

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

В.М. Роговешко^{a,b}, А.С. Богомолов^a, А.В. Бакланов^a*

^a *Институт химической кинетики и горения им. Воеводского
Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

^b *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 O_2 . При низком содержании ксенона в расширяющейся газовой смеси доминирующий вклад дают Т-образные комплексы 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 Xe_2 , регистрируемых по карте скоростей фотоионов 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 Xe-O_2 посвящено несколько работ [6–8]. Акваланты с соавторами изучали рассеяние кислорода на атомах Хе

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

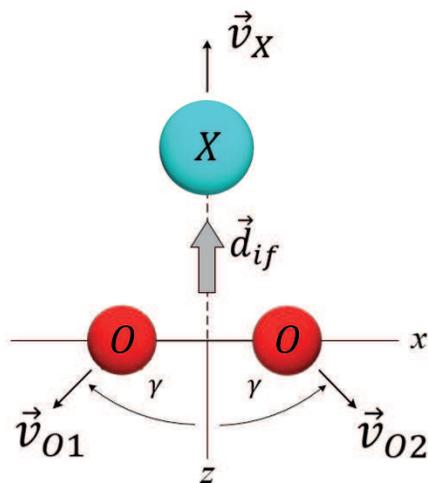


Рис. 1. Схема фотодиссоциации T-образного комплекса X–O₂: d_{if} — дипольный момент возбуждаемого перехода ($i \rightarrow f$), γ — угол между направлением вылета атомов кислорода и осью симметрии комплекса

в молекулярных пучках [6]. В результате этих измерений авторы сделали вывод, что наиболее устойчивой конфигурацией комплекса Хе–O₂ является T-образный комплекс, в котором атом ксенона расположен напротив центра масс молекулы O₂ на расстоянии 3.87 Å. Полученное значение энергии ван-дер-ваальсовой связи в этом комплексе составило 144 см⁻¹ [6]. В этой же работе Аквиланти и др. определили также параметры потенциала менее устойчивого линейного комплекса Хе–O₂. Ву с соавторами определяли равновесную геометрию комплекса Хе–O₂, 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 T-образной структуры комплекса, но дают для нее несколько большее значение равновесного расстояния Хе–O₂, равное 4.07 Å. Ранее в нашей работе был предложен новый метод измерения энергии связи в ван-дер-ваальсовых комплексах кислорода X–O₂, основанный на измерении карт скоростей атомов кислорода O(³P_j), появляющихся в результате фотораспада комплекса в процессе X–O₂ + $h\nu \rightarrow X + O + O$ [8]. В работе [8] этим методом выполнены измерения для комплексов с различными X, в том числе и X=Хе, для которого получено значение энергии ван-дер-

ваальсовой связи 110 ± 20 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 Хе–O₂, а также реализовать условия для измерения энергии связи в более сложных комплексах Хе₂–O₂, 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–O₂ [8]. При энергии фотона, достаточной для фотодиссоциации, осуществляется

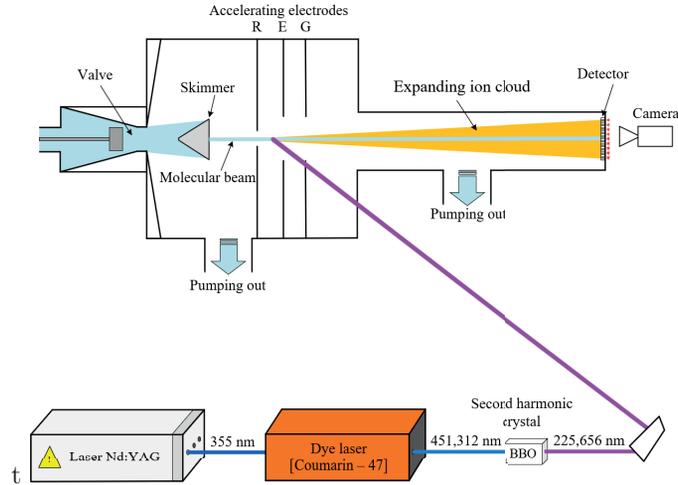
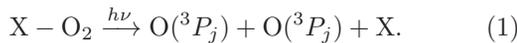


Рис. 2. Экспериментальная установка

распад комплекса с разрывом как связи O–O, так и ван-дер-ваальсовой связи X–O₂ (в наших экспериментах X=Xe_n):



Поэтому атомы кислорода из комплексов вылетают с меньшей энергией, чем при фотодиссоциации несвязанного O₂ 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–O₂. Возбуждение комплексов X–O₂ в области континуума Герцберга приводит к возбуждению состояния кислорода Герцберг III (³Δ_u) [11]. Этот переход (³Σ_g⁻ → ³Δ_u) 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, θ – угол между направлением вылета и направлением поляризации возбуждающего лазерного излучения [8]. Угол γ определяется соотноше-

нием избыточной энергии, локализованной на связи O–O и связи X–O₂ 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–O₂ 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 (β) 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_n-O₂ и Xe_n клапан заполнялся смесью газов разного состава: O₂ (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

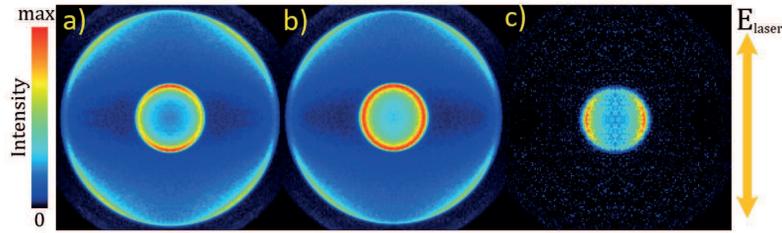


Рис. 3. Карты скоростей атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации: *a* — молекул кислорода (состав смеси $O_2(1\%) + He$, $P=2$ бар); *b* — молекул кислорода и комплексов ксенона с кислородом ($O_2(1\%) + Xe(1\%) + He$, $P=2$ бар); *c* — комплексов ксенона с кислородом, карта получена в результате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

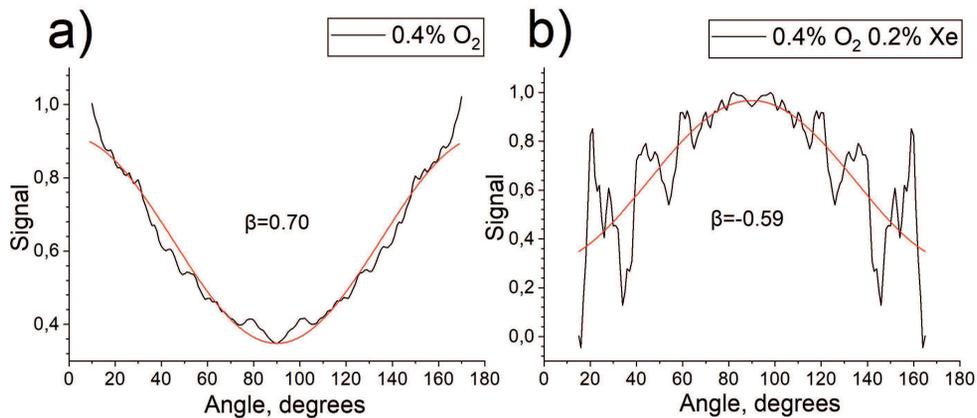


Рис. 4. Показано угловое распределение по направлениям вылета атомов кислорода, образующихся при фотодиссоциации молекулы кислорода (*a*) и комплексов ксенона с кислородом (*b*), по отношению к направлению поляризации возбуждающего излучения. Значения параметра анизотропии β , полученные при описании 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

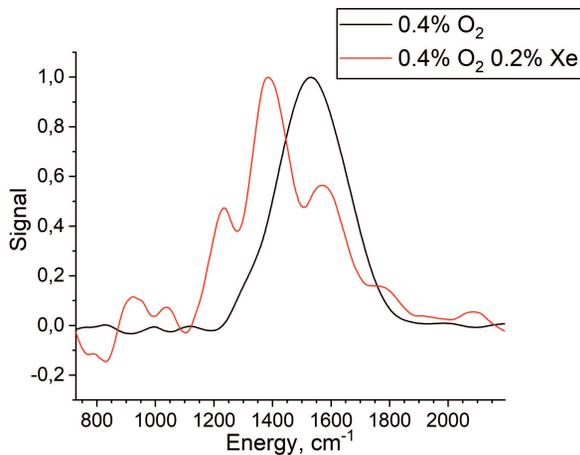


Рис. 5. Распределение по кинетической энергии атомов кислорода $O(^3P_2)$, образующихся в результате фотодиссоциации несвязанного кислорода O_2 ($O_2(0.4\%)+He$, черная линия) и комплексов ксенона с кислородом ($O_2(0.4\%)+Xe(0.2\%)+He$, красная линия), соответствующее внутреннему кольцу имиджей, аналогичных 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 $= 3041$ cm^{-1} , 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 $\Sigma \rightarrow \Sigma \rightarrow \Pi$

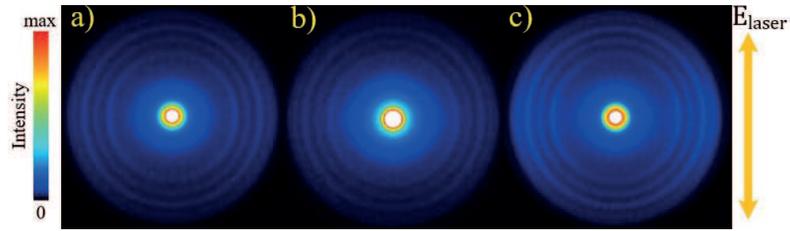


Рис. 6. Карты скоростей атомов ксенона, образующихся при фокусировке лазерного излучения ($\lambda = 225.656$ нм) в молекулярный пучок, образующийся при расширении газовых смесей ($P=2$ бар): *a* — $O_2(1\%)+Xe(1\%)+He$; *b* — $Xe(1\%)+He$, *c* — $Xe(4\%)+He$. Контраст в случае *b* увеличен для лучшей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

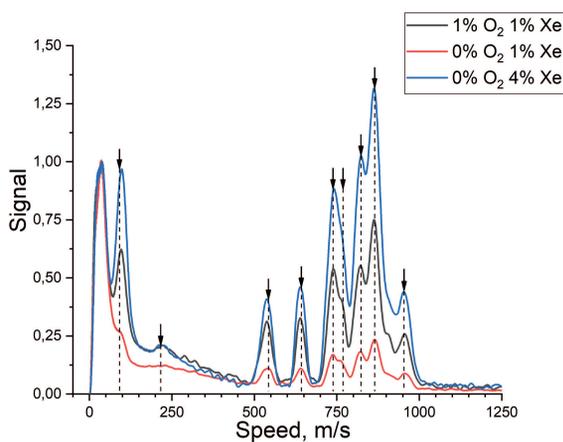


Рис. 7. Распределение по скоростям фотоионов Xe^+ , образующихся при фокусировке лазерного излучения ($\lambda = 225.656$ нм, $h\nu = 5.494$ эВ) в молекулярный пучок, образующийся при расширении газовых смесей $O_2+Xe+He$ с содержанием кислорода и ксенона, указанным на вставке. Стрелками показаны значения 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 энергию связи $Xe-Xe$ в димере брали равной значению 197 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 β 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 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 O_2 , при повышении содержания O_2 (2.5% и выше) заметный вклад в диссоциацию начинают давать димеры O_2-O_2 , при распаде которых образуются атомы кислорода с меньшей кинетической энергией, чем из свободных молекул O_2 . Использование результатов такого измерения в качестве реперного значения, соответствующего распаду несвязанного O_2 , приводит к занижению значения определяемой энергии связи в комплексах $\text{X}-\text{O}_2$.

5.3. Фотодиссоциация комплексов Xe_2-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 бóльшим количеством атомов ксенона. Можно полагать, что при расширении газовой смеси с повышенным содержанием ксенона следующими по сложности образуются димеры ксенона Xe_2 , которые далее при рекомбинации с кислородом дают комплекс Xe_2-O_2 . Образование димера в этих условиях подтверждается наблюдаемой картой скоростей фотоионов Xe^+ , результаты инверсии которой показаны на рис. 7. Положение наблюдаемых на этом рисунке пиков фотоионов Xe^+ очень хорошо соответствует значениям скорости, ожидаемым для атомов, образующихся при двухфотонной диссоциации димера ксенона 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:

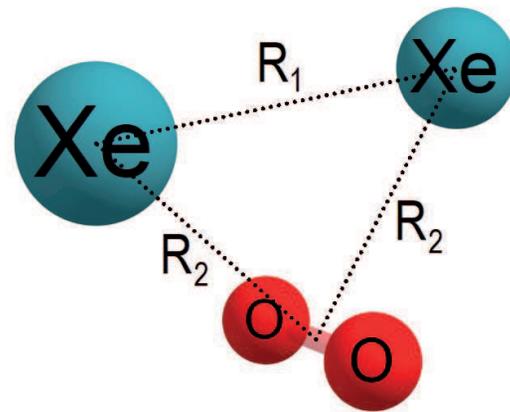
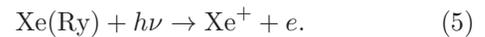


Рис. 8. Структура комплекса Xe_2-O_2 (см. текст)



Атом кислорода при фотодиссоциации комплекса Xe_2-O_2 образуется в процессе



Имидж атомов кислорода, образующихся в условиях, соответствующих образованию комплексов Xe_2-O_2 (см. рис. 3 *c*), также характеризуется отрицательным значением параметра анизотропии (измеренные значения β лежат в диапазоне от -0.60 до -0.73), что указывает на то, что комплекс Xe_2-O_2 также имеет Т-форму, т.е. центр фрагмента Xe_2 расположен перпендикулярно оси 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 O_2 следует учитывать независимо. Наиболее устойчивой конфигурацией, в которой реализуется Т-образная конфигурация каждого атома Xe по отношению к O_2 , является структура, показанная на рис. 8. Соответственно, при вычислении энергии ван-дер-ваальсовой связи Xe_2-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 Xe_2 , определенному в работе [17]. Расстояние R_2 на рис. 8 следует полагать близким к значению 3.87 \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 O_2 , находящихся в комплексе с атомами ксенона. Показано, что при фотодиссоциации молекулы O_2 в комплексах с ксеноном меняется знак параметра угловой анизотропии, что указывает на Т-образное строение комплексов ксенона с кислородом, при котором молекула 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 Xe_2-O_2 . Это отнесение подтверждается одновременным появлением димеров ксенона 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 Xe_2-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 Xe_2-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).