

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ И СТРУКТУРЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ КОМПЛЕКСОВ КИСЛОРОДА С КСЕНОНОМ $\text{Xe}_n\text{-O}_2$ ( $n = 1, 2$ )

*В.М. Роговешко<sup>a,b\*</sup>, А.С. Богомолов<sup>a</sup>, А.В. Бакланов<sup>a</sup>*

<sup>a</sup> *Институт химической кинетики и горения им. Воеводского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>b</sup> *Новосибирский государственный университет  
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 2 мая 2023 г.,  
после переработки 2 мая 2023 г.  
Принята к публикации 20 мая 2023 г.

Интерес к ван-дер-ваальсовым комплексам кислорода с ксеноном связан с предполагающимся участием таких комплексов в обеспечении анестетического действия ксенона в медицине. Работа посвящена изменению энергии ван-дер-ваальсовой связи кислорода с ксеноном в комплексах  $\text{Xe}_n\text{-O}_2$ . Ван-дер-ваальсовы комплексы кислорода с ксеноном генерировались в импульсном молекулярном пучке. С помощью техники визуализации карт скоростей (velocity map imaging) были измерены распределение по энергии и анизотропия углового распределения по направлениям вылета атомов кислорода, образующихся при фотораспаде этих комплексов в процессе  $\text{Xe}_n\text{-O}_2 + h\nu \rightarrow \text{Xe}_n + \text{O} + \text{O}$ . Угловое распределение по направлениям вылета атомов кислорода по отношению к направлению поляризации возбуждающего излучения указывает на доминирующий вклад Т-образных комплексов, в которых атомы ксенона ориентированы перпендикулярно оси молекулы  $\text{O}_2$ . При низком содержании ксенона в расширяющейся газовой смеси доминирующий вклад дают Т-образные комплексы  $\text{Xe-O}_2$  с энергией ван-дер-ваальсовой связи  $156 \pm 11 \text{ см}^{-1}$ . При повышении концентрации ксенона появляются Т-образные комплексы с большей энергией связи кислорода. Сделан вывод, что это комплексы состава  $\text{Xe}_2\text{-O}_2$ . В пользу этого отнесения говорит то, что появление таких комплексов коррелирует с появлением в молекулярном пучке димеров ксенона  $\text{Xe}_2$ , регистрируемых по карте скоростей фотоионов  $\text{Xe}^+$ . Определена энергия ван-дер-ваальсовой связи кислорода в комплексах  $\text{Xe}_2\text{-O}_2$ , равная  $314 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ , и предложена структура этих комплексов.

DOI: 10.31857/S0044451024010012

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Ван-дер-ваальсовы комплексы ксенона с кислородом представляют интерес в связи с обнаруженным в середине прошлого века анестетическим действием ксенона [1]. Ксенон применяется в современной анестезии, поскольку его использование не приводит к побочным эффектам, но до настоящего времени такое действие ксенона не объяснено. Следует отметить, что ксенон является инертным газом, что позволяет исключить химический механизм дей-

ствия ксенона. В литературе предложены несколько гипотез, объясняющих анестетический эффект ксенона образованием ван-дер-ваальсовых комплексов с его участием [2–5]. Авторы работы [4] обнаружили различие в анестетическом действии различных изотопов ксенона, что объяснили влиянием спина ядра атомов ксенона на рекомбинацию радикальных пар. Для объяснения этого эффекта в работе [5] предложен механизм действия ксенона, который включает участие ван-дер-ваальсовых комплексов кислорода с ксеноном. В связи с этим важным является изучение структуры и энергии связи в таких комплексах.

Изучению структуры и энергии связи простейших комплексов ксенона с кислородом  $\text{Xe-O}_2$  посвящено несколько работ [6–8]. Аквиланти с соавторами изучали рассеяние кислорода на атомах Хе

\* E-mail: v.rogoveshko@g.nsu.ru

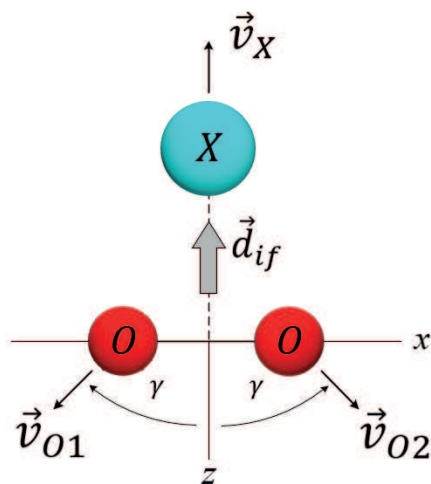


Рис. 1. Схема фотодиссоциации Т-образного комплекса  $X-O_2$ :  $d_{if}$  — дипольный момент возбуждаемого перехода ( $i \rightarrow f$ ),  $\gamma$  — угол между направлением вылета атомов кислорода и осью симметрии комплекса

в молекулярных пучках [6]. В результате этих измерений авторы сделали вывод, что наиболее устойчивой конфигурацией комплекса  $Xe-O_2$  является Т-образный комплекс, в котором атом ксенона расположен напротив центра масс молекулы  $O_2$  на расстоянии 3.87 Å. Полученное значение энергии ван-дер-ваальсовой связи в этом комплексе составило  $144 \text{ см}^{-1}$  [6]. В этой же работе Аквиланти и др. определили также параметры потенциала менее устойчивого линейного комплекса  $Xe-O_2$ . Ву с соавторами определяли равновесную геометрию комплекса  $Xe-O_2$ , измеряя кинетическую энергию фотоионов, возникающих в результате «кулоновского взрыва» комплекса после одновременной фотоионизации обеих молекул комплекса мощным фемтосекундным лазерным импульсом [7]. Результаты этой работы подтверждают доминирование Т-образной структуры комплекса, но дают для нее несколько большее значение равновесного расстояния  $Xe-O_2$ , равное 4.07 Å. Ранее в нашей работе был предложен новый метод измерения энергии связи в ван-дер-ваальсовых комплексах кислорода  $X-O_2$ , основанный на измерении карт скоростей атомов кислорода ( $O(^3P_j)$ ), появляющихся в результате фотораспада комплекса в процессе  $X-O_2 + h\nu \rightarrow X+O+O$  [8]. В работе [8] этим методом выполнены измерения для комплексов с различными X, в том числе и  $X=Xe$ , для которого получено значение энергии ван-дер-

ваальсовой связи  $110 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ , меньшее чем в работе Аквиланти с соавторами. Одной из возможных причин различия данных, получаемых в экспериментах с молекулярными пучками, может быть вклад генерации комплексов разного состава в условиях эксперимента. В настоящей работе выполнены эксперименты в широком диапазоне условий генерации ван-дер-ваальсовых комплексов, что позволило устранить вклад участия других комплексов в результаты измерений для комплексов  $Xe-O_2$ , а также реализовать условия для измерения энергии связи в более сложных комплексах  $Xe_2-O_2$ , которые ранее не изучались.

## 2. ТЕХНИКА ВИЗУАЛИЗАЦИИ КАРТ СКОРОСТЕЙ ФОТОФРАГМЕНТОВ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭНЕРГИИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОЙ СВЯЗИ В КОМПЛЕКСАХ КИСЛОРОДА

В работе использовалась техника визуализации карт скоростей (velocity map imaging), впервые реализованная Эппингом и Паркером [9], основные аспекты применения которой описаны в монографии [10]. Техника позволяет измерять распределение фотофрагментов по кинетической энергии и по направлениям вылета по отношению к направлению поляризации возбуждающего лазерного излучения. Измерения реализуются в молекулярном пучке. Фрагменты, образовавшиеся в результате фотодиссоциации, далее фотоионизируются лазерным излучением. Поскольку масса электронов очень мала, распределение по скоростям и направлениям разлета положительно заряженных фотоионов с хорошей точностью совпадает с распределением для нейтральных фотофрагментов. Используется система открытых электродов, ускоряющих и фокусирующих фотоионы на двумерный детектор, измеряющий место прилета каждого иона. В результате этой фокусировки все ионы одной массы, имеющие одинаковую по величине и направлению скорость, фокусируются в одну точку на детекторе, независимо от места рождения фотоиона. Таким образом измеряется двумерная проекция трехмерного распределения фотоионов по скоростям. Само трехмерное распределение по скоростям восстанавливается с помощью обратного преобразования Абеля.

Ранее в нашей работе было показано, что эту технику можно использовать для измерения энергии ван-дер-ваальсовых комплексов кислорода с другими молекулами  $X-O_2$  [8]. При энергии фотона, достаточной для фотодиссоциации, осуществляется

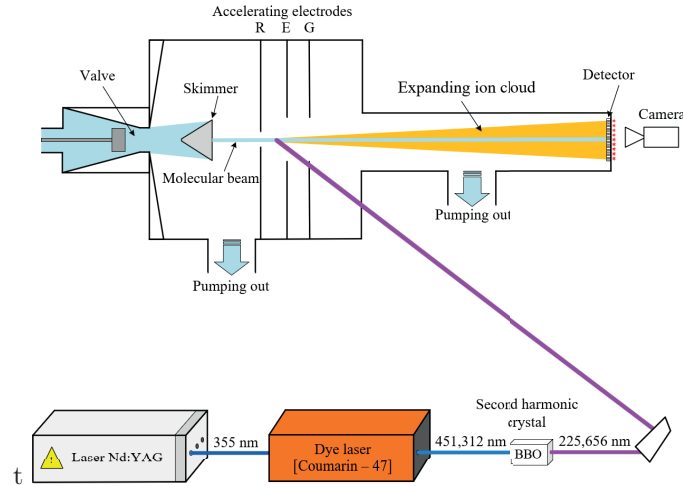
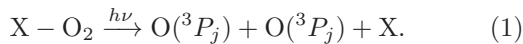


Рис. 2. Экспериментальная установка

распад комплекса с разрывом как связи O–O, так и ван-дер-ваальсовой связи X–O<sub>2</sub> (в наших экспериментах X=Xe<sub>n</sub>):



Поэтому атомы кислорода из комплексов вылетают с меньшей энергией, чем при фотодиссоциации несвязанного O<sub>2</sub> излучением с той же длиной волны. Эта разница в энергии и угловая анизотропия в направлении разлета фотофрагментов из комплекса позволяет определить энергию связи в комплексе.

На рис. 1 представлена кинематика разлета фотофрагментов при возбуждении T-образных комплексов X–O<sub>2</sub>. Возбуждение комплексов X–O<sub>2</sub> в области континуума Герцберга приводит к возбуждению состояния кислорода Герцберг III (<sup>3</sup>Δ<sub>u</sub>) [11]. Этот переход (<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup> → <sup>3</sup>Δ<sub>u</sub>) запрещен по орбитальной симметрии, но в комплексе становится частично разрешенным за счет примеси к состоянию Герцберга состояния с переносом заряда комплекса [11,12]. Вследствие этого дипольный момент перехода направлен от центра молекулы кислорода на частицу X, как показано на рис. 1.

Распределение атомов кислорода по направлениям вылета атомов кислорода описывается выражением

$$I(\theta) = \frac{1 + \beta P_2(\cos \theta)}{4\pi}, \quad (2)$$

где  $\beta = 3 \cos^2 \gamma - 1$  – параметр анизотропии,  $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$  – полином Лежандра второй степени,  $\theta$  – угол между направлением вылета и направлением поляризации возбуждающего лазерного излучения [8]. Угол  $\gamma$  определяется соотноше-

нием избыточной энергии, локализованной на связи O–O и связи X–O<sub>2</sub> в возбуждаемом состоянии. При этом параметр анизотропии  $\beta \geq -1$ , где равенство  $\beta = -1$  реализуется в ситуации, соответствующей полной локализации возбуждения на связи O–O. Энергия ван-дер-ваальсовой связи X–O<sub>2</sub> может быть получена на основании измеренных значений кинетической энергии атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации свободного кислорода ( $T_0$ ) и комплексов ( $T_1$ ), а также параметра анизотропии ( $\beta$ ) для углового распределения атомов кислорода по направлениям вылета [8]:

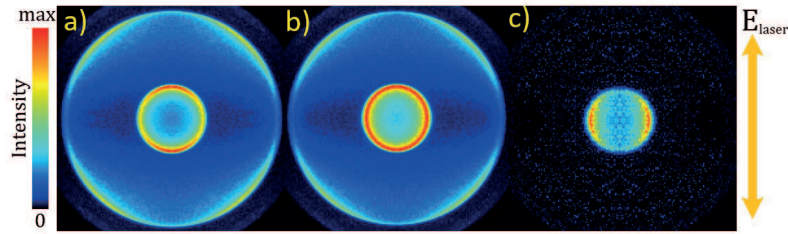
$$D(X - O_2) = 2T_0 - 2T_1 \left( 1 + \frac{2}{3}(1 + \beta) \frac{m_O}{m_X} \right), \quad (3)$$

где  $m_O/m_X$  – отношение масс атомов O и X.

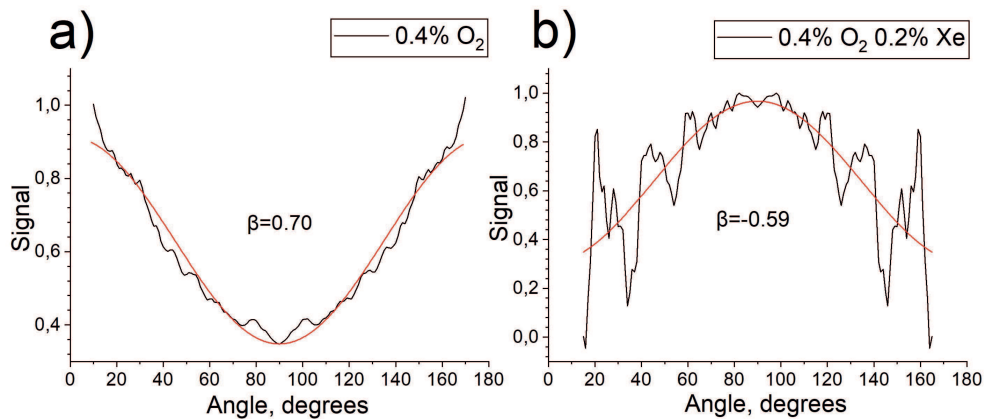
### 3. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная установка, описание которой дано в работе [13], приведена на рис. 2. Импульсный молекулярный пучок (длительность газового импульса около 250 мкс) генерировался с помощью электродинамического импульсного клапана, конструкция которого описана в работе [14], при сверхзвуковом расширении газа в вакуум через сопло диаметром 500 мкм.

Для генерации комплексов Xe<sub>n</sub>-O<sub>2</sub> и Xe<sub>n</sub> клапан заполнялся смесью газов разного состава: O<sub>2</sub> (от 0 до 7.5%) + Xe (от 0 до 4%) + He (баланс), при полном давлении от 1 до 4 бар. Из пучка, образующегося при сверхзвуковом расширении газа в вакуумную камеру, выделялась центральная часть



**Рис. 3.** Карты скоростей атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации: *a* — молекул кислорода (состав смеси  $O_2(1\%)+He$ ,  $P=2$  бар); *b* — молекул кислорода и комплексов ксенона с кислородом ( $O_2(1\%)+Xe(1\%)+He$ ,  $P=2$  бар); *c* — комплексов ксенона с кислородом, карта получена в результате вычитания имиджа *a* из имиджа *b*. Стрелка справа показывает направление поляризации лазерного излучения



**Рис. 4.** Показано угловое распределение по направлениям вылета атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации молекулы кислорода (*a*) и комплексов ксенона с кислородом (*b*), по отношению к направлению поляризации возбуждающего излучения. Значения параметра анизотропии  $\beta$ , полученные при описании углового распределения выражением (2), показаны на рисунках. Имидж, соответствующий фотодиссоциации комплексов кислорода с ксеноном, получен в результате вычитания имиджей аналогично имиджу, представленному на рис. 3 *c*

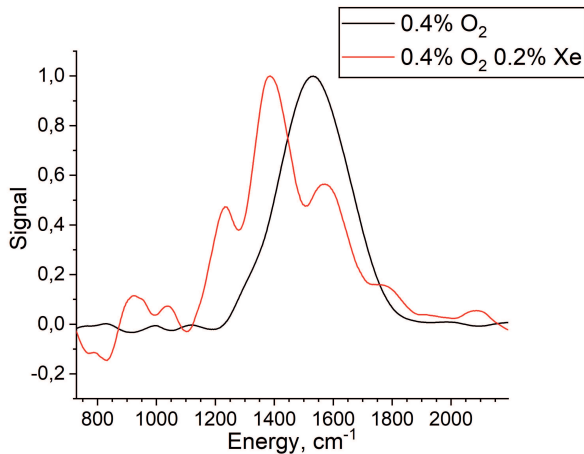
скиммером с отверстием 2 мм, расположенным в 6 см от сопла. Таким образом сформированный пучок попадал в зону фотовозбуждения через отверстие диаметром 8 мм в первом электроде (репеллер). Лазерное излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 17 см в молекулярный пучок под прямым углом. Использовалось лазерное излучение с длиной волны 225.656 нм. Оно получалось удвоением частоты излучения импульсного лазера на красителе кумарин-47, накачиваемого третьей гармоникой лазера Nd:YAG (рис. 2). Выбор такой длины волны обусловлен тем, что энергии одного фотона этого излучения хватает для фотодиссоциации молекулы кислорода и комплексов  $Xe_n-O_2$  и, кроме того, на этой длине волны реализуется резонансно-усиленная многофотонная ионизация РУМФИ [2+1] атомов кислорода в основном состоянии  $^3P_2$ , образующихся при фотодиссоциации. Образовавшиеся ионы вытягиваются электродами в зону свободного

дрейфа, где они разлетаются от оси пучка со скоростями, соответствующими скорости атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации. При этом используемая система открытых электродов фокусирует ионы, имеющие одну величину и направление скорости движения в одну точку на детекторе. Двумерный детектор, состоящий из сборки микроканальных пластин F225-21P (Hamamatsu), фиксирует место прилета каждого иона. Для детектирования фотоионов  $O^+$  или  $Xe^+$  детектор открывается на время прилета соответствующих ионов.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ

### 4.1. Карты скоростей атомов $O(^3P_2)$

На рис. 3 показаны полученные двумерные изображения карт скоростей атомов кислорода, которые мы в дальнейшем будем называть имиджами. На



**Рис. 5.** Распределение по кинетической энергии атомов кислорода  $O(^3P_2)$ , образующихся в результате фотодиссоциации несвязанного кислорода  $O_2$  ( $O_2(0.4\%)+He$ , черная линия) и комплексов ксенона с кислородом ( $O_2(0.4\%)+Xe(0.2\%)+He$ , красная линия), соответствующее внутреннему кольцу имиджей, аналогичных показанным на рис. 3. Имидж, соответствующий фотодиссоциации комплексов, получен в результате вычитания имиджей аналогично имиджу, представленному на рис. 3 *c*

рис. 3 *a* показан имидж атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации несвязанного кислорода, на рис. 3 *b* — при фотодиссоциации смеси кислорода и комплексов ксенона с кислородом, на рис. 3 *c* — результат вычитания имиджа 3 *a* из имиджа 3 *b*, что соответствует имиджу атомов кислорода, образующихся из комплексов ксенона с кислородом. Качественно подобные по форме имиджи наблюдались и при другом содержании  $O_2$  и  $Xe$  в исходной смеси. На рис. 4 приведены результаты инверсии имиджей атомов кислорода  $O(^3P_2)$ , образующихся в результате однофотонного возбуждения (внутреннее кольцо на рис. 3) несвязанного кислорода и комплекса кислорода с ксеноном, показывающих угловое распределение по направлениям вылета по отношению к направлению поляризации лазерного излучения. Видно, что для комплексов ксенона с кислородом меняется знак параметра угловой анизотропии.

На рис. 5 показан результат инверсии имиджа атомов кислорода, образующегося при однофотонной фотодиссоциации несвязанного кислорода, а также комплексов ксенона с кислородом. Видно, что пик кинетической энергии атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации комплексов, смещается в сторону меньших значений энергии.

## 4.2. Карты скоростей атомов ксенона

На рис. 6 приведены имиджи для фотоионов  $Xe^+$ , образующихся при фокусировке лазерного излучения ( $\lambda = 225.656$  нм,  $h\nu = 5.494$  эВ) в молекулярный пучок, образующийся при расширении газовых смесей  $O_2+Xe+He$  разного состава.

На всех имиджах в центре наблюдается интенсивный сигнал холодных фотоионов, которые, по видимому, возникают в результате нерезонансной трехфотонной ионизации свободных атомов  $Xe$  (потенциал ионизации  $IP = 12.13$  эВ [15]), присутствующих в пучке. Кроме того, на всех имиджах наблюдаются кольца, соответствующие фотоионам от атомов ксенона с ненулевой кинетической энергией, которые образуются при распаде комплексов  $Xe$ , присутствующих в газовой смеси. Поскольку наблюдаемые кольца имеют место и в отсутствие кислорода (имиджи 6 *b* и 6 *c*), можно сделать вывод, что это комплексы состава  $Xe_n$ . На рис. 7 приведено распределение по скоростям фотоионов  $Xe^+$ , полученное в результате инверсии имиджей, представленных на рис. 6.

## 5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 5.1. Фотодиссоциация $O_2$

Карты скоростей атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации молекулы  $O_2$  излучением спектрального диапазона, соответствующего континууму Герцберга, проанализированы в работе Бюссэ с соавторами [18]. Имидж на рис. 3 *a* содержит два кольца. Внутреннее кольцо соответствует атомам  $O(^3P_2)$ , образующимся при однофотонной диссоциации молекулы  $O_2$  с суммарной кинетической энергией образующихся атомов  $O$ , равной  $0.377$  эВ  $= 3041$  см<sup>-1</sup>, что соответствует разности энергии фотона  $h\nu = 5.494$  эВ и энергии разрыва  $O-O$ -связи ( $5.117$  эВ, [18]). Яркое внешнее кольцо соответствует диссоциации  $O_2$  в результате двухфотонного возбуждения в состоянии Шумана–Рунге с распадом на атомы  $O(^3P) + O(^1D)$  с суммарной кинетической энергией  $3.91$  эВ. Измеренное в работе [19] значение параметра угловой анизотропии для внутреннего кольца составило  $\beta = 0.56$ . Это значение указывает на одновременное присутствие вклада двух электродипольных переходов, параллельного ( $\Sigma \rightarrow \Sigma, \beta = 2$ ) и перпендикулярного ( $\Sigma \rightarrow \Pi, \beta = -1$ ). Внешнее кольцо имеет квадрупольный характер угловой зависимости, что соответствует двухфотонным переходам  $\Sigma \rightarrow \Sigma \rightarrow \Pi$



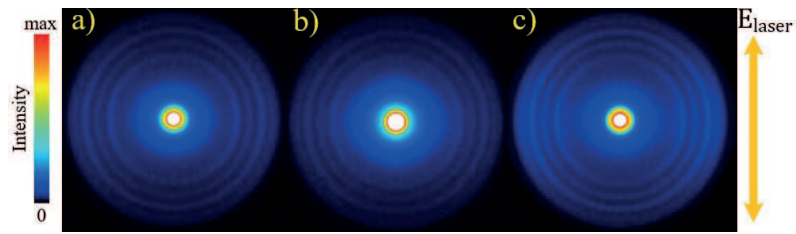


Рис. 6. Карты скоростей атомов ксенона, образующихся при фокусировке лазерного излучения ( $\lambda = 225.656$  нм) в молекулярный пучок, образующийся при расширении газовых смесей ( $P=2$  бар): *a* —  $O_2(1\%)+Xe(1\%)+He$ ; *b* —  $Xe(1\%)+He$ , *c* —  $Xe(4\%)+He$ . Контраст в случае *b* увеличен для лучшей видимости колец

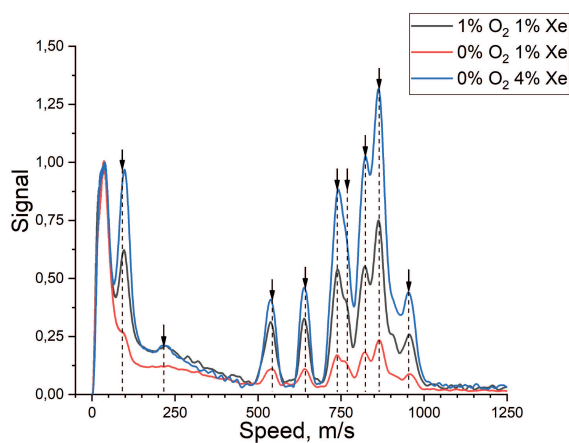


Рис. 7. Распределение по скоростям фотоионов  $Xe^+$ , образующихся при фокусировке лазерного излучения ( $\lambda = 225.656$  нм,  $h\nu = 5.494$  эВ) в молекулярный пучок, образующийся при расширении газовых смесей  $O_2+Xe+He$  с содержанием кислорода и ксенона, указанным на вставке. Стрелками показаны значения скорости атомов Xe, ожидаемые для двухфотонной диссоциации димера ксенона  $Xe_2$ , распадающегося с образованием атомов ксенона в ридберговских состояниях (4), с энергией состояний, приведенной в базе данных [16]. При расчете кинетической энергии образующихся атомов Xe энергии связи  $Xe-Xe$  в димере брали равной значению  $197\text{ см}^{-1}$ , приведенному в работе [17]

и  $\Sigma \rightarrow \Pi \rightarrow \Pi$ , для которых угловая зависимость для распределения по направлениям вылета атомов кислорода содержит полиномы Лежандра второго и четвертого порядков [18].

Измерение карт скоростей атомов  $O(^3P_2)$  для разного содержания кислорода в исходной газовой смеси при давлении 2 бар показало, что при увеличении содержания  $O_2$  до 2.5% и более диаметр внут-

реннего кольца уменьшался, что указывает на образование димеров и кластеров кислорода большего размера, на разрыв ван-дер-ваальсовой связи в которых расходуется дополнительная энергия. Образование димеров кислорода, регистрируемых в масс-спектрах молекулярного пучка, формировавшегося с использованием клапана подобной конструкции и близкого по составу расширяющейся газовой смеси  $O_2(3\%) + He$  ( $P=2$  бар), наблюдалось в работе [20]. Чтобы исключить вклад димеров  $O_2-O_2$ , концентрация кислорода в наших экспериментах с комплексами ксенона не превышала 1% (полное давление в клапане 2 бар) и 0.4% (4 бар).

## 5.2. Фотодиссоциация комплексов $Xe-O_2$

На рис. 3 с приведен имидж атомов  $O(^3P_2)$ , образующихся при фотодиссоциации комплексов ксенона и кислорода. Видно, что имидж характеризуется отрицательной угловой анизотропией. Это подтверждают результаты обработки углового распределения, представленные на рис. 4, которые показывают, что при распаде комплексов кислорода с ксеноном меняется знак параметра анизотропии  $\beta$  по сравнению со случаем распада свободного  $O_2$ . Результаты измерения карты скоростей  $O(^3P_2)$ , образовавшихся из комплексов, генерируемых при низком содержании ксенона (0.2 и 0.4 %) в исходной газовой смеси, дают близкие результаты, которые мы можем отнести к комплексам состава  $Xe-O_2$ . Отрицательная анизотропия ( $\beta = -0.59$  на рис. 4 *b*) для распада таких комплексов указывает на их Т-образную структуру. На рис. 5 видно наличие уменьшения кинетической энергии атомов  $O(^3P_2)$  по сравнению с образующимися при фотодиссоциации несвязанного кислорода. Усреднение результатов измерений при низком содержании ксенона с учетом ошибки измерения параметра анизотропии ( $\Delta\beta \pm 0.1$ ) и ис-

пользованием выражения (3) дают значение энергии ван-дер-ваальсовой связи в Т-образном комплексе  $\text{Xe}-\text{O}_2$ , равное  $D(\text{Xe}-\text{O}_2) = 156 \pm 11 \text{ см}^{-1}$ . Измеренное нами с использованием карт скоростей фотофрагментов значение энергии связи хорошо согласуется с результатом  $144 \pm 7 \text{ см}^{-1}$  Аквиланти с соавторами [6], полученным по результатам рассеяния молекул  $\text{O}_2$  на атомах Xe. Результаты, полученные в данной работе, позволяют объяснить и причины того, что в работе [8] для энергии этой связи с использованием карт скоростей атомов кислорода было получено меньшее значение. В работе [8] использовались газовые смеси с более высоким (5%) содержанием кислорода. Как указывалось выше при обсуждении результатов по фотодиссоциации  $\text{O}_2$ , при повышении содержания  $\text{O}_2$  (2.5% и выше) заметный вклад в диссоциацию начинают давать димеры  $\text{O}_2-\text{O}_2$ , при распаде которых образуются атомы кислорода с меньшей кинетической энергией, чем из свободных молекул  $\text{O}_2$ . Использование результатов такого измерения в качестве реперного значения, соответствующего распаду несвязанного  $\text{O}_2$ , приводит к занижению значения определяемой энергии связи в комплексах  $\text{X}-\text{O}_2$ .

### 5.3. Фотодиссоциация комплексов $\text{Xe}_2-\text{O}_2$

При дальнейшем увеличении содержания ксенона в газовой смеси (до 1–2 %), расширение которой формирует молекулярный пучок, наблюдалось смещение кинетической энергии атомов кислорода в сторону меньших значений  $T_1 = 1339 - 1355 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует фотодиссоциации комплексов кислорода с большим количеством атомов ксенона. Можно полагать, что при расширении газовой смеси с повышенным содержанием ксенона следующими по сложности образуются димеры ксенона  $\text{Xe}_2$ , которые далее при рекомбинации с кислородом дают комплекс  $\text{Xe}_2-\text{O}_2$ . Образование димера в этих условиях подтверждается наблюдаемой картой скоростей фотоионов  $\text{Xe}^+$ , результаты инверсии которой показаны на рис. 7. Положение наблюдаемых на этом рисунке пиков фотоионов  $\text{Xe}^+$  очень хорошо соответствует значениям скорости, ожидаемым для атомов, образующихся при двухфотонной диссоциации димера ксенона  $\text{Xe}_2$ , распадающегося с образованием атомов ксенона в ридберговских состояниях  $\text{Xe}(\text{Ry})$  с энергией, приведенной в базе данных [16]. Образование ридберговских атомов  $\text{Xe}(\text{Ry})$  сопровождается их однофотонной ионизацией:

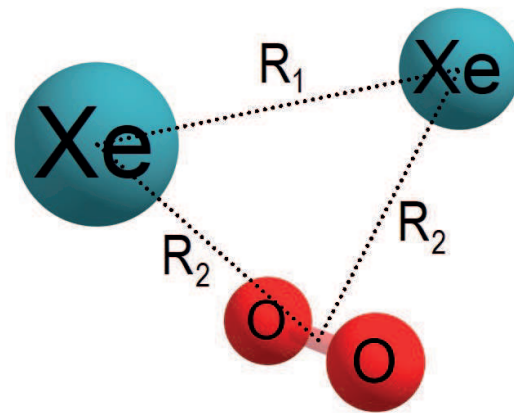
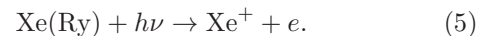
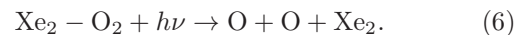


Рис. 8. Структура комплекса  $\text{Xe}_2-\text{O}_2$  (см. текст)



Атом кислорода при фотодиссоциации комплекса  $\text{Xe}_2-\text{O}_2$  образуется в процессе



Имидж атомов кислорода, образующихся в условиях, соответствующих образованию комплексов  $\text{Xe}_2-\text{O}_2$  (см. рис. 3 *c*), также характеризуется отрицательным значением параметра анизотропии (измеренные значения  $\beta$  лежат в диапазоне от  $-0.60$  до  $-0.73$ ), что указывает на то, что комплекс  $\text{Xe}_2-\text{O}_2$  также имеет Т-форму, т.е. центр фрагмента  $\text{Xe}_2$  расположен перпендикулярно оси  $\text{O}_2$ . Структуру этого комплекса можно построить с учетом того, что ван-дер-ваальсово взаимодействие атомов Xe между собой и каждого атома Xe с молекулой  $\text{O}_2$  следует учитывать независимо. Наиболее устойчивой конфигурацией, в которой реализуется Т-образная конфигурация каждого атома Xe по отношению к  $\text{O}_2$ , является структура, показанная на рис. 8. Соответственно, при вычислении энергии ван-дер-ваальсовой связи  $\text{Xe}_2-\text{O}_2$  с использованием выражения (3) масса  $m_X$  приравнивается удвоенной массе атома Xe. С использованием усреднения результатов измерений при повышенном содержании ксенона (1 и 2%) и учетом ошибки измерения параметра анизотропии ( $\Delta\beta = \pm 0.1$ ) мы получаем значение энергии связи  $D(\text{Xe}_2 - \text{O}_2) = 314 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ . Для структуры, представленной на рис. 8, эта энергия связи должна быть близкой к удвоенному значению энергии связи  $D(\text{Xe} - \text{O}_2)$ , что соответствует результатам наших измерений. Длину связи  $\text{O}+\text{O}+\text{Xe}$

в комплексе на рис. 8 можно полагать равной значению  $R_1 = 4.37 \text{ \AA}$  для этого расстояния в димере  $\text{Xe}_2$ , определенному в работе [17]. Расстояние  $R_2$  на рис. 8 следует полагать близким к значению  $3.87 \text{ \AA}$ , определенному Аквиланти с соавторами в работе [6] для комплекса  $\text{Xe}-\text{O}_2$ .

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было проведено измерение энергии ван-дер-ваальсовой связи в комплексах ксенона с кислородом с помощью техники визуализации карт скоростей фотофрагментов. Карты скоростей позволяют измерить распределение фотофрагментов по кинетической энергии и по направлениям их вылета по отношению к направлению поляризации возбуждающего излучения. Генерация комплексов ксенона с кислородом происходила в холодном сверхзвуковом молекулярном пучке. Для этого использовались смеси гелия, кислорода и ксенона различного состава. Возбуждение комплексов и последующая резонансно-усиленная многофотонная ионизация РУМФИ (2+1) образующихся атомов кислорода проводились с помощью перестраиваемого лазерного излучения.

Для определения энергии ван-дер-ваальсовой связи кислорода в комплексах было проведено измерение карт скоростей атомов кислорода, образующихся из несвязанных молекул кислорода и из молекул  $\text{O}_2$ , находящихся в комплексе с атомами ксенона. Показано, что при фотодиссоциации молекулы  $\text{O}_2$  в комплексах с ксеноном меняется знак параметра угловой анизотропии, что указывает на Т-образное строение комплексов ксенона с кислородом, при котором молекула  $\text{O}_2$  ориентирована перпендикулярно направлению связи кислорода с ксеноном. Результаты измерения карт скоростей при низкой концентрации ксенона в расширяющейся смеси позволили измерить энергию ван-дер-ваальсовой связи в комплексах  $\text{Xe}-\text{O}_2$ , равную  $D(\text{Xe} - \text{O}_2) = 156 \pm 11 \text{ см}^{-1}$ . При увеличении содержания ксенона в исходной газовой смеси регистрировалось появление канала фотогенерации атомов кислорода с меньшей кинетической энергией, что отнесено к появлению комплексов, содержащих два атома ксенона  $\text{Xe}_2-\text{O}_2$ . Это отнесение подтверждается одновременным появлением димеров ксенона  $\text{Xe}_2$ , что регистрировалось по появлению поступательно «горячих» атомов ксенона, измеренная кинетическая энергия которых

точно соответствует ожидаемой для фотодиссоциации димеров. Результаты измерения карт скоростей атомов кислорода, образующихся из комплексов  $\text{Xe}_2-\text{O}_2$ , позволили определить энергию ван-дер-ваальсовой связи кислорода в этих комплексах, равную  $D(\text{Xe}_2 - \text{O}_2) = 314 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ . Полученные результаты позволили предложить структуру комплексов  $\text{Xe}_2-\text{O}_2$ . Полученные в работе результаты подтверждают большие возможности использования техники измерения карт скоростей фотофрагментов для измерения энергии ван-дер-ваальсовой связи в комплексах кислорода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. C. Cullen and E. G. Gross, *The Anesthetic Properties of Xenon in Animals and Human Beings, with Additional Observations on Krypton*, Science **113**, 580 (1951).
2. T. L. Liu, Y. Xu, and P. Tang, J. Phys. Chem. B **114**, 9010 (2010).
3. N. N. Andrijchenko, A. Yu. Ermilov, L. Khriachtchev et al., J. Phys. Chem. A **119**, 2517 (2015).
4. N. Li., D. Lu, L. Yang et al., Anesthesiology **129**, 271 (2018).
5. J. Smith, H. Z. Haghghi, D. Salahub et al., Sci. Rep. **11**, 6287 (2021).
6. V. Aquilanti, D. Ascenzi, D. Cappelletti et al., J. Chem. Phys. **109**, 3898 (1998).
7. J. Wu, M. Kunitski, L. Ph. H. Schmidt et al., J. Chem. Phys. **137**, 104308 (2012).
8. K. V. Vidma, G. A. Bogdanchikov, A. V. Baklanov et al., J. Chem. Phys. **133**, 194306 (2010).
9. A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3477 (1997).
10. *Imaging in Molecular Dynamics. Technology and Applications*, ed. by B. J. Whitaker, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2003).
11. A. V. Baklanov, G. A. Bogdanchikov, K. V. Vidma et al., J. Chem. Phys. **126**, 124316 (2007).
12. А. В. Бакланов, Д. Паркер, Кинетика и катализ **61**, 168 (2020).



13. A. S. Bogomolov, V. G. Goldort, S. A. Kochubei et al., *J. Chem. Phys.* **147**, 234304 (2017).
14. V. N. Ishchenko, S. A. Kochubei, V. I. Makarov et al., *On Cooling of Vibrationally Excited Benzene Molecules in Supersonic Molecular Beams*, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 227 (1999).
15. *Ionization Potentials of Atoms and Atomic Ions*, ed. by D. R. Lide, *Handbook of Chem. and Phys.* (1992), p. 10.
16. A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader et al., *NIST Atomic Spectra Database (version 5.10)*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2022).
17. A. K. Dham, W. J. Meath, A. R. Allnatt et al., *XC and HFD-B Potential Energy Curves for Xe–Xe and Related Physical Properties*, *Chem. Phys.* **142**, 173 (1990).
18. B. Buijsse, W. J. van der Zande, A. T. J. B. Eppink et al., *J. Chem. Phys.* **108**, 7229 (1998).
19. P. C. Cosby and D. L. Huestis, *J. Chem. Phys.* **97**, 6108 (1992).
20. A. E. Zarvin, N. G. Korobeishchikov, V. V. Kalyada et al., *Eur. Phys. J. D* **49**, 101 (2008).