальных спектров могут встречаться полосы, относящиеся к различным изотопам (^{35}Cl и ^{37}Cl), входящих в состав молекулы ICl и комплекса RgICl , то знание спектроскопических констант для них позволят определить положение полос, соответствующих переходам различных изотопомеров молекул, и однозначно идентифицировать экспериментальный спектр.

Для молекулы ICl к настоящему моменту из литературы [13,15,16,19,20] известны спектроскопические константы для изотопа ^{35}Cl практически для всех электронных состояний, в то время как для изотопомера ^{37}Cl – лишь для состояний X , B , A [13,19,21]. Вычисление энергий уровней для изотопомера задаётся следующим уравнением [14,129,130]:

$$E_{vJ}^{iso}(\nu, J, \Omega) = \sum_{kl} Y_{kl}^{(0)} \cdot \left(\frac{\mu^{(0)}}{\mu^{iso}} \right)^{\left(l + \frac{k}{2} \right)} \cdot \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^k \cdot [J \cdot (J + 1) - \Omega^2]^l, \quad (2.3.8)$$

где верхний индекс *iso* относится к одному изотопомеру, отличному от наиболее распространённого лёгкого, приведённая масса которого принимается за $\mu^{(0)}$, Y_{kl} – коэффициенты Данхэма, k и l – неотрицательные индексы суммирования, определяющие порядок разложения по колебательной и вращательной компонентам, соответственно, ν и J – колебательное и вращательное квантовые числа, Ω – проекция полного углового момента на ось молекулы ICl .

Коэффициенты Данхэма для молекулярного тяжёлого изотопомера связаны с коэффициентами Данхэма лёгкого изотопомера через выражение [14,130]:

$$Y_{vj}^{iso} = Y_{kl}^{(0)} * \left(\frac{\mu^{(0)}}{\mu^{iso}}\right)^{(l+\frac{k}{2})} \quad (2.3.9)$$

В Таблицах 2.3.1 и 2.3.2 приведены сравнения рассчитанных в настоящей работе и известных из литературы коэффициентов Данхэма для различных изотопомеров. Коэффициенты пересчитывались на основе данных из литературы для изотопа $I^{35}Cl$.

Таблица 2.3.1. Коэффициенты Данхэма для состояния $I^{35}Cl(X)/I^{37}Cl(X)$.

	$I^{35}Cl(X)$ Hedderich [13] (v = 35-73)	$I^{37}Cl(X)$ Hedderich [13] (v = 35-73)	$I^{37}Cl(X)$ Yukiya [21] (v = 2-6)	$I^{37}Cl(X)$ расчёт на основе $I^{35}Cl(X)$ Hedderich [13]
$Y_{0,0}$	0.0	0.0	0.0	0.0
$Y_{1,0}$	384.29416	376.06683	376.07333	376.06801
$Y_{2,0}$	-1.503091	-1.439020	-0.0023877	-1.439429
$Y_{3,0}$	-2.426E-3	-2.274E-3		-2.273E-3
$Y_{0,1}$	0.114157656	0.109322776	0.1093225	0.109322680
$Y_{1,1}$	-0.532643E-3	-0.499081E-3	-0.000498322	-0.499164E-3
$Y_{2,1}$	-1.2991E-6	-1.256E-6	-0.13234E-5	-0.11913E-5
$Y_{3,1}$				
$Y_{4,1}$				
$Y_{5,1}$				
$Y_{0,2}$	-0.0402605E-6	-0.036943E-6	-0.3706E-7	-0.3692E-7
$Y_{1,2}$	-0.20933E-9	-0.1702E-9	-0.2158E-9	-0.1878E-9
$Y_{0,3}$	-0.0180E-12	-0.0354E-12	-0.47E-14	-0.0158E-12

Таблица 2.3.2. Коэффициенты Данхэма для состояния $I^{35}Cl(A)/I^{37}Cl(A)$.

	$I^{35}Cl(A)$ Pardo [12] ($v = 2 - 16$)	$I^{37}Cl(A)$ Yukiya [21] ($v = 0 - 6$)	$I^{37}Cl(A)$ расчёт на основе $I^{35}Cl(A)$ Pardo [12]
$Y_{0,0}$	13742.92	13742.89599	13742.92
$Y_{1,0}$	210.3070328	206.56784	205.8052315
$Y_{2,0}$	-1.4954223	-2.06859	-1.4320859
$Y_{3,0}$	-0.2581378	-0.018036	-0.2419131
$Y_{4,0}$	0.045857243	-3.268E-4	0.042055073
$Y_{5,0}$	-5.2991964E-3		-4.7557945E-3
$Y_{6,0}$	3.752309E-4		3.295446E-4
$Y_{7,0}$	-1.6479738E-5		-1.4163435E-5
$Y_{8,0}$	4.3418405E-7		3.6516973E-7
$Y_{9,0}$	-6.2372815E-9		-5.1335627E-9
$Y_{10,0}$	3.7418284E-11		3.0137693E-11
$Y_{11,0}$			
$Y_{0,1}$	0.08580817	0.08169505	0.08217389
$Y_{1,1}$	-11.06082E-4	-6.9646E-4	-10.36561E-4
$Y_{2,1}$	5.344E-5	-9.054E-6	4.900E-5
$Y_{3,1}$	-4.20142E-6	-4.599E-7	-3.77058E-6
$Y_{4,1}$	6.14451E-8		5.39638E-8
$Y_{5,1}$			
$Y_{0,2}$		-5.158E-8	
$Y_{1,2}$		-1.177E-9	
$Y_{2,2}$		-1.455E-10	
$Y_{0,3}$		-4.84E-14	
$Y_{1,3}$		-1.28E-14	
$Y_{2,3}$		-0.95E-15	

На **Рис. 2.3.4** приведены спектры действия комплексов $HeI^{35}Cl$, в спектральной области которых зарегистрированы переходы для $I^{35}Cl(A, 13 - X, 0)$ и $I^{37}Cl(A, 13 - X, 0)$. Положения полос переходов, вычисленные с использованием коэффициентов Данхэма, приведены в **Таблице 2.3.3**.

Таблица 2.3.3. Энергии переходов для $I^{35}Cl(A, 13 - X, 0)$ и $I^{37}Cl(A, 13 - X, 0)$, рассчитанные с использованием коэффициентов Данхэма, приведённых в **Таблице 2.3.2.**

$I^{35}Cl(A, 13 - X, 0)$, cm^{-1}	$I^{37}Cl(A, 13 - X, 0)$, cm^{-1} (Yukiya [21])	$I^{37}Cl(A, 13 - X, 0)$, cm^{-1} (расчёт)
15947.86	15911.23	15911.59

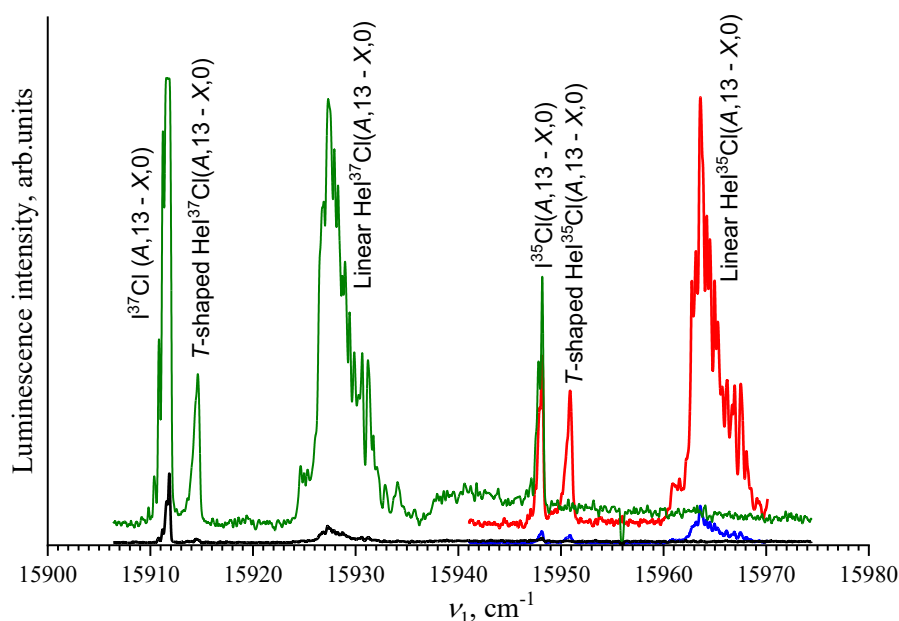


Рис. 2.3.4 Спектры действия комплексов $HeI^{35}Cl$ ($\lambda_2 = 7248.29 \text{ \AA}$ (23191.3 cm^{-1}) переход $I^{35}Cl(\beta, 0 \leftarrow A, 12)$ (красная линия – спектральный канал $\lambda_{lum} = 4283 \text{ \AA}$, синяя – интегральный канал) и $HeI^{37}Cl$ ($\lambda_2 = 7143.18 \text{ \AA}$ (23394.27 cm^{-1}) переход $I^{37}Cl(\beta, 1 \leftarrow A, 12)$ (зелёная линия – спектральный канал $\lambda_{lum} = 4335 \text{ \AA}$, чёрная – интегральный канал).

Видно, что вычисленные для $I^{37}Cl$ коэффициенты в достаточной степени адекватны и рассчитанные энергии переходов хорошо согласуются с положением полос в экспериментальном спектре. Подобным образом были получены коэффициенты Данхэма для всех остальных состояний $I^{37}Cl$ и использовались в настоящей работе для идентификации переходов в экспериментальных спектрах.

2.3.5. Анализ временных зависимостей интенсивности люминесценции.

Для определения времени жизни ВДВ комплексов и продуктов их распада регистрировались временные зависимости интенсивности люминесценции. Методика заключается в следующем: объект исследования (комплекс RgICl или свободная молекула ICl) возбуждался лазерными импульсами в исследуемое состояние, после чего регистрировалась затухающая во времени люминесценция с помощью фотодетектора (использовали систему конденсор/монохроматор/ФЭУ). Таким образом была зарегистрирована зависимость изменения интенсивности люминесценции со временем, $I(t)$. Анализ формы временных зависимостей позволяет получить информацию о динамике комплекса и о времени жизни возбуждённых состояний.

Затухание люминесценции интерпретировалось с помощью кинетической модели, описывающей все основные процессы, происходящие в ВДВ комплексе RgICl или свободной молекуле ICl при возбуждении лазерными импульсами $h\nu_1$ и $h\nu_2$ (или одним из них).

В зависимости от заселяемого состояния для описания возможных процессов был составлен набор кинетических уравнений, удовлетворяющий условиям эксперимента. Для численного решения системы дифференциальных уравнений был применён метод Рунге-Кутты 4 порядка, который считается наиболее стабильным для широкого диапазона задач и даёт большую точность. Решение было реализовано в трех математических пакетах: *Wolfram Mathematica*, *Matlab* и средствами программного кода *Python*. Однако из-за низкого отношения сигнал-шум в экспериментальных временных зависимостях получить достоверные значения времён жизни таким способом не удалось. Применение сглаживающих фильтров также не привело к заметным улучшениям.

Поэтому дальнейший анализ временных профилей основан на предположении моноэкспоненциального затухания регистрируемого сигнала, согласно которому временной профиль люминесценции представляется в виде свёртки с временным профилем лазерного импульса следующим образом [47,128]:

$$I(t) = C \int_0^t I_\lambda(t') \exp\left[-\frac{t' - t}{\tau}\right] dt', \quad (2.3.10)$$

где $I(t)$ – регистрируемый временной профиль люминесценции, $I_\lambda(t')$ – временной профиль лазерного импульса, τ – время жизни исследуемого состояния, C – нормировочная константа. Уравнение (2.3.10) представляет собой полуэмпирическую модель, в которой используется реальный временной профиль возбуждающего лазерного импульса, а значения τ и C подбираются таким образом, чтобы минимизировать ошибку между экспериментальным и рассчитанным профилями.

В частном случае, когда длительность лазерного импульса и время отклика регистрирующей части существенно меньше времени жизни исследуемой системы, затухающий участок сигнала можно аппроксимировать упрощённой моделью:

$$I(t) \approx \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.3.11)$$

Такая аппроксимация производится по «хвосту» кривой, где времена можно считать достаточно удалённым от фронта лазерной линии. В условиях данной работы такое приближение можно считать оправданным. Весь последующий анализ временных профилей в данной работе выполнялся именно в рамках упрощённой моноэкспоненциальной модели.

Глава 3. Теория и методы расчётов

В данной главе описана методика построения ППЭ комплексов $RgICl$ ($Rg = He, Ne, Ar$) для основного, валентных (X, A, A') и ИП (E, β, 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.

3.1. Построение ППЭ $RgICl$.

3.1.1. Модель IDIM PT1.

Для построения ППЭ состояний ВДВ комплексов $RgICl$ 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). Подробное описание метода представлено в работе [132] для ВДВ комплекса ArI_2 и может быть адаптировано на случай гетероядерной молекулы ICl .

Основной идеей IDIM PT1 является представление полного гамильтониана в виде суммы слагаемых, относящихся к атомам и двухатомным фрагментам RgI , $RgCl$ и ICl . При этом атом Rg можно считать сторонним «наблюдателем» (см. раздел 1.2.3), не оказывающим значительного влияния на электронную структуру двухатомной молекулы. Это позволяет применять ТВ и ввести оператор возмущения. Таким образом, гамильтониан ВДВ комплекса представляется в виде суммы двух членов – члена нулевого порядка, \hat{H}_0 , и члена, ответственного за возмущение – \hat{V}_{DIM} :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{DIM}, \quad (3.1.1)$$

где

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{ICl} + \hat{H}_{Rg}, \quad (3.1.1.a)$$

$$\begin{aligned} \hat{V}_{DIM} &= [\hat{H}_{RgI}(R, \theta) - \hat{H}_I - \hat{H}_{Rg}] + [\hat{H}_{RgCl}(R, \theta) - \hat{H}_{Cl} - \hat{H}_{Rg}] \\ &= \hat{V}_{RgI}(R, \theta) + \hat{V}_{RgCl}(R, \theta), \end{aligned} \quad (3.1.1.b)$$

где \mathbf{R} и \mathbf{r} – вектора Якоби (см. **Рис. 1.2.1**), $R = |\mathbf{R}|$ – расстояние от центра масс двухатомной молекулы ICl до атома Rg, r – расстояние между ядрами в молекуле ICl, θ – угол между векторами \mathbf{R} и \mathbf{r} . Расстояния от атома Rg до одного из атомов ICl выражаются через \mathbf{R} , \mathbf{r} и обозначены далее как R_γ ($\gamma = I$ или Cl), соответствующие им углы β_γ определяются как углы между \mathbf{R}_γ и осью молекулы ICl.

Электронные состояния комплекса рассматриваются как произведение волновых функций ICl и Rg в рамках асимптотической модели:

$$|n\Omega\sigma\rangle|Rg\rangle = \sum_{j_A j_B m_A m_B} C_{j_A j_B m_A m_B}^{n\Omega\sigma}(R) |j_A^e m_A\rangle |j_B^e m_B\rangle |Rg\rangle, \quad (3.1.2)$$

где $|n\Omega\sigma\rangle|Rg\rangle$ – электронное состояние комплекса, Ω – проекция полного углового момента на ось молекулы, $\sigma = \pm 1$ – чётность относительно отражения в плоскости, содержащей ось молекулы ICl, $C_{j_A j_B m_A m_B}^{n\Omega\sigma}$ – коэффициенты Клебша-Гордона, $|j_A^e m_A\rangle$ – электронное состояние атома, где j_A^e и m_A – полный угловой момент и магнитное квантовое число атома A соответственно, n – остальные квантовые числа. Валентные состояния асимптотически сходятся к состоянию нейтральных атомов, ИП состояния корректнее рассматривать в рамках базиса – состояний пары анион-катион.

3.1.2. Базис ИП состояний ICl и матричная форма потенциала.

Поскольку ИП состояния 1-го яруса молекулы ICl коррелируют с пределом диссоциации $I^+(^3P_2) + Cl(^1S_0)$, а атом Cl имеет большее сродство к электрону, чем атом I, и следовательно больший потенциал ионизации, то волновые функции ИП состояний $E0^+$, $\beta 1$ и $D'2$ можно разложить по ионному базису (случай Гунда с) $|J_{I^+}, \Omega\rangle |J_{Cl^-} = 0, \Omega_{Cl^-} = 0\rangle$:

$$|E0^+, \Omega = 0\rangle = |20\rangle_{I^+} |00\rangle_{Cl^-} \quad (3.1.3.a)$$

$$|\beta 1, \Omega = 1\rangle = |21\rangle_{I^+} |00\rangle_{Cl^-} \quad (3.1.3.b)$$

$$|D'2, \Omega = 2\rangle = |22\rangle_{I^+} |00\rangle_{Cl^-} \quad (3.1.3.c)$$

Было показано, что такое асимптотическое приближение применимо для широкого диапазона межъядерных расстояний вплоть до равновесных расстояний ИП-состояний [133]. В предположении, что спин-орбитальное взаимодействие уже учтено в релятивистских РКР потенциалах для молекулы ICl, уравнение (3.1.4) для матричных элементов удобно разделить на две части:

$$V_{n'\Omega'\sigma', n\Omega\sigma}(R, \theta, r) = \langle Rg | \langle n'\Omega'\sigma' | \hat{V}(R, r, \theta) | n\Omega\sigma \rangle | Rg \rangle \quad (3.1.4)$$

$$\begin{aligned} V_{n'\Omega'\sigma', n\Omega\sigma}(R, \theta, r) \\ = \langle Rg | \langle j_I^{e'} \Omega_I' | \hat{V}(R, r, \theta) | j_I^e \Omega_I \rangle | Rg \rangle \\ + \langle Rg | \langle 00 | \hat{V}(R, r, \theta) | 00 \rangle | Rg \rangle \end{aligned} \quad (3.1.5)$$

Фрагмент $Rg(^1S_0)-I^+(^3P_2)$ даёт два нерелятивистских состояния $^3\Pi$, $^3\Sigma^-$ с потенциалами, обозначенными как V_Π и V_Σ . Фрагмент $Rg(^1S_0)-Cl(^1S_0)$ даёт состояние $^1\Sigma^+$ с потенциалом V_- . Вторая часть в (3.1.5) для $RgCl^-$ даёт следующую простую формулу:

$$\langle Rg | \langle 00 | \hat{V}_{RgCl}(R_{Cl}) | 00 \rangle | Rg \rangle = V_-(R_{Cl}) \quad (3.1.6)$$

Фрагмент RgI^+ в данном атомном базисе описывается диагональной матрицей (см. подробности в гл. 5 работы [62] и ссылки в ней):

$$\tilde{V}(R_I) = \begin{pmatrix} V_\Pi(R_I) & 0 & 0 \\ 0 & V_\Sigma(R_I) & 0 \\ 0 & 0 & V_\Pi(R_I) \end{pmatrix} \quad (3.1.7)$$

Диагональные матричные элементы (3.1.5) с $n'\Omega'\sigma' = n\Omega\sigma$ описывают адиабатические поверхности потенциальной энергии; недиагональные элементы представляют собой матричные элементы взаимодействия между $(n')\Omega'\sigma'$ и $(n)\Omega\sigma$ состояниями. Поскольку потенциалы $V_\Sigma(R_I)$ и $V_\Pi(R_I)$ заданы в базисе проекций относительно осей R_I , и их необходимо привести к общей оси квантования, в качестве которой целесообразно выбрать ось r (I-Cl). Переход между этими осями квантования выполняется поворотом базиса на угол $\beta_1 = \angle(r, R_I)$ с использованием

поворотной матрицы Вигнера. Это приводит к появлению $\sin\beta$ и $\cos\beta$ в выражениях для адиабатических ППЭ и элементов взаимодействия. Окончательные выражения адиабатических ППЭ состояний $E0^+$, β и D' и матричных элементов взаимодействия, представлены следующими выражениями:

$$V_{\beta} = \frac{1}{4} [V_{\Pi}(R_I) (3 - \cos^2 \beta) + V_{\Sigma}(R_I)(1 + \cos^2 \beta)] + V_{-}(R_{Cl}) \quad (3.1.8.a)$$

$$V_E = \frac{1}{6} [3[V_{\Sigma}(R_I) - V_{\Pi}(R_I)] \cos^2 \beta + 5V_{\Pi}(R_I) + V_{\Sigma}(R_I)] + V_{-}(R_{Cl}) \quad (3.1.8.b)$$

$$V_{D'} = V_{\Pi}(R_I) + \frac{1}{2} [V_{\Sigma}(R_I) - V_{\Pi}(R_I)] \sin^2 \beta + V_{-}(R_{Cl}) \quad (3.1.8.c)$$

$$V_{E\beta} = \sqrt{\frac{1}{24}} (V_{\Sigma}(R_I) - V_{\Pi}(R_I)) \sin(\beta) \cos(\beta) \quad (3.1.9.a)$$

$$V_{ED'} = -\sqrt{\frac{1}{24}} (V_{\Sigma}(R_I) - V_{\Pi}(R_I)) \sin^2(\beta) \quad (3.1.9.b)$$

$$V_{\beta D'} = \frac{1}{2} (V_{\Sigma}(R_I) - V_{\Pi}(R_I)) \sin(\beta) \cos(\beta) \quad (3.1.9.c)$$

Подробный вывод таких аналитических выражений для комплексов RgI_2 описан в гл. 5 работы [62] и был адаптирован к комплексам с гетероядерными молекулами.

3.1.3. Учёт дальнего действия: гибридные парные потенциалы.

Метод IDIM PT1 имеет аддитивный характер и в первом приближении не способен описать вклад многочастичных взаимодействий на больших расстояниях. Парные потенциалы были построены в гибридной форме как комбинация короткодействующей $V_{SR}(R_{\gamma})$ и дальнедействующей $V_{LR}(R_{\gamma})$ частей:

$$V(R_{\gamma}) = V_{SR}(R_{\gamma}) - f(R_{\gamma})V_{LR}(R_{\gamma}) \quad (3.1.10)$$

где $f(R_{\gamma})$ – сглаживающая функция, обеспечивающая плавное соединение частей.

Важно отметить, что дальнедействующие члены V_{LR} , в которых взаимодействие Rg с I^+/Cl^- описывается в приближении точечных зарядов,

применимы на больших расстояниях R , но теряют физический смысл на малых расстояниях. В этой области силы определяются преимущественно короткодействующей частью потенциала. Поэтому дальнедействующий вклад V_{LR} уменьшают с помощью сглаживающей функции на малых R [51,134].

Для потенциалов RgI^+ и $RgCl^-$ дальнедействующая часть связана с индукционным и дисперсионным взаимодействиями и представляется в виде (см. раздел 1.2.1 и [5,51]):

$$V_{LR}(R_\gamma) = \frac{D_4}{R_\gamma^4} + \frac{D_6}{R_\gamma^6} + \frac{D_8}{R_\gamma^8} \quad (3.1.11)$$

где D_n – коэффициенты разложения выражаются через поляризуемости атома Rg и дисперсионные коэффициенты:

$$D_n = \frac{1}{2} \alpha_{n/2-1} + C_n \quad (3.1.12)$$

здесь C_n – дисперсионные коэффициенты, $C_4 = 0$, а $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ – статические дипольная, квадрупольная и октупольная поляризуемости атома Rg, соответственно.

ИП состояния $ICl(E, D', \beta)$ коррелируют с пределом $\Gamma^+(^3P_2) + Cl(^1S)$ [10]. Поэтому в расширенных версиях подхода IDIM PT1 учитывается более полный базисный набор в асимптотическом разложении уравнения (3.1.2) (см. работу [132] и ссылки в ней). Однако было показано [133], что асимптотическое разложение, включающее базис только $\Gamma^+(^3P_2)/Cl(^1S)$ состояний, даёт вполне приемлемые результаты.

3.1.4. Поправка Last-George.

В рамках данного подхода парные потенциалы включают индукционное взаимодействие между заряженными частицами I^+ и Cl^- и атомом Rg. В случае взаимодействия Rg с нейтральной молекулой индукционное взаимодействие ICl является искусственным. Для более корректного описания была использована поправка *I.Last* и *T.F.George* [135]. Для этого полностью исключалось индукционное взаимодействие в парных потенциалах:

$$V^*(R_\gamma) = V(R_\gamma) - f^*(R_\gamma) \left(\frac{1}{2} \frac{\alpha_1}{R_\gamma^6} + \frac{1}{2} \frac{\alpha_2}{R_\gamma^8} \right), \quad (3.1.13)$$

где сглаживающая функция $f^*(R_\gamma) = \frac{1}{2}(1 + \tanh(\delta R_\gamma))$ варьировалась по δ для достижения согласия с экспериментальными результатами. Физический смысл поправки состоит в том, что при перекрытии электронных облаков индукционное взаимодействие как приближение становится неприменимым, а эффективная поляризуемость атома Rg может зависеть от R_γ . На больших расстояниях вклад остаётся электростатическим.

3.1.5. Валентные состояния $X/A/A'$.

Аналогичный подход был применён к валентным состояниям $ICl(A1$ и $A'2)$, которые коррелируют с пределом диссоциации $I(^2P_{3/2}) + Cl(^2P_{3/2})$. Для построения ППЭ использовались парные потенциалы $Rg(^1S_0)-X(^2P_{3/2})$, $X = I, Cl$. В нерелятивистском приближении взаимодействие атома $X(^2P)$ с атомом $Rg(^1S_0)$ порождает два электронных терма, $^2\Pi$ и $^2\Sigma^+$, с потенциалами $W^{X\Pi}$ и $W^{X\Sigma}$ соответственно. Учёт спин-орбитального взаимодействия в атоме $X(^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2})$ приводит к смешению Π/Σ компонент и формированию наблюдаемых состояний комплексов.

Из-за спин-орбитального взаимодействия все 36 валентных состояний (с учётом знака $\pm \Lambda$) молекулы ICl являются смешанными, и эти состояния трудно разложить на атомный базисный набор. В соответствии с результатами работы [136], состояния $X0^+$, $A1$ и $A'2$ могут быть представлены в смешанном базисе как:

$$|X, \Omega = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_I \left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle_{Cl} - \left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle_I \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_{Cl} \right) \quad (3.1.14.a)$$

$$|A, \Omega = 1\rangle = \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle_I \left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle_{Cl} \quad (3.1.14.b)$$

$$|A', \Omega = 2\rangle = \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle_I \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle_{Cl} \quad (3.1.14.c)$$

В рамках этого базисного набора окончательные выражения для диабатических ППЭ:

$$V_X = W_{\Pi}^I(R_I) \left[2 \sin^2 \beta_I + \frac{4}{3} \right] + W_{\Sigma}^I(R_I) \left[2 \cos^2 \beta_I + \frac{2}{3} \right] \\ + W_{\Pi}^{Cl}(R_{Cl}) \left[2 \sin^2 \beta_{Cl} + \frac{4}{3} \right] + W_{\Sigma}^{Cl}(R_{Cl}) \left[2 \cos^2 \beta_{Cl} + \frac{2}{3} \right] \quad (3.1.15.a)$$

$$V_{A(A')} = \frac{1}{2} [W_{\Pi}^I(R_I) - W_{\Sigma}^I(R_I)] \cos^2 \beta_I + W_{\Sigma}^I(R_I) + W_{\Pi}^I(R_I) \\ + \frac{1}{6} [3[W_{\Sigma}^{Cl}(R_{Cl}) - W_{\Pi}^{Cl}(R_{Cl})] \cos^2 \beta_{Cl} + 5W_{\Pi}^{Cl}(R_{Cl}) \\ + W_{\Sigma}^{Cl}(R_{Cl})] \quad (3.1.15.b)$$

В настоящей работе анион-катионный базис в рамках IDIM PT1 использовался только для описания ИП-состояний комплекса. Поэтому в рамках асимптотического подхода нерелятивистские парные потенциалы $RgI^+(^3\Pi, ^3\Sigma^-)$ и $RgCl(^1\Sigma^+)$ применялись для расчёта матричных элементов связи в уравнении (3.1.2). Внутримолекулярная часть для ICl задавалась с использованием РКР потенциалов молекулы ICl(IP) [137].

3.2. Полученные ППЭ комплексов $RgICl$, $Rg = He, Ne, Ar$ и основные характеристики.

Все расчёты ППЭ были проведены в среде Matlab. Энергии связи и волновые функции уровней $RgICl$ определялись с использованием программного пакета *WavePacket* в среде *Matlab* [138]. В рамках задачи решалось стационарное уравнение Шредингера. Для представления гамильтониана в координатах R и θ было использовано представление дискретных переменных (*Discrete Variable Representation, DVR*) [139]. Задача решалась прямой диагонализацией матрицы гамильтониана, что дало собственные значения и волновые функции в заданном координатном пространстве (подробнее см. в работах [56]).

3.2.1. ППЭ $ArICl$.

Валентные состояния $ICl(X0^+, A1$ и $A'2)$ коррелируют с пределом диссоциации $I(^2P_{3/2}) + Cl(^2P_{3/2})$. Упрощённая модель, использующая только

атомный базисный набор $I(^2P_{3/2})/Cl(^2P_{3/2})$ и не предполагающая релятивистских поправок, даёт адекватную глубину и геометрию для состояния $ArICl(A)$, но не для состояния $ArICl(X)$. Поэтому ППЭ основного состояния $ArICl(X)$ была построена с использованием результатов *ab initio* расчётов, полученных методом CCSD(T) в работе *A. Valdés et al.* [64]. ППЭ остальных состояний были построены с использованием IDIM PT1 на основе парных потенциалов, доступных из высококачественных *ab initio* расчётов (см. работы [134,135] и ссылки в них).

Полноразмерная ППЭ основного состояния была получена как прямое произведение парного потенциала $ICl(X)$, $U(r)$, полученного на основе экспериментальных результатов, и теоретически рассчитанной ВДВ части $W(R, \theta)$ [64]:

$$V(R, \theta, r) = U(r)W(R, \theta) \quad (3.2.1)$$

Так как молекула ICl обладает дипольными моментами, $d_{ICl(X, 0)} = 1.207$ D, $d_{ICl(A, 6)} = 2.143$ D [26], затем учитывалось дополнительное индуцированное дипольное взаимодействие:

$$V_{dd}(R, \theta) = -\frac{1}{2}\alpha_1 d_{ICl(IP)}^2 \frac{1 + 3 \cos^2 \theta}{R^6} \quad (3.2.2)$$

Валентные состояния $ArICl(X/A/A')$

Из литературных данных известно (см. раздел 1.2.4), что состояние $ArICl(X)$ имеет глобальный минимум в линейной конфигурации ($D_e = 328.10$ см⁻¹, $D_0 = 282.52$ см⁻¹, $R_e = 4.06$), отделённый потенциальным барьером ~ 124.84 см⁻¹ от близкого *T*-образного минимума ($D_e = 230.31$ см⁻¹, $D_0 = 199.32$ см⁻¹, $R_e = 3.94$) [64]. Поэтому обе конфигурации сосуществуют в сверхзвуковом молекулярном пучке. Модель IDIM PT1 даёт неадекватные результаты для состояния X . Рассчитанная в рамках этого подхода ППЭ имеет *T*-образный минимум, аналогичный полученному в работе [64] и определённого в эксперименте, но слишком глубокий минимум линейной конфигурации ($D_e = 726$ см⁻¹). Та же проблема наблюдалась в работе [142] и была приписана спин-орбитальному взаимодействию. При этом ВДВ уровни $n_X = 0 - 4$ лежат в линейном минимуме, а уровень $n_X = 5$ соответствует геометрии вблизи

T -образной конфигурации. Поэтому первый переход, возбуждаемый $h\nu_1$, может происходить в T -образной геометрии.

Несмотря на простоту подхода IDIM PT1 было получено хорошее согласие для валентного состояния A с экспериментом. Рассчитанная энергия связи $D_0 = 210 \text{ см}^{-1}$ состояния $\text{ArICl}(A)$ находится в экспериментальном диапазоне $178\text{--}212 \text{ см}^{-1}$ (см. **Таблицу 4.1.1**). Согласно результатам расчётов, состояние $\text{ArICl}(A)$ имеет конфигурацию близкую к T -образной.

Кроме того, ППЭ состояний X и A очень похожи вблизи T -образных конфигураций (см. также разделы **1.2.2 – 1.2.4**), и ожидается, что спектры действия должны иметь только одну сильную полосу $\text{ArICl}(A, \nu_A, 0 \leftarrow X, 0, 5)$ для каждого ν_A [4]. В противном случае, в соответствии с принципом Франка-Кондона, должны наблюдаться более сложные спектры действия. Таким образом, на основании расчётов предполагается, что первый оптический переход $A \leftarrow X$ происходит вблизи T -образной конфигурации. Далее для удобства будем называть переход между T -образными геометриями « T - T переходом», а переходы между линейной и T -образной геометриями по аналогии: « L - T переход» или « T - L переход», в зависимости от геометрии начального и конечного состояний, между которыми осуществляется переход. Переход между линейными конфигурациями (« L - L переход») в рассматриваемых комплексах как правило трудно наблюдаем: минимумы электронных состояний заметно различаются по ВДВ координате R , поэтому вертикальные переходы часто приводят к заселению несвязанных/квазисвязанных уровней в отталкивательной области ППЭ и последующей быстрой преддиссоциацией. Поэтому такие переходы практически невозможно отследить в эксперименте.

Состояние $\text{ArICl}(A')$ было построено аналогично состоянию $\text{ArICl}(A)$ и имеет те же основные особенности (см. **Таблицу 4.1.1**).

III состояния $\text{ArICl}(\beta, E$ и $D')$

Согласно модели IDIM PT1, состояния E и β имеют глобальные минимумы в геометрии, близкой к T -образной, тогда как состояние D' имеет дополнительный более глубокий минимум в линейной конфигурации (**Рис. 3.2.1 с**).

Барьер между минимумами ППЭ состояния D' оценивается в $\sim 15 \text{ см}^{-1}$, при этом в T -образном минимуме нет ВДВ уровней. ППЭ состояний $\text{ArICl}(E$ и $\beta)$ аналогичны друг другу, но $\text{ArICl}(E)$ немного глубже.

Данные о дипольных моментах ИП состояний молекулы ICl в литературе практически отсутствуют (см. раздел 1.1). Было показано, что дипольный момент молекулы ICl в ИП состояниях, $d_{\text{ICl(IP)}}$, больше, чем в валентных, и их ППЭ могут быть описаны потенциалами Риттнера (см. работу [143] и ссылки в ней). В данной работе значение $d_{\text{ICl(IP)}}$ было подобрано так, чтобы рассчитанная энергия связи $\text{ArICl}(\beta, 0, n_\beta)$ совпала с экспериментальной, $463 - 498 \text{ см}^{-1}$. Наилучший результат был получен для $d_{\text{ICl(IP)}} \approx 4 \text{ D}$, что качественно согласуется с оценками в разделе 1.1. Контурные диаграммы ППЭ электронных состояний $\text{ArICl}(\beta, E$ и $D')$ как функции ВДВ координат приведены на **Рис. 3.2.1**.

Полное сравнение рассчитанных и экспериментальных спектроскопических параметров для ВДВ комплекса ArICl в различных состояниях, полученных в данной работе, с имеющимися литературными данными приведено в **Таблице 4.1.1** (см. раздел 4.1.2).

Сравнение данных, приведённых **Таблице 4.1.1**, показывает согласие между рассчитанными и экспериментальными энергиями связи при выбранном $d_{\text{ICl(IP)}}$. Поскольку состояние $\text{ArICl}(A)$ имеет геометрию близкую к T -образной, оба ИП-состояния (E, β) доступны для заселения из этой области. Ожидается, что локализация волновых функций для нижележащих уровней в основном связана с T -образным минимумом.

Для высоколежащих ВДВ уровней в случае ArICl для построения волновых функций использовался метод МСТДН (см. раздел 3.3). Они приведены для соответствующих уровней в разделе 4.1.3 (см. **Рис. 4.1.8** и **Рис. 4.1.9**).

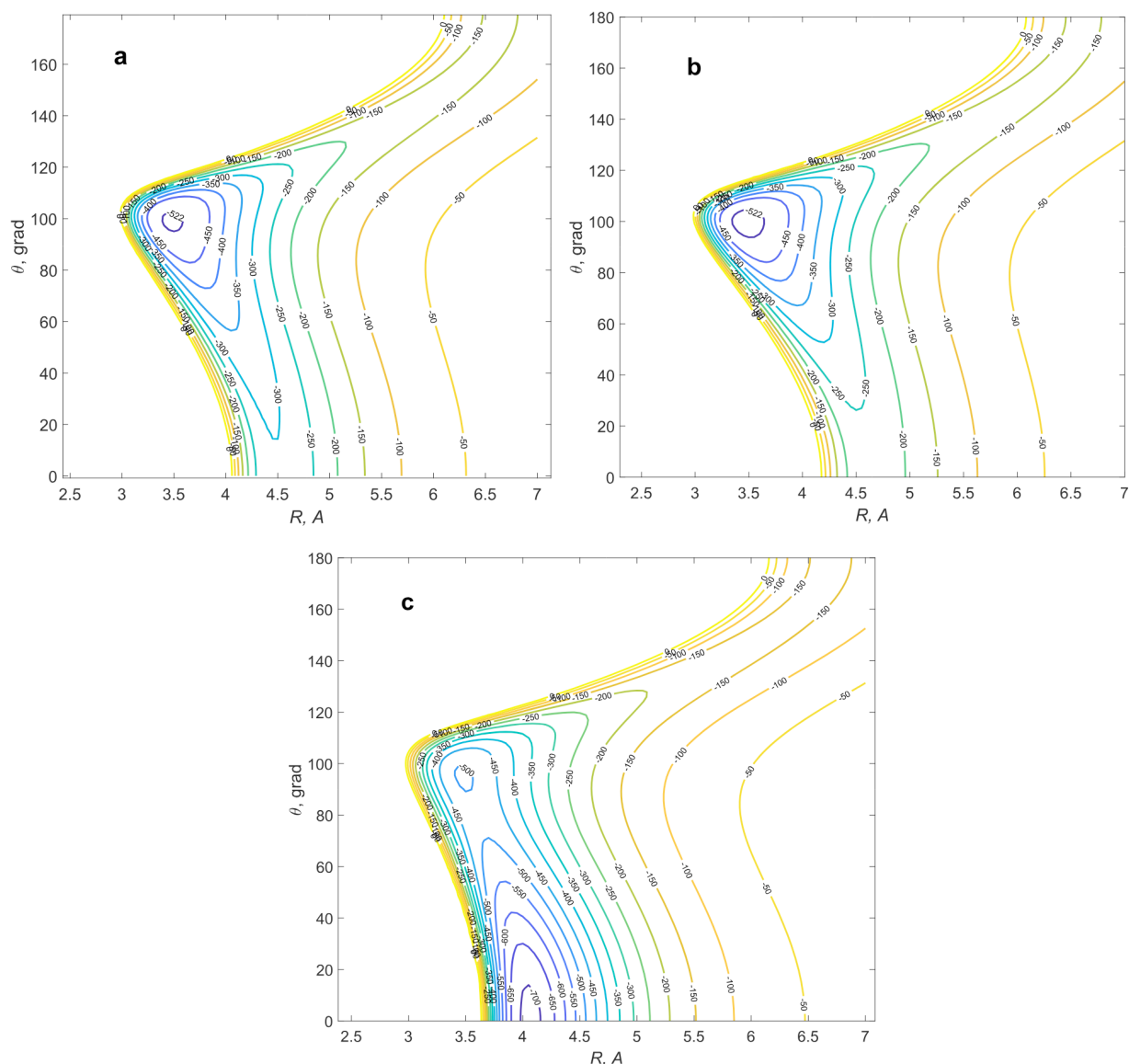


Рис. 3.2.1 Контурные диаграммы ППЭ AgICl для состояний (а) β , (б) E и (с) D' как функции ВДВ координат. Значения r_e зафиксированы на равновесных расстояниях I-Cl, 3.35 Å (β), 3.26 Å (E) и 3.35 Å (D').

3.2.2. ППЭ NeICl .

Для комплекса NeICl в литературе доступны *ab initio* расчёты, выполненные для состояний X [67] и B [53]. В данной работе ППЭ состояния $\text{NeICl}(X)$ воспроизводилось на основе результатов *ab initio* расчётов, выполненных в работе [67], а поверхности возбуждённых электронных состояний были построены в рамках используемого метода IDIM PT1. Рассчитанные значения глубин ям ППЭ

электронных возбуждённых состояний в настоящей работе демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными (см. **Таблицу 4.2.1**).

Валентные состояния $\text{NeICl}(X/A/A')$

Поскольку ППЭ состояния $\text{NeICl}(X)$ воспроизводилась по данным работы [67], положения ВДВ-уровней уровней $n_X = 0 - 3$, полученные в настоящей работе, аналогичны приведённым в работе [67], согласно которой состояние $\text{NeICl}(X)$ имеет несколько конкурирующих минимумов: в линейной ($D_0 = 76.19 \text{ см}^{-1}$, $D_e = 106.8 \text{ см}^{-1}$, $R_e = 3.96 \text{ \AA}$, $\theta = 0^\circ$), близкой к T -образной ($D_0 = 62.59 \text{ см}^{-1}$, $D_e = 84.79 \text{ см}^{-1}$, $R_e = 3.78 \text{ \AA}$, $\theta = 109.1^\circ$) и антилинейной ($D_0 = 53.73 \text{ см}^{-1}$, $D_e = 76.74 \text{ см}^{-1}$, $R_e = 5.17 \text{ \AA}$, $\theta = 180^\circ$) конфигурациях (также см. **Таблицу 1.2.1** и раздел **1.2.4**). Согласно расчётам ППЭ состояние $\text{NeICl}(A)$ имеет только T -образный минимум. Поэтому спектры действия должны иметь только одну сильную полосу, связанную с T - T переходом.

Состояние $\text{NeICl}(A')$ было построено аналогично состоянию $\text{NeICl}(A)$ и имеет те же основные особенности (см. **Таблицу 4.2.1**).

ИП состояния $\text{NeICl}(\beta, E \text{ и } D')$

Рассчитанные ППЭ ИП состояний демонстрируют хорошее согласие с экспериментальными данными (см. табл.) по энергиям связи D_0 . Как и в случае ArICl согласно рассчитанным ППЭ состояния $\text{NeICl}(E \text{ и } \beta)$ имеют глобальные минимумы в геометрии, близкой к T -образной, а состояние D' – более глубокий минимум в линейной конфигурации (**Рис. 3.2.2 с**). ППЭ ИП состояний сохраняет такую же качественную картину: поверхности $\text{NeICl}(E \text{ и } \beta)$ аналогичны друг другу, но $\text{NeICl}(E)$ немного глубже. Возбуждение в ИП состояния из промежуточного состояния $\text{NeICl}(A)$ наиболее благоприятно для T -образной геометрии.

Контурные диаграммы ППЭ электронных состояний NeICl приведены на **Рис. 3.2.2**.

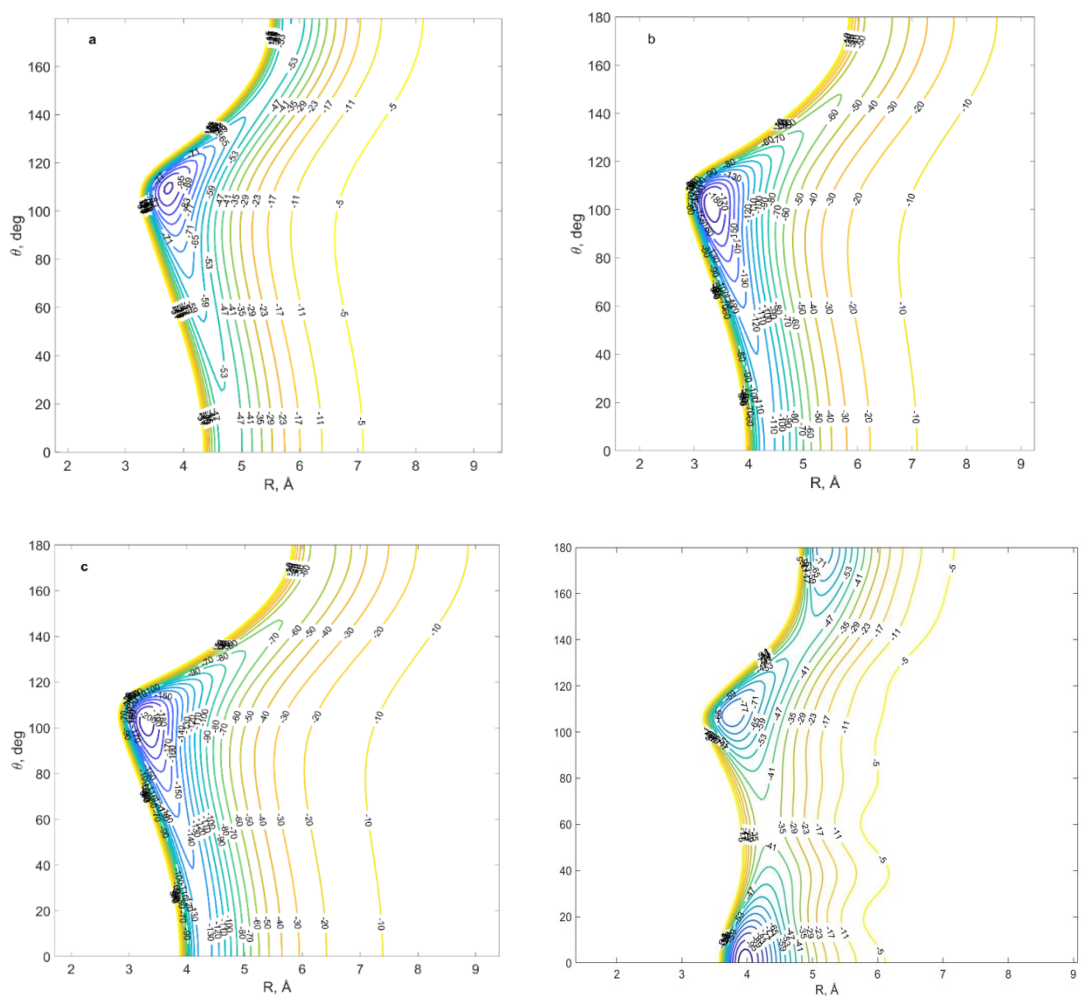


Рис. 3.2.2 Контурные диаграммы ППЭ NeICl для состояний (a) A , (b) E и (c) β как функции ВДВ координат. Значения r_e зафиксированы на равновесных расстояниях I-Cl, 2.69 Å (A), 3.25 Å (E) и 3.29 Å (β). ППЭ $\text{NeI}^{35}\text{Cl}(X0^+)$ (d) воспроизведённая по данным работы [67].

Волновые функции для $J = 0$ и ВДВ мод $n_X = 0 - 2$ состояния $\text{NeI}^{35}\text{Cl}(X, \nu_X = 0)$ и таких же ВДВ уровней $\text{NeI}^{35}\text{Cl}(A, 0, \beta, 0$ и $E, 0)$ приведены на **Рис. 3.2.3**.

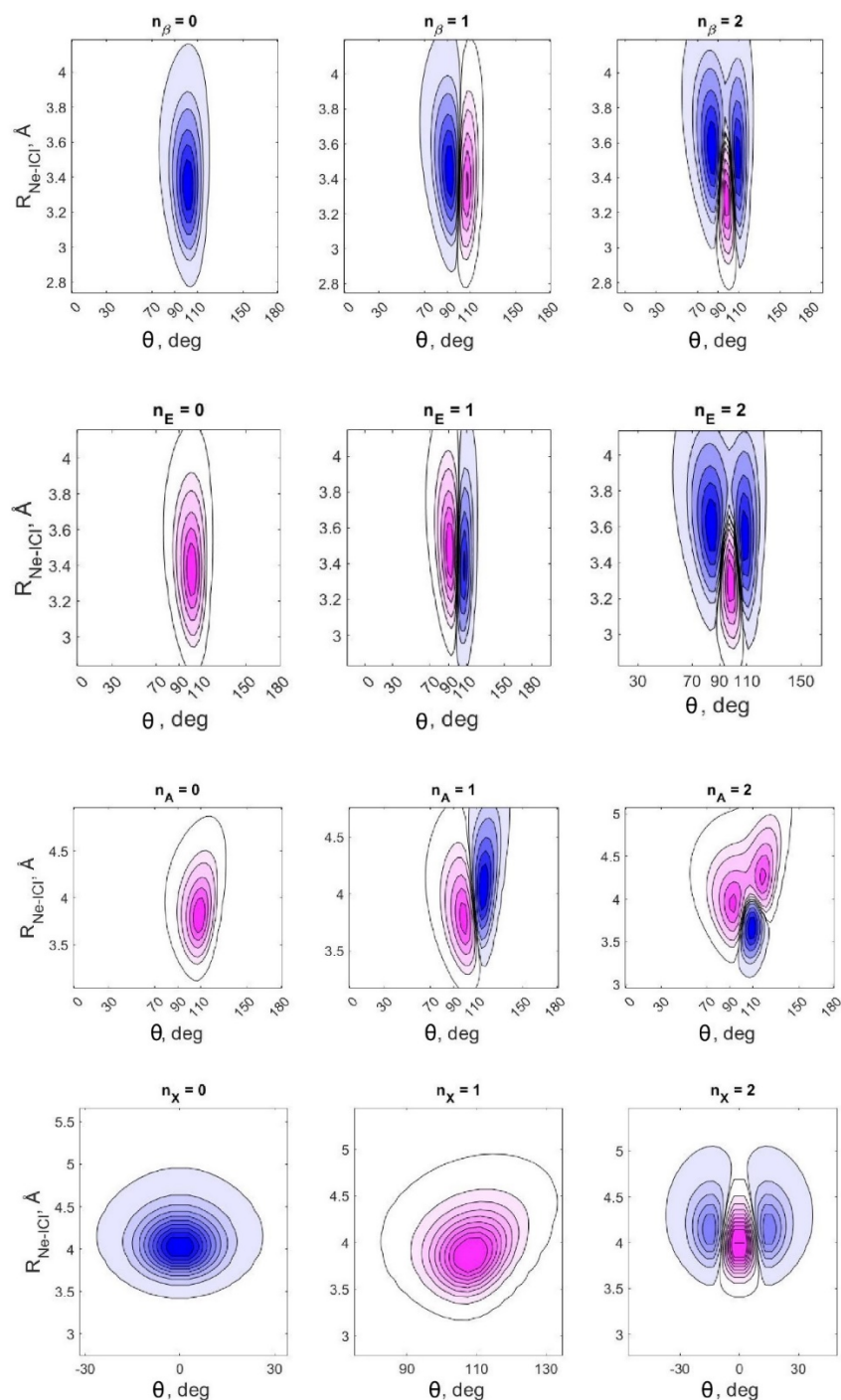


Рис. 3.2.3 Волновые функции для $J = 0$ и ВДВ уровней $n_i = 0 - 2$ состояний $\text{NeI}^{35}\text{Cl}(X, \nu_X = 0)$, $\text{NeI}^{35}\text{Cl}(A, \nu_A = 13)$, $\text{NeI}^{35}\text{Cl}(\beta, \nu_\beta = 0)$, и $\text{NeI}^{35}\text{Cl}(E, \nu_E = 0)$.

Как видно из **Рис. 3.2.3** локализация волновых функций комплекса $\text{NeI}^{35}\text{Cl}(X)$ определяется наличием конкурирующих минимумов ППЭ: для нижележащих ВДВ уровней $n_X = 0, 3$ доминирует линейная локализация, соответствующая наиболее глубокой потенциальной яме, тогда как T -образная геометрия проявляется для $n_X =$

1. Поэтому «геометрия перехода» зависит от того, из какого начального ВДВ уровня n_x происходит возбуждение в вышележащие электронные состояния: при возбуждении из T -локализованного уровня ожидается существенно большее перекрытие волновых функций по координатам, чем при переходе из линейно-локализованного состояния.

Для состояния $\text{NeICl}(A)$ линейный минимум отсутствует и волновые функции преимущественно локализованы в окрестности T -образного минимума. Наблюдается делокализация по R . Для ИП состояний $\text{NeICl}(E, \beta)$ наблюдается практически полная локализация в T -образном положении по угловой координате.

Исходя из полученной картины, ожидается, что наиболее интенсивные полосы в спектрах должны быть связаны с возбуждением из уровня $n_x = 1$, так как ФФК наиболее благоприятны для переходов между состояниями с близкой геометрией (T - T переход). В то время как L - T переходы из линейной конфигурации основного состояния должны быть значительно подавлены из-за малого перекрытия волновых функций.

3.2.3. ППЭ HeICl .

В данной работе ППЭ состояния $\text{HeICl}(X)$ воспроизведено на основе результатов *ab initio* расчётов, выполненных в работе [67]. Все парные потенциалы, которые были использованы в данной работе для построения ППЭ HeICl доступны из высококачественных *ab initio* расчётов (см. ссылки [140,144,145]).

Валентные состояния $\text{HeICl}(X/A/A')$

Расчётная ППЭ $\text{HeICl}(X)$ имеет три локальных минимума, которые разделены между собой высокими энергетическими барьерами – см. **Рис. 3.2.4**. Это позволяет сделать вывод, что молекулярные комплексы в пучке могут независимо сосуществовать в одной из трех возможных конфигураций. Высокие потенциальные барьеры между минимумами приводят к тому, что низкие ВДВ уровни в основном состоянии локализованы в отдельных минимумах (см. **Рис. 3.2.6**).

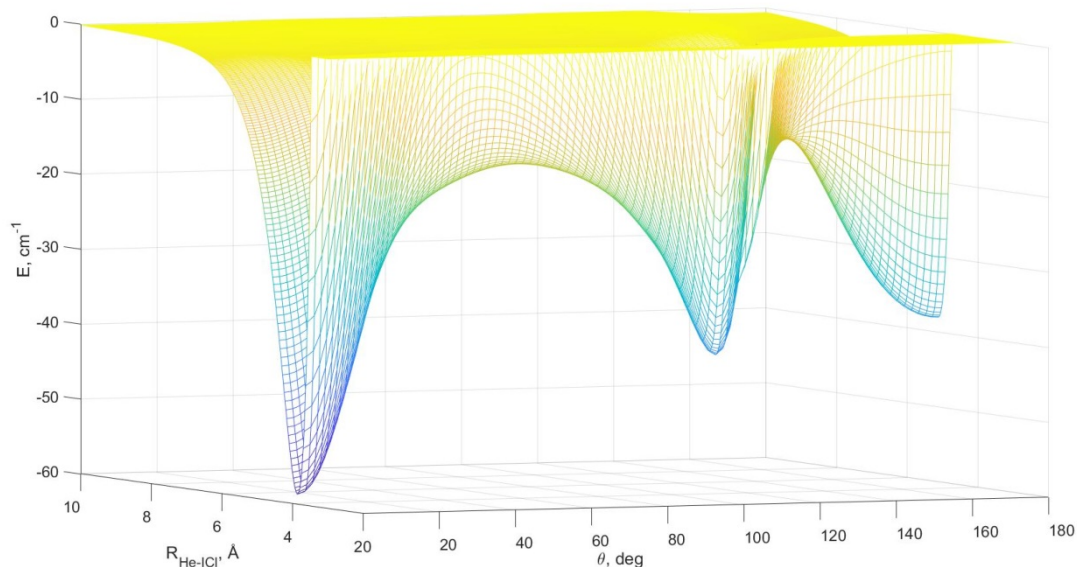


Рис. 3.2.4. ППЭ $\text{HeICl}(X)$ воспроизведённая на основе результатов *ab initio* расчётов, выполненных в работе [67].

Для валентного состояния $\text{HeICl}(A, v_A, n_A = 0 \text{ и } n_A > 0)$ рассчитанные энергии связи не совпали с экспериментальными (см. также **Рис. 3.2.6**), но при этом аналогичным образом достаточно хорошо была описана ППЭ валентного и ИП-состояний комплекса ArICl вблизи *T*-образных минимумов. В отличие от комплекса ArICl , комплекс HeICl имеет неглубокие ямы ППЭ в валентном и ИП-состояниях, а волновые функции $n_A \geq 1, n_B \geq 1$ являются делокализованными.

Важно отметить, что в данном случае ограничивающим фактором является не сколько сам метод IDIM PT1, а точность доступных парных потенциалов, используемых при построении поверхности, что в совокупности с небольшой глубиной минимумов для HeICl приводит к высокой чувствительности моделируемых спектров к небольшим изменениям ППЭ.

ИП состояния $\text{HeICl}(\beta, E \text{ и } D)$

Расчёты спектров возбуждения также $\text{HeICl}(\beta \leftarrow A)$ также не дали хорошего согласия с экспериментальными результатами. Как отмечалось ранее, подобное моделирование очень чувствительно даже к незначительным особенностям потенциала. В настоящей работе при построении ППЭ ИП состояний рассматривались несколько кандидатов в качестве парного потенциала HeCl^- –

результаты из работ *N.C. Ber, A.K. Das* [144] и *C.D. Withers et al.* [145]. В последней работе проводится сравнение результатов расчётов с результатами *N.C. Bera, A.K. Das*. Наблюдаются существенные отличия в рассчитанных значениях равновесного положения r_e , а также большое отличие в полученных значениях D_e и некоторых других спектроскопических констант. Оценка корректности используемых в настоящей работе потенциалов осуществлялась путём сравнения энергетических уровней, полученных напрямую из эксперимента и рассчитанных на основе ППЭ.

Для лучшего согласия теории и эксперимента для ППЭ состояний $\text{HeI}(\text{Cl}(A))$ и $\text{HeI}(\text{Cl}(\beta))$ были внесены изменения: энергия в линейной конфигурации была увеличена, оставляя при этом T -образный минимум примерно той же глубины. Для этого часть потенциала, отвечающая за взаимодействие пары атомов He-I, была увеличена на 36%. Также была применена функция для выравнивания области T -образной конфигурации на поверхности ППЭ, чтобы разница в энергии между D_0 и более высокими уровнями была достаточной. Подобный подход был применён в работе [146].

Была использована следующая модифицирующая функция:

$$M(R, \theta) = (1 + G(R, \theta)) \quad (3.2.3.a)$$

$$G(R, \theta) = A * \exp\left(-\left(\frac{(R - R_0)^2}{2\sigma_R^2} + \frac{(\theta - \theta_0)^2}{2\sigma_\theta^2}\right)\right), \quad (3.2.3.b)$$

где $G(R, \theta)$ – функция Гаусса, A – масштабный коэффициент, R_0 и θ_0 – координаты минимума немодифицированной ППЭ, σ_R и σ_θ ширина «колокола» гауссовой функции.

Окончательные выражения для модифицированных поверхностей состояний $\text{HeI}(\text{Cl}(A))$, V_A , и $\text{HeI}(\text{Cl}(\beta))$, V_β :

$$V'_A = \frac{V_A}{M(R, \theta)}, \quad (3.2.4)$$

с параметрами для вычисления функции M : $A = 0.085$, $R_0 = 3.85 \text{ \AA}$, $\theta_0 = 1.88$, $\sigma_R = 0.20 \text{ \AA}$, $\sigma_\theta = 0.78$.

и

$$V'_\beta = M(R, \theta) * V_\beta, \quad (3.2.5)$$

с параметрами для вычисления функции M : $A = 0.83$, $R_0 = 3.55 \text{ \AA}$, $\theta_0 = 1.98$, $\sigma_R = 0.78 \text{ \AA}$, $\sigma_\theta = 0.9$.

Итоговые контурные диаграммы ППЭ электронных состояний $\text{HeI}^35\text{Cl}(A \text{ и } \beta)$ после модификации приведены на **Рис. 3.2.5**. Рассчитанные значения спектроскопических параметров состояний HeI^35Cl представлены в **Таблице 4.3.1**. Волновые функции для $J = 0$ и ВДВ мод $n_X = 0 - 2$ состояний $\text{HeI}^35\text{Cl}(X, \nu_X = 0)$ и для ВДВ мод $n_{A/\beta} = 0 - 3$ состояний $\text{HeI}^35\text{Cl}(A, 0 \text{ и } \beta, 0)$ приведены на **Рис. 3.2.6**.

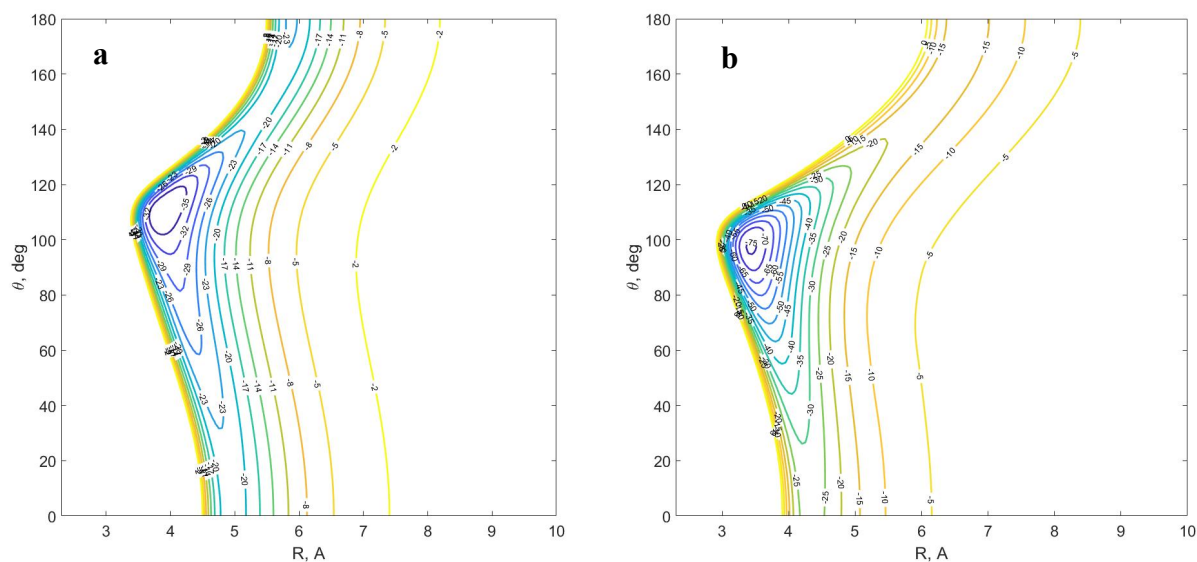


Рис. 3.2.5 Контурные диаграммы ППЭ HeI^35Cl для состояний (a) A , (b) β как функции ВДВ координат. Значения r_e зафиксированы на равновесных расстояниях I-Cl , 2.69 \AA (A) и 3.29 \AA (β).

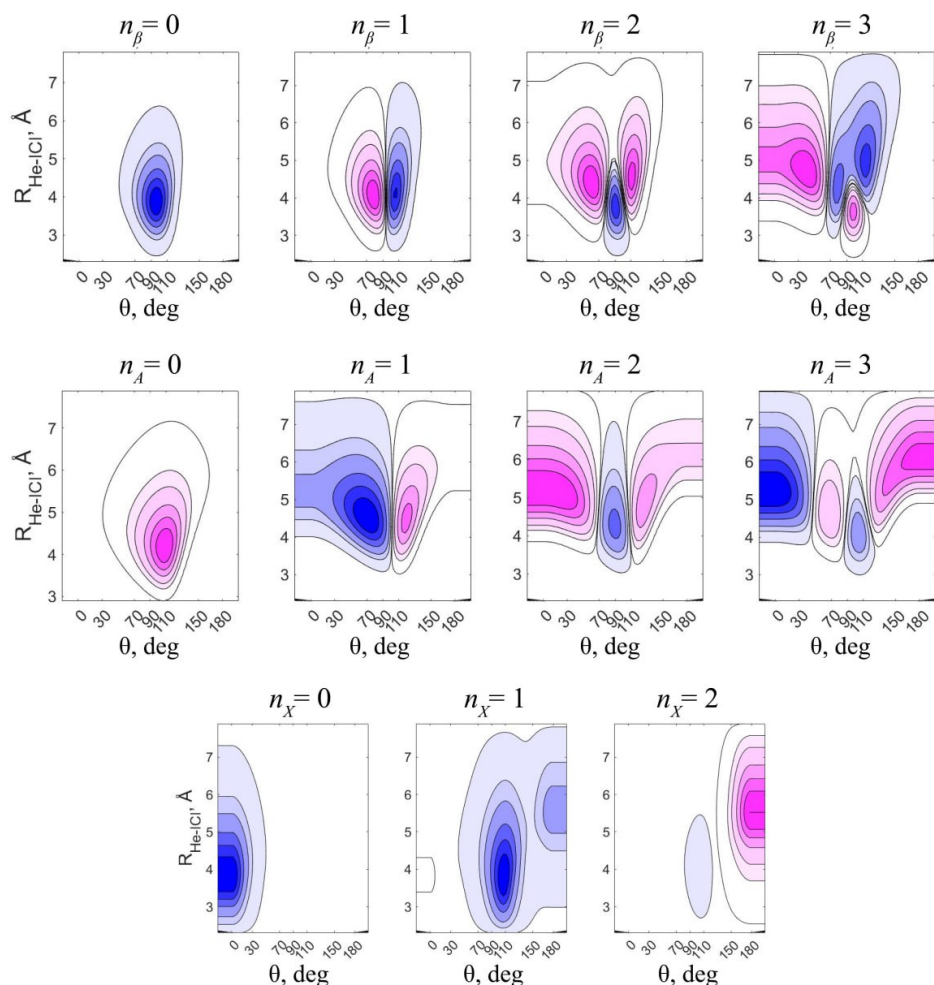


Рис. 3.2.6 Волновые функции для $J = 0$ и ВДВ мод $n_x = 0 - 2$ состояния $\text{HeI}^{35}\text{Cl}(X, \nu_X = 0)$ и ВДВ мод $n_{A/\beta} = 0 - 3$ состояний $\text{HeI}^{35}\text{Cl}(A, \nu_A = 13)$ и $\text{HeI}^{35}\text{Cl}(\beta, \nu_\beta = 0)$. Для состояний $\text{HeI}^{35}\text{Cl}(A, \nu_A = 13)$ и $\text{HeI}^{35}\text{Cl}(\beta, \nu_\beta = 0)$ были использованы модифицированные ППЭ.

Из **Рис. 3.2.6** видно, что для состояния $\text{HeI}^{35}\text{Cl}(X)$ волновая функция преимущественно локализуется в ограниченных областях (R, θ) , соответствующих разным конфигурациям. Поэтому, как и для NeI^{35}Cl , «геометрия переходов» в HeI^{35}Cl в значительной степени зависит от того, с какого ВДВ уровня n_x осуществляется возбуждение. Для состояний $\text{HeI}^{35}\text{Cl}(A, \beta)$ уже при $n_{A/\beta} \geq 1$ волновые функции заметно делокализованы по (R, θ) . Поэтому переходы $\text{HeI}^{35}\text{Cl}(\beta \leftarrow A)$ нельзя однозначно определить одной геометрией, как это было возможно для ArI^{35}Cl . Они определяются интегральным перекрытием широких областей конфигурационного

пространства волновых функций каждого из электронных состояний. Поэтому моделирование спектров HeICl особенно чувствительно к деталям ППЭ и введённые модификации существенно улучшают согласие с экспериментальными данными.

Таким образом, построение ППЭ комплексов RgICl ($R_g = \text{He, Ne, Ar}$) позволило выявить границы применимости метода IDIM PT1 и показать, как геометрия ППЭ определяет локализацию ВДВ уровней и как следствие возможные «геометрии переходов». Для рассматриваемых ИП состояний в большинстве случаев основной минимум соответствует T -образной конфигурации, поэтому именно T -образные ВДВ уровни определяют основной вклад в наблюдаемые спектры. При этом $L-T/T-L$ значительно слабее из-за малых значений ФФК.

Для ВДВ комплекса ArICl использование полноразмерной ППЭ с учётом поправки и применением метода IDIM PT1 позволило получить согласованную картину геометрии ППЭ и процессов в области T -образной конфигурации. При этом была выявлена граница применимости упрощённого метода IDIM PT1: в случае состояния ArICl(X) метод приводит к переоценке глубины линейного минимума, что объясняется обсуждаемым в литературе увеличением роли спин-орбитального взаимодействия [64].

Для комплекса NeICl ППЭ основного состояния было охарактеризовано несколькими конкурирующими минимумами (линейном, близком к T -образному и антилинейном), с локализацией волновых функций нижних ВДВ уровней n_X в каждом из них. Показано, что интенсивность полос в спектрах зависит от того, из какого начального уровня n_X происходит возбуждение. Переходы в вышележащие валентные и ИП-состояния преимущественно реализуются из T -образной области, так как $L-T$ переходы из линейной конфигурации основного состояния менее вероятны. Таким образом, для NeICl геометрия перехода определяется не только формой ППЭ, но и распределением населённостей по ВДВ уровням основного состояния.

Для комплекса HeICl из-за малых глубин потенциальных ям и делокализации связанных уровней расчётные спектры оказываются крайне чувствительны к

форме ППЭ, которая определяется качеством парных потенциалов, и для воспроизведения экспериментальных уровней потребовалась дополнительная модификация поверхности (модификация в областях линейного и T -образного минимумов и сглаживание T -образного минимума). Это качественно отличает HeICl от ArICl , где область T -образного минимума на порядок глубже и описывается лучше.

3.3. Метод МСТДН для моделирования спектров люминесценции и возбуждения люминесценции комплексов RgICl .

Энергии связанных уровней RgI^{35}Cl , а также спектры возбуждения люминесценции RgICl (ИП \rightarrow валентные состояния) и спектры люминесценции комплексов были рассчитаны на основе полученных ППЭ, которые подробно описаны в предыдущем разделе. Все расчёты выполнены с использованием программного кода Heidelberg – метода МСТДН (*Multi Configuration Time Dependent Hartree method*) [1–3].

3.3.1. Гамильтониан системы RgICl .

Ядерное движение ВДВ комплекса RgI^{35}Cl описано в координатах Якоби (см. раздел 1.2.2). Гамильтониан для заданного электронного состояния комплекса задавался в виде:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu_R R^2} + \hat{V}(r, R, \theta), \quad (3.3.1)$$

где μ_r и μ_R - приведённые массы, связанные с r и R , соответственно, $1/\mu_r = 1/m_I + 1/m_{Cl}$, $1/\mu_R = 1/m_{Rg} + 1/(m_I + m_{Cl})$; \hat{j} и \hat{l} операторы углового момента, относящиеся векторам \mathbf{r} и \mathbf{R} , соответственно; $m_I = 126.90$ а.е.м., $m_{Cl} = 35,7$ а.е.м. и m_{Rg} - массы атомов йода, хлора и инертного газа, соответственно; $V(r, R, \theta)$ – соответствующее ППЭ электронного состояния.

Так как в экспериментах не наблюдалась разрешённая вращательная структура, то для упрощения процедуры все расчёты были выполнены для невращающегося комплекса с оператором полного углового момента $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{j}} + \hat{\mathbf{l}} = 0$. В этом приближении исключаются члены, ответственные за вращение, а динамика определяется только координатами (r, R, θ) и формой поверхности \hat{V} .

3.3.2. Представление волновой функции.

В методе МСТДН волновая функция представляется в виде разложения по произведениям одночастичных функций (*single particle function*, SPF), каждая из которых зависит только от одной координаты (или их комбинации):

$$\Psi(Q_1, \dots, Q_f t) = \sum_{j_1}^{n_1} \dots \sum_{j_f}^{n_f} A_{j_1, \dots, j_f}(t) \prod_{k=1}^f \varphi_{j_k}^{(k)}(Q_k, t) = \sum_J A_J \Phi_J, \quad (3.3.2)$$

где $A_J \equiv A_{j_1, \dots, j_f}(t)$ – тензор коэффициентов, описывающий соотношения между степенями свободы k , $\varphi_{j_k}^{(k)}(Q_k, t)$ – одночастичная функция для координаты Q_k , Φ_J – f -размерная функция, являющаяся результатом произведения f одночастичных функций. При этом каждая одночастичная функция раскладывается по фиксированному примитивному базису (например, DVR-сетке):

$$\varphi_{j_k}^{(k)}(Q_k, t) = \sum_{i=1}^{N_k} c_{ij_k}^{(k)}(t) \chi_i^{(k)}(Q_k), \quad (3.3.3)$$

где $c_{ij_k}^{(k)}(t)$ и $\chi_i^{(k)}$ – коэффициенты разложения по примитивному базису (зависят от времени релаксации t) и сами примитивные базисные функции для координаты Q_k соответственно.

Благодаря выбранной форме разложения $\Psi(Q_1, \dots, Q_f t)$ при сохранении точности описания волновой функции и ППЭ метод МСТДН позволяет существенно уменьшить число базисных функций по сравнению с прямой дискретизацией полной многомерной сетки (DVR).

Связанные колебательные состояния были рассчитаны с помощью улучшенного релаксационного метода (*improved relaxation* МСТДН). В этом подходе поиск стационарных состояний сводится к минимизации функционала энергий при условии нормировки волновой функции и реализуется как эволюция волнового пакета в мнимом времени, сходящаяся к собственным состояниям [2].

Таким образом, стационарные уровни конкретного электронного состояния были получены как собственные значения гамильтониана этого состояния. Применение метода МСТДН требует существенно меньших вычислительных затрат по сравнению с прямой диагонализацией полной многомерной матрицы.

3.3.3. Расчёт спектров возбуждения люминесценции

Спектры возбуждения были получены стандартным подходом – выполнялась пропация (эволюция во времени) начального волнового пакета $\Psi_0(0)$ на ППЭ интересующего электронного состояния с последующим Фурье-преобразованием вычисленной автокорреляционной функции $S(t) = \langle \Psi_0(0) | \Psi(t) \rangle$.

В качестве начального состояния при расчёте спектров возбуждения в ИП состояния была использована волновая функция промежуточного валентного состояния $\text{RgICl}(A1, \nu_A = 12, 13, n_A = 0)$, откуда осуществлялся оптический переход. Для построения этого квазисвязанного состояния значение r фиксировалось как среднее значение (для выбранного колебательного уровня ν_A молекулы ICl) $\text{I-Cl}_{\text{avr}} = \langle \chi_{A,12}(r) | r | \chi_{A,12}(r) \rangle = 3.0 \text{ \AA}$ и рассчитывалась только ВДВ часть $\varphi(R, \theta)$ волновой функции. Полная волновая функция задавалась прямым произведением:

$$\Psi(r, R, \theta) \equiv \Psi_0 = \chi_{A,12}(r)\varphi(R, \theta) \quad (3.3.4)$$

Пропагация Ψ_0 на ППЭ ИП состояний E , β или D' давала соответствующие спектры возбуждения $\text{RgICl}(E \leftarrow A)$, $\text{RgICl}(\beta \leftarrow A)$ и $\text{RgICl}(D' \leftarrow A)$.

Для комплекса ArICl использовалась расширенная модель, включающая взаимодействие адиабатических электронных состояний $\text{ArICl}(E, \beta \text{ и } D')$. Как адиабатические ППЭ, так и матричные элементы взаимодействия были включены в полный гамильтониан. В предположении, что соотношение вероятностей этих

переходов в ВДВ комплексе такое же, как и в свободной молекуле, начальная волновая функция $RgICl(A, \nu_A = 12, 13)$, $\Psi_0(0)$, включала в себя веса для каждого перехода $E/\beta/D' \leftarrow A$, соответствующие их относительным вероятностям.

3.3.4. Расчёт спектров люминесценции.

Спектры люминесценции $RgICl(E \rightarrow X, \beta \rightarrow A$ и $D' \rightarrow A')$ были рассчитаны аналогично спектрам возбуждения, но с использованием начальной волновой функции $\Psi_0(0)$, полученной для электронных состояний $RgICl(E, \beta$ и $D')$, соответственно. Для достижения оптимального спектрального разрешения длительность пропации волнового пакета составляла порядка 0.4 – 1.5 пс. Для состояний $RgICl(E$ и $\beta)$ были использованы 7 и 30 одночастичных функций, соответственно, сетки порядка 200 точек для r и R координат. Для θ было использовано 30 одночастичных функций и 200 точек сетки.

Поскольку состояние $RgICl(D')$ является сильно связанным в линейной геометрии, и высоколежащие колебательные состояния в исследуемом диапазоне имеют высокую плотность и являются смешанными, для расчёта высоколежащих ВДВ уровней были использованы 60 одночастичных функций с 500 точками сетки по θ , 30 одночастичных функций с 200 точками сетки для R и 7 одночастичных функций с 200 точками сетки для r .

Энергия уровня, с которого имеет место излучение, оценивалась как:

$$E = E_{lim}^{up} - E_{lim}^X + |D_0^X| - (hv_1 + hv_2) \quad (3.3.5.a)$$

или

$$E = \Delta E + |D_0^X| - (hv_1 + hv_2), \Delta E = E_{lim}^{up} - E_{lim}^X, \quad (3.3.5.b)$$

где E_{lim}^{up} и E_{lim}^X – энергия верхнего и нижнего уровней свободной молекулы ICl , рассчитанные с помощью разложения в ряд Данхэма, соответственно, $|D_0^X|$ – энергия связи $ICl(X)$, hv_1 и hv_2 – энергии первого и второго фотонов, заданные в эксперименте.

Затем среди набора рассчитанных собственных волновых функций в диапазоне энергий $E \pm 20 \text{ см}^{-1}$ выбиралась та, которая наиболее близко

соответствует рассчитанному значению E по энергии, ожидаемой валентной моде, а также обладающая требуемой локализацией по углу θ (в окрестности заданной геометрии).

Глава 4. Результаты и обсуждение

4.1. ArICl.

4.1.1. Спектры возбуждения люминесценции ArICl(IP, ν_{IP} , n_{IP}).

В ходе изучения ВДВ комплекса ArICl в ИП состояниях был исследован вклад электронных состояний E , β и D' в переходы в спектрах возбуждения люминесценции, а также получены количественные оценки их энергии связи D_0 . Интерпретация переходов опирается на экспериментальные данные, полученные из спектров возбуждения люминесценции при различных λ_{lum} , интерпретация также проверялась с помощью расчётов ППЭ и моделирования спектров на их основе.

Мы использовали два канала регистрации люминесценции, $\lambda_{lum} = 3910$ и 4420 Å, соответствующие различным переходам комплекса/свободной молекулы ICl. Эти два канала можно рассматривать как «фильтр по электронным состояниям»: при $\lambda_{lum} = 3910$ Å регистрировался преимущественно вклад люминесценции комплекса ArICl($E, 0, n_E \rightarrow X$); тогда как при $\lambda_{lum} = 4420$ Å регистрировался вклад от переходов ArICl($\beta, 0, n_\beta \rightarrow A$ и/или $D', \nu_{D'}, n_{D'} \rightarrow A$). Последние два перехода частично перекрываются в широком спектральном диапазоне, поэтому далее канал $\lambda_{lum} = 4420$ Å рассматривается как суммарный для β/D' . Сравнение спектров, зарегистрированных с использованием двух разных каналов по λ_{lum} позволило определить, как изменяется заселение соответствующего электронного состояния с изменением энергии возбуждения $\nu_1 + \nu_2$.

Таким образом были зарегистрированы спектры возбуждения люминесценции ArICl(IP, ν_{IP} , n_{IP}), в широком спектральном диапазоне ниже пределов диссоциации комплексов ArICl($E, 0, n_E$), которые приведены на **Рис. 4.1.1**.

Для поиска ВДВ уровней n_E с энергией ниже предела диссоциации ArICl($E, \nu_E = 0$) [4,47], использовалась схема возбуждения через промежуточное состояние ArICl($A, \nu_A = 11$). В этом диапазоне КП ArICl($A, \nu_A = 11$) не регистрировалась, так как время жизни ICl(A, ν_A) составляет порядка 400 мкс и значительно превышает время пролёта молекулярного пучка в области наблюдения (см. раздел 1.1).

Поэтому в выбранной схеме заселения возможно наблюдать люминесценцию самого комплекса $\text{ArICl}(E \rightarrow X)$, что позволяет выделить связанные уровни n_E . На **Рис. 4.1.1** приведены измеренные спектры возбуждения в зависимости от суммы $\nu_1 + \nu_2$, то есть энергии относительно общего начального уровня $\text{ArICl}(X, 0, n_X = 0)$.

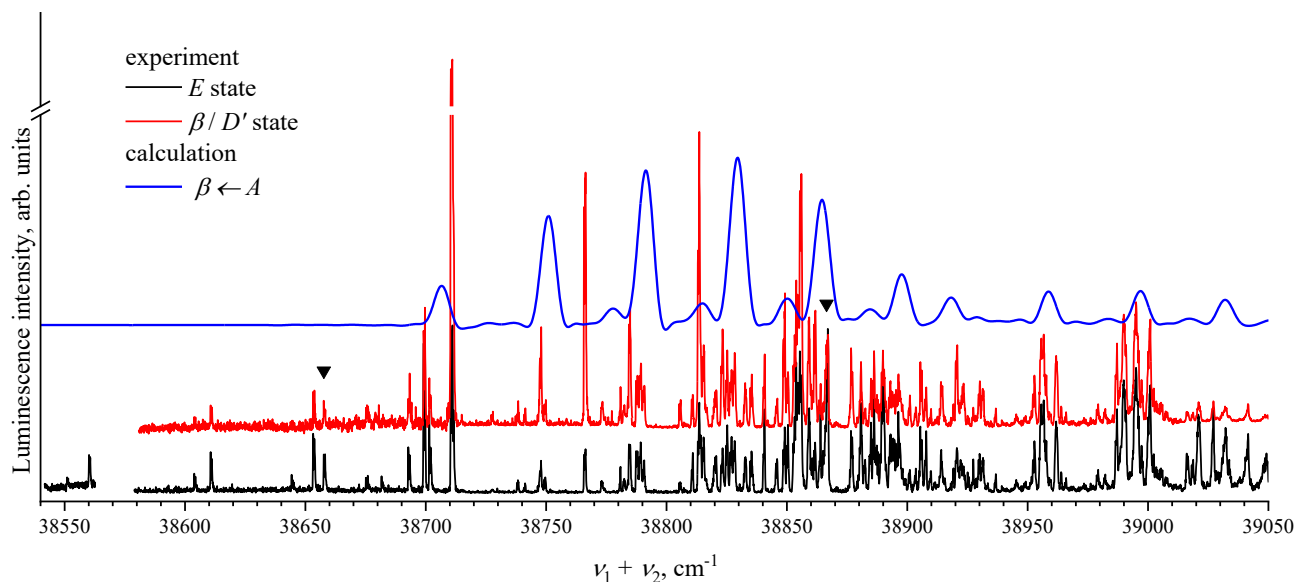


Рис. 4.1.1. Спектры возбуждения люминесценции $\text{ArICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}}, n_{\text{IP}})$, $\text{ArICl}(E, \nu_E, n_E \rightarrow X)$, $\lambda_{\text{lum}} = 3910 \text{ \AA}$ (внизу, чёрная линия в диапазоне $\nu_1 + \nu_2 > 38580 \text{ cm}^{-1}$), и $\text{ArICl}(\beta, 0, n_\beta \rightarrow A$ и/или D' , $\nu_{D'}, n_{D'} \rightarrow A'$), $\lambda_{\text{lum}} = 4420 \text{ \AA}$ (середина, красная линия). Чёрный спектр в диапазоне $\nu_1 + \nu_2 < 38560 \text{ cm}^{-1}$ был измерен при $\lambda_{\text{lum}} = 4050 \text{ \AA}$ и $\text{FWHM} = 80 \text{ \AA}$ (FWHM – спектральное разрешение, полная ширина на половине от максимума). Также показан рассчитанный с низким разрешением спектр возбуждения переходов $\text{ArICl}(\beta, \nu_\beta = 0, 1, n_\beta \leftarrow A, 12, n_A = 0)$ (вверху, синяя линия). Две полосы, для которых были зарегистрированы спектры люминесценции, приведённые на **Рис. 4.1.10** и **Рис. 4.1.11**, отмечены треугольниками.

В спектрах наблюдается богатая структура полос. Положения основных максимумов для обоих каналов регистрации ($\lambda_{\text{lum}} = 3910 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\text{lum}} = 4420 \text{ \AA}$) совпадают, что указывает на заселение одних и тех же уровней комплекса, при этом относительные интенсивности отдельных полос могут отличаться из-за различий в условиях регистрации. В низкочастотной области спектров прослеживается чёткая

прогрессия, характерная для последовательного заселения ВДВ уровней в одном и том же электронном состоянии. Однако в области $\nu_1 + \nu_2 > 38800 \text{ см}^{-1}$ структура полос становится более плотной, и прогрессия не прослеживается.

В работах нашей научной группы [4] и [47] было показано, что переходы в области $\nu_1 + \nu_2 > 38710 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_2 > 23048 \text{ см}^{-1}$ для $\nu_A = 11$ ($\nu_1 = 15661.44 \text{ см}^{-1}$) и 22900 см^{-1} для $\nu_A = 12$ ($\nu_1 = 15810.8 \text{ см}^{-1}$)) приходятся на сильно замешанные ИП состояния комплекса D' , E и β , а основным каналом их распада является радиационный переход $\text{ArICl}(\text{IP} \rightarrow \text{валентные})$, поскольку система остаётся связанной достаточно долго, чтобы зарегистрировать её люминесценцию. При использованной схеме возбуждения через состояние $\text{ArICl}(A)$, вклад $\text{ArICl}(\beta)$ в наблюдаемые переходы наиболее значимый, так как интенсивность параллельного ($\Delta\Omega = 0$) перехода ($\beta - A$) значительно больше, чем перпендикулярных ($\Delta\Omega = 1$) переходов ($E - A$), ($D' - A$) в свободной молекуле ICl (см. также работы [4] и [18]). При сильном замешивании ИП состояний возможно наблюдать интенсивные переходы $\text{ArICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}}, n_{\text{IP}} \leftarrow A, \nu_A, n_A)$ за счёт вклада состояния $\text{ArICl}(\beta)$.

Полоса при $\nu_1 + \nu_2 = 38711 \text{ см}^{-1}$ соответствует заселённости самого низкого ВДВ-уровня $\text{ArICl}(\beta, 0, n_\beta = 0)$. Это отнесение основано на том, что среди всех полос в спектре данная полоса самая низкоэнергетичная (см. также спектры люминесценции на **Рис. 4.1.3 – Рис. 4.1.6**) для канала $\lambda_{\text{lum}} = 4420 \text{ \AA}$, где ещё наблюдается люминесценция $\text{ArICl}(\beta, 0, n_\beta \rightarrow A)$. Это также согласуется с оценками D_0 , которые были выполнены с использованием спектров возбуждения люминесценции (см. разделы **2.3.3, 4.1.2**) и приведены в **Таблице 4.1.1** (см. также раздел **3.2.1**).

Большинство полос в спектре возбуждения на **Рис. 4.1.1** имеют вид дублетов (**Рис. 4.1.2**). Иногда дублеты перекрываются, как в области $\nu_1 + \nu_2 \approx 38693.3 \text{ см}^{-1}$. Мы интерпретировали эти дублеты как проявление P - и R -ветвей. Для переходов между связанными уровнями вращательная структура остаётся частично разрешённой при данном спектральном разрешении (отдельные вращательные линии не разрешаются, однако контуры ветвей остаются различимы). В спектральном диапазоне $\nu_1 + \nu_2 < 38710 \text{ см}^{-1}$ видны полосы при $\lambda_{\text{lum}} = 4420 \text{ \AA}$. Как

отмечалось выше, для канала $\lambda_{lum} = 4420 \text{ \AA}$ в регистрируемых спектрах в общем случае могут присутствовать переходы $ArICl(\beta, 0, n_\beta \rightarrow A$ и $D', 0, n_{D'} \rightarrow A')$, которые перекрываются в широком диапазоне частот, поэтому для интерпретации спектров возбуждения в этой области дополнительную информацию дают спектры люминесценции (Рис. 4.1.3 – Рис. 4.1.6).

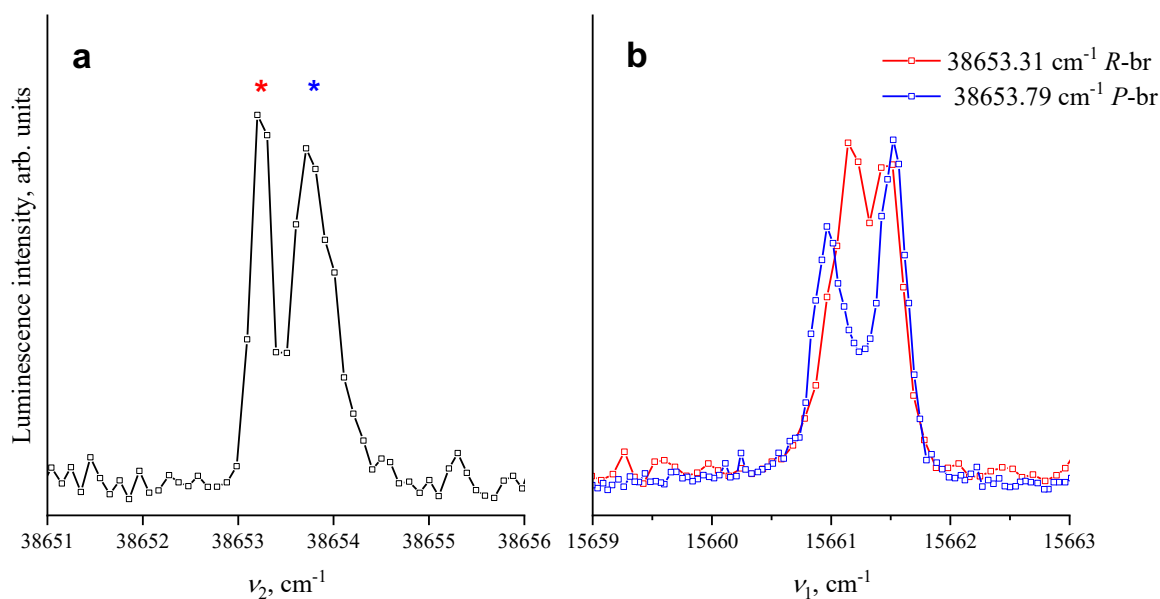


Рис. 4.1.2 (а) Дублет $\nu_1 + \nu_2 = 38653.31, 38653.79 \text{ см}^{-1}$ на **Рис. 4.1.1** (b) Спектры действия для R - и P -ветвей при $\nu_1 + \nu_2 = 38653.31 \text{ см}^{-1}$ и 38653.79 см^{-1} соответственно, измеренные вблизи перехода $ArICl(A, 11, n_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 5)$.

Чтобы определить, какой вклад $ArICl(\beta, 0, n_\beta \rightarrow A$ или $D', \nu_{D'}, n_{D'} \rightarrow A')$ преобладает в полосах спектров возбуждения люминесценции для $\nu_1 + \nu_2 < 38710 \text{ см}^{-1}$, были измерены спектры на всех полосах в этом энергетическом диапазоне. Спектры люминесценции, измеренные при 38710.5 и 38711.3 см^{-1} , соответствующие ВДВ уровню $ArICl(\beta, 0, n_\beta = 0)$, содержат интенсивные полосы в области $\nu_{lum} \approx 21250 - 23510 \text{ см}^{-1}$, которые могут быть отнесены к переходу $ArICl(\beta, 0, n_\beta = 0 \rightarrow A)$. Все спектры люминесценции, измеренные при меньших энергиях возбуждения, напротив, имеют выраженные длинноволновые «хвосты», которые продолжаются вплоть до $\sim 5000 \text{ \AA}$ ($\sim 20000 \text{ см}^{-1}$), что указывает на вклад каналов, отличных от чистого перехода $\beta \rightarrow A$.

С учётом всех данных переходы в спектрах возбуждения в диапазоне энергий $\nu_1 + \nu_2 < 38710 \text{ cm}^{-1}$ должны быть отнесены только к возбуждению $E/D' \leftarrow A$. Важно отметить следующее: полосы 38653.2 cm^{-1} и 38813.7 cm^{-1} являются самыми низкими по энергии, при которых наблюдалась люминесценция $\text{ArICl}(E, \nu_E = 0 \text{ и } 1)$ (Рис. 4.1.3; см. также Рис. 4.1.4 – Рис. 4.1.6). Разность волновых чисел между этими полосами примерно равна разности энергий между соседними колебательными уровнями $\text{ICl}(E, 1 - E, 0)$ (165 cm^{-1}). Это служит независимой проверкой того, что обе полосы действительно связаны с состоянием $\text{ArICl}(E)$, а наблюдаемое смещение отражает изменение колебательного состояния ν_E .

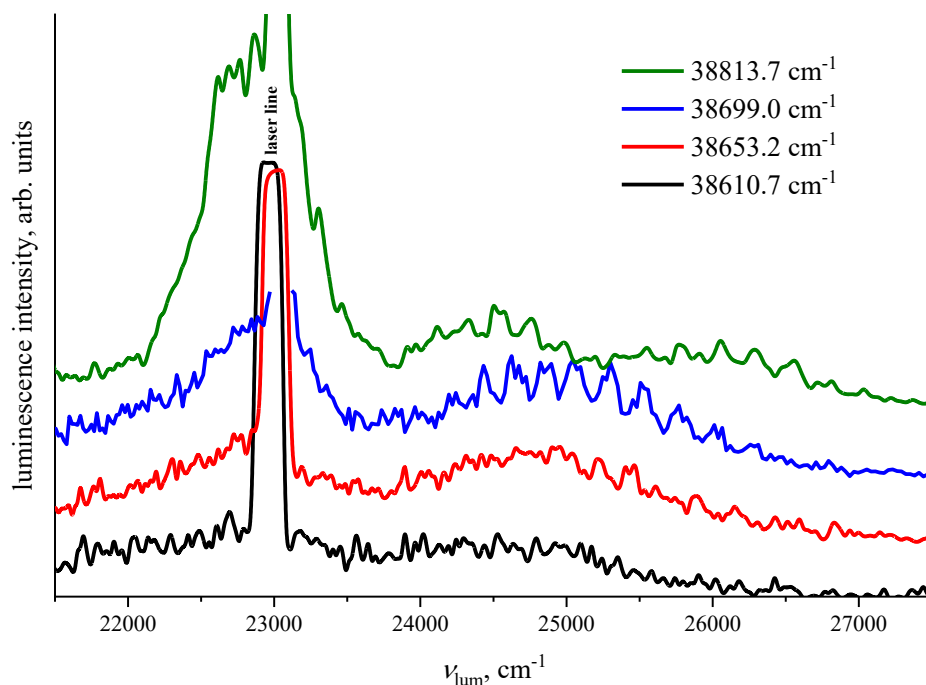


Рис. 4.1.3 Спектры люминесценции комплекса $\text{ArICl}(\text{IP})$, измеренные на разных переходах. Спектральное разрешение $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$.

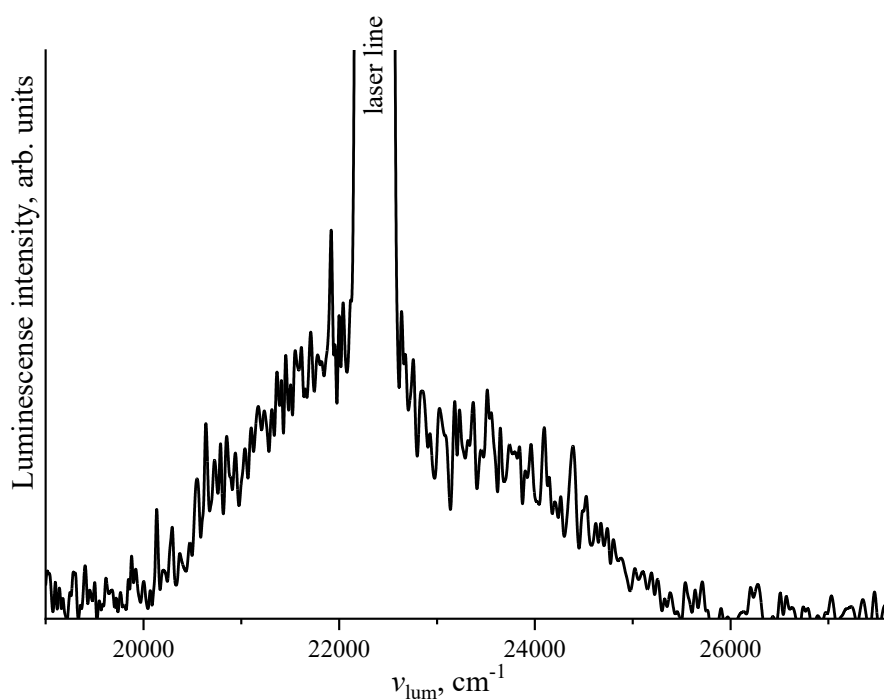


Рис. 4.1.4 Спектр люминесценции ArICl измеренный на полосе $\nu_1 + \nu_2 = 38560.4 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1 = 15661.44 \text{ см}^{-1}$, переход $\text{ArICl}(A, 11, \nu_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 5)$. Спектральное разрешение $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$.

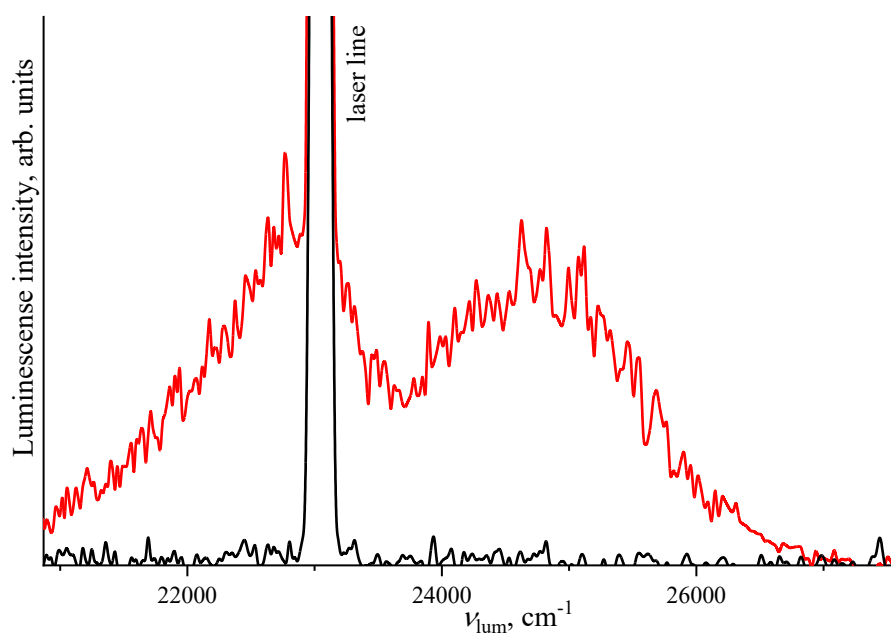


Рис. 4.1.5 Спектры люминесценции ArICl измеренные на полосе $\nu_1 + \nu_2 = 38692.7 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1 = 15661.44 \text{ см}^{-1}$, переход $\text{ArICl}(A, 11, \nu_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 5)$. Спектральное разрешение $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$.

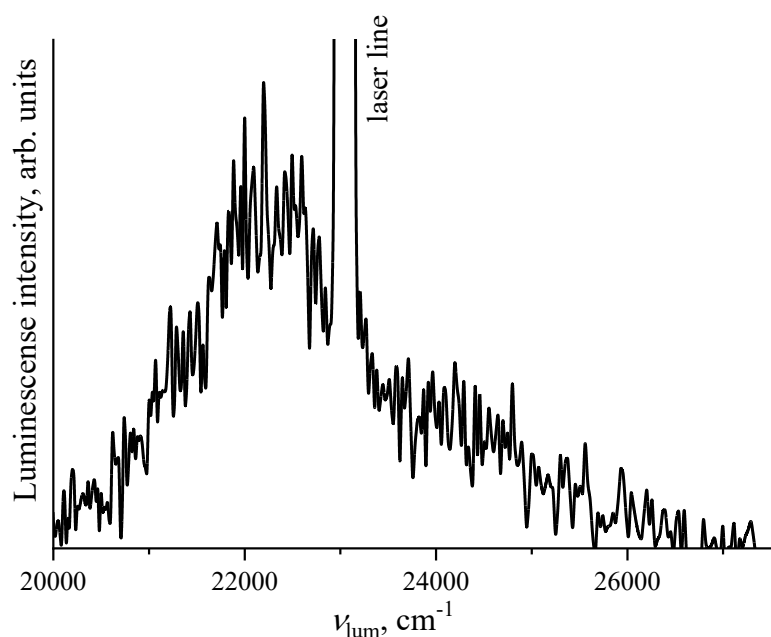


Рис. 4.1.6 Спектр люминесценции ArICl измеренный на полосе $\nu_1 + \nu_2 = 38694.1 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 = 15661.44 \text{ cm}^{-1}$, переход ($A, 11, \nu_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 5$). Спектральное разрешение FWHM = 20 Å.

4.1.2. Оценка энергии связи состояний ArICl(E и β).

Оценка энергии связи ИП состояний ArICl(E и β) осуществлялась согласно методике с использованием KER, описанной в разделе 2.3.3. Дополнительной экспериментальной проверкой служит порог наблюдения люминесценции, который определялся как наличие/отсутствие сигнала с уменьшением $\nu_1 + \nu_2$: сигнал ArICl(IP \rightarrow валентные) появляется в спектре, начиная с некоторого минимального значения энергии возбуждения. Этот порог соответствует условию доступности канала для распада с учётом возможного перераспределения энергии в поступательные степени образовавшегося ICl – KER. То есть, порог наблюдения люминесценции даёт оценку, ограничивающую энергии связи комплекса D_0 не только исходя из положения полос в спектрах, но и по открытию каналов КП/ЭП в спектрах с изменением энергии возбуждения $\nu_1 + \nu_2$. Опираясь на пороговое значение полос ArICl($E \rightarrow X$) в сравнении с расчётными данными, проводилась оценка D_0 для состояний ArICl(E и β).

Из измеренных положений полос люминесценции и известной энергии диссоциации основного состояния были определены энергии связи $D_0^{\beta,0}$ и $D_0^{E,0}$:

$$D_0^{\beta,0} = |v_1 + v_2 - \nu(\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow X, 0) - D_0^{X,0})| \quad (4.1.1)$$

$$D_0^{E,0} = |v_1 + v_2 - \nu(\text{ICl}(E, 0 \leftarrow X, 0) - D_0^{X,0})| \quad (4.1.2)$$

где $v_1 + v_2 = 38711$ и 38653.2 см^{-1} для уравнений (4.1.1) и (4.1.2), соответственно; $\nu(\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow X, 0)) = 38996.5 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{ICl}(E, 0 \leftarrow X, 0)) = 38950.6 \text{ см}^{-1}$.

На **Рис. 4.1.3 – Рис. 4.1.5** видно, что полоса люминесценции $\text{ArICl}(E, 0, n_E = 0 \rightarrow X)$ наблюдается при $v_1 + v_2 = 38653.2 \text{ см}^{-1}$ и исчезает при меньших значениях энергии возбуждения. Мы интерпретируем эту полосу как переход в нижнее состояние $\text{ArICl}(E, 0, n_E = 0)$. Значение $D_0^{X,0}$, было получено в работе [4]: $183 \text{ см}^{-1} \leq D_0^{X,0} \leq 218 \text{ см}^{-1}$ (см. также работу [47]), при этом $\text{KER} = 0 - 35 \text{ см}^{-1}$. Учёт возможного ненулевого KER важен именно в пороговой области, так как часть энергии возбуждения $v_1 + v_2$ может перераспределяться в поступательное движение фрагментов, что приводит к смещению наблюдаемого порога в сторону больших значений $v_1 + v_2$.

Чтобы интерпретировать переходы и проверить согласованность энергетической схемы, были построены ППЭ для ИП состояний ArICl и рассчитаны спектры возбуждения люминесценции (**Рис. 4.1.7**) и спектры люминесценции (**Рис. 4.1.10** и **Рис. 4.1.11**). Процедура расчёта описана в разделе **3.3**, параметры поверхностей валентных и ИП-состояний приведены в **Таблице 4.1.1**. На качественном уровне теоретические спектры и глубины ям согласуются с экспериментом. С учётом неопределённости, связанной с KER ($\text{KER} = 0 - 35 \text{ см}^{-1}$), полученные оценки D_0 валентных (X, A) и ИП (E, β) состояний согласуются с экспериментальными оценками и результатами работы [64]. Таким образом, дальнейшее обсуждение спектров опирается на согласованную картину: энергетические оценки, полученные экспериментально, поддерживаются независимыми расчётом ППЭ и моделированием спектров.

Таблица 4.1.1 Расчётные и экспериментальные спектроскопические параметры, глубины потенциальных ям D_e (см^{-1}) и соответствующие равновесные координаты R_e (Å) и θ_e , энергии связи D_0 (см^{-1}) 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	
	$D_e, \text{см}^{-1}$	$R_e, \text{Å}$	θ_e, grad	$D_0, \text{см}^{-1}$	$D_0, \text{см}^{-1}$	$D_e, \text{см}^{-1}$	$D_0, \text{см}^{-1}$	$R_e, \text{Å}$	$D_e, \text{см}^{-1}$	$R_e, \text{Å}$
$X^{(2)}$	230	3.94	107.0	199 ($n_X=5$)	183-218 ⁽¹⁾	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 ⁽³⁾	120.1		4.9 ⁽⁴⁾	141.98	5.75
E	544	3.5	99	506	480-515 ⁽¹⁾	234		4.65 ⁽⁴⁾	157	6.7 ⁽⁴⁾
D'	505	3.48	95.4	-		714	674	4.05	158	6.7 ⁽⁴⁾
β	532	3.5	99	495	468-503 ⁽¹⁾	297		4.5 ⁽⁴⁾	152	6.7 ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ – эксперимент [5];

⁽²⁾ – расчёты, приведённые в работе [64];

⁽³⁾ – эксперимент [4];

⁽⁴⁾ – седловая точка

Равновесные положения R_e для комплексов в валентных $\text{ArICl}(X, A)$ и ИП $\text{ArICl}(E, \beta, D')$ состояниях в T -образной конфигурации сильно отличаются (см. **Таблицу 4.1.1** и раздел **3.2.1**), что должно приводить к богатой колебательной структуре в спектрах возбуждения (и наблюдается в экспериментальных спектрах).

Таким образом, различие в глубине ям и равновесных геометриях для валентных $\text{ArICl}(X, A)$ и ИП $\text{ArICl}(E, \beta, D')$ состояний определяет локализацию волновых функций отдельных состояний комплекса, в частности по угловой координате θ . Последнее даёт представление о том, какие ВДВ уровни доступны для промежуточного заселения в состоянии $\text{ArICl}(A)$.

ППЭ состояний $\text{ArICl}(E)$ и $\text{ArICl}(\beta)$ аналогичны (см. **Рис. 3.2.1**), но в первом случае немного глубже. Оба состояния доступны для заселения из промежуточного состояния $\text{ArICl}(A)$. Согласно имеющимся данным, можно предложить следующую схему возбуждения: первый переход $\text{ArICl}(A, \nu_A, n_A = 0 \leftarrow X, 0, n_X = 5)$ происходит в T -образном комплексе. Согласно расчётам состояние $\text{ArICl}(D', \nu_{D'}, n_{D'})$ имеет очень высокие ВДВ уровни с энергией выше -180 см^{-1} относительно предела диссоциации $\text{ArICl}(D', 0, n_{D'})$, которые могут быть заселены только из T -образного

комплекса $\text{ArICl}(A, \nu_A, n_A)$ из-за большой разницы в значениях θ_e . Заселение в данной схеме возбуждения возможно преимущественно через уровни, для которых перекрытие волновой функции по угловой координате остаётся ненулевым, что согласуется с экспериментальными данными – вклад $\text{ArICl}(D')$ в спектрах люминесценции проявляется преимущественно как смешанная/перекрывающаяся структура переходов (см. **Рис. 4.1.10** и **Рис. 4.1.11**), а не разрешённая.

4.1.3. Анализ расчётных спектров возбуждения $\text{ArICl}(IP)$.

Спектры возбуждения были рассчитаны по методике, описанной в разделе 3.3. Пропагация волнового пакета до 5 пс позволила получить только спектр низкого разрешения: расчёт воспроизводит общий характер спектра (положение полос, их ширину и колебательную структуру). Расчёт при большем времени эволюции привёл к появлению большого количества ошибок и артефактов, препятствующих детальному анализу. Тем не менее, даже при таком разрешении возможно выделить и проанализировать основные особенности, важные для интерпретации данных.

Расчётные спектры низкого разрешения, соответствующие как отдельным переходам $E, \beta, D' \leftarrow A$, так и переходам в замешанные состояния, рассчитанные в рамках расширенной модели, приведены на **Рис. 4.1.7**. Спектры возбуждения $\text{ArICl}(\beta \leftarrow A$ и $E \leftarrow A)$ содержат чёткую колебательную структуру, а их относительное сходство связано со схожестью ППЭ $\text{ArICl}(A)$ и $\text{ArICl}(\beta)$ вблизи T -образной геометрии: малое смещение равновесной конфигурации приводит к относительно узкой колебательной структуре.

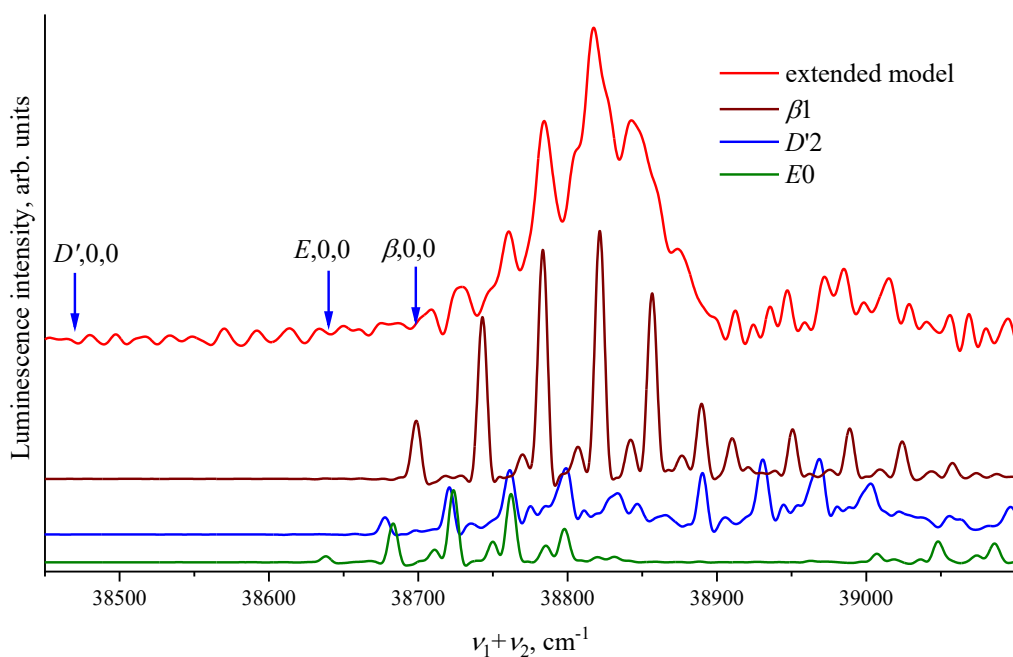


Рис. 4.1.7 Рассчитанные спектры возбуждения низкого разрешения $\text{ArICl}(E, \beta \text{ и } D' \leftarrow A, 12)$. В нижней части рисунка приведены парциальные спектры, рассчитанные без учёта связывания состояний $\text{ArICl}(\text{IP})$. В верхней части рисунка приведены результаты расчёта для всех возмущённых состояний E, β и D' . Стрелками обозначены положения ВДВ уровней комплекса $\text{ArICl}(E, 0; \beta, 0 \text{ и } D', 0)$.

В расчётном спектре $\text{ArICl}(\beta \leftarrow A)$ удалось выделить колебательную прогрессию ВДВ моды n_s (*stretching* мода соответствует растяжению Ar-ICl в области T -образного минимума) с энергией 40 cm^{-1} . Появление прогрессии по $n_s = 0, 1, 2 \dots$ означает, что ФФК заметно отличны от 0 и для переходов $n_s > 0 \leftarrow 0$. Это возможно, если равновесные расстояния R для состояний $\text{ArICl}(\beta \text{ и } A)$ различаются.

Сопоставление расчётного спектра (**Рис. 4.1.7**) с экспериментом (**Рис. 4.1.1**) показывает, что экспериментальные полосы возбуждения, регистрируемые в канале β/D' (при $\lambda_{\text{lum}} = 4420 \text{ \AA}$), наблюдаются в высокочастотной области. Однако при $\nu_1 + \nu_2 < 38700 \text{ cm}^{-1}$ в расчётном спектре вклад $\text{ArICl}(\beta \leftarrow A)$ резко ослабевает. Это согласуется с тем, что в эксперименте в данном диапазоне энергий отсутствует характерная люминесценция $\text{ArICl}(\beta \rightarrow A)$. Таким образом, энергию возбуждения $\nu_1 + \nu_2 = 38711 \text{ cm}^{-1}$ можно рассматривать как пороговое значение энергии для заселения $\text{ArICl}(\beta, 0, n_\beta = 0)$. При этом отдельные полосы при $\nu_1 + \nu_2 < 38710 \text{ cm}^{-1}$

всё же присутствуют, но их интенсивность монотонно уменьшается с уменьшением энергии возбуждения. Ниже уровня $\text{ArICl}(\beta, 0, n_\beta = 0)$ эффективное возмущение или «подмешивание» $\text{ArICl}(\beta)$ к остальным ИП состояниям прекращается, поэтому в низкочастотной области доминируют только перпендикулярные переходы $\text{ArICl}(E, D' \leftarrow A)$. Экспериментальный спектр демонстрирует такое же поведение (см. **Рис. 4.1.1**).

Состояние $\text{ArICl}(D')$ является самым глубоким из всех трех ИП состояний. Самый нижний ВДВ уровень $(D', 0, 0)$ имеет энергию связи порядка 674 см^{-1} (см. **Таблицу 4.1.1**), что соответствует положению перехода на этот уровень при $\nu_1 + \nu_2 = 38472 \text{ см}^{-1}$. Однако волновые функции низколежащих ВДВ уровней состояния $\text{ArICl}(D')$ локализованы преимущественно в линейных конфигурациях (см. **Рис. 4.1.8** и **Рис. 4.1.9**) и поэтому практически недоступны для прямого заселения из T -образного комплекса $\text{ArICl}(A')$ в силу малого перекрыwania волновых функций. Несмотря на то, что по энергии переход на $(D', 0, 0)$ должен располагаться около $\nu_1 + \nu_2 = 38472 \text{ см}^{-1}$, его интенсивность подавлена геометрическим фактором, а заметны лишь переходы в область вышележащих ВДВ уровней в T -образной конфигурации. В результате в расчётном спектре возбуждения заметные полосы переходов $\text{ArICl}(D' \leftarrow A)$ возникают при $\nu_1 + \nu_2 > 38670 \text{ см}^{-1}$ (**Рис. 4.1.7**). Высокая плотность колебательных уровней состояния $\text{ArICl}(D')$ в этой области приводит к тому, что спектр возбуждения $\text{ArICl}(D' \leftarrow A)$ выглядит как широкие полосы, наложенные на квазиконтинуум.

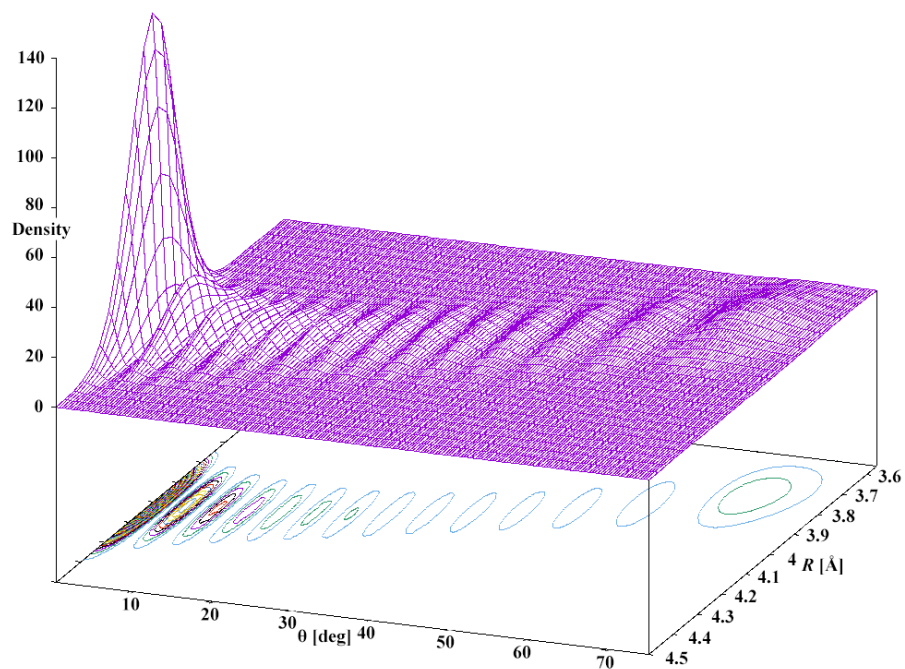


Рис. 4.1.8 3D-визуализация колебательной волновой функции для состояния $\text{AgCl}(D')$, соответствующего **Рис. 4.1.10**. Значения r зафиксированы на соответствующих равновесных расстояниях I-Cl для D' , 3.3 Å.

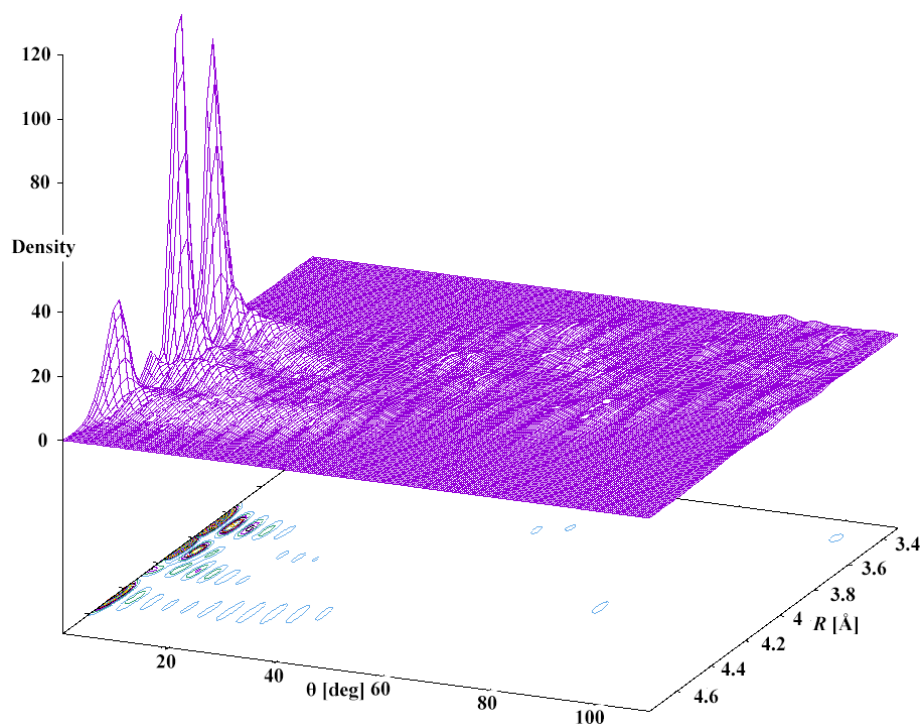


Рис. 4.1.9 3D-визуализация колебательной волновой функции для состояния $\text{AgCl}(D')$, соответствующего **Рис. 4.1.11**. Значения r зафиксированы на соответствующих равновесных расстояниях I-Cl для D' , 3.3 Å.

Таким образом, расчёт подтвердил, что доминирующим в спектре возбуждения по интенсивности является переход $\text{ArICl}(\beta \leftarrow A)$, но можно наблюдать и полосы $\text{ArICl}(E, D' \leftarrow A)$ сравнимой интенсивности. Этот эффект описан в работах [4] и [47] и объясняется заимствованием интенсивности перехода $\beta \leftarrow A$ переходами $E, D' \leftarrow A$ за счёт взаимодействия ИП состояний: в T -образной области несколько ППЭ находятся достаточно близко друг от друга, и в результате взаимодействия происходит перераспределение интенсивности из «сильного» параллельного канала $\beta \leftarrow A$ в «слабые» перпендикулярные E и $D' \leftarrow A$. Аналогичный эффект был отмечен для комплекса NeICl в работе группы $T.A. Stephenson et al.$ [99] (см. также раздел 1.3.3).

4.1.4. Спектры люминесценции ArICl . Расчёт и эксперимент.

Анализ спектров возбуждения опирался на положение и форму полос, а также на расчётный спектр низкого разрешения. Для однозначного отнесения наблюдаемых полос возбуждения для заселения конкретных диабатических ИП состояний E, β и D' были дополнительно зарегистрированы спектры люминесценции комплекса ArICl . Они позволяют установить, какой канал радиационного перехода $\text{ArICl}(E \rightarrow X, \beta \rightarrow A$ или $D' \rightarrow A')$ реализуется на конкретной полосе возбуждения.

Чтобы оценить парциальные вклады электронных состояний E, β и D' в сложную полосу возбуждения люминесценции, были измерены спектры люминесценции на восьми полосах в диапазоне энергий $\nu_1 + \nu_2 < 38710 \text{ см}^{-1}$ и некоторых полосах выше по энергии (см. Рис. 4.1.3, Рис. 4.1.10, Рис. 4.1.11, Рис. 4.1.4 и Рис. 4.1.5). На Рис. 4.1.10 и Рис. 4.1.11 показаны экспериментальные, измеренные для полос 38657.7 и 38866.5 см^{-1} , обозначенных на Рис. 4.1.1, и рассчитанные парциальные спектры люминесценции. Для расчёта спектров люминесценции использовалась упрощённая модель, в которой пренебрегалось взаимодействием между электронными состояниями комплекса (перераспределением интенсивности между ними). Такое приближение оправдано тем, что наблюдаемая в экспериментальных спектрах колебательная структура для

переходов $\text{ArICl}(E \rightarrow X, \beta \rightarrow A \text{ и } D' \rightarrow A')$ аналогична структуре свободной молекулы ICl (см. раздел 1.2.3). То есть, взаимодействие между ИП электронными состояниями приводит к перераспределению интенсивности между каналами распада, но не к радикальному изменению колебательных волновых функций, определяющих положение прогрессии по валентной моде ν . Это позволяет использовать расчёты парциальных вкладов переходов для отнесения в экспериментальных спектрах.

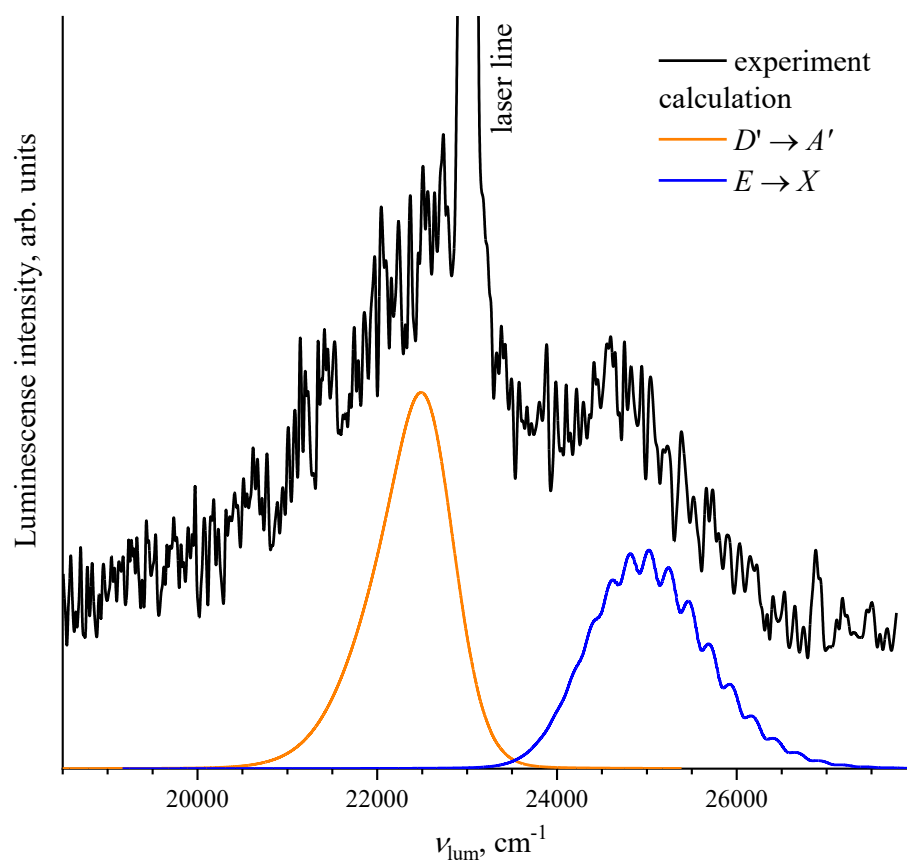


Рис. 4.1.10 Экспериментальный и расчётные спектры люминесценции $\text{ArICl}(\text{IP})$ при энергии возбуждения $\nu_1 + \nu_2 = 38657.7 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1 = 15661.44 \text{ см}^{-1}$, переход $\text{ArICl}(A, 11, \nu_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 5)$. Спектральное разрешение $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$.

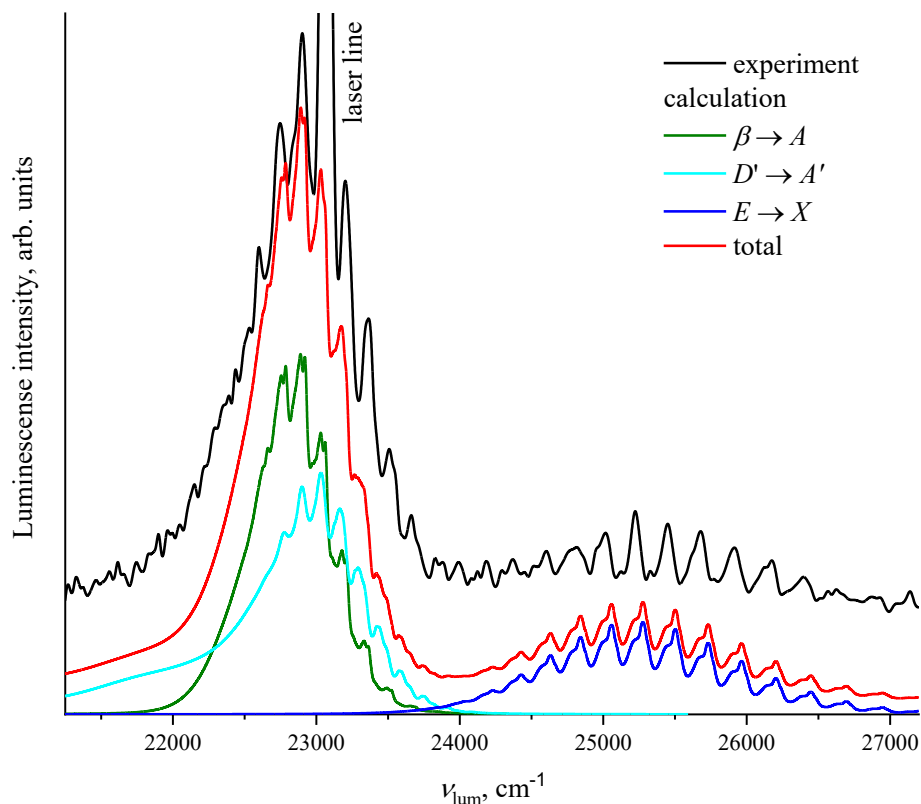


Рис. 4.1.11 Экспериментальный и расчётные спектры люминесценции состояний $\text{ArICl}(E, D', \beta)$ при энергии возбуждения $\nu_1 + \nu_2 = 38866.5 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1 = 15810.8 \text{ cm}^{-1}$, переход $\text{ArICl}(A, 12, \nu_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 5)$. Спектральное разрешение FWHM = 10 Å.

Спектр на **Рис. 4.1.10** соответствует люминесценции с ВДВ уровней, лежащих на $\sim 52 \text{ cm}^{-1}$ ниже уровня $\text{ArICl}(\beta, 0, n_\beta = 0)$. В этой области вклад состояния $\text{ArICl}(\beta)$ уже отсутствует, и в люминесценции проявляются главным образом уровни состояний $\text{ArICl}(E, 0, n_E, D', 0, n_{D'})$, которые могут быть заселены только при этой энергии. Как отмечалось выше, низколежащие уровни состояния D' соответствуют преимущественно линейной конфигурации комплекса, однако в области высокой плотности ВДВ уровней, возможны состояния со смешанным характером за счёт сильной делокализации волновой функции по угловой ВДВ моде n_b . Поэтому их заселение возможно в T -образной геометрии из-за перекрытия с промежуточным состоянием. Таким образом, переход из состояния

D' в линейной конфигурации даёт общий вклад в люминесценцию $\text{ArICl}(D' \rightarrow A')$ из-за неоднородного распределения плотности вероятности (**Рис. 4.1.8**).

Поскольку потенциальные минимумы состояний D' и A' смещены по координате R для линейной конфигурации: равновесное межмолекулярное расстояние ППЭ состояния A' соответствует $R = 4.6 \text{ \AA}$ при линейной геометрии, что на 0.6 \AA больше, чем для D' (см. **Таблицу 4.1.1**). Поэтому рассчитанный спектр люминесценции $D' \rightarrow A'$ имеет как связанную, так и связно-свободную части. 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 ArI и ArCl .

Рассчитанный спектр люминесценции $E \rightarrow X$ также недостаточно хорошо описывается из-за особенностей ППЭ состояния $\text{ArICl}(X)$. Спектры $\text{ArICl}(E, \nu_E = 0, n_E \rightarrow X, \nu_X, n_X)$ соответствуют $\nu_X \approx 36 - 50$, как и в переходе $\text{ICl}(E, \nu_E = 0 \rightarrow X, \nu_E)$ (см. работу [4]), тогда как ППЭ $\text{ArICl}(X)$ был рассчитан при равновесном расстоянии $r = r_e$ для $\nu_X \approx 0$. Для таких высоких колебательных уровней $\nu_X \approx 36 - 50$ среднее расстояние r_e может быть значительно больше. Многие экспериментальные данные подтверждают, что D_0 слабо зависит от колебательного квантового числа ν (см. гл. 6 в работе [10] и [62] и ссылки в них), но форма ППЭ чувствительна к таким изменениям. В нашем случае, это может привести к недооценке длинноволнового «хвоста» спектра люминесценции $E \rightarrow X$.

Спектр люминесценции, измеренный при $\nu_2 = 38866.5 \text{ см}^{-1}$, приведён на **Рис. 4.1.11**. Можно выделить переход $E \rightarrow X$ с чёткой колебательной структурой, соответствующей валентной моде $\text{ICl}(X, \nu_X)$ [4]. Все три адиабатических состояния $\text{ArICl}(E, \beta$ и $D')$ могут быть заселены при $\nu_2 = 38866.5 \text{ см}^{-1}$. Спектры люминесценции $\beta \rightarrow A$ и $D' \rightarrow A'$ сильно перекрываются в свободной молекуле ICl , и их разделение в спектрах люминесценции комплекса ArICl по одной лишь форме спектра неоднозначно. Поэтому далее для интерпретации эксперимента использовалась

совокупность признаков (положение максимумов, наличие или отсутствие «хвоста», сравнение с парциальными расчётами).

Во всех спектрах люминесценции, измеренных при $\nu_1 + \nu_2 \leq 38694 \text{ см}^{-1}$, присутствуют длинноволновые «хвосты» (квазиконтинуум, соответствующий связанно-свободному переходу). Они очень похожи на спектры на **Рис. 4.1.10** и в сравнении теоретическими спектрами в основном были приписаны переходу $\text{ArICl}(D' \rightarrow A')$ – см. **Рис. 4.1.4**, **Рис. 4.1.5**, **Рис. 4.1.9**.

Важно отметить, что ниже порога диссоциации люминесценция из уровней $\text{ArICl}(IP, \nu_{IP} > 0, n_{IP})$ для $IP = D', \beta$, в измеренных спектрах не наблюдалась. Это можно объяснить внутримолекулярным колебательным перераспределением (*intramolecular vibrational redistribution* – IVR; см. гл. 6 в работах [10] и [62]): при возбуждении в $\nu_{IP} > 0$ энергия быстро перераспределяется между большим числом близлежащих ВДВ, n_{IP} , и валентных, ν_{IP} , мод комплекса за счёт взаимодействия между электронными состояниями комплекса и самими ВДВ модами. Это приводит к «размыванию» заселённости между ВДВ уровнями спектральной структуры и уменьшает вероятность радиационного перехода, характерного именно для $\nu_{IP} > 0$. Времена жизни ИП-состояний достаточно велики, $\sim 20 \text{ нс}$ [47], чтобы ожидать ощутимого эффекта IVR.

Таким образом, экспериментальные и теоретические спектры люминесценции подтверждают качественную картину, полученную из спектров возбуждения: ниже пороговой области для заселения состояния $\text{ArICl}(\beta, 0, 0)$ доминируют уровни состояний $\text{ArICl}(E \text{ и } D')$. Низкочастотный континуум в спектрах люминесценции в основном связан со связанно-свободными переходами $\text{ArICl}(D' \rightarrow A')$. При энергиях возбуждения $\nu_1 + \nu_2 > 38710 \text{ см}^{-1}$ проявляются переходы с уровней всех трех ИП состояний с перераспределением интенсивности между ними.

4.2. NeICl.

4.2.1. Pump-probe спектры.

На **Рис. 4.2.1** представлен *pump-probe* спектр люминесценции $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X$ и $\beta, 0 \rightarrow A/D' \rightarrow A')$ вблизи перехода $\text{NeICl}(A, 13)$ и зондирования на переходе $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 12)$ при $\nu_2 = 23190.0 \text{ см}^{-1}$. Также приведены ФФК для переходов $\text{NeICl}(A, 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X = 0, 1, 2)$, вычисленные с использованием рассчитанных волновых функций (**Рис. 3.2.2**). ФФК использовались для качественного сравнения, прямое сопоставление интенсивностей ограничено зависимостью мощности генерации от ν_1 и возможным насыщением на отдельных полосах (см. также раздел **2.2.4**).

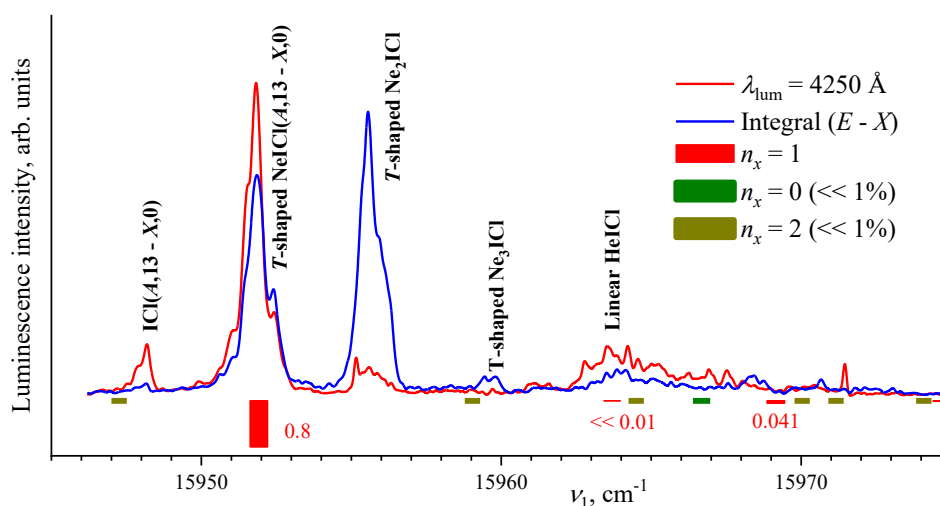


Рис. 4.2.1 *Pump-probe* спектры люминесценции $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X$ и $\beta, 0 \rightarrow A/D', 0 \rightarrow A')$ вблизи перехода $\text{ICl}(A, \nu_A = 13 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0)$ и зондирования на переходе $\text{ICl}(\beta, \nu_\beta = 0 \xleftarrow{h\nu_2} A, 12)$, $\nu_2 = 23190.0 \text{ см}^{-1}$. ФФК для переходов $\text{NeICl}(A, \nu_A = 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X = 0, 1, 2)$, рассчитаны с использованием волновых функций, полученных из расчёта (**Рис. 3.2.2**).

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 $\{3, 0\}\text{Ne}_3\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$. Отнесение кластеров было выполнено в соответствии с правилом сдвига полос (см. [7] и ссылки, а также правило сдвига в разделе **1.2.5**).

Несмотря на то, что зондирование (*probe*) осуществлялось на переходе $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 12)$, в спектре наблюдается полоса $\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$; она полностью не исчезает даже при фиксировании ν_2 на переходе $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 12)$. Это можно объяснить тем, что в области наблюдения продолжают происходить столкновения с атомами He, сопровождающиеся в том числе переходами $\text{ICl}(A, 13) \xrightarrow{\text{He}} \text{ICl}(A, 12)$.

Полоса $\text{NeICl}(A, 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X)$ наблюдается из-за того, что возбуждённый комплекс $\text{NeICl}(A, 13, n_A)$ распадается через канал КП $\text{NeICl}(A, 13) \rightarrow \text{Ne} + \text{ICl}(A, 12)$, после чего происходит возбуждение продуктов распада в ИП состояния в переходе $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 12)$ с последующей люминесценцией. Полоса кластера $\{2, 0\}\text{Ne}_2\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$ может наблюдаться по нескольким причинам:

(a) из-за перехода $\{2, 0\}\text{Ne}_2\text{ICl}(\beta, \nu_\beta=2; E, \nu_E=2, n_E \leftarrow A, 13)$ с последующими КП, ЭП и люминесценцией,

(b) в результате КП кластера $\{2, 0\}\text{Ne}_2\text{ICl}(A, 13) \rightarrow \text{Ne} + \text{NeICl}(A, 12)$ с последующими заселением замешанных ИП состояний, $\text{NeICl}(E, D', \beta, \nu_{E, D', \beta} = 0 \leftarrow A, 12)$, и их люминесценцией. Аналогичные процессы могут иметь место в кластере $\{3, 0\}\text{Ne}_3\text{ICl}$.

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 (см. **Рис. 4.2.2**). При этом широкая полоса с максимумом $\nu_1^{\text{max}} \approx 15965 \text{ см}^{-1}$ принадлежит линейному комплексу $\text{NeICl}(A)$. Это согласуется с предположениями, полученными на основании расчётных волновых функций (см. раздел **3.2.2**): ВДВ уровни $n_X = 0, 2$ и 1 локализованы в линейной (Ne-ICl), антилинейной (Ne-ClI) и близкой к *T*-образной конфигурациях, соответственно (см. **Рис. 3.2.3** и [67]). Низколежащие ВДВ уровни, $n_A = 0 - 2$, локализованы в потенциальной яме, соответствующей *T*-образной конфигурации, и не могут быть заселены из линейного уровня $n_X = 0$. Экспериментальные *pump-probe* спектры также согласуются с этими выводами (**Рис. 4.2.1**).

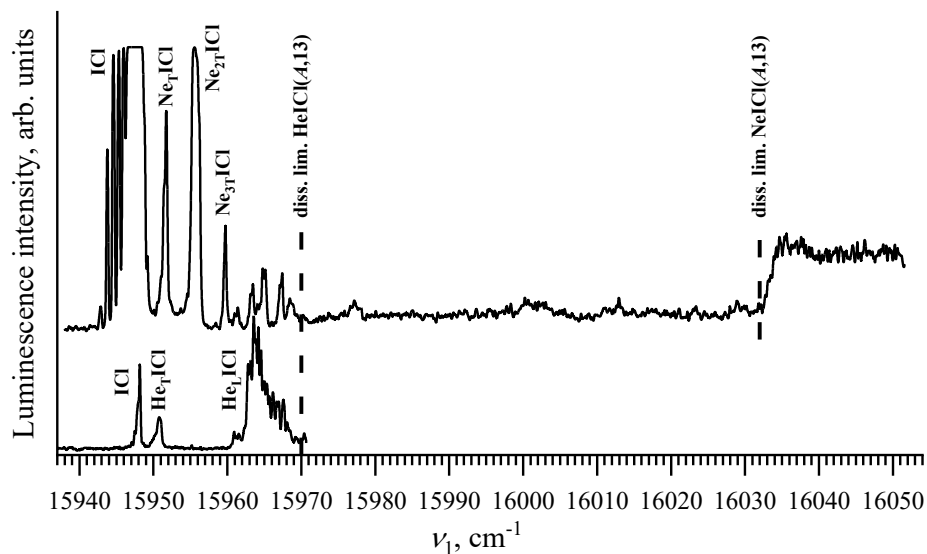


Рис. 4.2.2 Верхний спектр: спектр *pump-probe* $\text{NeICl}(A, 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X)$ (*pump*), $\text{ICl}(E, 0 \leftarrow A, 13)$ (*probe*, $\nu_2 = 23003 \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{lum}} = 3500 - 4000 \text{ \AA}$, $\text{ICl}(E \rightarrow X)$. Нижний спектр: спектр *pump-probe* $\text{HeICl}(A, 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X)$ (*pump*), $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 12)$ (*probe*, $\nu_2 = 23190.7 \text{ cm}^{-1}$), $\lambda_{\text{lum}} = 4361 \text{ \AA}$, переходы $\text{ICl}(\beta, 0 \rightarrow A$ и $D', 0 \rightarrow A')$. Приведены отнесения полос и порогов диссоциации *T*-образных комплексов $\text{HeICl}(A, 13, n_A)$, $\text{NeICl}(A, 13, n_A)$.

В *pump-probe* спектрах на **Рис. 4.2.2** проводилось зондирование молекулы $\text{ICl}(A, 13)$. Можно выделить полосы, соответствующие заселению свободной молекулы $\text{ICl}(A, 13)$, *T*-образного комплекса $\text{NeICl}(A, 13, n_A = 0)$, кластеров $\{n, 0\}\text{Ne}_n\text{ICl}(A, 13, n_A = 0)$, $n = 2, 3$, и линейного (свободно вращающегося) комплекса $\text{HeICl}(A, 13, n_A = 1)$. Согласно результатам расчётов, интенсивности переходов $\text{NeICl}(A, 13, n_A = 1, 2 \leftarrow X, 0, n_X)$ пренебрежимо малы (см. **Рис. 4.2.1**). Континуум в спектре при $\nu_1 > 16032 \text{ cm}^{-1}$ относится к связанно-свободному переходу из комплекса $\text{NeICl}(X, 0, n_X = 1)$ в *T*-образной конфигурации (см. **Рис. 4.2.2**). Он также может соответствовать диссоциации кластера $\{2, 0\}\text{Ne}_2\text{ICl}(E, 0, n_E) \rightarrow \text{Ne} + \text{NeICl}(E, 0, n_E)$. Однако хорошо известно, что полосы люминесценции $\text{RgICl}(E, 0, n_E \rightarrow X, \nu_X)$ подобны полосам $\text{ICl}(E, 0, n_E \rightarrow X, \nu_X)$, но смещены относительно последних (см. [6,10] и ссылки, а также раздел 1.2.3). Спектр люминесценции, измеренный в

континууме, совпадает со спектром $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$ (Рис. 4.2.3), что подтверждает наше отнесение.

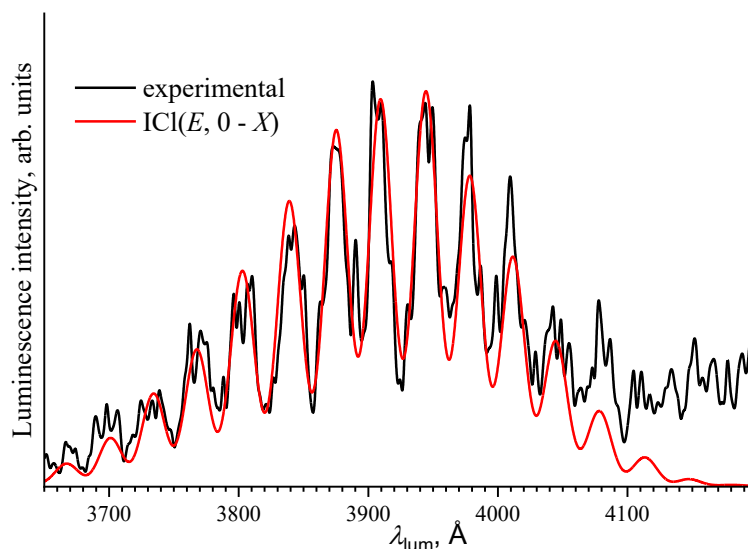


Рис. 4.2.3 Спектр люминесценции, измеренный на $\nu_1 = 16038.5 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 23002.75 \text{ см}^{-1}$ (чёрная линия) и спектр $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$ (красная линия).

4.2.2. Определение энергий связи комплекса в состояниях $\text{NeICl}(X, A, E, \beta)$.

Определение энергии связи для состояний $\text{NeICl}(X, A, E, \beta)$ было выполнено напрямую с использованием *pump-probe* спектров согласно методике, описанной в разделе 2.3.3 (см. также работы [7,54]). Результаты приведены в Таблице 4.2.1 в сравнении с рассчитанными значениями и литературными данными [18,54,67,75–79].

Согласно расчётам, на ППЭ $\text{NeICl}(A, 13, n_A)$ в исследуемой области отсутствует линейный минимум (см. Рис. 3.2.2, Рис. 3.2.3), а низкие уровни $n_A \leq 2$ локализованы в *T*-образном минимуме. Для исходного линейного конформера $\text{NeICl}(X, 0, n_X=0)$ вертикальный переход попадает на отталкивательную часть ППЭ $\text{NeICl}(A, 13)$ из-за заметного смещения вдоль координаты *R* ($R \approx 3.97 \text{ Å}$ для состояния *X* и $R \approx 4.5 \text{ Å}$ для состояния *A*). Поэтому интенсивность перехода из линейной конфигурации пренебрежимо мала, а сам комплекс должен распадаться практически сразу в результате перехода на отталкивательную часть ППЭ $\text{NeICl}(A)$.

Это согласуется с результатами эксперимента: линейный конформер в *pump-probe* спектрах люминесценции не наблюдался (см. **Рис. 4.2.2**).

Таблица 4.2.1 Расчётные и экспериментальные спектроскопические параметры, глубины потенциальных ям D_e (см^{-1}) и соответствующие равновесные координаты R_e (Å) и θ_e , энергии связи D_0 (см^{-1}) комплексов 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/θ_e
$X0^+, 0$	[67] [54] [83]	106.8	76.19 84(1)	3.96	84.79	62.59	3.78/109.1
	[75,76] Эта работа, расчёт эксперимент	106.8	79.62 ~ 100	3.96	84.7	70(5) 70 48.2(5) 64.86 84(1)	3.77/109.1
$A1$	[18] [81] [78,79] [83] Эта работа, расчёт эксперимент		48.2(5)			$\leq 60^{(1)}$ 43-45 41-45 62-65 ⁽²⁾	
					101.8	80.37 ⁽³⁾ 80(1) ⁽³⁾	3.7/109.4
$\beta 1$	Эта работа, расчёт эксперимент				205.4	178.06 178(1)	3.3/102.5
$E0^+$	[81] 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) – $\nu_A = 13$

Как уже упоминалось, наблюдаемый интенсивный континуум при $\nu_1 = 16032 \text{ см}^{-1}$ в *pump-probe* спектре (На **Рис. 4.2.2**) относится к T -образной геометрии и даёт $D_0^{A,13} = 80(1) \text{ см}^{-1}$, что \sim на 15 см^{-1} больше, чем было определено ранее [18,75,77–79].

Аналогичным образом была определена энергия связи $\text{NeICl}(X, 0, n_X = 1)$ $D_0^{X,0,1} = 84(1) \text{ см}^{-1}$: синий сдвиг $\text{ICl}(A, 13) - \text{NeICl}(A, 13, n_A = 0)$ составляет 4 см^{-1} , а энергия связи для линейного $\text{NeICl}(X, 0, n_X = 0)$ равна $D_0^{X,0} \approx 100 \text{ см}^{-1}$ (см. **Таблицу 4.2.1, Рис. 4.2.4**). Диаграмма энергетических уровней для комплексов $\text{NeICl}(X, 0, n_X = 1; A, 13, n_A = 0; E, 0, n_E = 0; \beta, 0, n_\beta = 0)$, рассчитанная с использованием определённых таким образом энергий связи T -образного NeICl , $D_0^{A,13} = 80(1) \text{ см}^{-1}$, $D_0^{X,0} = 84(1) \text{ см}^{-1}$, и других экспериментальных данных, представлена на **Рис. 4.2.4**.

Следует отметить, что предел диссоциации $\text{Ne} + \text{ICl}(E, 0)$ лежит на 161 см^{-1} выше уровня $\text{NeICl}(E, 0, n_E = 0)$. Аналогично пределы диссоциации T -образных комплексов $\text{NeICl}(D', 0)$ и $\text{NeICl}(\beta, 0)$ лежат на 1.4 см^{-1} и 46.4 см^{-1} выше предела диссоциации $\text{Ne} + \text{ICl}(E, 0)$ соответственно (см. также **Рис. 4.2.5**). Следовательно, для самых низких уровней $v_{IP} = 0, n_{IP} = 0$ энергетически невозможна КП и ЭП комплекса $\text{NeICl}(IP)$, поэтому наблюдаемая люминесценция в этой области может относиться только к связанным состояниям комплекса, то есть является люминесценцией самого комплекса.

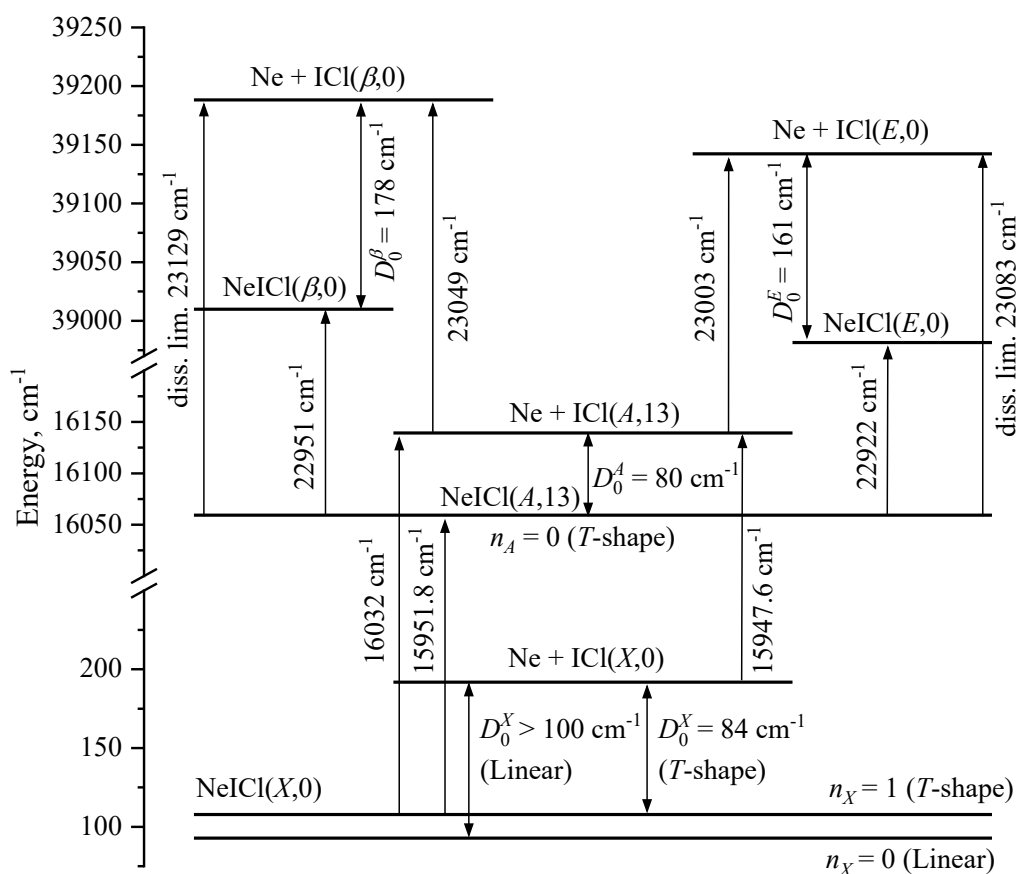


Рис. 4.2.4 Диаграмма энергетических уровней для комплексов $\text{NeICl}(X, 0, n_X; A, 13, n_A = 0; E, 0, n_E = 0; \beta, 0, n_\beta = 0)$.

Данные об энергиях связи $\text{NeICl}(X, A, E)$, полученные в данной работе, значительно отличаются от данных, приведённых в работах [18,54,67,75–79] (см. **Таблицу 4.2.1**). Рассмотрим эти противоречия.

D.B. Strasfeld et al. [54] измерили ЛИФ спектры перехода $\text{I}^{35}\text{Cl}(B, \nu_B = 2 \rightarrow X, \nu_X)$ и *pump-probe* спектры по схеме: $\text{NeI}^{35}\text{Cl}(B, \nu_B = 2 \leftarrow X, \nu_X)$ (*pump*) и $\text{I}^{35}\text{Cl}(E, \nu_E = 11 \leftarrow B, \nu_B = 2)$ (*probe*) при различных $x/D = 7.5 - 25$ (x – расстояние от сопла, D – диаметр сопла). В ЛИФ спектрах авторы наблюдали одну сильную полосу, отнесённую к *T*-образному комплексу, а также прогрессию, интерпретированную ими как переходы линейных комплексов $\text{NeI}^{35}\text{Cl}(B, \nu_B = 2)$. Интегральная интенсивность *T*-образной полосы превышала суммарную интенсивность линейных полос. Кроме того, в ЛИФ и *pump-probe* спектрах наблюдались континуумы, которые авторы отнесли к возбуждению линейного конформера

$\text{NeI}^{35}\text{Cl}(X, \nu_X = 0)$ в область энергий выше предела диссоциации $\text{Ne} + \text{I}^{35}\text{Cl}(B, \nu_B = 2)$.

Авторы работы [54] утверждали, что с увеличением отношения x/D от 7.5 до 25 (то есть при охлаждении комплекса в молекулярном пучке) интенсивность флуоресценции континуума в ЛИФ спектрах изменяется согласованно с интенсивностью полос, отнесённых к переходам в линейных комплексах. На этом основании они связали наблюдаемые континуумы и линейную прогрессию с вкладом линейного конформера $\text{Ne-I}^{35}\text{Cl}(X, 0)$.

Вместе с этим существуют серьёзные основания сомневаться в корректности отнесения линейной прогрессии и континуумов к линейному конформеру:

1. *Структура ППЭ и отсутствие линейного минимума.* Согласно расчётам *O. Roncero et al.* [53], на ППЭ $\text{NeICl}(B, \nu_B)$ существует только один минимум, расположенный в изогнутой конфигурации ($D_e = -67 \text{ см}^{-1}$, $R_e = 4.95 \text{ \AA}$, $\theta_e = 140^\circ$ – атом Ne расположен ближе к атому Cl, см. раздел **1.2.2**). В линейной конфигурации ($\theta = 0^\circ$) устойчивый минимум отсутствует, и следовательно связанно-связанные переходы $\text{NeICl}(B, \nu_B = 2 \leftarrow X, \nu_X)$ для линейного конформера не должны наблюдаться.

2. *Несогласованность температурных зависимостей.* Из Рис. 2 работы [54] следует, что среднее отношение интенсивностей полос линейного конформера, измеренных при вращательной температуре $T_{\text{rot}} = 0.81 \text{ К}$ и при $T_{\text{rot}} = 3.9 \text{ К}$ составляет ~ 1.8 , тогда как для континуума это отношение ~ 1.4 . Если континуум принадлежит линейному конформеру, эти отношения должны быть одинаковыми.

3. *Аргументация по данным нашей работы.* Нами был измерен *pump-probe* спектр: $\text{NeICl}(A, 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X)$ (*pump*) и $\text{ICl}(E, 0 \leftarrow A, 13)$ (*probe*, $\nu_2 = 23003 \text{ см}^{-1}$) с регистрацией $\lambda_{\text{lum}} = 3500 - 4000 \text{ \AA}$ в широком спектральном диапазоне $\nu_1 = 15938 - 16051 \text{ см}^{-1}$ (см. **Рис. 4.2.2**). Если бы интенсивный континуум, наблюдаемый в наших условиях, принадлежал линейному конформеру, то континуум, соответствующий *T*-образному конформеру, должен был бы начинаться при $\nu_1 \approx (16032 - 15) \text{ см}^{-1} = 16017 \text{ см}^{-1}$, где 15 см^{-1} – разница в энергиях связи линейного и *T*-

образного конформеров $\text{NeICl}(X)$ [67]. Однако континуума при $\nu_1 > 16017 \text{ см}^{-1}$ мы не наблюдали, отмечается лишь слабый континуум, начинающийся при $\nu_1 = 15970 \text{ см}^{-1}$, который относится к переходам в комплексе NeICl . Для ВДВ комплекса NeICl оба континуума наблюдаются [7], а разница их положений ($\sim 3 \text{ см}^{-1}$) соответствует разнице энергий связи линейного и T -образного конформеров $\text{NeICl}(X)$ [67], что также служит проверкой корректности «порогового подхода».

Отдельно стоит отметить, что разброс значений энергий связи комплексов $\text{NeICl}(A, \nu_A = 11, 14, 19, 23)$, обсуждаемый в работах [77,78,79], а также отнесение полос и определение предела диссоциации в работе *J.C. Drobits, M.I. Lester* [81], требуют аккуратной интерпретации. Нами были измерены аналогичные спектры (Рис. 4.2.5, Рис. 4.2.6), но обнаружены две дополнительные полосы в спектрах возбуждения люминесценции $\text{NeICl}(E, \beta, \nu_{E,\beta} = 0, n_{E,\beta} \leftarrow A, 13, n_A = 0)$, лежащие при $\nu_2 = 22922.8$ и 22941.5 см^{-1} (Рис. 4.2.5). Кроме того, в наших спектрах не наблюдались континуумы при $\nu_2 > (22922.8 + 87.6) \text{ см}^{-1} = 23010.4 \text{ см}^{-1}$, что указывает на занижение оценки энергии связи $\text{NeICl}(E, \nu_E = 1)$, равной 87.6 см^{-1} , приведённой в работе [81].

4.2.3. Спектры возбуждения люминесценции $\text{NeICl}(IP)$.

Спектры возбуждения люминесценции $\text{NeICl}(E, \nu_E = 0, n_E \rightarrow X)$ и $\text{NeICl}(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta \rightarrow A/D', \nu_{D'}, n_{D'} \rightarrow A')$ для T -образной конфигурации представлены на Рис. 4.2.5. В приведённой серии измерений ν_1 было зафиксировано на переходе T -образного комплекса $\text{NeICl}(A, 13, n_A = 0 \leftarrow X, 0, n_X = 1)$ при 15951.8 см^{-1} , поэтому далее зависимость спектров от энергии возбуждения удобно рассматривать как функцию от ν_2 (что эквивалентно $\nu_1 + \nu_2$ с точностью до постоянного сдвига). Регистрация люминесценции в двух спектральных диапазонах по λ_{lum} использовалась как «фильтр по электронным состояниям», позволяющий проследить изменение вкладов E и β/D' по мере изменения энергии возбуждения, аналогично подходу, использованному для ArICl (см. раздел 4.1.1).

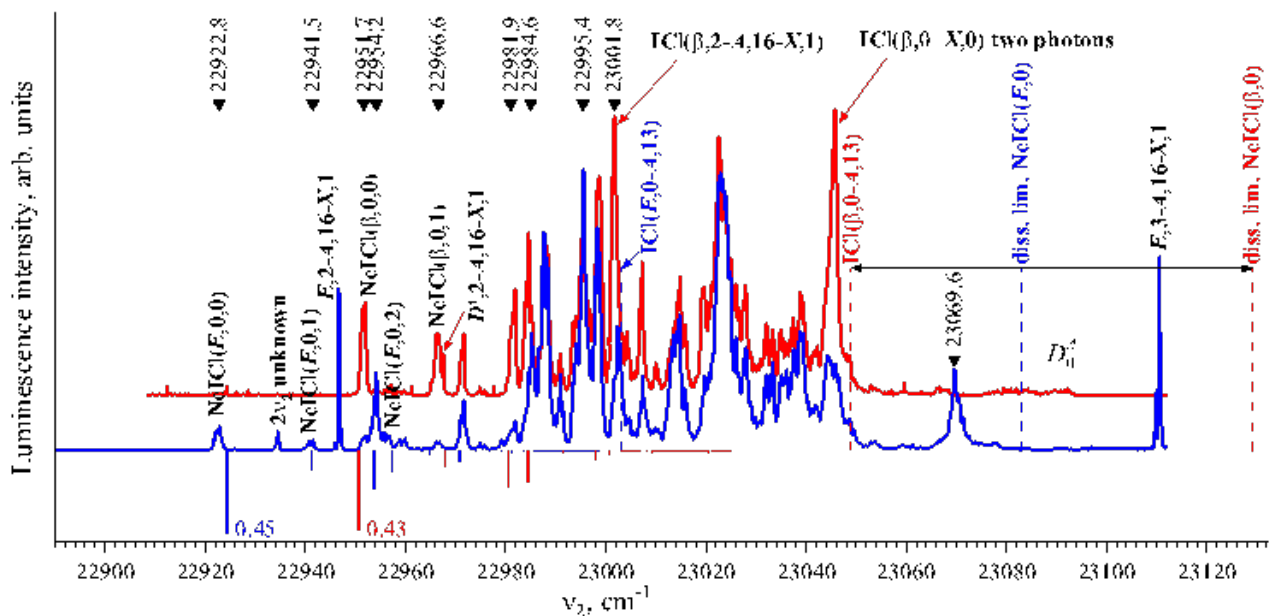


Рис. 4.2.5 Спектры возбуждения люминесценции $\text{NeICl}(E, \beta, \nu_{E,\beta} = 0, n_{E,\beta} \leftarrow A, 13, n_A = 0)$, измеренные в диапазоне длин волн $\lambda_{\text{lum}} = 3500 - 4000 \text{ \AA}$ (синяя линия) и при $\lambda_{\text{lum}} = 4250 \text{ \AA}$ (красная линия), при $\nu_1 = 15951.8 \text{ cm}^{-1}$, переход T -образного комплекса $\text{NeICl}(A, 13, n_A = 0 \leftarrow X, 0, n_X = 1)$. Положения полос, на которых измерялись спектры люминесценции, отмечены треугольниками. Отмечены пределы диссоциации комплексов $\text{NeICl}(\beta, 0)$ и $\text{NeICl}(E, 0)$, а также показаны рассчитанные ФФК для переходов $\text{NeICl}(E, 0, n_E \leftarrow A, 13, n_A)$ (красный) и $\text{NeICl}(\beta, 0, n_\beta \leftarrow A, 13, n_A)$ (синий).

Как и в случае с ArICl (см. **Рис. 4.1.7** и **Рис. 4.1.1**), наблюдаемые полосы возбуждения относятся к замешанным ИП состояниям (E, β, D') , поэтому вклад каждого канала в спектре определяется не только ФФК отдельных переходов, но и заимствованием интенсивности при взаимодействии близлежащих электронных состояний вблизи T -образного минимума.

Все полосы на **Рис. 4.2.5** лежат ниже предела диссоциации $\text{NeICl}(\beta, 0, n_\beta)$, $\nu_2 = 23129 \text{ cm}^{-1}$. Большинство из них, за исключением полос в высокочастотной области $\nu_2 > 23082 \text{ cm}^{-1}$, лежат в энергетическом диапазоне, где распад комплексов $\text{NeICl}(E, 0, n_E$ и $D', 0, n_{D'})$ невозможен. Это связано с тем, что для $\nu_2 < 23082 \text{ cm}^{-1}$ энергия возбуждения ниже пределов диссоциации $\text{Ne} + \text{ICl}(E, 0)$ и $\text{Ne} + \text{ICl}(D', 0)$,

поэтому каналы КП/ЭП энергетически закрыты. Следовательно, в диапазоне $\nu_2 < 23082 \text{ см}^{-1}$ наблюдается люминесценция самих комплексов $\text{NeICl}(E, 0, n_E, D'; 0, n_D; \beta, 0, n_\beta)$, а не продуктов их КП/ЭП.

В спектральном диапазоне $\nu_2 < 22950 \text{ см}^{-1}$ интенсивности полос возбуждения, соответствующие люминесценции $\text{NeICl}(\beta \rightarrow A/D' \rightarrow A')$ малы, тогда как люминесценция $\text{NeICl}(E \rightarrow X)$ наиболее сильная. В этой области полосы $\nu_2 = 22922.8$ и $\nu_2 = 22941.5 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к переходам $\text{NeICl}(E, 0, n_E = 0, 1 \leftarrow A, 13, n_A = 0)$. Это также согласуется со спектрами люминесценции $\text{NeICl}(E, 0, n_E = 0 \rightarrow X)$, зарегистрированными на этих полосах – см. рисунки в разделах 4.2.4 – 4.2.5. Первые полосы, где вклад перехода из состояний β/D' становится значителен, появляются в области $\nu_2 > 22950 \text{ см}^{-1}$: полосы 22951.8 и 22966.6 см^{-1} были отнесены к переходам $\text{NeICl}(\beta, 0, n_\beta = 0, 1 \leftarrow A, 13, n_A = 0)$. Расчётные спектры люминесценции $\text{NeICl}(\beta, 0, n_\beta \rightarrow A/D', 0, n_{D'} \rightarrow A')$ также согласуются с экспериментом (см. рисунки в разделах 4.2.4 – 4.2.5). Согласно результатам расчётов для спектров возбуждения, переходы $\text{NeICl}(E, 0, n_E = 0 \leftarrow A, 13, n_A = 0)$ и $\text{NeICl}(\beta, 0, n_\beta = 0 \leftarrow A, 13, n_A = 0)$ являются наиболее сильными (см. ФФК на Рис. 4.2.5), и эта особенность соответствует волновым функциям, приведённым на Рис. 3.2.3. Необходимо отметить, что сравнивать рассчитанные ФФК и интенсивности экспериментальных полос возбуждения некорректно, поскольку интенсивность лазерной генерации увеличивается с увеличением ν_2 в спектральном диапазоне $\nu_2 = 22920 - 23020 \text{ см}^{-1}$, и в настоящей работе измерения этой интенсивности не проводились. Кроме того, на некоторых полосах наблюдается насыщение перехода. Тем не менее, положения рассчитанных и экспериментальных полос очень близки.

Поскольку ФФК для перехода $\text{ICl}(\beta, 1 - A, 13)$ мал (≈ 0.0036), для эффективного заселения комплексов $\text{NeICl}(\beta, 1, n_\beta)$ использовался промежуточный уровень $\text{NeICl}(A, 12, n_A = 0)$. При этом ФФК для перехода $\text{ICl}(E, 1 - A, 12)$ также мал (≈ 0.004). Комбинация этих переходов позволяет наблюдать структуру спектров как в канале E , так и в канале β . Комплексы $\text{NeICl}(E, \beta, \nu_{E,\beta} = 1, n_{E,\beta})$ в этой области уже могут испытывать ЭП и КП, так как лежат выше предела диссоциации.

Сравнение спектров возбуждения, соответствующих заселению колебательных уровней $\nu_{E,\beta} = 0, 1$ комплексов, приведено на **Рис. 4.2.6**. Близость положений и относительных интенсивностей полос в обоих случаях (верхняя и нижняя части рисунка) указывает на схожую локализацию волновых функций этих состояний по ВДВ координатам R и θ . Следовательно, комплексы в этих состояниях соответствуют одной и той же геометрии.

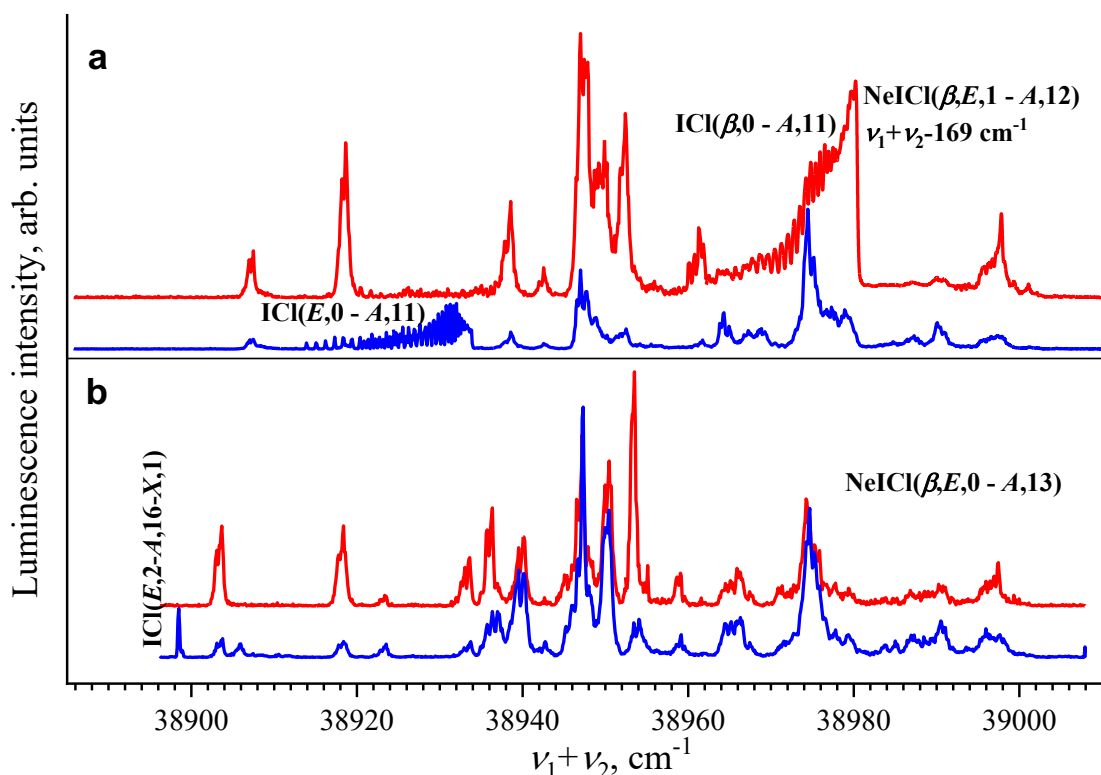


Рис. 4.2.6 Спектры возбуждения люминесценции, измеренные в диапазоне длин волн $\lambda_{lum} = 3500 - 4000 \text{ \AA}$ (синяя линия) и при $\lambda_{lum} = 4250 \text{ \AA}$ (красная линия) с использованием схем $\text{NeICl}(E, \beta, \nu_{E,\beta} = 1, n_{E,\beta} \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A = 12, n_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 1)$, $\nu_1 = 15809.5 \text{ cm}^{-1}$ (a), и $\text{NeICl}(E, \beta, 0, n_{E,\beta} \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A = 13, n_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 1)$, $\nu_1 = 15951.8 \text{ cm}^{-1}$ (b). Интенсивность генерации ν_2 в ~ 15 раз ниже, чем на **Рис. 4.2.5**. На верхней части рисунка (a) из значения $\nu_1 + \nu_2$ вычтена разность энергий $\text{ICl}(\beta, 1 - \beta, 0)$, равная 169 cm^{-1} .

Положения полос возбуждения на **Рис. 4.2.6** близки, но не совпадают: различия находятся в диапазоне $\Delta(\nu_1 + \nu_2) = 0 - 3.5 \text{ cm}^{-1}$. В частности, $\Delta(\nu_1 + \nu_2) =$

3.5 cm^{-1} соответствует разности энергий переходов $\text{NeICl}(\beta, \nu_\beta = 0, 1, n_\beta = 0 \leftarrow A, 13, n_A = 0)$. Поскольку энергия связи для состояния $\text{NeICl}(\beta, 1, n_\beta = 0)$ составляет $D_0 = 178 \text{ cm}^{-1}$ (см. **Таблицу 4.2.1**), а разность энергий $\Delta E[\text{ICl}(\beta, 1 - \beta, 0)]$ равна 169 cm^{-1} , уровень $\text{NeICl}(\beta, 1, n_\beta = 0)$ лежит лишь немного ниже предела диссоциации $\text{NeICl}(\beta, 0, n_\beta)$ и, следовательно, может возмущаться вышележащими уровнями n_β .

Спектры возбуждения люминесценции, измеренные в настоящей работе и в работе [18], представлены на **Рис. 4.2.7**. Положения полос $\text{NeICl}(\beta \rightarrow A/D' \rightarrow A')$ на **Рис. 4.2.7 a, b** схожи в обоих экспериментах. В то же время полосы $\text{NeICl}(E \rightarrow X)$ в работе *T.A. Stephenson et al.* [18] в спектральной области $\nu_1 + \nu_2 < 38940 \text{ cm}^{-1}$ не наблюдались, вероятно, из-за низкого соотношения сигнал/шум.

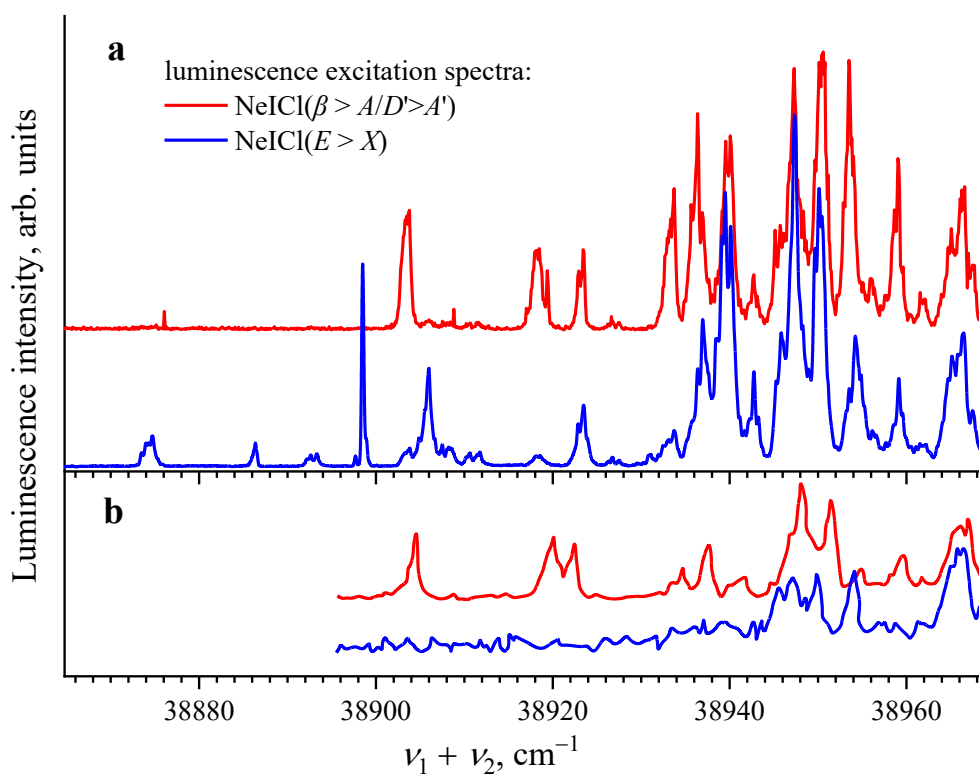


Рис. 4.2.7 Спектры возбуждения люминесценции $\text{NeICl}(\beta \rightarrow A/D' \rightarrow A')$ (красный) и $\text{NeICl}(E \rightarrow X)$ (синий) измеренные в данной работе (a) и работе [18] (b).

Для NeICl , как и в случае 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 (см. также раздел **4.1.3** для ArICl).

Таким образом, для NeICl спектры возбуждения демонстрируют схожее поведение со спектрами ArICl : при сканировании ν_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 $\text{NeICl}(A)$ также наиболее вероятен только вблизи T -образной геометрии, поскольку линейный минимум отсутствует. Это согласуется с тем, что для NeICl линейный конформер в состоянии A экспериментально не наблюдался, хотя в молекулярном пучке для $\text{NeICl}(X)$ могут присутствовать оба конформера.

4.2.4. Анализ спектров люминесценции, заселения и распада комплексов $\text{NeICl}(\text{IP})$ в диапазоне энергий ниже и выше пределов их распада.

Спектры люминесценции, измеренные при возбуждении на полосах ниже пределов диссоциации комплекса (см. **Рис. 4.2.5**), позволяют уточнить, какие именно замешанные ИП состояния (E , β , D') заселяются и отделить люминесценцию самого комплекса от люминесценции продуктов распада.

Спектр люминесценции, измеренный вблизи красной границы (низкоэнергетический порог появления полос в спектре возбуждения) спектра возбуждения ($\nu_2 = 22922.8 \text{ см}^{-1}$ на **Рис. 4.2.5**), и отнесённый к заселению уровня $\text{NeICl}(E, 0, 0 \leftarrow A, 13, 0)$, представлен на **Рис. 4.2.8 а**.

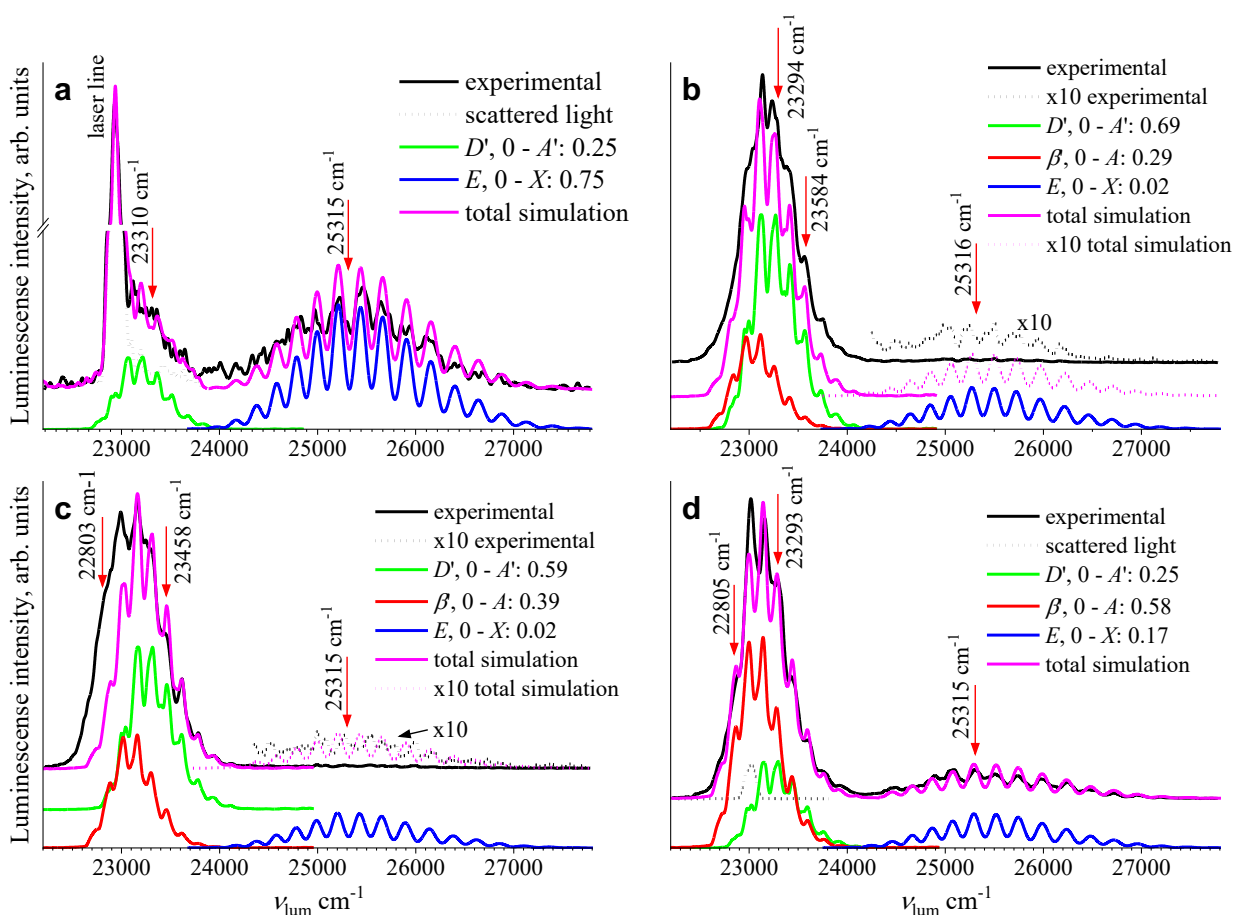


Рис. 4.2.8 Спектры люминесценции $\text{NeICl}(E, 0, n_E \rightarrow X; D', 0, n_{D'} \rightarrow A' \text{ и } \beta, 0, n_\beta \rightarrow A)$, измеренные при $\nu_2 = 22922.8 \text{ см}^{-1}$ (a), 22951.8 см^{-1} (b), 22966.3 см^{-1} (c) и 22995.4 см^{-1} (d), $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$. Представлено моделирование спектров $\text{NeICl}(E, 0, n_E \rightarrow X; D', 0, n_{D'} \rightarrow A' \text{ и } \beta, 0, n_\beta \rightarrow A)$ с использованием смещённых спектров $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X, D', 0 \rightarrow A' \text{ и } \beta, 0 \rightarrow A)$ свободной молекулы ICl , приведены коэффициенты ветвления заселённости $\text{NeICl}(E, 0, n_E, D', 0, n_{D'} \text{ и } \beta, 0, n_\beta)$. Положения полос, при которых измерялись временные зависимости интенсивностей люминесценции, отмечены стрелками (последние и приведены на **Рис. 4.2.9**).

В качестве простого теста была предпринята попытка описать экспериментальные спектры на **Рис. 4.2.8** линейной комбинацией смещённых спектров люминесценции свободной молекулы ICl , чтобы на качественном уровне проверить сохраняется ли для комплекса колебательная структура ICl (см. раздел 1.2.3).

Для спектра люминесценции на **Рис. 4.2.8 а** полоса с максимумом $\nu_{\text{lum}}^{\text{max}} \approx 25200 \text{ см}^{-1}$ может быть приближенно воспроизведена спектром люминесценции $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$, сдвинутым на 140 см^{-1} в красную сторону. Аналогично люминесценцию в полосе с максимумом $\nu_{\text{lum}}^{\text{max}} \approx 23000 \text{ см}^{-1}$ можно смоделировать спектром $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$, сдвинутым на ту же величину. Однако требуемый сдвиг (140 см^{-1}) заметно превышает полученный из диаграммы энергетических уровней (**Рис. 4.2.4**) для состояния $\text{NeICl}(E)$ ($\sim 80 \text{ см}^{-1}$). Это указывает на то, что вблизи красной границы спектра люминесценции простая схема со смещением спектра свободной молекулы ICl неадекватна, а спектр люминесценции определяется не только разностью энергии связи, но и особенностями поведения отдельных электронных состояний комплекса (степенью замешивания ИП состояний или локальным возмущением ВДВ уровней).

Для спектра люминесценции, измеренного при $\nu_2 = 22951.8 \text{ см}^{-1}$, где вклад переходов $\text{NeICl}(D', 0, n_{D'} \rightarrow A'$ и $\beta, 0, n_{\beta} \rightarrow A)$ в итоговую люминесценцию превышает вклад $\text{NeICl}(E, 0 \rightarrow X)$ (см. **Рис. 4.2.6** и **Рис. 4.2.8 б**), моделирование смещёнными спектрами $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A', \beta, 0 \rightarrow A)$ и $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$ оказалось удовлетворительным. Напротив, для спектра, измеренного при $\nu_2 = 22966.3 \text{ см}^{-1}$ (**Рис. 4.2.8 в**) низкочастотная часть не воспроизводится этой моделью, тогда как для спектра при $\nu_2 = 22995.4 \text{ см}^{-1}$ (**Рис. 4.2.8 д**) снова наблюдается удовлетворительное согласие.

Таким образом, модель «атом-наблюдатель» работает не универсально, а скорее позволяет выявлять области, где спектр комплекса действительно близок к свободной молекуле, и области, чувствительные к замешиванию электронных состояний в комплексе и влиянию ВДВ частей ППЭ. Как упоминалось для ArICl такой анализ следует рассматривать как качественный, однако для NeICl он оказался полезен именно как диагностический критерий подобности спектра люминесценции комплекса спектру люминесценции свободной молекулы ICl для различных полос возбуждения и определение коэффициентов ветвления. Все эти особенности указывают на то, что: (1) спектры люминесценции $\text{NeICl}(E, 0, n_E; D', 0, n_D; \beta, 0, n_{\beta})$ не могут быть описаны смещёнными спектрами свободной молекулы;

(2) возмущение в комплексах $\text{NeICl}(E, 0, n_E; D', 0, n_{D'}; \beta, 0, n_\beta)$ сильно зависит от энергии возбуждения.

Временные зависимости интенсивности люминесценции были измерены на полосах, отмеченных стрелками на **Рис. 4.2.8** и приведены на **Рис. 4.2.9**. В наблюдаемые временные зависимости могут вносить вклад люминесценция комплексов или люминесценция свободных молекул, образующихся по разным схемам возбуждения и протекающих с разными скоростями. Они зависят от энергии возбуждения. В частности, на полосах $\nu_2 = 22951.8$ и 22966.3 см^{-1} максимумы временных зависимостей, измеренных в области перехода $\text{NeICl}(E, 0, n_E \rightarrow X)$, смещены в сторону больших времён относительно временных зависимостей, измеренных при $\nu_{\text{lum}}^{\text{max}} \approx 23000 \text{ см}^{-1}$. Это характерно для случая, когда наблюдаемая люминесценция включает вклад процесса с задержкой, например, как это происходит в случае медленных неадиабатических переходов (см. [147] и ссылки).

Интенсивность люминесценции $E \rightarrow X$ при возбуждении на полосах 22951.8 см^{-1} и 22966.8 см^{-1} составляет примерно 2 % от общего интеграла люминесценции. Их временные зависимости получены путём многократных измерений с последующим усреднением и вычитанием сигнала наводки, сопоставимого с полезным сигналом. Тем не менее на представленных временных зависимостях можно проследить суперпозицию двух процессов:

1. Люминесценция $E \rightarrow X$ (3950 \AA) из замешанного состояния $\beta/E/D'$, повторяющая временной профиль люминесценции для каналов $D' \rightarrow A'$ ($\lambda_{\text{lum}} = 4264 \text{ \AA}$) и $\beta \rightarrow A$ ($\lambda_{\text{lum}} = 4385 \text{ \AA}$).

2. Люминесценция $E \rightarrow X$, связанная с дополнительным заселением состояния E в результате столкновений комплекса $\text{NeICl}(E/\beta/D')$ с атомами He.

Для проверки этого предположения временные зависимости измерялись при разных давлениях газа-носителя (He), а времена жизни были определены согласно методу, описанному в разделе **2.3.5**. При понижении давления от 20 до 10 атм прослеживалась явная зависимость от давления He, то есть вклад люминесценции, обусловленной индуцированными столкновениями неадиабатическими

переходами (ИСНП), существенно понижался. В случае, когда вклад E состояния в замешанное состояние $\text{NeICl}(E/\beta/D')$ большой, вклад ИСНП мал, и его проследить не удаётся (Рис. 4.2.9 а, d). На Рис. 4.2.9 b, с временные зависимости аппроксимировались в интервале 80 – 140 нс, тогда как лазерный импульс заканчивается на 50 нс. Больше по сравнению со свободной молекулой время распада люминесценции обусловлено «подкачкой» из оптически заселяемого состояния $\beta/E/D'$.

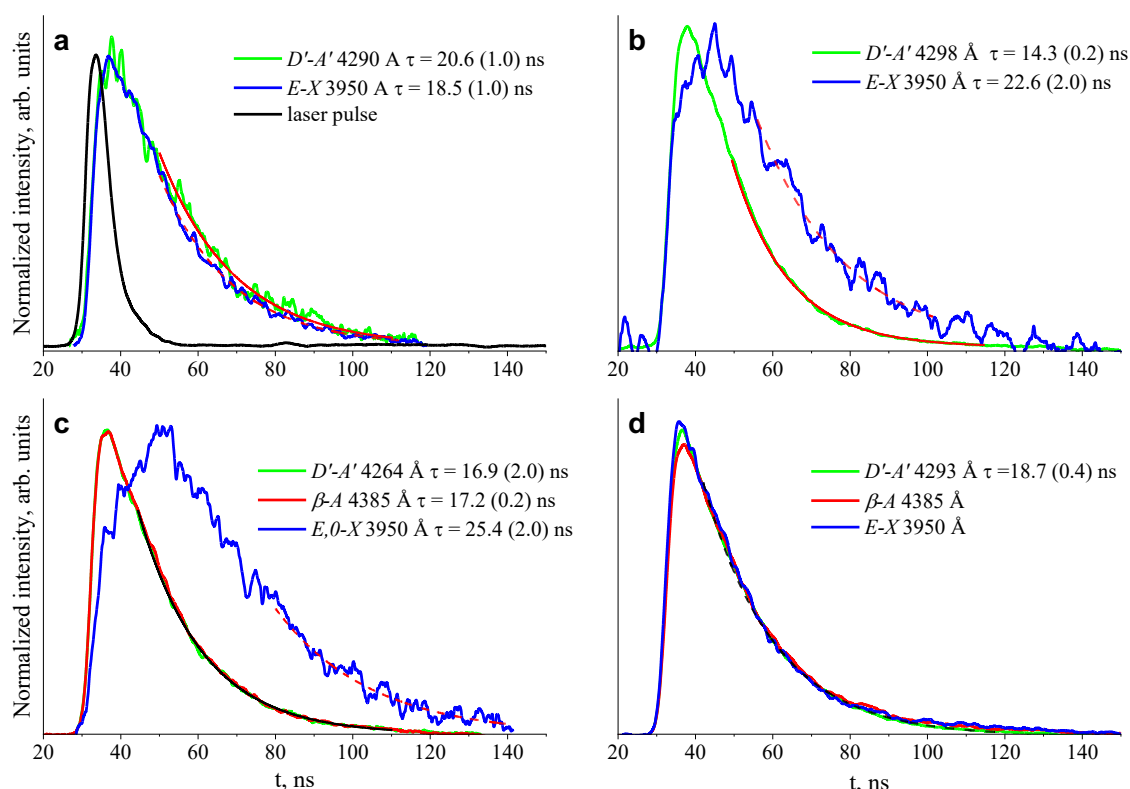


Рис. 4.2.9 Временные зависимости интенсивности люминесценции, измеренные на $\nu_2 = 22922.8 \text{ см}^{-1}$ (a), 22951.8 см^{-1} (b), 22966.3 см^{-1} (c) и 22995.4 см^{-1} (d), см, Рис. 4.2.8.

Стоит отметить сильную полосу $\nu_2 = 23069.6 \text{ см}^{-1}$ на Рис. 4.2.5. Спектр люминесценции на этой полосе аналогичен спектру перехода в свободной молекуле $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$ (Рис. 4.2.10). Однако эта полоса лежит в диапазоне энергий в пределах связанной части комплекса NeICl , где ни распад комплекса по каналам

КП, ни распад по каналам ЭП с последующей люминесценцией свободных молекул $\text{ICl}(E, 0)$ невозможны.

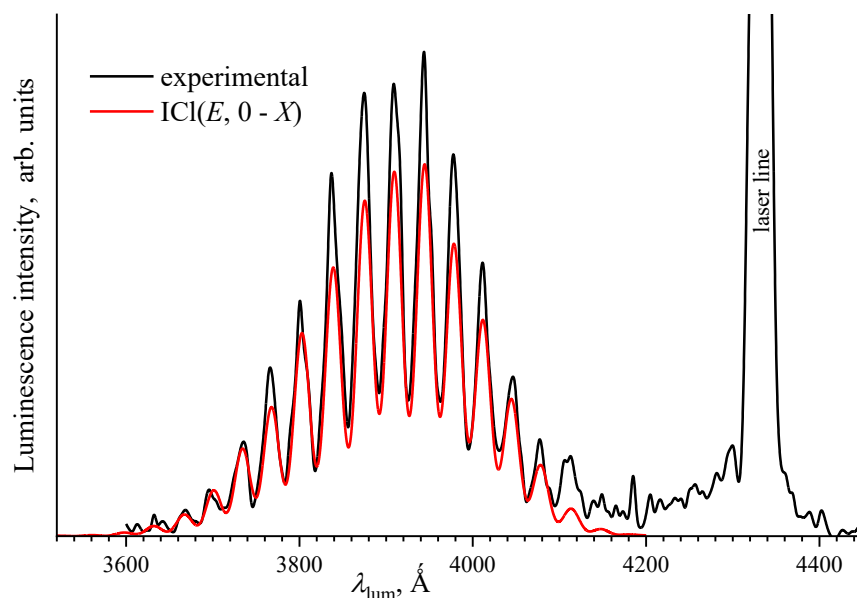


Рис. 4.2.10 Спектр люминесценции, измеренный на $\nu_2 = 23069.6 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1 = 15951.8 \text{ см}^{-1}$, и спектр $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$ (красная линия). Спектральное разрешение $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$.

Более того, измеренное на этой полосе время жизни составляет $19.7(5) \text{ нс}$ (см. раздел **2.3.5**) и не соответствует переходу в свободной молекуле $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$, $22.6(2) \text{ нс}$ [4]. Следовательно, мы наблюдаем люминесценцию самого комплекса. Как отмечалось выше, спектры люминесценции определяются в основном колебательной структурой молекулы ICl . Однако они смещены из-за разницы между ВДВ частями ППЭ, принадлежащими состояниям E и X . Спектр люминесценции на полосе $\nu_2 = 23069.6 \text{ см}^{-1}$ не смещён. ВДВ уровни $\text{NeICl}(E, 0, n_E)$, заселяемые на этой полосе, лежат близко к пределу диссоциации, имея энергию на 13 см^{-1} ниже его. Другими словами, это переход из состояний вблизи предела диссоциации, где ICl и Ne почти разделены, и спектр люминесценции может не отличаться от спектра $\text{ICl}(E \rightarrow X)$ при нашем спектральном разрешении.

Все полосы, представленные на **Рис. 4.2.6 а**, соответствуют диапазону энергий, в котором заселяются $\text{NeICl}(E, 1, n_E, D', 1, n_{D'})$ и $\beta, 1, n_\beta$. Следовательно, здесь возможны КП и ЭП, и должна наблюдаться люминесценция свободных молекул $\text{ICl}(E, 0, D', 0, \beta, 0)$. Экспериментальные данные подтверждают это: спектры моделируются спектрами свободных молекул, и времена жизни также равны временам жизни свободных молекул (см. **Рис. 4.2.11** и [4]).

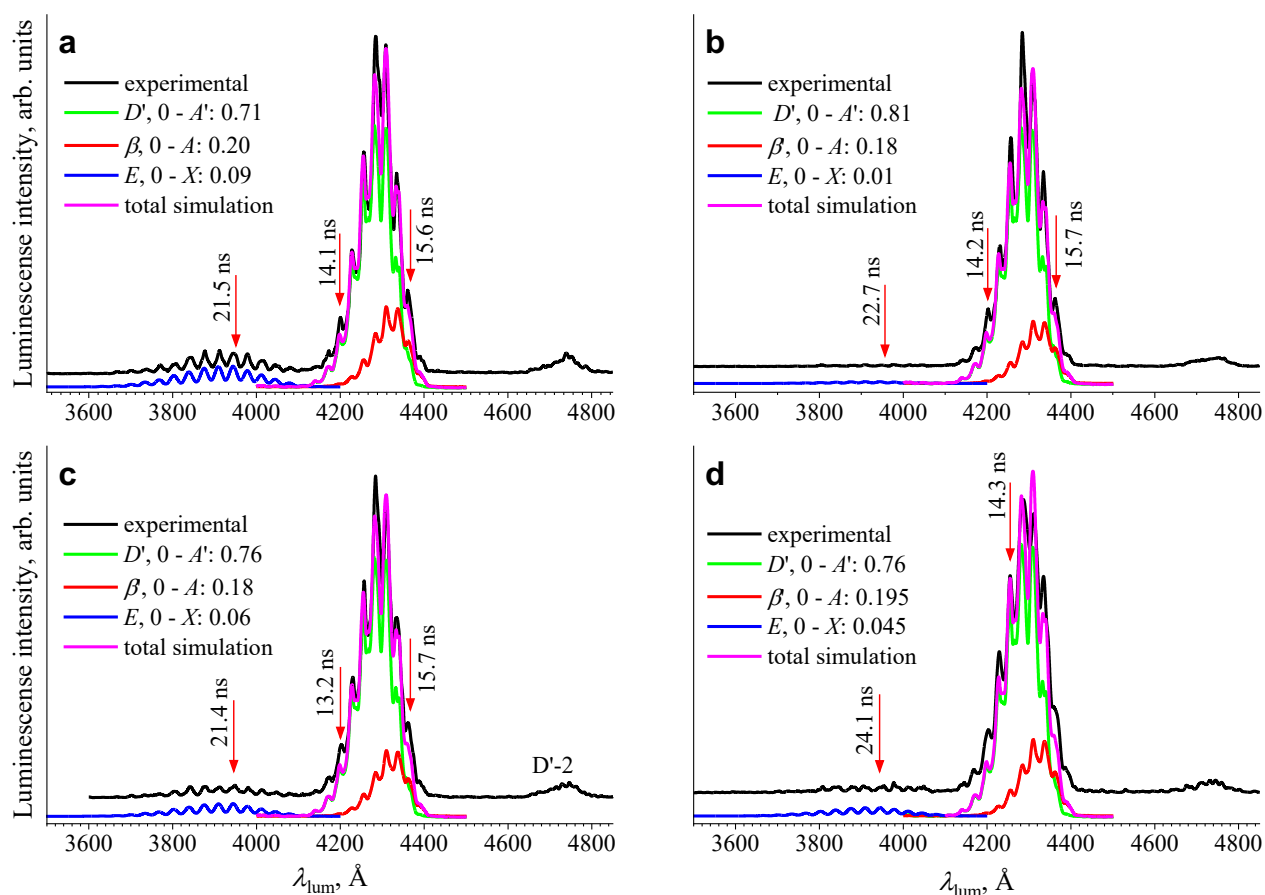


Рис. 4.2.11 Спектры люминесценции продуктов ЭП и КП $\text{NeICl}(E, 1; D', 1$ и $\beta, 1)$, измеренные на $(\nu_1 + \nu_2 - 169 \text{ cm}^{-1}) = 38907.5 \text{ cm}^{-1}$ (a), 38918.8 cm^{-1} (b), 38938.6 cm^{-1} (c) и 38949.9 cm^{-1} (d) (см. **Рис. 4.2.4 а**), спектральное разрешение $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$. Приведены смоделированные спектры люминесценции $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X; D', 0 \rightarrow A'$ и $\beta, 0 \rightarrow A)$ и коэффициенты ветвления заселения $\text{ICl}(E, 0; D', 0$ и $\beta, 0)$. Длины волн в спектрах люминесценции, на которых были измерены временные зависимости, обозначены стрелками. Приведены также полученные времена жизни.

4.2.5. Спектры люминесценции. NeICl. Расчёт и эксперимент.

Экспериментальные и рассчитанные спектры люминесценции комплексов $\text{NeICl}(E, 0, n_E; D', 0, n_D; \beta, 0, n_\beta)$ для $\nu_2 = 22922.8 \text{ см}^{-1}$ (a), 22951.8 см^{-1} (b), 22966.3 см^{-1} (c) и 22995.4 см^{-1} (d) приведены на Рис. 4.2.12 а-d.

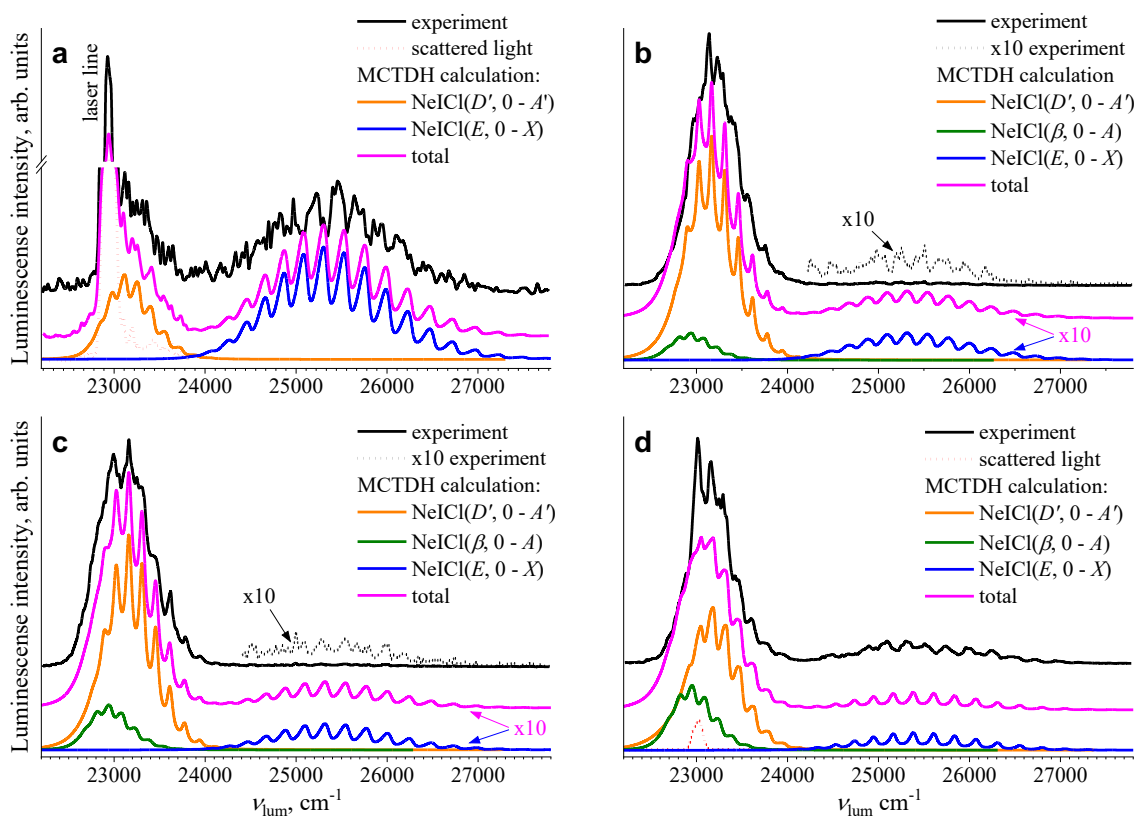


Рис. 4.2.12 Экспериментальные и рассчитанные методом МСТДН спектры люминесценции комплексов $\text{NeICl}(E, 0, n_E; D', 0, n_D; \beta, 0, n_\beta)$ для $\nu_2 = 22922.8 \text{ см}^{-1}$ (a), 22951.8 см^{-1} (b), 22966.3 см^{-1} (c) и 22995.4 см^{-1} (d) (см. Рис. 4.2.5).

Если полосы $\nu_2 = 22922.8$ и 22941.5 см^{-1} принадлежат переходам в практически чистые состояния $\text{NeICl}(E, 0, n_E = 0, 1)$, то полосы $\nu_2 = 22951.8$ и 22995.4 см^{-1} принадлежат переходам в замешанные состояния, в которых преобладают состояние $\text{NeICl}(\beta, 0, n_\beta = 0, 1)$. Тем не менее, на полосах $\nu_2 = 22951.8$ и 22966.3 см^{-1} преобладает люминесценция $\text{NeICl}(D', 0 \rightarrow A')$, что отражает перераспределение (заимствование) интенсивности между ИП состояниями.

Также, в ряде случаев наблюдались сдвиги рассчитанных спектров относительно экспериментальных. Аналогичная особенность отмечалась ранее для ArICl [47].

Дополнительным источником расхождений может быть ограничение приближения $r = r_e$, использованного при расчёте ППЭ NeICl(X): переходы NeICl($E, 0, n_E \rightarrow X, v_X, n_X$) ведут к заселению высоких уровней v_X , как и в переходе в свободной молекуле ICl($E, 0 \rightarrow X, v_E$) (см. [45]), где среднее расстояние r отличается от r_e . Тем не менее, рассчитанный спектр люминесценции, основанный на этой ППЭ, показывает разумное согласие с экспериментальными данными.

Рассчитанные методом МСТДН спектры люминесценции воспроизводят основные экспериментальные закономерности: положения полос и доминирующие вклады состояний E и β/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 комплексов NeICl, но вклад линейной геометрии в переходы в вышележащее состояние A в эксперименте не наблюдался из-за отсутствия линейного минимума в 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).

4.3. NeICl.

4.3.1. Энергии связи комплекса NeICl для разных геометрий.

На Рис. 4.3.1 приведён *pump-probe* спектр люминесценции ICl($E, 0 \rightarrow X$), зарегистрированный вблизи перехода ICl($A, 13 \xleftarrow{hv_1} X, 0$) (*pump*) при зондировании на переходе ICl($E, 0 \xleftarrow{hv_2} A, 12$) (*probe*) при $\nu_2 = 23144.92 \text{ см}^{-1}$.

В *pump-probe* спектре различимы полосы переходов в свободной молекуле $\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$, а также полосы, соответствующие переходам T -образного и линейного (свободно вращающегося) комплексов $\text{HeICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$. Аналогичные переходы в данной спектральной области наблюдались ранее в работе [58]. Помимо отдельных полос в спектре присутствует непрерывный континуум, возникающий при достижении энергии, когда уже возможны переходы в несвязанные состояния комплекса.

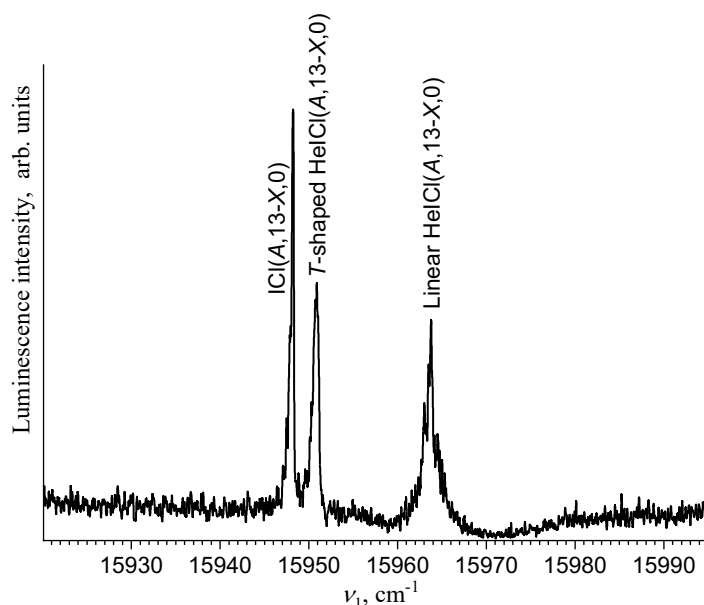


Рис. 4.3.1 *Pump-probe* спектр люминесценции $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$ ($\lambda_{\text{lum}} = 3910 \pm 80 \text{ \AA}$) вблизи перехода $\text{ICl}(A, \nu_A = 13 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0)$, зондирование на переходе $\text{ICl}(E, \nu_E = 0 \xleftarrow{h\nu_2} A, 12)$, $\nu_2 = 23144.93 \text{ cm}^{-1}$, $x = 10 \text{ мм}$ ($x/D = 12$), $p_{\text{He}} = 20 \text{ атм}$. Указано отнесение полос.

Из расчётов известно, что для комплекса $\text{HeICl}(X)$ ВДВ моды $n_X = 0, 1$ и 2 локализованы соответственно в линейном, T -образном и антилинейном минимумах (см. **Рис. 3.2.6** и [56,67]). Антилинейная конфигурация в наших экспериментальных условиях не наблюдалась.

В частности, узкая практически безструктурная полоса ($\nu_1 \approx 15951 \text{ cm}^{-1}$) на **Рис. 4.3.1**, соответствующая переходу $\text{HeICl}(A, 13, n_A = 0 \leftarrow X, 0, n_X = 1)$ ($n_A = 0 \leftarrow n_X = 1$ ниже и далее для краткости) указывает на то, что уровень $\text{HeICl}(A, 13, n_A = 0)$

имеет также T -образную конфигурацию. Это следует из того, что при данном переходе сохраняется значительное перекрытие волновых функций по ВДВ координатам R, θ . Напротив, переходы $n_A > 0 \leftarrow n_X = 1$ имеют очень низкую интенсивность, поскольку они соответствуют $T-L$ переходам между T -образным (для $n_X = 1$) и линейным (для n_A) минимумами, где перекрытие волновых функций по координатам R, θ мало.

Среди переходов из состояния $\text{HeICl}(A, 13, n_A)$ наибольшей интенсивностью обладает переход $\beta \leftarrow A$. Переходы $\text{HeICl}(E, D' \leftarrow A)$ в экспериментах не наблюдались.

В отличие от ArICl и NeICl , в *pump-probe* спектре HeICl различаются обе конфигурации – линейная и T -образная. Подбором волнового числа ν_1 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 (через переходы из $n_X = 0$).

Спектры возбуждения люминесценции продуктов распада $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta)$ представлены на **Рис. 4.3.2**. Поскольку положение предела диссоциации $\text{He} + \text{ICl}(X)$ зависит от энергии уровня n_X , с которого реализуется переход, энергии связи D_0 электронных состояний комплекса HeICl были определены из согласованности энергетической картины переходов в состояниях $\text{HeICl}(X, A, \beta)$ – см. разделы **4.3.2** и **4.3.3**. Энергия связи, D_0^{β, ν_β} , состояния $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta)$ была определена из спектров возбуждения люминесценции комплексов (**Рис. 4.3.2**) относительно также наблюдаемых двухфотонных переходов ($\nu_1 + \nu_2$) в свободной молекуле $\text{ICl}(\beta, \nu_\beta \leftarrow X, 0)$ по формуле (см. диаграмму на **Рис. 2.3.3**):

$$D_0^{\beta, \nu_\beta} = (\nu_1 + \nu_2)_{(\text{ICl}(\beta, \nu_\beta - X, 0))} - (\nu_1 + \nu_2)_{\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta - X, 0)} + D_0^{X, n_X}, \quad (4.3.1)$$

где D_0^{β, ν_β} – энергия связи $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta)$, $(\nu_1 + \nu_2)_{(\text{ICl}(\beta, \nu_\beta - X, 0))}$ – положение двухфотонного перехода $\text{ICl}(\beta, \nu_\beta \leftarrow X, 0)$, $(\nu_1 + \nu_2)_{\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta - X, 0)}$ – положение полосы возбуждения комплекса $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta)$, D_0^{X, n_X} – энергия связи $\text{HeICl}(X, 0, n_X)$.

Результаты приведены в **Таблице 4.3.1** в сравнении с нашими теоретическими расчётами и литературными данными. Так, энергии связи для T -

образного и линейного комплексов $\text{HeICl}(X, 0, n_X) - 16.0 \text{ см}^{-1}$ и 21.0 см^{-1} соответственно, для T -образного и линейного комплексов $\text{HeICl}(A, 13, n_A) - 17.7 \text{ см}^{-1}$ и 12.8 см^{-1} соответственно, а также T -образного комплекса $\text{HeICl}(\beta, 0, n_\beta) - 42.4 \text{ см}^{-1}$. Также см. раздел 4.3.3.

Таблица 4.3.1 Расчётные и экспериментальные спектроскопические параметры, глубины потенциальных ям D_e (см^{-1}) и соответствующие равновесные координаты R_e (Å) и θ_e , энергии связи D_0 (см^{-1}) комплексов 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/θ_e		
$X0^+,0$	[67]	58.62	18.29	3.86	38.96	15.5	3.82/111		
	[58]		22.0			16.6			
$A1$	Эта работа, расчёт эксперимент	58.62	19.66	3.86	38.96	14.81	3.82/111		
			21.0			16.0*			
			12.8*			34.6		14.2	3.85/109.43
						37.7		17.8	3.85/109.43
$\beta1$	Эта работа ППЭ немодиф. ППЭ модиф. эксперимент	58.62	12.8*	3.86	80.3	48.1	3.4/98.55		
					75.7	42.5	3.4/96.83		
						42.4*			

* 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 (см. разделы 4.3.2 и 4.3.3)

4.3.2. T -образный HeICl .

Спектры возбуждения люминесценции в переходах $n_\beta \leftarrow n_A$ и спектры люминесценции продуктов распада $\text{HeICl}(\beta)$ были измерены при заселении промежуточного состояния $\text{HeICl}(A, 13, n_A = 0)$. Исключение составили измерения для комплекса $\text{HeICl}(\beta, 1, n_\beta)$, где из-за чрезвычайно малого значения ФФК перехода $\text{ICl}(\beta, 1 \leftarrow A, 13)$ в качестве промежуточного уровня использовался $\text{HeICl}(A, 12, n_A = 0)$, аналогично тому, как это было сделано для NeICl – см. раздел 4.2.3.

Чтобы выделить переходы в самом комплексе от переходов с участием продуктов КП – свободной молекулы $\text{ICl}(\beta, \nu_\beta \leftarrow A, \nu_A)$, были измерены спектры возбуждения продуктов распада с задержкой по времени $h\nu_2$ относительно $h\nu_1$ в 30 нс. Все наблюдаемые в спектре полосы в этом случае обусловлены переходами только из молекул в состоянии $\text{ICl}(A, \nu_A)$ заселяемых в результате процесса КП $\text{HeICl}(A, \nu_A, n_A) \rightarrow \text{He} + \text{ICl}(A, \nu_A - \Delta\nu_A)$, $\Delta\nu_A = 1, 2$. Поэтому эти полосы не использовались при дальнейшем анализе. Спектры возбуждения люминесценции продуктов распада T -образного комплекса $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta)$ приведены на **Рис. 4.3.2**.

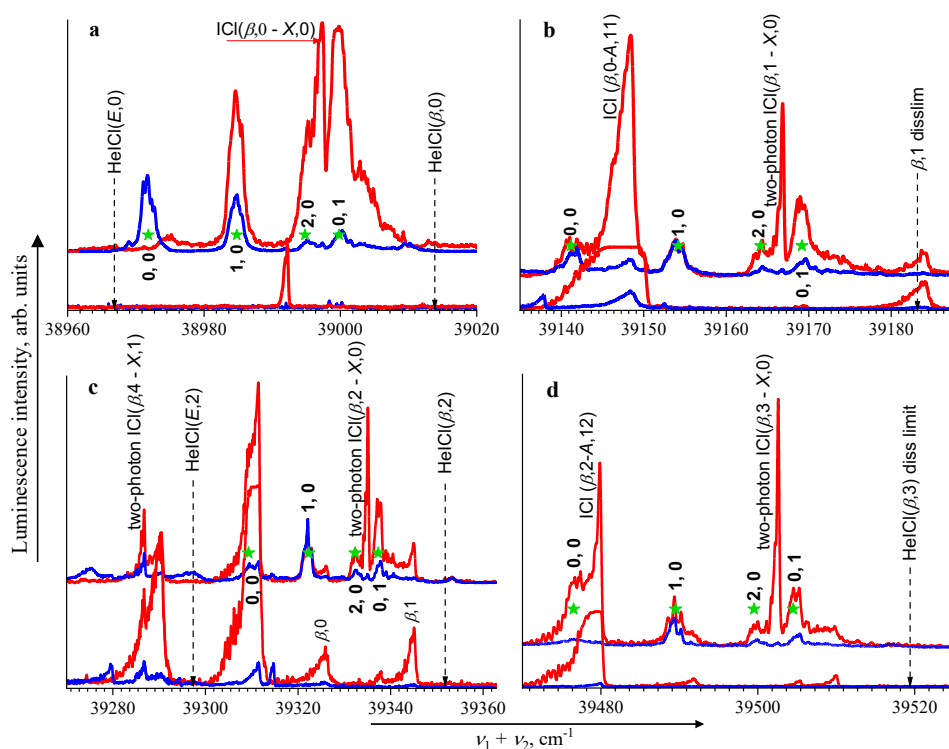


Рис. 4.3.2 Спектры возбуждения люминесценции продуктов распада $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta)$, измеренные при $\lambda_{\text{lum}} \approx 4300 \text{ \AA}$ (красная линия) и в интегральном канале (синяя линия) с использованием схемы возбуждения T -образного $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta^b, n_\beta^{\text{str}} \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A, n_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 1)$ без задержки (нижний спектр) и с задержкой (верхний спектр) в 30 нс лазерного импульса λ_2 относительно лазерного импульса λ_1 , $\nu_A = 13$, $\nu_1 = 15950.82 \text{ cm}^{-1}$ (a, c, d), 12, $\nu_1 = 15808.78 \text{ cm}^{-1}$ (b), $p_{\text{He}} = 30 \text{ атм}$, $x/D = 12$. Полосы возбуждения $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta^b, n_\beta^{\text{str}} \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A, n_A)$, $\nu_\beta = 0$ (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d) отмечены звёздами. Пределы диссоциации комплексов $\text{HeICl}(E, \nu_E)$ и $\beta, \nu_\beta)$ обозначены стрелками. Отнесения полос приведено в соответствии с работой [58].

В работе [58] для T -образного комплекса $\text{HeICl}(\beta)$ была предложена следующая нумерация ВДВ уровней в терминах двух мод $(n_\beta^b, n_\beta^{str})$ (*bending* и *stretching* соответственно): (0, 0) с энергией -41 см^{-1} , (1, 0) с энергией -28 см^{-1} , (2, 0) с энергией -18 см^{-1} , (0, 1) с энергией -13 см^{-1} , (3, 0) с энергией -10 см^{-1} (приведены энергии ВДВ уровней относительно предела диссоциации $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta)$). Предполагалось, что указанные уровни заселяются при переходах T -образных комплексов $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta \leftarrow A, \nu_A, n_A = 0)$. Для состояния $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta = 1)$ была получена частота колебания по ВДВ моде n_β^{str} , $\omega_e^{str} = 27.9(5) \text{ см}^{-1}$, что практически совпадает с разностью энергий между уровнями (0, 1) и (0, 0) ($\approx 28 \text{ см}^{-1}$) и использовалось авторами как аргумент в пользу интерпретации уровня (0, 1) как первого возбуждения по *stretching*-моде.

В наших экспериментах полосы возбуждения наблюдались в тех же положениях. Однако, согласно рассчитанным волновым функциям, приведённым на **Рис. 3.2.6**, уровень $n_\beta = 3$, отнесенный в работе [58] как (0, 1), не является «чистым» возбуждением только по моде n_{str} и имеет смешанный характер (существенный вклад *bending* моды). Поэтому далее будет использована нумерация ВДВ уровней $n_\beta = 0 - 3$ без привязки к конкретной моде. Рассчитанные нами положения полос в спектре возбуждения люминесценции приведены на **Рис. 4.3.3**. Они близки к экспериментальным, хотя их интенсивности воспроизводятся не полностью.

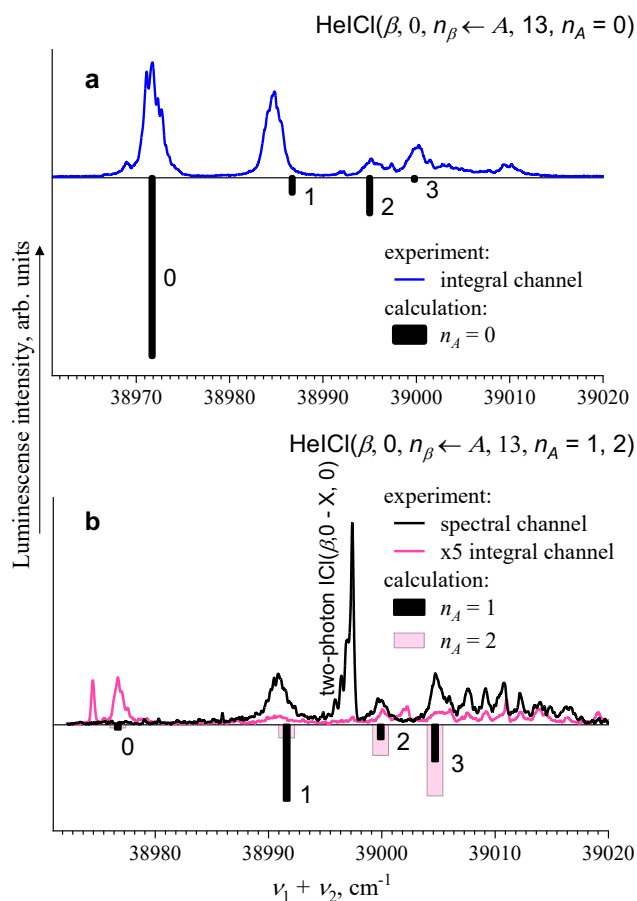


Рис. 4.3.3 Экспериментальные и рассчитанные спектры возбуждения люминесценции продуктов ЭП $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta) \rightarrow \text{He} + \text{ICl}(E, 0)$, $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta) \rightarrow \text{He} + \text{ICl}(D', 0)$ (см. **Рис. 4.3.2 а**, **Рис. 4.3.12 а**) наблюдаемых в переходах из $\text{HeICl}(A, 13, n_A = 0 - 2)$. Приведены отнесения переходов $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta \leftarrow A, 13, n_A)$, определённые из расчётов.

Причина несоответствия заключается в следующем. Невозможно напрямую сравнивать суммарные относительные вероятности ЭП + КП для всех каналов, $\sum_i P_i(\text{IP}, \nu_{\text{IP}})$ по спектрам возбуждения (**Рис. 4.3.2**, **Рис. 4.3.3**), поскольку:

- Спектры люминесценции различаются для различных ν_β, n_β (см. **Рис. 4.3.4** и **Рис. 4.3.5 – Рис. 4.3.9**), то есть при одном и том же заселении уровней разная доля излучения попадает в выбранный диапазон регистрации по λ_{lum} ;
- Спектры возбуждения были измерены в широком спектральном диапазоне $\lambda_2 \approx (706 - 743)$ нм и в разные дни, т.е. при разной интенсивности лазерной генерации.

Кроме того, на воспроизведение интенсивностей влияет точность расчёта ППЭ, которая чувствительна к используемым парным потенциалам (см. раздел 3.2.3).

Несмотря на отмеченную сложность можно провести качественный анализ **Рис. 4.3.3**. Так, ВДВ уровни $n_\beta = 0 - 3$ заселяются в переходах из $\text{HeICl}(A, 13, n_A = 0 - 2)$, то есть в T -образной и линейной конфигурации. Это означает, что одни и те же уровни $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta)$ могут быть заселены из разных исходных геометрий (разные n_A), и далее их распад можно сравнивать в одинаковых конечных состояниях, но при разных стартовых координатах на ППЭ $\text{HeICl}(\beta)$.

Предел диссоциации $\text{He} + \text{ICl}(E, 0)$ находится ниже энергии самого низкого связанного ВДВ уровня $\text{HeICl}(\beta, 0, n_\beta = 0)$. Это означает, что для комплекса $\text{HeICl}(\beta)$ преддиссоциация энергетически разрешена на всех ВДВ уровнях n_β . Спектры люминесценции продуктов ЭП и КП комплекса $\text{HeICl}(\beta)$, измеренные на некоторых ВДВ уровнях, показанных на **Рис. 4.3.2**, приведены на **Рис. 4.3.4** (см. также **Рис. 4.3.5 – Рис. 4.3.9**). Так как возмущение He невелико, они были просимулированы как совокупность спектров люминесценции свободной молекулы ICl , предварительно зарегистрированных в отдельных экспериментах.

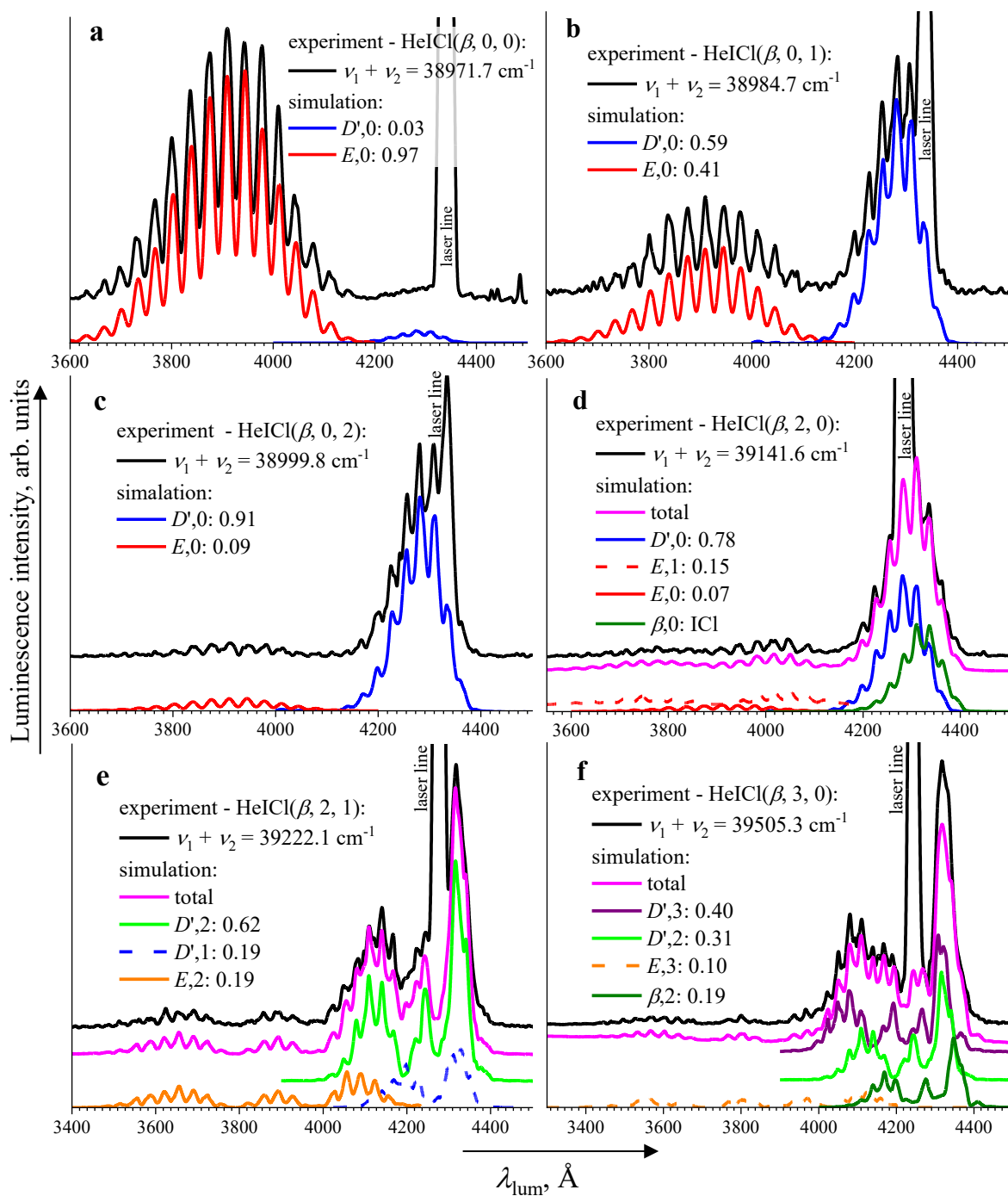


Рис. 4.3.4 Спектры люминесценции продуктов преддиссоциации T -образных комплексов $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta)$, $p_{\text{He}} = 30$ атм, $x/D = 12$. Спектральное разрешение $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$ (a, b, c, e, f), 40 \AA (d). Приведены коэффициенты ветвления каналов образования продуктов преддиссоциации.

Коэффициенты ветвления для каждого из каналов распада также приведены на спектрах люминесценции. Точность их определения для канала $\text{He} + \text{ICl}(E, \nu_E)$ выше, чем для каналов $\text{He} + \text{ICl}(D', \nu_{D'})$ и $\text{He} + \text{ICl}(\beta, \nu_\beta)$, потому что переходы из

состояний $ICl(D'$ и $\beta)$ сильно перекрываются в области регистрации и их труднее разделить. Полоса $ICl(\beta, 0 \rightarrow A)$ присутствует на **Рис. 4.3.4 d**, поскольку полосы комплекса $HeICl$ при $\nu_1 + \nu_2 = 39141.6 \text{ cm}^{-1}$ перекрываются с полосами $ICl(\beta, 0 \leftarrow A, 11)$ (см. **Рис. 4.3.2 b**).

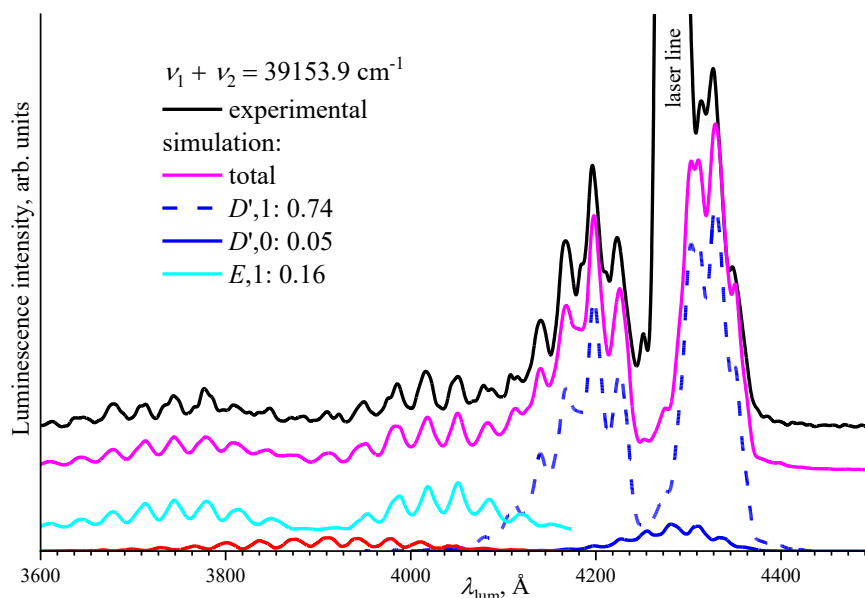


Рис. 4.3.5 Спектр люминесценции продуктов преддиссоциации T -образного $HeICl(\beta, \nu_\beta = 1, n_\beta = 1)$. Спектральное разрешение $FWHM = 20 \text{ \AA}$. Приведены коэффициенты ветвления каналов образования продуктов преддиссоциации.

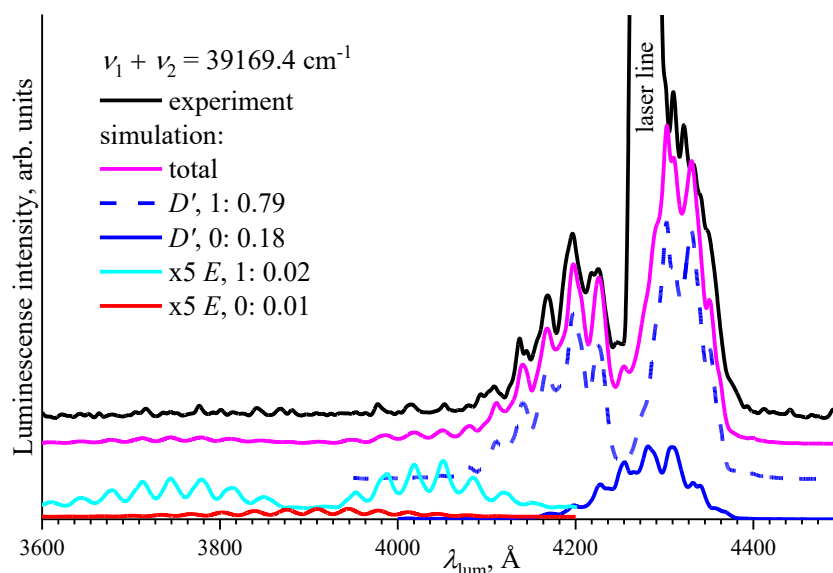


Рис. 4.3.6 Спектр люминесценции продуктов преддиссоциации T -образного $HeICl(\beta, \nu_\beta = 1, n_\beta = 3)$. Спектральное разрешение $FWHM = 20 \text{ \AA}$. Приведены коэффициенты ветвления каналов образования продуктов преддиссоциации.

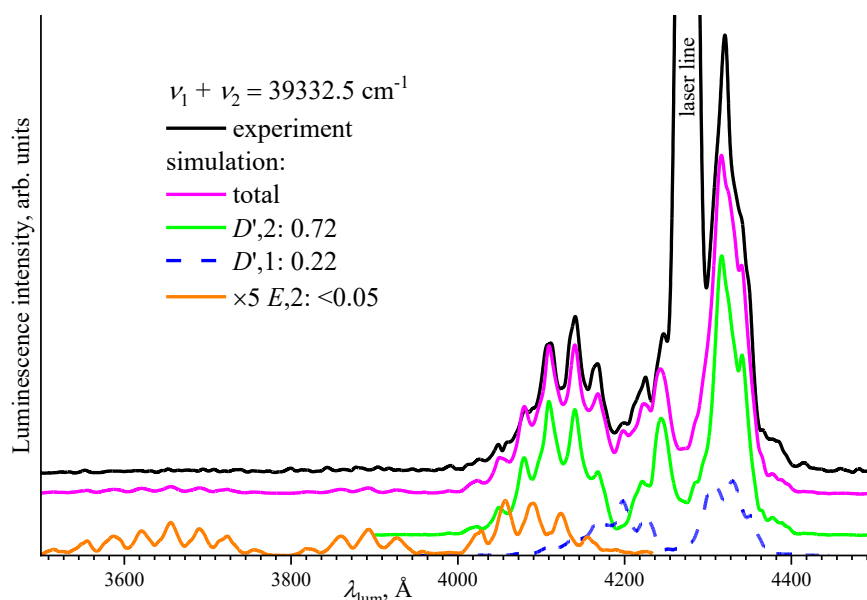


Рис. 4.3.7 Спектр люминесценции продуктов преддиссоциации T -образного $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta = 2, n_\beta = 2)$. Спектральное разрешение $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$. Приведены коэффициенты ветвления каналов образования продуктов преддиссоциации.

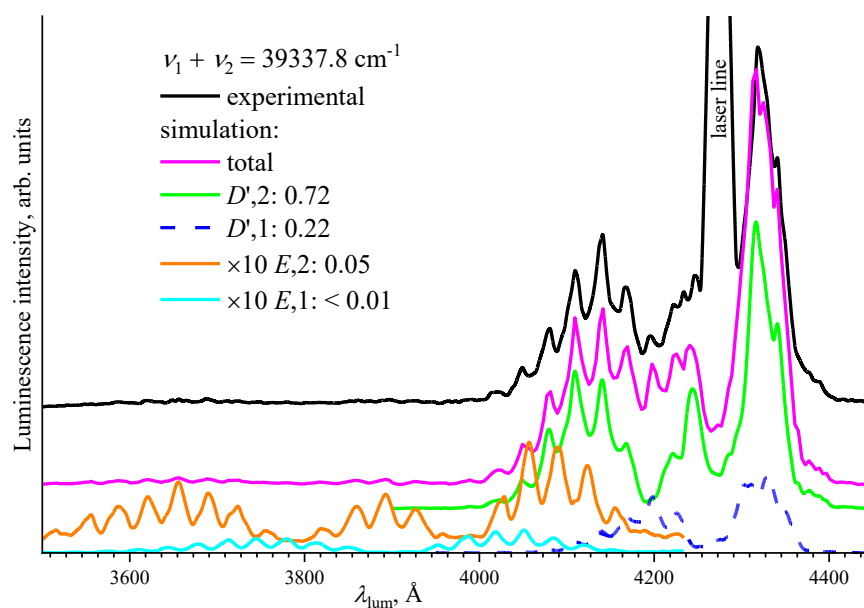


Рис. 4.3.8 Спектр люминесценции продуктов преддиссоциации T -образного $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta = 2, n_\beta = 3)$. Спектральное разрешение $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$. Приведены коэффициенты ветвления каналов образования продуктов преддиссоциации.

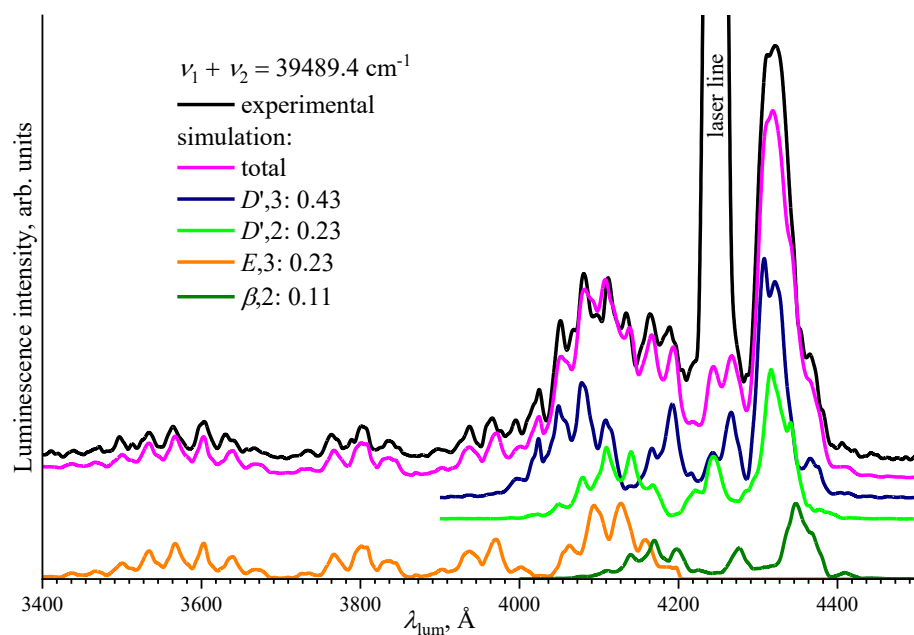


Рис. 4.3.9 Спектр люминесценции продуктов преддиссоциации T -образного $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta = 3, n_\beta = 1)$. Спектральное разрешение $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$. Приведены коэффициенты ветвления каналов образования продуктов преддиссоциации.

Сводная таблица положений уровней $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta)$ в виде энергетической схемы, соответствующие им пределы диссоциации $\text{He} + \text{ICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}})$, а также определённые коэффициенты ветвления продуктов распада приведены на **Рис. 4.3.10** и в **Таблице 4.3.2**.

Отдельно нужно рассмотреть пороговый случай. Предел диссоциации $\text{He} + \text{ICl}(D', 0)$ расположен всего на $\sim 1.0 \text{ cm}^{-1}$ выше состояния $\text{HeICl}(\beta, 0, n_\beta = 0)$ (см. **Таблицу 4.3.2**) – то есть практически на границе с каналом распада. Однако распад по этому каналу всё же наблюдается, хотя и с низкой вероятностью ~ 0.03 . Для около-пороговой области, где малые энергетические зазоры между соседними уровнями сопоставимы с конечной шириной перехода, «строго запрещённый» канал может проявиться с небольшой, но ненулевой вероятностью. Возможно, имеет место замешивание близлежащих ВДВ уровней комплекса вблизи предела диссоциации.

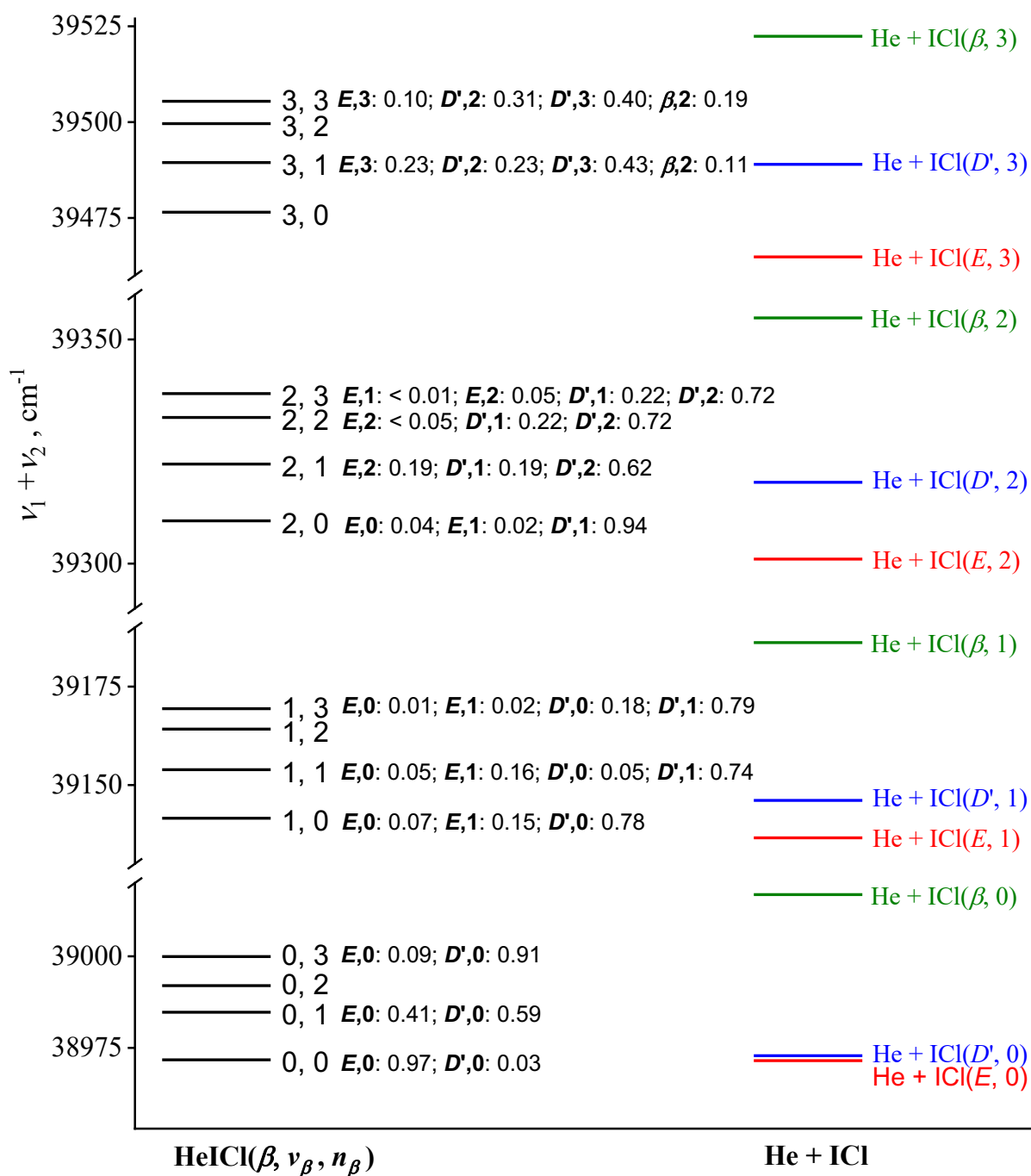


Рис. 4.3.10 Волновые числа $\nu_1 + \nu_2$ соответствуют положениям T -образных уровней $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta)$ и пределам диссоциации $\text{He} + \text{ICl}(\text{IP}, \nu_{\text{IP}})$. Приведены коэффициенты ветвления каналов образования продуктов преддиссоциации.

Из **Рис. 4.3.10** также видно, что вероятность канала ЭП комплекса $\beta \rightarrow E$ сопоставима с вероятностью канала ЭП $\beta \rightarrow D'$ только для самых низких уровней $\text{HeICl}(0, 0$ и $0, 1)$. Во всех остальных случаях основной канал распада: ЭП $\beta \rightarrow D'$. Его вероятность в ряде случаев даже превышает вероятность КП.

Таблица 4.3.2 Волновые числа $\nu_1 + \nu_2$ соответствующие позициям уровней HeICl(β , ν_β , n_β) (первый столбец), наблюдаемых в переходах T -образной конфигурации, и пределы диссоциации He + ICl(IP, ν_{IP}) (третий столбец).

HeICl	ν_β , n_β	He + ICl	He + ICl(IP, ν_{IP})
		39522.4	He + ICl(β , 3)
39505.42	3,3		
33499.60	3,2		
33489.46	3,1		
		39489.0	He + ICl(D' , 3)
39476.50	3,0		
		39464.85	He + ICl(E , 3)
		39355.22	He + ICl(β , 2)
39337.91	2,3		
39332.59	2,2		
39322.19	2,1		
		39318.13	He + ICl(D' , 2)
39304.54	2,0		
		39301.02	He + ICl(E , 2)
		30186.9	He + ICl(β , 1)
39169.4	1,3		
39164.2	1,2		
39153.9	1,1		
		39146.10	He + ICl(D' , 1)
39141.58	1,0		
		39136.58	He + ICl(E , 1)
		39016.33	He + ICl(β , 0)
38999.91	0,3		
38992	0,2		
38984.73	0,1		
		38972.89	He + ICl(D' , 0)
38971.75	0,0		
		38971.55	He + ICl(E , 0)

4.3.3. Линейная конфигурация HeICl.

На **Рис. 4.3.11** приведены: *pump-probe* спектр (а), в котором ν_2 фиксирован на переходе ICl(β , $0 \leftarrow A$, 12) (*probe*, $\nu_2 = 23190.92 \text{ см}^{-1}$), а сканирование по ν_1 (*pump*) отражает заселение уровней HeICl(A , 13, n_A); и спектр действия (б), измеренный на полосе возбуждения соответствующей переходу из линейного комплекса HeICl(β , 0 , $2 \leftarrow A$, 13, $n_A = 2$) ($\nu_2 = 23036.53 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1 + \nu_2 = 39000.0 \text{ см}^{-1}$) – см. спектры возбуждения на **Рис. 4.3.12**. На верхней части рисунка **Рис. 4.3.12 (а)** также приведены рассчитанные ФФК для переходов HeICl(A , 13, $n_A = 0 - 3 \leftarrow X$, 0 , $n_X = 0$, 1).

Чтобы упростить отнесение уровней $\text{HeICl}(A, 13, n_A)$ и последующий анализ ИП состояния $\text{HeICl}(\beta)$ *pump-probe* спектры и спектры действия были зарегистрированы при условиях, минимизирующих концентрацию кластеров He_nICl , вклады от которых также наблюдается в спектрах возбуждения. Также подбирались условия, при которых вращательная температура комплекса $\text{HeICl}(X, 0, n_X)$ была меньшей. Для этого измерения проводились при низком давлении гелия и большем соотношении $x/D = 36$. При $p_{\text{He}} = 10, 30$ атм, $x/D = 12$ спектры возбуждения очень сложны из-за перекрытия с полосами кластеров, что затрудняет выделение отдельных полос. Эти измерения позволили выделить полосы, соответствующие различным ВДВ модам $\text{HeICl}(A, 13, n_A)$.

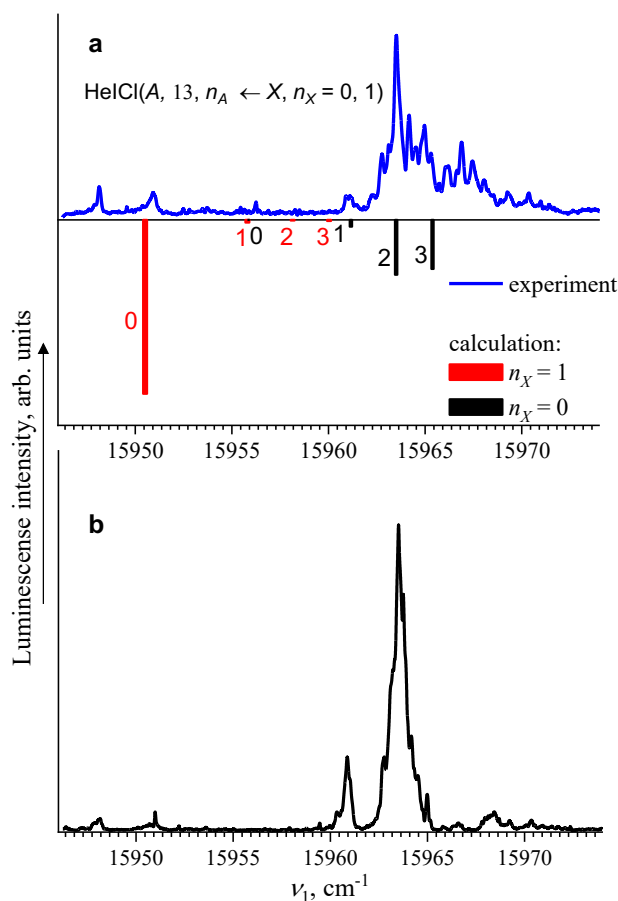


Рис. 4.3.11 *Pump-probe* спектр, $\nu_2 = 23190.92 \text{ cm}^{-1}$, перехода $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 12)$ (a), и спектр действия (b) измеренный на полосе возбуждения соответствующей линейному переходу $\text{HeICl}(\beta, 0, 2 \leftarrow A, 13, n_A = 2)$, $\nu_2 = 23036.53 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{lum}} = 4255 \text{ \AA}$, $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$. $p_{\text{He}} = 10$ атм, $x/D = 36$. Приведено отнесение переходов $\text{HeICl}(A, 13, n_A = 0 - 3 \leftarrow X, 0, n_X = 0, 1)$.

В спектрах на **Рис. 4.3.11** можно выделить следующие особенности:

- Положения и относительные интенсивности переходов $n_A \leftarrow n_X$ (для $n_X = 0$ и $n_X = 1$), рассчитанные в соответствии с экспериментальными данными, хорошо согласуются;
- Переходы $n_A = 0 \leftarrow n_X = 1$ происходят из T -образной геометрии, а $n_A > 0 \leftarrow n_X = 0$ – из линейной;
- Полоса $n_A = 0 \leftarrow n_X = 1$ намного интенсивнее, чем полоса $n_A > 0 \leftarrow n_X = 1$;
- Спектр действия проще, чем в схеме *pump-probe*.

На **Рис. 4.3.12** приведены экспериментальные спектры возбуждения $\text{HeICl}(\beta, 0, n_\beta \leftarrow A, 13, n_A = 1)$ (верхний рисунок) и рассчитанные положения переходов для $n_A = 1, 2$ согласно **Рис. 4.3.3 б**. Спектр на нижней части **Рис. 4.3.12** сдвинут по оси абсцисс на 340.5 см^{-1} так, чтобы реперная полоса $\nu_\beta = 2, n_\beta = 1$ совпадала по положению с полосой $\nu_\beta = 0, n_\beta = 1$ верхней части рисунка. Такой приём облегчает визуальное сопоставление серии переходов, соответствующих одним и тем же n_β , но разным уровням ν_β (разность энергий уровней $\text{ICl}(\beta, 0$ и $\beta, 2)$ составляют 338.0 см^{-1}), но из разных уровней n_A .

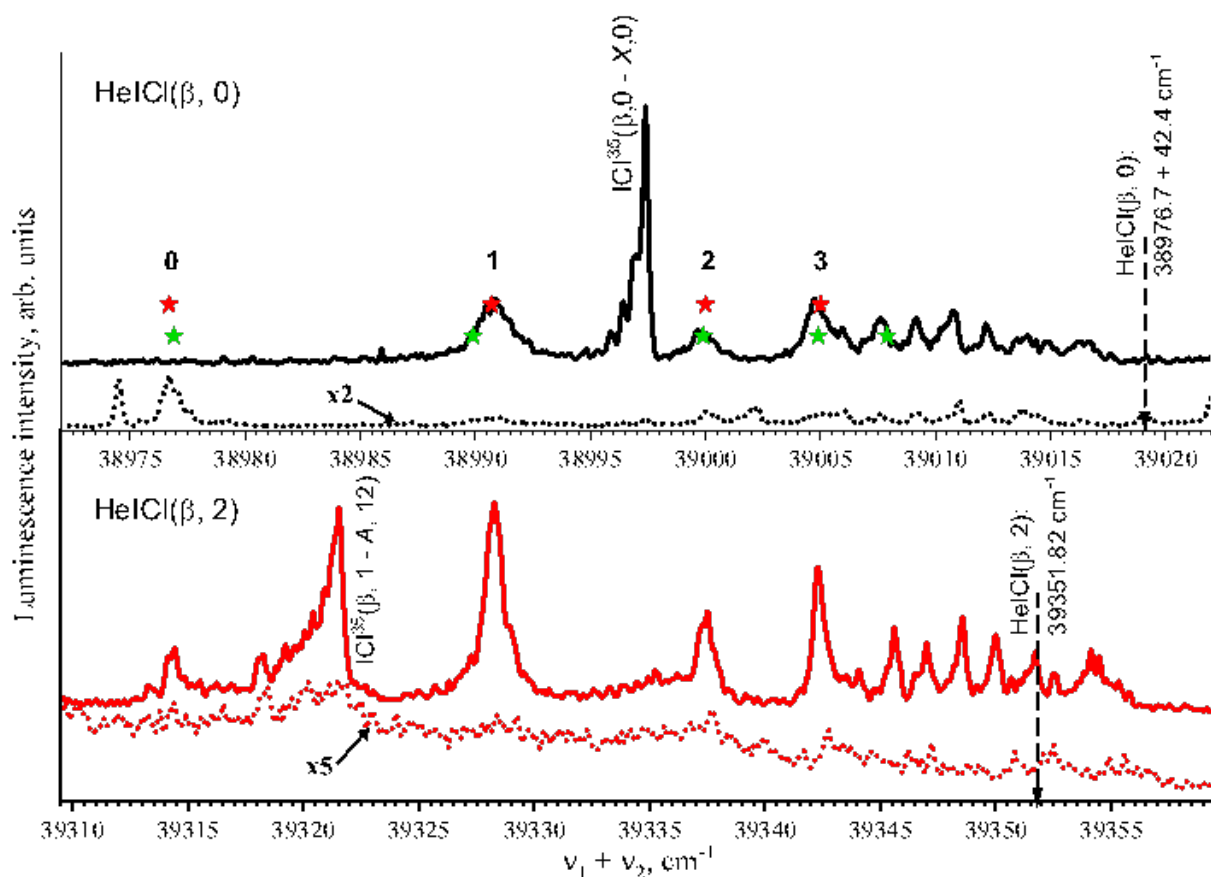


Рис. 4.3.12 Спектры возбуждения люминесценции продуктов распада $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta)$ измеренные при $\lambda_{\text{lum}} \approx 4225 \text{ \AA}$, переход $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$ (сплошная линия) и в интегральном канале, $\lambda_{\text{lum}} \approx 3500 - 4000 \text{ \AA}$, переход $\text{ICl}(E, \nu_E \rightarrow X)$ (прерывистая линия) с использованием схемы возбуждения $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A = 13, n_A = 1 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 0)$, $\nu_1 = 15960.93 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_\beta = 0$ (верхний рисунок), 2 (нижний рисунок), $p_{\text{He}} = 10 \text{ атм}$, $x/D = 36$. Полосы возбуждения $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A, n_A)$ обозначены звёздами. Отнесение полос, выполненное в работе [58] и в настоящей работе, обозначены зелёными и красными звёздами соответственно. Пределы диссоциации комплексов $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta = 0, 2)$ отмечены стрелками.

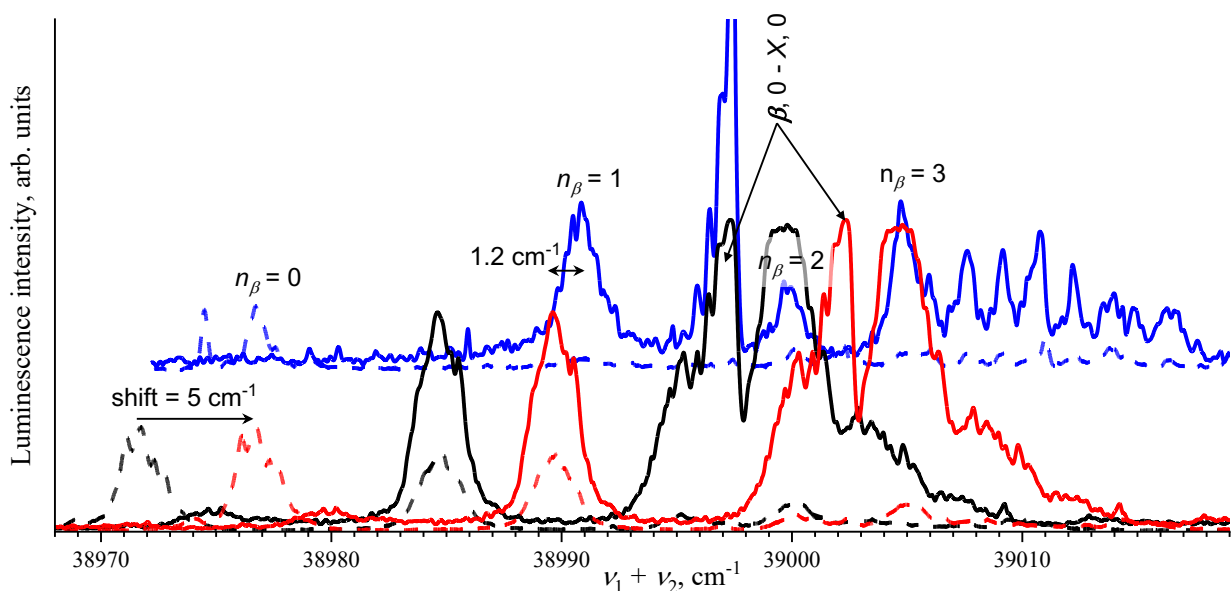


Рис. 4.3.13 Спектры возбуждения люминесценции продуктов распада $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta)$ измеренные при $\lambda_{\text{lum}} \approx 4281 \text{ \AA}$, переход $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$ (сплошная линия), и в интегральном канале, $\lambda_{\text{lum}} \approx 3500 - 4000 \text{ \AA}$, переход $\text{ICl}(E, \nu_E \rightarrow X)$ (прерывистые линии) с использованием схемы возбуждения $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A = 13, n_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 1)$, $\nu_1 = 15950.82 \text{ cm}^{-1}$, $p_{\text{He}} = 30 \text{ атм}$, $x/D = 12$ (чёрная линия) и схемы возбуждения $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A = 13, n_A = 1 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 0)$, $\nu_1 = 15960.93 \text{ cm}^{-1}$, $p_{\text{He}} = 10 \text{ атм}$, $x/D = 36$ (синяя линия). Красный спектр – это сдвинутый чёрный спектр на величину энергетического зазора между уровнями $n_X = 0$ и 1 (5 cm^{-1}). Видно, что положения полос $n_\beta = 0, 2, 3$ в красном и синем спектрах совпадают. Положения полосы $n_\beta = 1$ в синем и красном спектрах отличаются на 1.2 cm^{-1} .

Положение предела диссоциации на спектрах зависит от энергии уровня n_X , с которого реализуется переход. Для точного определения D_0 нужно согласовать переходы в состояниях $\text{HeICl}(X, A, \beta)$. Согласно литературным данным [58,66,74], энергия связи линейного комплекса $\text{HeICl}(X, 0, 0)$ равна 22 cm^{-1} . При использовании этого значения предел диссоциации при $\nu_1 + \nu_2$ для $\text{He} + \text{ICl}(E, 0)$ оказывается равным 38972.55 cm^{-1} , и тогда уровень $\text{HeICl}(\beta, 0, 0)$ лежит всего на 0.8 cm^{-1} ниже этого предела. В таком случае канал распада $\text{He} + \text{ICl}(E, 0)$ должен отсутствовать или быть существенно подавлен по сравнению с остальными (прежде всего D').

Это противоречит экспериментальным данным (см. **Рис. 4.3.4 а**). Согласованность значений энергии предела диссоциации с экспериментальными коэффициентами ветвления достигается при $D_0 = 21 \text{ см}^{-1}$ для линейного комплекса $\text{HeICl}(X, 0, 0)$.

При использовании разных промежуточных уровней $\text{HeICl}(A, \nu_A, n_A)$ и соответственно разных исходных конформеров $\text{HeICl}(X, 0, n_X)$ в схеме возбуждения $\text{HeICl}(\beta, 0, n_\beta \leftarrow A, \nu_A, n_A = 0 \leftarrow X, 0, n_X)$ положения полос возбуждения по шкале $\nu_1 + \nu_2$ смещаются. В частности, схема возбуждения, реализуемая через $n_X = 1$ $\text{HeICl}(\beta, 0, n_\beta \leftarrow A, \nu_A, n_A = 0 \leftarrow X, 0, n_X = 1)$ даёт значения $\nu_1 + \nu_2$ на $\approx 5.0 \text{ см}^{-1}$ меньше, чем схема через $n_X = 0$ $\text{HeICl}(\beta, 0, n_\beta \leftarrow A, \nu_A, n_A = 1 \leftarrow X, 0, n_X = 0)$ – см. **Рис. 4.3.2**, **Рис. 4.3.13** и **Рис. 4.3.14**. Эта особенность обусловлена тем, что уровень $n_X = 1$ находится на 5.0 см^{-1} выше, чем $n_X = 0$ – см. диаграмму энергетических уровней на **Рис. 4.3.14**. Такой же энергетический зазор наблюдался в работе [58]. Энергетический зазор между $\text{HeICl}(X, 0, n_X = 0)$ и $\text{He} + \text{ICl}(A, 13)$ равен сумме энергий связи $\text{ICl}(X, 0)$ и $\text{ICl}(A, 13)$ плюс энергия связи $\text{HeICl}(X, 0, n_X = 0)$ ($D_0 = 21 \text{ см}^{-1}$). Следует отметить, что энергетический зазор $\text{HeICl}(A, 13, n_A = 0, 1)$ на 2.5 см^{-1} меньше, чем в работе [58].

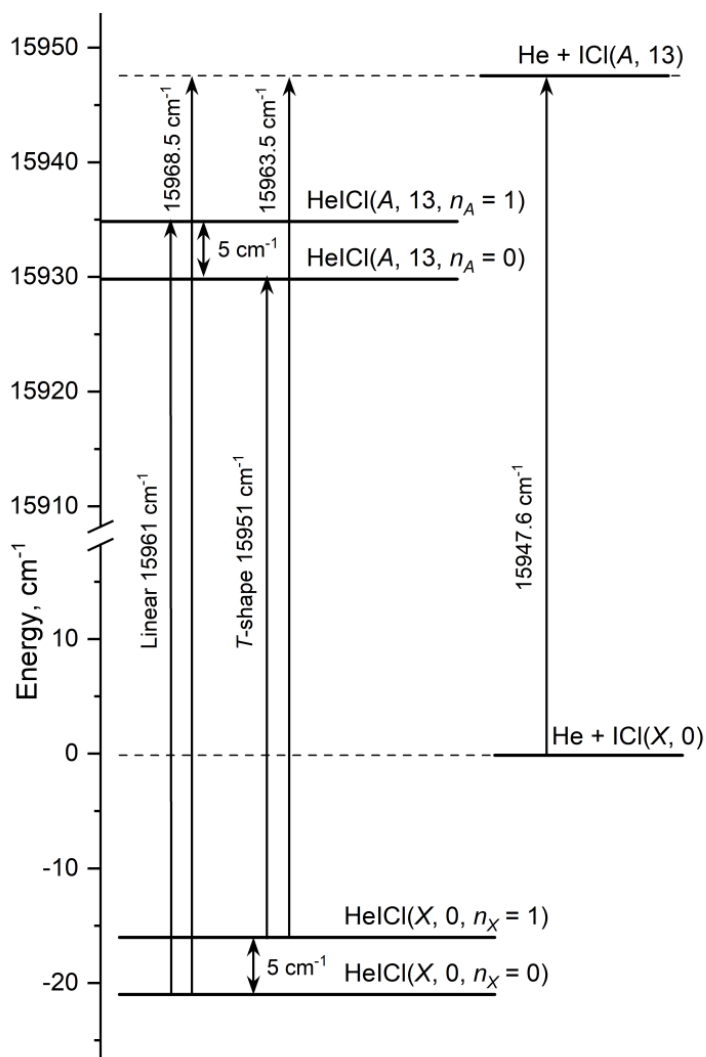


Рис. 4.3.14 Диаграмма энергетических уровней переходов $\text{HeICl}(A, 13, n_A \leftarrow X, 0, n_X)$. Также приведены энергии состояний $\text{ICl}(A, 13)$ и $\text{ICl}(X, 0)$.

Помимо общей согласованности, остаются две особенности, которые мы не смогли объяснить на данный момент, и требующие отдельного изучения:

- Положение полосы возбуждения уровня $\nu_\beta = 0, n_\beta = 1$ на 6.0 cm^{-1} выше, чем в работе [58];
- Формы полосы возбуждения $\text{HeICl}(\beta, 0, n_\beta = 1 \leftarrow A, 13, n_A = 2)$ различаются для спектральных и интегральных каналов (см. **Рис. 4.3.12** и **Рис. 4.3.15**).

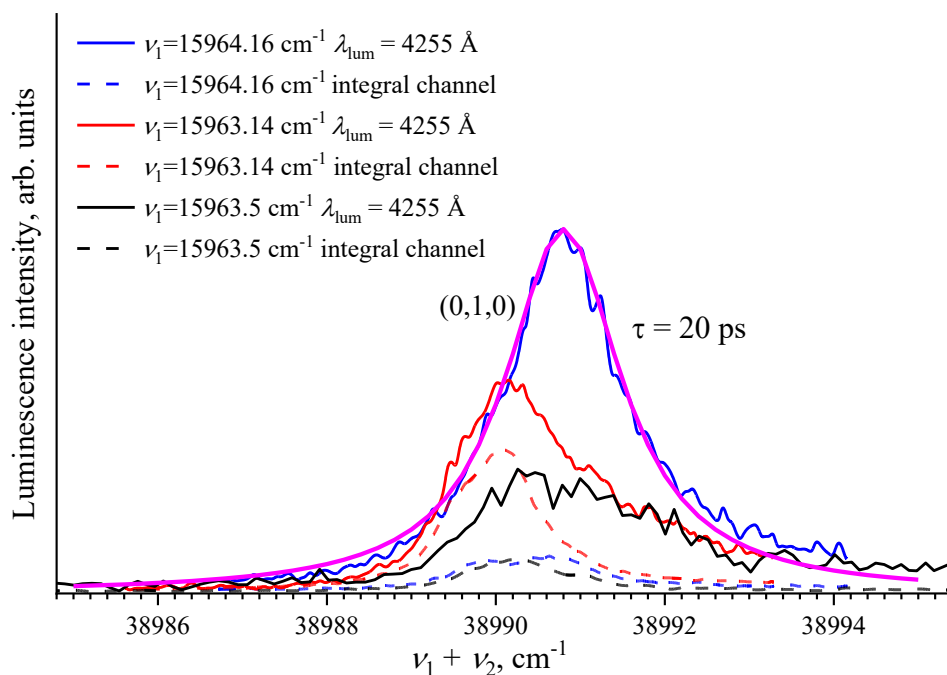


Рис. 4.3.15 Полоса возбуждения, соответствующая переходу $\text{HeI Cl}(\beta, 0, 1 \leftarrow A, 13, n_A = 2)$ измеренная при $\nu_1 = 15964.16 \text{ cm}^{-1}$ (синий) 15963.14 cm^{-1} (красный), 15963.5 cm^{-1} (чёрный). Полоса просимулирована профилем Лоренца соответствующим $\tau = 20 \text{ ps}$ (розовый).

Поскольку полоса $n_A = 1 \leftarrow n_X = 0$ уже, чем $n_A = 2 \leftarrow n_X = 0$ (см. **Рис. 4.3.12** и **Рис. 4.3.15**), все спектры люминесценции, приведённые далее, были измерены через $n_A = 1$ с использованием схемы возбуждения $\text{HeI Cl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta \leftarrow A, 13, n_A = 1 \leftarrow X, 0, n_X = 0)$.

Некоторые из спектров люминесценции, измеренные на полосах возбуждения линейного комплекса $\text{HeI Cl}(\beta, \nu_\beta = 0, 2)$, приведены на **Рис. 4.3.19** (см. также **Рис. 4.3.16 – Рис. 4.3.18**). Спектры на переходах $\text{HeI Cl}(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta = 0 \leftarrow A, 13, n_A)$ не были измерены (см. также **Рис. 4.3.12**, верхний рисунок).

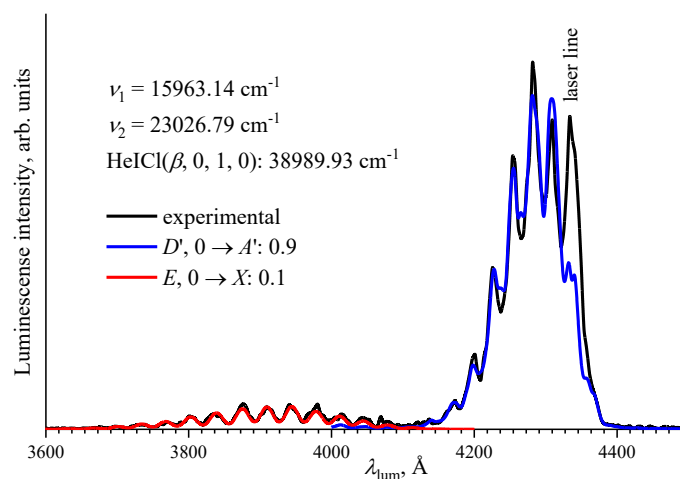


Рис. 4.3.16 Спектры люминесценции продуктов преддиссоциации линейного ВДВ комплекса $\text{HeI Cl}(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta = 1)$.

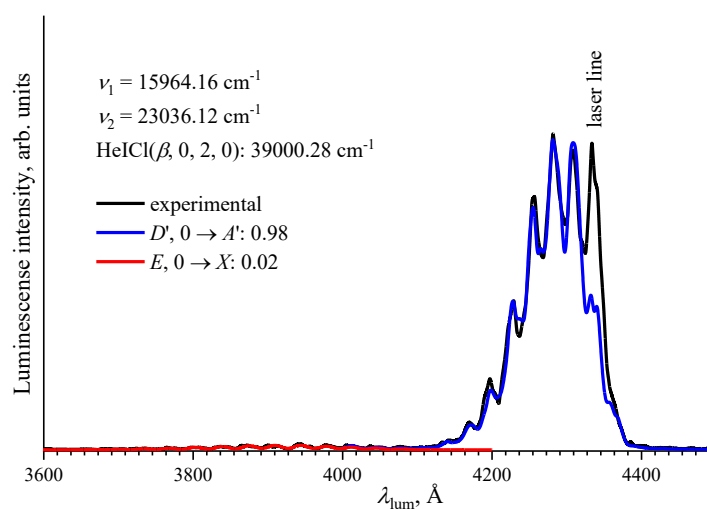


Рис. 4.3.17 Спектры люминесценции продуктов преддиссоциации линейного ВДВ комплекса $\text{HeI Cl}(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta = 2)$.

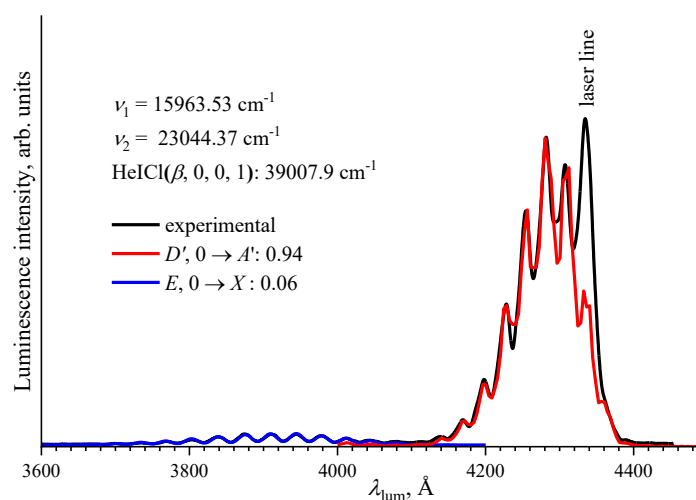


Рис. 4.3.18 Спектры люминесценции продуктов преддиссоциации линейного ВДВ комплекса $\text{HeI Cl}(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta = 3)$.

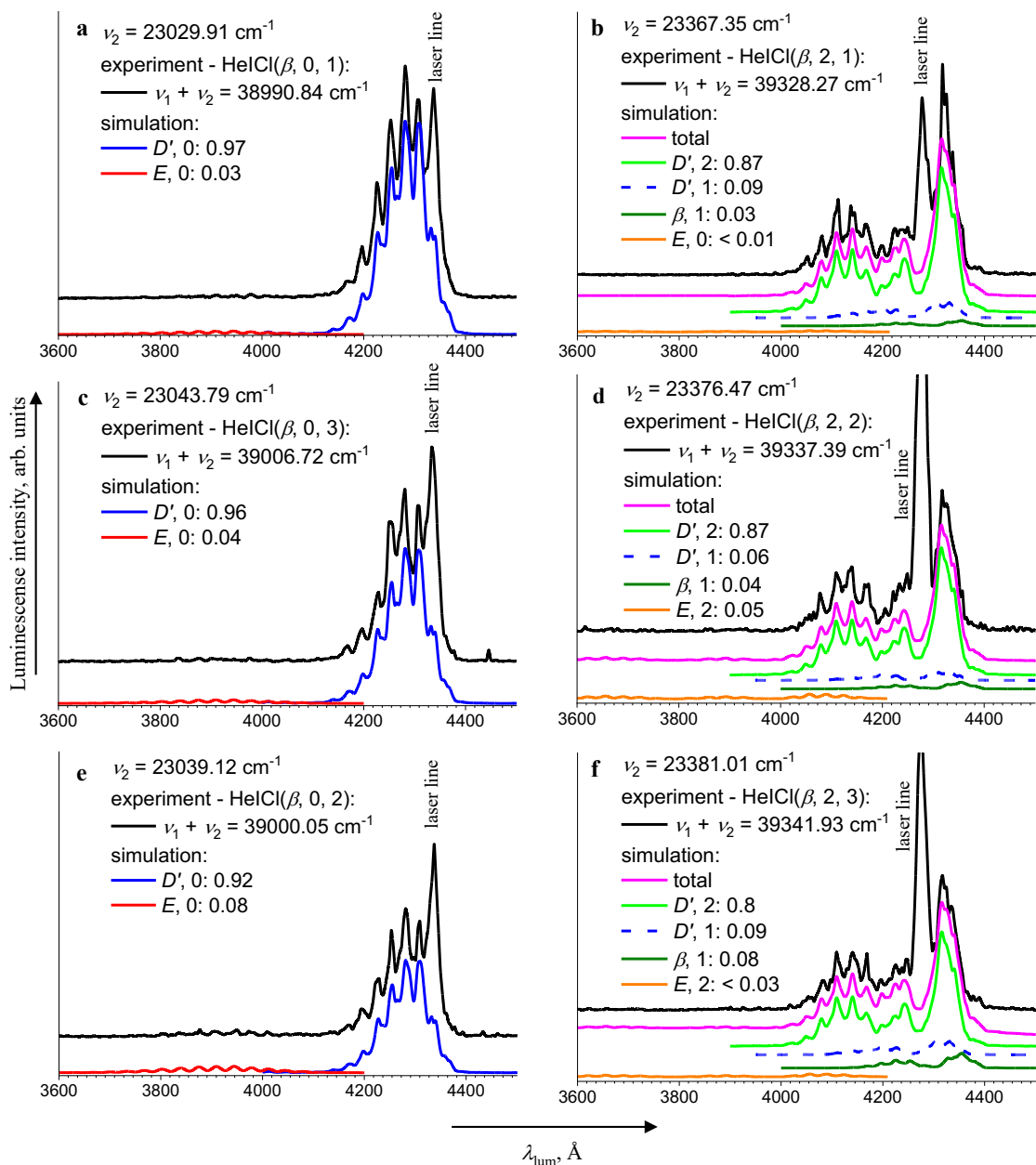


Рис. 4.3.19 Спектры люминесценции продуктов преддиссоциации линейного комплекса $\text{HeI Cl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta)$; $\nu_1 = 15960.92 \text{ cm}^{-1}$, переход $\text{HeI Cl}(A, 13, n_A = 1 \leftarrow X, 0, n_X = 0)$, $p_{\text{He}} = 30 \text{ атм}$, $x/D = 12$. Спектральное разрешение $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$. Приведены коэффициенты ветвления образования продуктов преддиссоциации.

Для большинства уровней коэффициенты ветвления совпадают в пределах погрешности (см. **Рис. 4.3.4** и **Рис. 4.3.19**). Заметное отличие наблюдается главным образом для уровня $n_\beta = 1$ (см. **Рис. 4.3.4**, **Рис. 4.3.10**, **Рис. 4.3.19** и **Рис. 4.3.5** – **Рис. 4.3.9**, **Рис. 4.3.16** – **Рис. 4.3.18**) и вероятно связано с переходами в различные части

ППЭ $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta)$ из T -образной $n_A = 0$ и линейной $n_A = 1$ конфигураций. Можно описать КП и $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta)$ с помощью движения изображающей точки на её ППЭ [10]. Распад $\text{HeICl}(\beta, \nu_\beta, n_\beta)$ происходит очень быстро (время жизни состояний составляет около 20 пс, см. **Рис. 4.3.15**). Можно предположить, что вероятности очень быстрой ЭП комплекса $\text{HeICl}(\beta, 0, 1) \rightarrow \text{He} + \text{ICl}(E, 0)$ и ЭП комплекса $\text{HeICl}(\beta, 0, 1) \rightarrow \text{He} + \text{ICl}(D', 0)$ различаются, когда фигуративная точка начинает движение из разных координат, соответствующих одному и тому же уровню $\text{HeICl}(\beta, 0, 1)$. Следует также отметить, что положения полос $\text{HeICl}(\beta, 0, 1 \leftarrow A, 13, 0)$ и $\text{HeICl}(\beta, 0, 1 \leftarrow A, 13, 1)$ различаются на 1.2 см^{-1} (см. **Рис. 4.3.13**).

В отличие от комплексов ArICl и NeICl , где в переходах доминирует T -образная геометрия, в HeICl удалось наблюдать переходы из обеих конфигураций – T -образной ($n_X = 1$) и линейной ($n_X = 0$), 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 β , 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_β коэффициенты ветвления слабо зависят от начальной геометрии, однако для уровня $n_\beta = 1$ наблюдается заметная чувствительность к начальной конфигурации.

4.4. Кластеры He_nICl .

В предыдущих разделах основное внимание было уделено комплексам RgICl и их конформерам. Однако при определённых условиях в молекулярном пучке начинают образовываться кластеры Rg_nICl ($n \geq 2$), что приводит к появлению дополнительных полос в спектрах действия и усложняет интерпретацию переходов и каналов распада. Для ArICl в наших условиях кластеры не наблюдались в эксперименте, для NeICl их вклад был ограничен и частично обсуждался в разделе **4.2.1**, тогда как кластеры He_nICl требуют отдельного рассмотрения. В данном

разделе рассматриваются спектры действия и возбуждения, отнесение полос кластеров и механизмы их заселения и распада.

Для идентификации полос кластеров He_nICl и отделения их вклада от полос комплекса HeICl спектры действия (Рис. 4.4.1) были измерены при фиксированном $\nu_2 = 23049.14 \text{ cm}^{-1}$, соответствующем переходу не в свободной молекуле ICl , а в комплексе $\text{HeICl}(\beta, 0, n_\beta = 3 \leftarrow A, 13, n_A = 0)$, далее – $\text{HeICl}(\beta, 0, 3 \leftarrow A, 13, 0)$ для краткости. Поскольку в спектральной области $\nu_1 > 15969 \text{ cm}^{-1}$ волновое число перехода *pump-probe*, $\text{HeICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 13)$, $\nu_2 = 23048.96 \text{ cm}^{-1}$, фактически совпадает с $\nu_2 = 23049.14 \text{ cm}^{-1}$, то в данном диапазоне спектры действия можно рассматривать как *pump-probe* спектры, в которых отслеживались комплексы меньшего размера, образованные при распаде заселяемого кластера. Поскольку в эксперименте наблюдались только линейные и *T*-образные конформеры, то далее для краткости в соответствии с общепринятой практикой (см. также раздел 1.2.5) геометрия будет обозначаться $\{N_T, N_L\}$, где N_T, N_L – количество атомов He в *T*-образном и линейном положении соответственно.

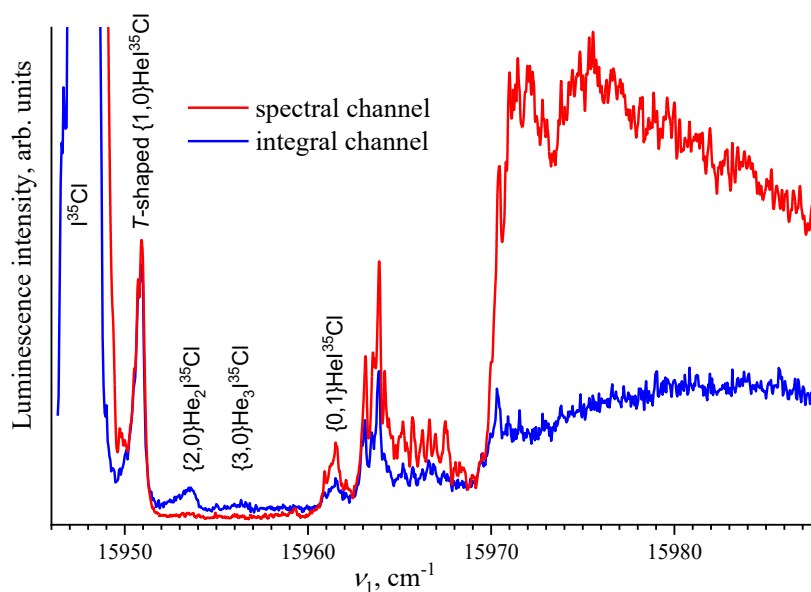


Рис. 4.4.1 Спектры действия, измеренные на $\nu_2 = 23049.14 \text{ cm}^{-1}$, переход $\text{HeICl}(\beta, 0, 3 \leftarrow A, 13, 0)$, $p_{\text{He}} = 30 \text{ атм}$. В спектральном диапазоне $\nu_1 > 15969 \text{ cm}^{-1}$, это *pump-probe* спектры, $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 13)$, $\nu_2 = 23048.96 \text{ cm}^{-1}$. Синяя линия – интегральный канал, переход $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$, красная линия – спектральный канал, $\lambda_{\text{lum}} = 4281 \text{ \AA}$ (FWHM = 20 \AA), переходы $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$ и $\beta, 0 \rightarrow A$.

В спектре на **Рис. 4.4.1** можно выделить полосы $\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$, переходы T -образного $\{1, 0\}\text{HeICl}(A, 13, n_A = 0 \leftarrow X, 0, n_X = 1)$ и линейного $\{0, 1\}\text{HeICl}(A, 13, n_A = 1 \leftarrow X, 0, n_X = 0)$ комплексов, а также полосы кластеров $\{2, 0\}\text{He}_2\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$ и $\{3, 0\}\text{He}_3\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$.

Положения T -образных переходов подчиняются эмпирическому правилу сдвига полос (см. правило сдвига полос в разделе **1.2.5**) согласно формуле (**1.2.6**): $\nu = \nu_0 + \{N_T\} \cdot \Delta\nu_T$, где $\Delta\nu_T = 2.8 \text{ см}^{-1}$. В обоих каналах регистрации наблюдается резкое увеличение люминесценции при $\nu_1 = 15968.6 \text{ см}^{-1}$, соответствующее распаду $\text{HeICl}(A, 13, n_A) \rightarrow \text{He} + \text{ICl}(A, 13)$, и дополнительная полоса при $\nu_1 \approx 15973 \text{ см}^{-1}$. В спектральном канале эта полоса проявляется только при регистрации люминесценции переходов $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$ и $\beta, 0 \rightarrow A$, что указывает на иной механизм её формирования.

4.4.1. Заселение и распад кластера $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(\beta, 0)$.

Спектры возбуждения люминесценции, зарегистрированные в спектральном канале $\lambda_{\text{lum}} = 4281 \text{ \AA}$ и в интегральном канале, приведены на **Рис. 4.4.2**. Спектры на верхней части рисунка были измерены при $\nu_1 = 15953.5 \text{ см}^{-1}$ – на полосе $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$ (см. **Рис. 4.4.1**). Спектры на нижней части рисунка были измерены при $\nu_1 = 15950.82 \text{ см}^{-1}$ – на переходе T -образного комплекса $\text{HeICl}(A, 13, 0 \leftarrow X, 0, 1)$ и приводятся для сравнения.

В рассматриваемой области присутствует сильное перекрытие полос: интенсивная полоса при $\nu_2 = 23049.6 \text{ см}^{-1}$, соответствующая переходу $\text{HeICl}(\beta, 0, 3 \leftarrow A, 13, 0)$ практически совпадает по положению с переходом в свободной молекуле $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 13)$ при $\nu_2 = 23049.0 \text{ см}^{-1}$. Поэтому для отнесения полос перехода $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$ необходимо учитывать переходы в изотопомере ^{37}Cl (см. раздел **2.3.4**). Энергетические диаграммы обсуждаемых колебательных состояний ^{35}Cl , ^{37}Cl приведены на **Рис. 4.4.3**.

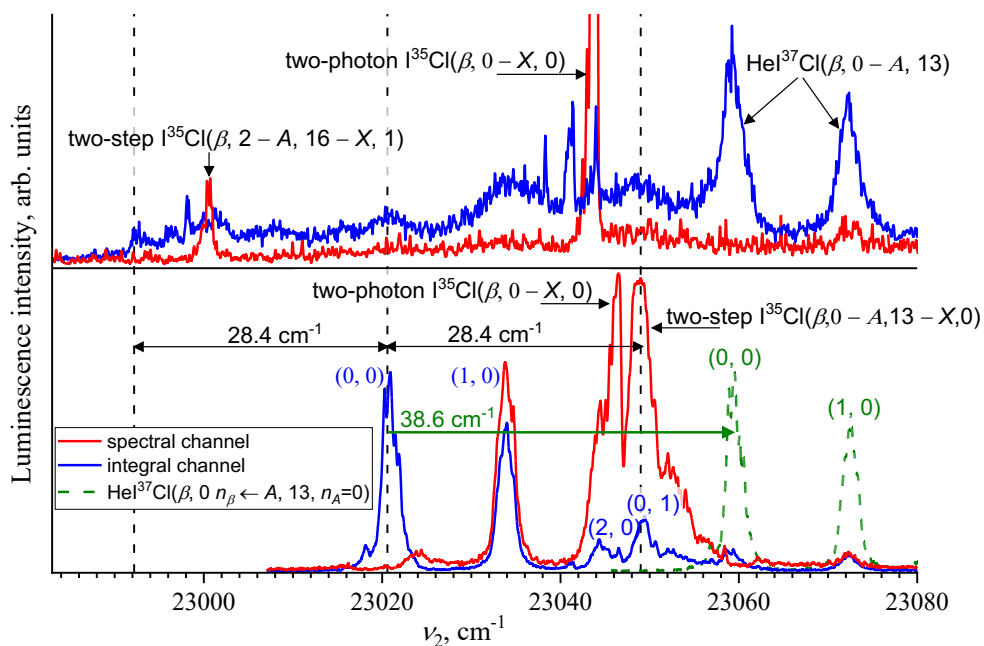


Рис. 4.4.2 Спектры возбуждения люминесценции зарегистрированные при $\lambda_{\text{lum}} = 4281 \text{ \AA}$, $\text{FWHM} = 20 \text{ \AA}$, переход $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$, (красные линии) и в интегральном канале, переход $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$ (синие линии) измеренные при $\nu_1 = 15953.5 \text{ cm}^{-1}$, полоса кластера $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(A, 13 \leftarrow X, 0)$ (верхний рисунок), и при $\nu_1 = 15950.82 \text{ cm}^{-1}$ ($p_{\text{He}} = 25 \text{ атм}$), переход T -образного $\text{HeICl}(A, 13, 0 \leftarrow X, 0, 1)$ (нижний рисунок), $p_{\text{He}} = 30 \text{ атм}$. Полосы $\text{HeI}^{37}\text{Cl}(\beta, 0, n_{\beta} \leftarrow A, 13, n_A = 0)$ показаны пунктирными зелёными линиями на нижнем рисунке.

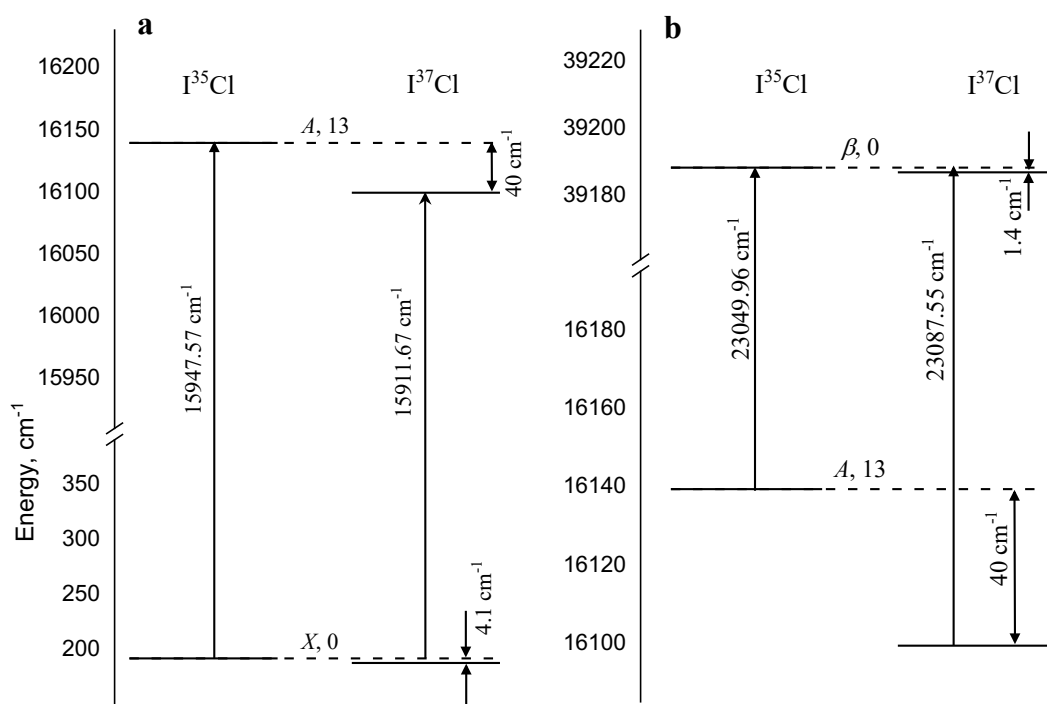


Рис. 4.4.3 Энергетические диаграммы рассматриваемых состояний I^{35}Cl и I^{37}Cl .

После возбуждения в ИП состояние кластера $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}$ может распасться по одному из конкурирующих каналов распада:

- КП с образованием комплекса в том же состоянии $\text{He} + \text{HeICl}(\beta, 0, n_\beta)$
- ЭП с образованием $\text{He} + \text{HeICl}(E \text{ и } D')$.

В свою очередь сами комплексы также распадаются. Мы предполагаем, что при данных условиях процесс является каскадным, то есть происходит последовательный отрыв атомов He.

Удалось зафиксировать, что разность между положениями полосы $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 13)$ и полосы комплекса $\text{HeICl}(\beta, 0, 0 \leftarrow A, 13, 0)$, соответствующей $\nu_2 = 23020.6 \text{ см}^{-1}$ (**Рис. 4.4.2**, нижний рисунок), составляет $\Delta\nu = 28.4 \text{ см}^{-1}$. В низкочастотной области спектра при этом переход $\text{HeICl}(\beta, 0, n_\beta \leftarrow A, 13, 0)$ отсутствует, а наблюдаемые полосы принадлежат переходам в кластерах $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 13)$. Самая низкочастотная полоса при $\nu_2 \approx 22993 \text{ см}^{-1}$, её сдвиг относительно $\text{HeICl}(\beta, 0, 0 \leftarrow A, 13, 0)$ также составляет $\sim 28.4 \text{ см}^{-1}$. Поэтому можно предположить, что эта полоса соответствует переходу $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(\beta, 0, 0 \leftarrow A, 13, 0)$.

В предположении, что данное отнесение верно, можно утверждать, что данный переход приводит к ЭП кластера $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(\beta, 0, 0) \rightarrow \text{He} + \text{HeICl}(E, 0, n_E \text{ и } D', 0, n_{D'})$. Энергии уровней $\text{ICl}(E, 0)$, $\text{ICl}(D', 0)$ лежат примерно на $\sim 46 \text{ см}^{-1}$ ниже уровня $\text{ICl}(\beta, 0)$, то есть такие каналы ЭП должны быть энергетически доступнее, чем канал КП.

Таким образом, при возбуждении на $\nu_2 \approx 22993.6 \text{ см}^{-1}$ следует ожидать появление люминесценции комплексов $\text{HeICl}(E \text{ и } D')$. Спектр люминесценции, измеренный при $\nu_2 = 22993.6 \text{ см}^{-1}$, представлен на **Рис. 4.4.4**. Однако экспериментальный спектр не удалось удовлетворительно описать совокупностью спектров свободной молекулы $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$ и $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$ с добавлением рассеянного света. Таким образом, наблюдаемую люминесценцию можно отнести к смешанному типу – люминесценция сразу нескольких состояний. Аналогичные

особенности наблюдались ранее [41,43]. Также нельзя исключать люминесценцию самих кластеров $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(E/D')$.

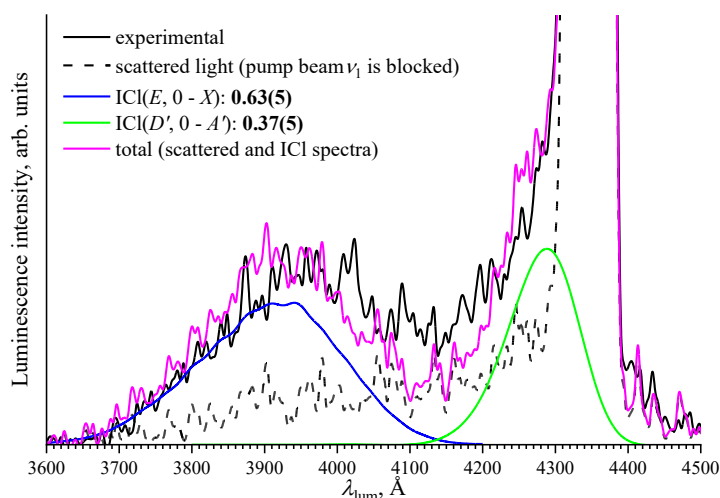


Рис. 4.4.4 Спектры люминесценции, измеренные на полосе $\nu_2 = 22993.6 \text{ см}^{-1}$ на **Рис. 4.4.2**, $p_{\text{He}} = 40 \text{ атм}$, спектральное разрешение $\text{FWHM} = 40 \text{ \AA}$. Приведены коэффициенты ветвления переходов $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$ и $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$. Моделирование проведено спектрами люминесценции свободной молекулы $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$ и $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$ без сдвигов.

4.4.2. Кластеры $\{1,1\}$, $\{2,1\}$ и $\{3,1\} \text{He}_n\text{ICl}(\beta, 0)$.

Спектры *pump-probe*, измеренные в спектральном диапазоне $\nu_1 = 15959 - 15974 \text{ см}^{-1}$ (см. **Рис. 4.4.1**) при фиксированном волновом числе ν_2 , соответствующем переходам $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 12)$ ($\Delta\nu_A = 1$), $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 11)$ ($\Delta\nu_A = 2$), и $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 10)$ ($\Delta\nu_A = 3$), приведены на **Рис. 4.4.5**. Полоса $\nu_1^{\text{max}} = 15963.5 \text{ см}^{-1}$ относится к переходу $\{0,1\}\text{HeICl}(A, 13, n_A \leftarrow X, 0, 0)$. Она наиболее интенсивная в спектре, измеренном при меньшем давлении $p_{\text{He}} = 10 \text{ атм}$, где концентрации кластеров меньше.

Различия между максимумами полос подчиняются схожему эмпирическому правилу сдвига полос: $\nu = \nu_0 + \{N_T\} \cdot \Delta\nu_T$, $\Delta\nu_T = 2.8 \text{ см}^{-1}$, где ν_0 соответствует положению полосы $\{0, 1\}\text{HeICl}$ в спектре, приведенном на **Рис. 4.4.5**. 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 свойства справедливы и для комплекса $\{0,1\}\text{HeICl}$. Следовательно, полоса $\nu_1^{\text{max}} = 15963.5 \text{ см}^{-1}$ возникает в

результате КП с каналами $\Delta\nu_A = 2, 3$. Энергетический сдвиг между полосами мономера ICl и полосами линейного HeICl составляет $\Delta\nu_L \approx 13 \text{ см}^{-1}$ (см. **Рис. 4.4.1**). Следовательно, полоса кластера $\{0,2\}\text{He}_2\text{ICl}$ должна наблюдаться при $\nu_l \approx 15976 \text{ см}^{-1}$.

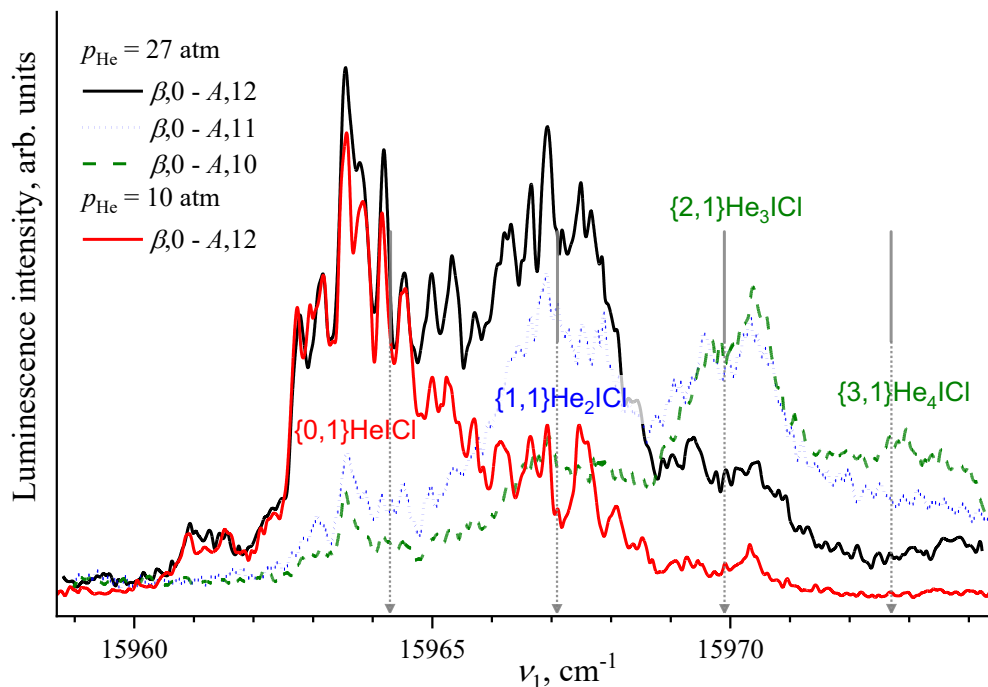


Рис. 4.4.5 Pump-probe спектры измеренные в диапазоне $\nu_1 = 15959 - 15974 \text{ см}^{-1}$ на выбранных волновых числах ν_2 , соответствующих переходам $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 12)$ (чёрная и красная линии), $\Delta\nu_A = 1$, $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 11)$, $\Delta\nu_A = 2$, и $\text{ICl}(\beta, 0 \leftarrow A, 10)$, $\Delta\nu_A = 3$, $\lambda_{\text{lum}} = 4281 \text{ \AA}$ (FWHM = 20 \AA), переход $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$. Разность волновых чисел между вертикальными стрелками равна $\Delta\nu_T = 2.8 \text{ см}^{-1}$. Приведены отнесения полос.

Дополнительным ориентиром служит энергетический сдвиг между полосами свободной молекулы ICl и полосами линейного комплекса HeICl – $\Delta\nu_L \approx 13 \text{ см}^{-1}$ (см. **Рис. 4.4.1**). Из этого следует, что полоса кластера $\{0,2\}\text{He}_2\text{ICl}$ должна наблюдаться при $\nu_l \approx 15976 \text{ см}^{-1}$, т.е. непосредственно рядом с областью, где начинается континуум.

Чтобы выяснить природу континуума, начинающегося при $\nu_1 \approx 15973 \text{ см}^{-1}$ (**Рис. 4.4.1**), были проведены дополнительные измерения спектров возбуждения при $\nu_1 \approx 15984.6 \text{ см}^{-1}$ (см. **Рис. 4.4.6**, верхняя часть). Эти спектры оказались похожими на спектры, измеренные при $\nu_1 \approx 15950.8 \text{ см}^{-1}$ (**Рис. 4.4.1**, нижняя часть)

для перехода T -образного $\text{HeICl}(A, 13, 0 \leftarrow X, 0, 1)$. Это указывает на участие одинакового промежуточного состояния в наблюдаемом процессе.

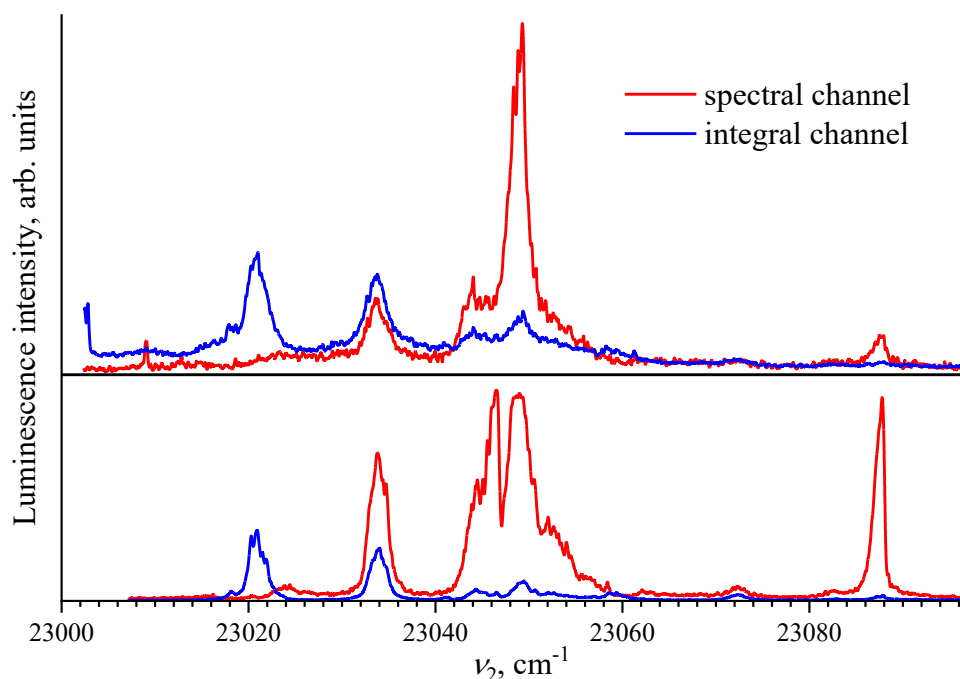
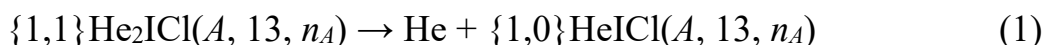


Рис. 4.4.6 Спектры возбуждения, измеренные при $\nu_1 \approx 15984.7 \text{ см}^{-1}$ (верхний рисунок) и 15950.8 см^{-1} (нижний рисунок). $\lambda_{\text{lum}} = 4281 \text{ \AA}$ (FWHM = 20 \AA), см. **Рис. 4.4.1**.

В качестве наиболее простой интерпретации можно предположить, что имеют место следующие процессы:



Порог диссоциации (1) соответствует $\nu_1 \leq 15973 \text{ см}^{-1}$ (см. **Рис. 4.4.1**, **Рис. 4.4.5**). Для проверки этой схемы были измерены несколько спектров люминесценции при $\nu_1 \approx 15984.7 \text{ см}^{-1}$ на выбранных волновых числах ν_2 . Один из них приведён на **Рис. 4.4.7**.

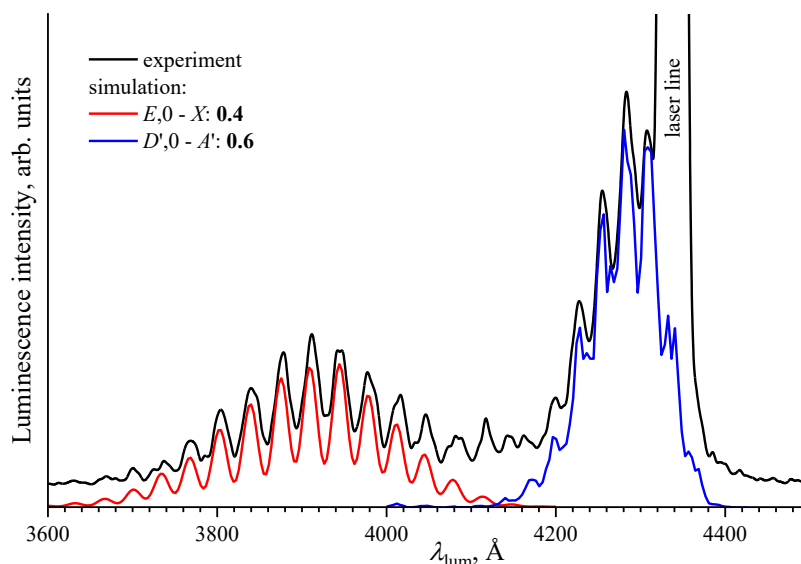


Рис. 4.4.7 Спектры люминесценции, измеренные при $\nu_1 \approx 15984.7 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 \approx 23033.74 \text{ см}^{-1}$, переходы T -образного $\text{HeICl}(\beta, 0, 1 \leftarrow A, 13, 0)$. Приведены коэффициенты ветвления переходов $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$ и $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$.

Спектр люминесценции моделируется суммой переходов в свободной молекуле $\text{ICl}(E, 0 \rightarrow X)$ и $\text{ICl}(D', 0 \rightarrow A')$, а коэффициенты ветвления совпадают с таковыми для состояния $\text{HeICl}(\beta, 0, 1)$ (**Рис. 4.3.4 б**). Тем не менее в области $\lambda_{\text{lum}} \approx 4080 - 4180 \text{ \AA}$ наблюдается люминесценция, которую нельзя отнести к переходу в свободной молекуле ICl – это люминесценция комплекса HeICl . Совокупность этих признаков указывает на то, что при $\nu_1 \approx 15984.7 \text{ см}^{-1}$ происходят переходы в разные кластеры, причём наиболее вероятным является заселение $\{1,1\}\text{He}_2\text{ICl}(A, 13, n_A)$ с последующей преддиссоциацией и образованием HeICl .

Таким образом, континуум, начинающийся при $\nu_1 \approx 15973 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, не является прямым переходом только в несвязанные состояния какого-то одного комплекса, а обусловлены кластерами He_nICl и их каскадной КП с последующим заселением $\text{HeICl}(\beta, 0, 1)$. Наблюдение характерной люминесценции HeICl в области $\lambda_{\text{lum}} \approx 4080 - 4180 \text{ \AA}$ при $\nu_1 \approx 15984.7 \text{ см}^{-1}$ подтверждает участие кластеров. Поэтому континуум фактически является наложением нескольких процессов.

Заключение

Изучены экспериментально и теоретически заселение и распад ВДВ комплексов $RgI^{35}Cl$ в валентных и ИП состояниях E , β , D' . Проведены исследования в диапазонах как ниже предела диссоциации $RgI(Cl)(IP)$, 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 $RgI(Cl)$ в валентном $A1$ и ионно-парном $\beta1$ состояниях. Экспериментальные и рассчитанные спектроскопические характеристики состояний $RgI(Cl)$ хорошо согласуются. Определены энергии связи (Таблицы 4.1.1, 4.2.1 и 4.3.1), а также коэффициенты ветвления различных каналов распада комплексов $RgI(Cl)(IP)$.

В диапазоне энергий ниже предела диссоциации $ArI(Cl)(E, \nu_E = 0, n_E)$ преддиссоциация комплексов $ArI(Cl)(IP, \nu_{IP}, n_{IP})$ с последующей люминесценцией продуктов распада, $I(Cl)(IP, \nu_{IP}, n_{IP})$, недоступна, а люминесценция самих комплексов $ArI(Cl)(IP, \nu_{IP}, n_{IP})$ возможна [47], и эти спектры были измерены нами. Кроме того, были измерены спектры люминесценции на полосах возбуждения в диапазоне энергий ниже, чем соответствующее ВДВ-состояние $ArI(Cl)(\beta, \nu_\beta = 0, n_\beta = 0)$.

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

Показано, что теоретическая модель IDIM PT1 даёт заниженные значения для глубины потенциальных поверхностей состояний $ArI(Cl)(IP)$. Это требует

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

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 $\text{NeICl}(A, \nu_A, n_A = 0 \xleftarrow{h\nu_1} X, 0, n_X = 1)$ и $\text{NeICl}(E, \nu_E, \beta, \nu_\beta \xleftarrow{h\nu_2} A, \nu_A, n_A = 0)$ в спектрах возбуждения, и результаты расчётов неплохо согласуются с экспериментальными данными. Также было достигнуто удовлетворительное описание спектров люминесценции $\text{NeICl}(D', 0, n_{D'} \rightarrow A')$ и $\text{NeICl}(\beta, 0, n_\beta \rightarrow A)$ с помощью метода МСТДН.

Проведён экспериментальный и теоретический анализ T -образных и линейных ВДВ комплексов 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 $\text{HeICl}(\beta1, \nu_\beta, n_\beta) \rightarrow \text{He} + \text{ICl}(E0^+, \nu_E, D'2, \nu_{D'}, \beta1, \nu_\beta)$. В спектрах возбуждения наблюдались полосы $\text{HeICl}(\beta1, \nu_\beta, n_\beta \leftarrow A1, \nu_A, n_A)$ в тех же положениях, что и в работе *J.P. Darr* и *R.A. Loomis* [58], но авторы [58] не смогли подтвердить отнесение одной из полос.

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. Подобный подход был применён в работе [146]. Глубина ямы комплексов HeICl очень мала, и подобные модели оказываются очень чувствительными даже к незначительным особенностям парных потенциалов.

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 $\text{HeICl}(\beta 1, \nu_\beta, n_\beta) \rightarrow \text{He} + \text{ICl}(E 0^+, \nu_E)$ и $\text{HeICl}(\beta 1, \nu_\beta, n_\beta) \rightarrow \text{He} + \text{ICl}(D' 2, \nu_{D'})$ сопоставимы.

Выполнены исследования заселения и распада кластеров $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(\beta 1, \nu_\beta = 0)$ и $\{1,1\}\text{He}_2\text{ICl}(\beta 1, \nu_\beta = 0)$. 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 $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(\beta 1, \nu_\beta = 0)$. 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 $\text{HeICl}(A, 13, n_A)$.

Проведено исследование заселения и распада кластеров $\{2,0\}\text{He}_2\text{ICl}(\beta, 0, n_\beta)$ и $\{1,1\}\text{He}_2\text{ICl}(A, 13, n_A)$ и показано, что первый 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 последний 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.

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 (см. работу [94]).

Настоящая работа выполнена с использованием РЦ СПбГУ «Криогенный отдел» и «Вычислительный центр». Работа была поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант № 19-03-00148а) и Российским Научным Фондом (грант № 22-23-00086).

Список сокращений и основных условных обозначений

- ВДВ – ван-дер-Ваальс
- ВРЛС – внутривибрационная лазерная спектроскопия
- ВУФ – вакуумный ультрафиолет
- ДФВМ ТВ1 – метод двухатомных фрагментов в молекуле в рамках теории возмущений первого порядка
- ИП состояние – ионно-парные состояния
- ИСНП – индуцированные столкновениями неадиабатические переходы
- КП – колебательная преддиссоциация
- ЛИФ – лазерно-индуцированная флуоресценция
- ППЭ – поверхность потенциальной энергии
- РКР – Ридберг-Клейн-Рис
- СЗВМП – сверхзвуковой молекулярный пучок
- ТВ – теория возмущения
- УФ – ультрафиолет
- ФФК – фактор Франка-Кондона
- ФЭУ – фотоэлектронный умножитель
- ЭП – электронная преддиссоциация
- d – дипольный момент молекулы
- CCSD(T) – *Coupled-cluster with single and double and triple excitations*
- D_0 – *binding energy*, энергия связи в комплексах
- D_e – *dissociation energy*, глубина потенциальной ямы
- BR_i – *branching ratios (br.r.)*, коэффициенты ветвления i -го канала распада
- DVR – *Discrete Variable Representation*, представление дискретной переменной
- FWHM – *Full Width at Half Maximum*, полная ширина на полувысоте

IDIM PT1 – *the diatomics-in-molecule, first-order perturbative approximation*
или метод двухатомных фрагментов в молекуле в рамках теории возмущений
первого порядка (ДФВМ ТВ1)

IP – *ion-pair state*, ионно-парное состояние (ИП)

IVR – *intramolecular vibrational redistribution*, внутримолекулярное
колебательное перераспределение

K – число Кнудсена

k – постоянная Больцмана, равная $1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К

KER – *kinetic energy release*, кинетическая энергия разлёта фрагментов

LID – *luminescence depletion techniques*, метод истощения люминесценции

M – число Маха

MCTDH – *Multi Configuration Time Dependent Hartree method*

n – колебательное квантовое число ВДВ моды

J – квантовое число полного углового момента

j – электронный угловой момент

OODR – *optical-optical double resonance*, двухступенчатая двухцветная схема
возбуждения или метод двойного оптического резонанса

r – расстояние между центрами атомов I и Cl

R – расстояние между атомом Rg и центром масс I-Cl

Rg – атом инертного газа

R - T перенос – вращательно-трансляционный процесс переноса энергии

REMPI – *Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization*, резонансно усиленная
многофотонная ионизация

SPF – *single particle function*, одночастичные функции

T – температура

T - T переход – переход между T -образными геометриями в комплексе; по
анalogии: « L - T переход» или « T - L переход», в зависимости от геометрии
начального и конечного состояний, между которым осуществляется переход.

T - T перенос – трансляционно-трансляционный процесс переноса энергии

VMI – *Velocity Map Imaging*, метод картирования скоростей фрагментов

$V-T$ перенос – колебательно-трансляционный процесс переноса энергии
 x/D – отношение расстояния от газодинамического сопла до точки наблюдения, x , к диаметру газодинамического сопла, D
 X_2 – гомоядерная молекула галогена
 XY – гетероядерная молекула интергалогена
 α – поляризуемость
 τ , τ_{rad} , τ_{nonrad} – время жизни, радиационное время жизни, нерадиационное время жизни
 θ – угол между атомом Rg и осью молекулы I-Cl
 μ – приведенная масса
 ν – колебательное квантовое число, валентная мода колебания I-Cl
 Ω – проекция полного углового момента на ось молекулы ICl

Литература

1. Meyer H.-D., Manthe U., Cederbaum L. S. The multi-configurational time-dependent Hartree approach // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 165, № 1. P. 73–78.
2. Beck M. H. The multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) method: a highly efficient algorithm for propagating wavepackets // Phys. Rep. 2000. Vol. 324, № 1. P. 1–105.
3. Worth G. A. et al. // The MCTDH Package, Version 8.2, (2000). H.-D. Meyer, Version 8.3 (2002), Version 8.4 (2007). O. Vendrell and H.-D. Meyer Version 8.5 (2013). Versions 8.5 and 8.6 contain the ML MCTDH algorithm. See <http://mctdh.uni-hd.de> for a description of the Heidelberg MCTDH package.
4. Baturо V. V. et al. Luminescence of ArICl(ion-pair states) van der Waals complexes // Chem. Phys. Lett. 2021. Vol. 765. P. 138259.
5. 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.
6. 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.
7. Poretsky S. A., Pravilov A. M., Sivokhina M. M. Population and decay of the He_nICl(β 1) clusters // Chem. Phys. Lett. 2023. Vol. 829. P. 140753.
8. 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.
9. Правилон А. М. Фотопроцессы в молекулярных газах. Москва: ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ, 1992. 352 С.
10. Pravilov A. M. Gas-Phase Photoprocesses. Cham: Springer International Publishing, 2021. Vol. 123.

11. Patchkovskii S. Ab initio investigation of potential energy curves of the 23 electronic states of IBr correlating to neutral² P atoms // *Phys Chem Chem Phys*. 2006. Vol. 8, № 8. P. 926–940.
12. Pardo A., Camacho J. J., Poyato J. M. L. Accurate potentials for X ¹Σ⁺, A ³Π₁ and B ³Π₀⁺ states of I³⁵Cl from experimental data // *J Chem Soc Faraday Trans*. 1991. Vol. 87, № 16. P. 2529–2537.
13. Hedderich H. G., Bernath P. F., McRae G. A. The high-resolution infrared spectrum of iodine monochloride // *J. Mol. Spectrosc*. 1992. T. 155, № 2. C. 384–392.
14. Brand J. C. D. et al. A new ion-pair state of iodine chloride // *Can. J. Chem*. 1983. Vol. 61, № 5. P. 846–849.
15. Donovan R. J. et al. Observation of the three lowest Ω = 1 ion-pair states of ICl using double-resonance ionisation nozzle-cooled spectroscopy // *Chem. Phys. Lett*. 1993. Vol. 205, № 2–3. P. 129–132.
16. Brand J. C. D., Bussièrès D., Hoy A. R. The A'(³Π₂) state of ICl // *J. Mol. Spectrosc*. 1985. Vol. 113, № 2. P. 388–398.
17. Bussièrès D., Hoy A. R. The three lowest ion-pair states of ICl // *Can. J. Phys*. 1984. Vol. 62, № 12. P. 1941–1946.
18. 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.
19. Hansen S. G. et al. Laser spectroscopy of supersonic expansions of ICl // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*. 1982. Vol. 78, № 8. P. 1293.
20. Brand J. C. D., Hoy A. R., Jaywant S. M. The E(O⁺) and f(O⁺) ion-pair states of iodine chloride // *J. Mol. Spectrosc*. 1984. Vol. 106, № 2. P. 388–394.
21. Yukiya T., Nishimiya N., Suzuki M. Doppler-limited spectroscopy of the A³Π₁ ← X¹Σ⁺ system of ICl in the 0.8 μm region using a Ti:sapphire ring laser // *J. Mol. Spectrosc*. Elsevier Inc., 2011. T. 269, № 2. C. 193–200.
22. Herbst E., Steinmetz W. Dipole moment of ICl // *J. Chem. Phys*. 1972. Vol. 56, № 11. P. 5342–5346.

23. Bazalgette G. et al. Photodissociation of ICl molecules oriented in an electric field. Direct determination of the sign of the dipole moment // Chem. Phys. Lett. 1995. Vol. 244, № 3–4. P. 195–198.
24. Luft K. F. Über die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Bromdampf und Jodchloriddampf // Z. Phys. 1933. T. 84, № 11–12. C. 767–782.
25. Townes C. H., Merritt F. R., Wright B. D. The Pure Rotational Spectrum of ICl // Phys. Rev. 1948. Vol. 73, № 11. P. 1334–1337.
26. Durand A., Loison J. C., Vigué J. Spectroscopy of pendular states: Determination of the electric dipole moment of ICl in the $X^1\Sigma^+(v'' = 0)$ and $A^3\Pi_1(v' = 6–29)$ levels // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106, № 2. P. 477–484.
27. Friedrich B., Herschbach D. R. Spatial orientation of molecules in strong electric fields and evidence for pendular states // Nature. 1991. Vol. 353, № 6343. P. 412–414.
28. Friedrich B., Rubahn H.-G., Sathyamurthy N. State-resolved scattering of molecules in pendular states: ICl+Ar // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 69, № 17. P. 2487–2490.
29. Friedrich B., Slenczka A., Herschbach D. Spectroscopy of pendular molecules in strong parallel electric and magnetic fields // Can. J. Phys. 1994. Vol. 72, № 11–12. P. 897–908.
30. Durand A., Loison J. C., Vigué J. Hyperfine structure of pendular states and the sign of the dipole moment of ICl A state // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 101, № 5. P. 3514–3519.
31. Slenczka A., Friedrich B., Herschbach D. Determination of the electric dipole moment of ICl($B^3\Pi_0$) from pendular spectra // Chem. Phys. Lett. 1994. Vol. 224, № 3–4. P. 238–242.
32. De Jong W. A. et al. Relativistic and correlation effects on molecular properties: The interhalogens ClF, BrF, BrCl, IF, ICl, and IBr // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108, № 13. P. 5177–5184.
33. Friedrich B. et al. Optical spectra of spatially oriented molecules: ICl in a strong electric field // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. Vol. 89, № 10. P. 1539.

34. Cummings F. E., Klemperer W. Vibrational dependence of the dipole moment in the $A^3\Pi_1$ state of ICl // *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 60, № 5. P. 2035–2039.
35. Watanabe A., Takei T., Yoshito Amako Y. A. Stark modulation spectra of ICl rovibronic transition $B^3\Pi_0^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ and permanent electric dipole moments of $B^3\Pi_0^+$ state // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 31, № 3R. P. 901.
36. Nair K. P. R., Hoeft J., Tiemann E. Electric dipole moment of BrCl // *Chem. Phys. Lett.* 1978. Vol. 58, № 1. P. 153–156.
37. Yoshizawa T., Zou W., Cremer D. Calculations of electric dipole moments and static dipole polarizabilities based on the two-component normalized elimination of the small component method // *J. Chem. Phys.* 2016. Vol. 145, № 18. P. 184104.
38. Fabricant B., Muenter J. S. Molecular beam zeeman effect and dipole moment sign of ClF // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 66, № 12. P. 5274–5277.
39. Holleman G. W., Steinfeld J. I. Time-resolved fluorescence of iodine monochloride // *Chem. Phys. Lett.* 1971. Vol. 12, № 2. P. 431–433.
40. Havey M. D., Wright J. J. Lifetime measurements of $A^3\Pi_1$ vibrational levels of ICl // *J. Chem. Phys.* 1978. Vol. 68, № 10. P. 4754–4756.
41. Curtis W. E., Patkowski J. Rotational analysis of the absorption bands of ICl // *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character.* 1933. Vol. 232, № 707–720. P. 395–430.
42. Harris S. J., Natzle W. C., Moore C. B. Zero pressure lifetimes and fluorescence quenching of ICl($A^3\Pi_1$) // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 70, № 9. P. 4215–4219.
43. Olson C. D., Innes K. K. Single-rotational-level lifetimes from measurements of linewidths in the $B^3\Pi_0^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ system of ICl // *J. Chem. Phys.* 1976. Vol. 64, № 6. P. 2405–2411.
44. Suzuki T., Kasuya T. Predissociative lifetimes of single rovibronic levels of the $B^3\Pi_0^+(v' = 3)$ state of ICl // *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81, № 11. P. 4818–4825.
45. Hoshino S. et al. Radiative lifetimes and self-quenching rate constants of the ion-pair states of halogen molecules // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2021. Vol. 271. P. 107722.

46. Eden J., Dlabal M., Hutchison S. The interhalogens IF and ICl as visible oscillators or amplifiers // *IEEE J. Quantum Electron.* 1981. Vol. 17, № 6. P. 1085–1100.
47. Poretsky S. A., Pravilov A. M. Population and decay of the ArICl(ion-pair states) van der Waals complexes // *Mol. Phys.* 2022. Vol. 120, № 1–2. P. e1955166.
48. Spectroscopy and structure of molecular complexes / ed. Yarwood J. Boston, MA: Springer US, 1973.
49. Blaney B. L., Ewing G. E. Van Der Waals Molecules // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1976. Vol. 27, № 1. P. 553–584.
50. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. Москва: МИР, 1969. 772 С.
51. Каплан И. Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. 2-е изд. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 397 С.
52. Skene J. M., Drobets J. C., Lester M. I. Dynamical effects in the vibrational predissociation of ICl–rare gas complexes // *J. Chem. Phys.* 1986. Vol. 85, № 4. P. 2329–2331.
53. Roncero O. et al. Photofragmentation of the Ne \cdots ICl complex: A three-dimensional quantum mechanical study // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 92, № 6. P. 3348–3358.
54. 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.
55. Davey J. B., Legon A. C., Waclawik E. R. Inter- and intramolecular electron transfer in the complex OC \cdots ICl determined from iodine and chlorine nuclear quadrupole hyperfine structure in its rotational spectrum // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. Vol. 1, № 13. P. 3097–3101.
56. McCoy A. B. et al. Combined experimental/theoretical investigation of the He+ICl interactions. I. Rovibronic spectrum of He \cdots ICl complexes in the ICl *B–X*, 3–0 region // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120, № 6. P. 2677–2685.
57. Boucher D. S. et al. Preferential Stabilization of Different Isomers of Weakly Bound Complexes // *J. Phys. Chem. A.* 2003. Vol. 107, № 36. P. 6901–6904.

58. Darr J. P., Loomis R. A. Experimental interrogation of the multidimensional $\text{He}+\text{ICl}(E, v^\dagger)$ and $\text{He}+\text{ICl}(\beta, v^\dagger)$ intermolecular potential energy surfaces // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 129, № 14. P. 144306.
59. Woolley R. G. Quantum theory and molecular structure // *Adv. Phys.* 1976. Vol. 25, № 1. P. 27–52.
60. Woolley R. G. Is there a quantum definition of a molecule? // *J. Math. Chem.* 1998. Vol. 23, № 23. P. 3–12.
61. Wilson E. B. On the definition of molecular structure in quantum mechanics // *Int. J. Quantum Chem.* 1979. Vol. 16, № S13. P. 5–14.
62. Lukashov S. S., Petrov A., Pravilov A. M. *The Iodine Molecule: Insights into Intra- and Intermolecular Perturbation in Diatomic Molecules*. Cham: Springer International Publishing, 2018.
63. Puentes-Milián L. et al. NeI_2 photofragmentation dynamics through quasiclassical and semiclassical studies // *ChemPhysChem*. 2023. Vol. 24, № 20. P. e202300406.
64. Valdés Á. et al. CCSD(T) potential energy surface and bound rovibrational level calculations for the $\text{Ar-ICl}(X)$ complex // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 375, № 3–4. P. 328–336.
65. Beswick J. A., Halberstadt N., Janda K. C. Structure and dynamics of noble gas-halogen and noble gas ionic clusters: When theory meets experiment // *Chem. Phys.* 2012. Vol. 399. P. 4–16.
66. Bradke M. D., Loomis R. A. Spectroscopic observation of the preferentially stabilized, linear $\text{He}\cdots\text{ICl}(X^1\Sigma^+)$ complex // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 118, № 16. P. 7233–7244.
67. Prosimi 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.
68. Rohrbacher A. et al. Differential Scattering Cross Sections for HeCl_2 , NeCl_2 , and ArCl_2 : Multiproperty Fits of the Potential Energy Surfaces // *J. Phys. Chem. A*. 1997. Vol. 101, № 36. P. 6528–6537.
69. Rohrbacher A., Williams J., C. Janda K. Rare gas–dihalogen potential energy surfaces // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. Vol. 1, № 23. P. 5263–5276.

70. Naumkin F. Y., McCourt F. R. W. *Ab initio* based potential energy surfaces, microwave spectrum, and scattering cross section of the ground state Ne-Cl₂ system // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109, № 4. P. 1271–1284.
71. Janda K. C., Reid B. P., Halberstadt N. Vibrational and Rotational Wave Functions for the Triatomic van der Waals Molecules HeCl₂, NeCl₂, and ArCl₂ // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92. P. 587–593.
72. Naumkin F. Y., McCourt F. R. W. A study of the ArCl₂ Van der Waals complex: *Ab initio* -based potential energy surfaces, the relative stability of conformers, and the “hidden” microwave spectrum // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 107, № 15. P. 5702–5713.
73. Beswick J. A., Jortner J. Intramolecular dynamics of some van der Waals dimers // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71, № 11. P. 4737–4751.
74. Rohrbacher A., Halberstadt N., Janda K. C. The Dynamics of Noble Gas—Halogen Molecules and Clusters // Annu. Rev. Phys. Chem. 2000. Vol. 51, № 1. P. 405–433.
75. Smalley R. E., Levy D. H., Wharton L. The fluorescence excitation spectrum of the HeI₂ van der waals complex // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64, № 8. P. 3266–3276.
76. Kenny J. E. et al. The photodissociation of van der Waals molecules: Complexes of iodine, neon, and helium // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, № 2. P. 1109–1119.
77. Bogomolov A. S. et al. Self-assembling of the neutral intermediate with chemically bound argon in photoexcited van der Waals complex Ar-I₂ // J. Chem. Phys. 2021. Vol. 155, № 12. P. 124308.
78. González-Lezana T. et al. An adiabatic model for rare gas–halogen van der Waals complexes: application to HeBr₂(B). // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 1998. Vol. 433, № 1–3. P. 107–111.
79. Boucher D. S. et al. Spectroscopic identification of higher-order rare gas–dihalogen complexes with different geometries: He_{2,3}···Br₂ and He_{2,3}···ICl // J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 112, № 51. P. 13393–13401.
80. Boucher D. S. et al. A combined experimental/theoretical investigation of the He + ICl interactions: Determination of the binding energies of the T-shaped and linear

- He \cdots I³⁵Cl(*X*, $v'' = 0$) conformers // *Phys Chem Chem Phys*. 2004. Vol. 6, № 23. P. 5275–5282.
81. 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.
82. Cline J. I. et al. Product state distributions for the vibrational predissociation of NeCl₂ // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90, № 5. P. 2605–2616.
83. Janda K. C., Bieler C. R. *Atomic and Molecular Clusters*. Amsterdam: I.R Bernstein, Elsevier, 1990. 455 P.
84. 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.
85. 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.
86. Valdés Á. et al. Theoretical characterization of intermolecular vibrational states through the multi-configuration time dependent hartree approach: The He_{2,3}ICl clusters // *J. Chem. Phys.* 2011. Vol. 135, № 24. P. 244309.
87. Valdés Á. et al. A theoretical study of He₂ICl van der Waals cluster // *J. Chem. Phys.* 2006. Vol. 125, № 1. P. 014313.
88. Valdés Á., Prosmi R. Quantum vibrational dynamics of the Ar₂ICl cluster // *Eur. Phys. J. D*. 2016. Vol. 70, № 3. P. 51.
89. Bieler C. R., Evard D. D., Janda K. C. Argon chloride (Ar₂Cl₂ and Ar₃Cl₂): structure, bond energy, and dissociation dynamics // *J. Phys. Chem.* 1990. Vol. 94, № 19. P. 7452–7457.
90. Hair S. R. et al. The structure and dissociation dynamics of the Ne₂Cl₂ van der Waals complex // *J. Chem. Phys.* 1989. Vol. 90, № 6. P. 2935–2943.
91. Sharfin W. et al. Energy distribution in the photodissociation products of van der Waals molecules: Iodine–helium complexes // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 71, № 3. P. 1292–1299.

92. Simpson W. R., Stephenson T. A. The spectroscopy and *A* state dynamics of the NeIBr van der waals complex // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90, № 6. P. 3171–3180.
93. Darr J. P., Loomis R. A. Dissociation dynamics of higher-order He₂⋯I³⁵Cl(*B*, *v*' = 3) complexes // Chem. Phys. Lett. 2013. Vol. 586. P. 34–39.
94. Andreev A. S. et al. Experimental and theoretical investigations of HeNeI₂ trimer // J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152, № 23. P. 234307.
95. Drobits J. C., Skene J. M., Lester M. I. Direct lifetime and nascent product distribution for the vibrational predissociation of ICl–Ne *A* (³Π₁) state van der waals complexes // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 84, № 5. P. 2896–2897.
96. Skene J. M., Lester M. I. Photophysics of He-ICl van der Waals complexes: Excitation to predissociative levels in the *B* state // Chem. Phys. Lett. 1985. Vol. 116, № 2–3. P. 93–99.
97. Waterland R. L., Skene J. M., Lester M. I. Rotational rainbows in the vibrational predissociation of ICl–He complexes // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89, № 12. P. 7277–7286.
98. Waterland R. L., Lester M. I., Halberstadt N. Quantum dynamical calculations for the vibrational predissociation of the He–ICl complex: Product rotational distribution // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 92, № 7. P. 4261–4271.
99. Stephenson T. A., Hong Y., Lester M. I. Nonadiabatic transitions in the dynamics of the NeICl van der Waals complex // Chem. Phys. Lett. 1989. Vol. 159, № 5–6. P. 549–553.
100. Breen J. J. et al. Direct observation of the picosecond dynamics of I₂–Ar fragmentation // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93, № 12. P. 9180–9184.
101. Willberg D. M. et al. Real-time dynamics of clusters. I. I₂X *n* (*n* = 1) // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96, № 1. P. 198–212.
102. Goldstein N., Brack T. L., Atkinson G. H. Quantitative absorption spectroscopy and dissociation dynamics of I₂ van der Waals complexes with He, Ar, Kr, and Xe // J. Chem. Phys. 1986. Vol. 85, № 5. P. 2684–2691.
103. Burke M. L., Klemperer W. Efficiency and mechanism of electronic predissociation of *B* state I₂–Ar // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, № 9. P. 6642–6650.

104. Stevens Miller A. E. et al. Dynamics of linear and *T*-shaped Ar–I₂ dissociation upon *B*←*X* optical excitation: A dispersed fluorescence study of the linear isomer // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111, № 17. P. 7844–7856.
105. Burroughs A., Kerenskaya G., Heaven M. C. Spectroscopy and dynamics of I₂(*B*)–Ne // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115, № 2. P. 784–791.
106. Wei J. et al. Accurate measurement of the *T*-shaped and linear binding energies using vibronic-specific I₂(*B*, *v*) fragment velocity-map imaging // Chem. Phys. 2012. Vol. 399. P. 172–179.
107. Makarem C. et al. Vibrational predissociation *versus* intramolecular vibrational energy redistribution (IVR) in rare gas···dihalogen complexes: IVR identified in ar···I₂ (*B*, *v*′) using velocity-map imaging // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. Vol. 23, № 46. P. 26108–26119.
108. Poretsky S. A., Pravilov A. M. Population and decay of *T*-shaped ArI₂ van der Waals complex ion-pair states studied using two-step, two-color excitation and luminescence spectra measurements // J. Chem. Phys. 2025. Vol. 163, № 4. P. 044306.
109. Darr J. P., Loomis R. A. Probing the dependence of Long-Range, Four-Atom interactions on intermolecular orientation. 4. The Dissociation Dynamics of H₂/D₂···ICl(*B*, *v*′=3) and the observation of efficient Vibrational–Rotational Energy Transfer // J. Phys. Chem. A. 2022. Vol. 126, № 43. P. 7916–7923.
110. Batur V. V. et al. The ArI₂(ion-pair states) van der Waals complexes // Chem. Phys. Lett. 2016. Vol. 647. P. 161–164.
111. Kantrowitz A., Grey J. A High Intensity Source for the Molecular Beam. Part I. Theoretical // Rev. Sci. Instrum. 1951. Vol. 22, № 5. P. 328–332.
112. Deckers J., Fenn J. B. High Intensity Molecular Beam Apparatus // Rev. Sci. Instrum. 1963. Vol. 34, № 1. P. 96–100.
113. Anderson J. B., Fenn J. B. Velocity Distributions in Molecular Beams from Nozzle Sources // Phys. Fluids. 1965. Vol. 8, № 5. P. 780–787.

114. Ду Сюе-жень, Ю. А. Плис, В. М. Сороко. Л. М. Сороко. Установка для получения интенсивных молекулярных пучков с помощью сверхзвукового сопла: Препринт ОИЯИ. Дубна.
115. Дж. Андерсон, Р. Андерс, Дж. Фенн. Исследования с молекулярными пучками. Мир, М., 1963.
116. Александров М. Е., Куснер Ю. С. Газодинамические молекулярные, ионные и кластеризованные пучки, наука. Наука, Л., 1989.
117. Пирумов У. Г., Росляков Г. С. Газовая динамика сопел. Наука, М, 1990.
118. Becker E. W., Bier K. Die Erzeugung eines intensiven, teilweise monochromatisierten Wasserstoff-Molekularstrahles mit einer Laval-Düse // Z. Naturforsch. 9a. 1954. С. 975.
119. Becker E. W., Bier K., Burghoff H. Die absolute Messung des Totalquerschnitts der Streuung von H- und D-Molekülen an verschiedenen Gasen // Z. Naturforsch. 10a. 1955. С. 565–572.
120. Becker E. W., Henkes W. Geschwindigkeitsanalyse von Laval-Strahlen // Z. Physik. 1956. Т. 146. С. 320–332.
121. Koperski J. Van der Waals Complexes in Supersonic Beams. Laser Spectroscopy of Neutral-Neutral Interactions. 1st ed. online: Wiley-VCH, 2003. 237 P.
122. Anderson J. B., Andres R. P., Fenn J. B. Supersonic Nozzle Beams // Advances in Chemical Physics. 1st ed. / ed. Ross J. Wiley, 1966. Vol. 10. P. 275–317.
123. Lubman D. M., Rettner C. T., Zare R. N. How isolated are molecules in a molecular beam? // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86, № 7. P. 1129–1135.
124. Лазарев А. В. и др. Кинетическое описание импульсной сверхзвуковой струи, истекающей в вакуум. // ВЕСТН. МОСКЮ УН-ТА. СЕР. 2 ХИМИЯ. Т. 47, № 6. С. 377–382.
125. Pravilov A. M. Radiometry in Modern Scientific Experiments. Vienna: Springer Vienna, 2011.
126. Walter S. A., Stephenson T. A. Vibrational branching ratios from the dissociation of the NeIBr van der Waals molecule // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96, № 5. P. 3536–3541.

127. Batur V. V. et al. The HeI₂(ion-pair states) van der Waals complexes // Chem. Phys. Lett. 2016. Vol. 662. P. 250–256.
128. Darr J. P., Loomis R. A. Experimental observation of competing pathways in the relaxation of ICl* in a He supersonic expansion // Faraday Discuss. 2004. Vol. 127. P. 213.
129. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул / под ред. Кондратьев В. Н. Москва: Издательство иностранной литературы, 1949. 413 С.
130. Inostroza N., Letelier J. R., Senent M. L. On the numerical determination of Dunham's coefficients: An application to X¹Σ⁺HCl isotopomers // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2010. Vol. 947, № 1–3. P. 40–44.
131. Hoshino S., Yamamoto O., Tsukiyama K. Energy Transfer in the 2_u (¹D₂) Ion-Pair State of I₂ by Inelastic Collisions with Noble Gas Atoms // ACS Omega. 2022. Vol. 7, № 4. P. 3605–3612.
132. Buchachenko A. et al. Ar ⋯ I₂: A model system for complex dynamics // Int. Rev. Phys. Chem. 2003. Vol. 22, № 1. P. 153–202.
133. Lawley K. Dispersion and polarization forces associated with the ion-pair states of diatomic molecules // Chem. Phys. 1988. Vol. 127, № 1–3. P. 363–371.
134. Щербуль Т. В. Неадиабатические переходы, индуцированные межмолекулярным взаимодействием: системы инертный газ-галоген. Москва: МГУ, 2005. 135 С.
135. Last I., George T. F. Semiempirical study of polyatomic rare gas halides: Application to the Xe_nCl systems // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87, № 2. P. 1183–1193.
136. Jewsbury P., Lawley K. A model for the relative intensities among ion pair → valence transitions in the heavier halogens and rare gas halides // Chem. Phys. 1990. Vol. 141, № 2–3. P. 225–239.
137. Brand J. C. D. et al. Characterization of the shallow state of iodine chloride // Can. J. Phys. 1984. Vol. 62, № 12. P. 1947–1953.
138. Grigorenko B. L. et al. Diatomics-in-molecules description of the Rg–Hal₂ rare gas–halogen van der Waals complexes with applications to He–Cl₂ // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106, № 11. P. 4575–4588.

139. Schmidt B., Lorenz U. WavePacket: A Matlab package for numerical quantum dynamics. I: Closed quantum systems and discrete variable representations // Comput. Phys. Commun. 2017. Vol. 213. P. 223–234.
140. Buchachenko A. A. et al. Interaction potentials of the RG–I anions, neutrals, and cations (RG = He, Ne, Ar) // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122, № 19. P. 194311.
141. Buchachenko A. A. et al. Collision and transport properties of Rg+Cl(²P) and Rg+Cl(¹S) (Rg = Ar, Kr) from *ab initio* potentials // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 114, № 22. P. 9919–9928.
142. Buchachenko A. A., Stepanov N. F. First-order intermolecular diatomics-in-molecule potentials. Potential energy surfaces, spectra, and fragmentation dynamics of the Ne⋯Cl₂ complex // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106, № 24. P. 10134–10144.
143. Brand J. C. D., Hoy A. R. Constants of the second 0⁺_g ion-pair state of I₂ // J. Mol. Spectrosc. 1983. Vol. 97, № 2. P. 379–386.
144. Bera N. C., Das A. K. Ab initio study of spectroscopic properties of RgCl (Rg=He, Ne, Ar, Kr) and their anions // Mol. Phys. 2007. T. 105, № 10. C. 1433–1439.
145. Withers C. D. et al. Theoretical study of Cl⁻RG (rare gas) complexes and transport of Cl⁻ through RG (RG = He–Rn) // J. Chem. Phys. 2011. Vol. 135, № 2. P. 024312.
146. Ray S. E. et al. Experimental and theoretical investigations of the He⋯I₂ rovibronic spectra in the I₂ B–X, 20–0 region // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 125, № 16. P. 164314.
147. Akopyan M. E. et al. Non-adiabatic transitions between first tier ion-pair states of I₂ induced by collisions with Ar atoms // Chem. Phys. 2015. Vol. 462. P. 3–11.
148. Batur V. V. et al. Luminescence of the NeI₂ van der Waals complex // Chem. Phys. Lett. 2018. Vol. 696. P. 26–30.