

# АТОМНАЯ ФИЗИКА, ФИЗИКА КЛАСТЕРОВ И НАНОСТРУКТУР

УДК 535.333; 544.174.2

*Л.П. Ракчеева, П.Ю. Сердобинцев, А.А. Беляева,  
И.А. Шевкунов, А.А. Пастор, М.А. Ходорковский*

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ АРГОН-КСЕНОН В СПЕКТРАЛЬНОЙ ОБЛАСТИ ВБЛИЗИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ КСЕНОНА

*L.P. Rakcheeva<sup>1</sup>, P.Yu. Serdobintsev<sup>1</sup>, A.A. Beliaeva<sup>1</sup>,  
I.A. Shevkunov<sup>2</sup>, A.A. Pastor<sup>2</sup>, M.A. Khodorkovskii<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> St. Petersburg State Polytechnical University,  
29 Politehnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia.

<sup>2</sup> St. Petersburg State University,  
7-9 Universitetskaya Emb., St. Petersburg, 199034, Russia.

## THE ELECTRONIC STRUCTURE OF EXCITED ARGON-XENON MOLECULES IN THE SPECTRAL REGION NEAR XENON EXCITED STATES

Методом трехфотонного возбуждения молекул с последующей однофотонной ионизацией исследованы фотоионизационные спектры димерных молекул ArXe вблизи возбужденных состояний Xe\* 7p, 6d в области от 87500 до 90000 см<sup>-1</sup>, близкой к энергии ионизации молекул. Эта область содержит 12 состояний Xe\*, из них два разрешенных при трехфотонном возбуждении. Сложная картина спектра наблюдается при регистрации молекулярных ионов ArXe<sup>+</sup>. Для двух колебательных систем были определены диссоциационные пределы, к которым они сходятся: ArXe\* → Ar<sup>1</sup>S<sub>0</sub> + Xe\* 7p[5/2]<sub>2</sub> и Ar<sup>1</sup>S<sub>0</sub> + Xe\* 6d[7/2]<sub>0</sub><sup>3</sup>. Для соответствующих возбужденных состояний определены молекулярные постоянные и построены потенциальные кривые. Эти данные получены впервые.

РЕЗОНАНСНАЯ МНОГОФОТОННАЯ ИОНИЗАЦИЯ, МОЛЕКУЛА, ИОН, ВОЗБУЖДЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, БЛАГОРОДНЫЙ ГАЗ, ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ, ДИССОЦИАЦИЯ, МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ, ЛАЗЕРНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ.

The photoionization spectra of ArXe dimer molecules near the excited states Xe\* 7p, 6d in the high-energy area 87500 – 90000 cm<sup>-1</sup> close to the energy of ionization of molecules have been recorded by the method of three-photon excitation of molecules followed by one-photon ionization. There are 12 states of Xe\* in this area, two of them are allowed at three-photon excitation. The spectrum recorded by monitoring the molecular ions ArXe<sup>+</sup> had the complicated image. The dissociation limits of two vibrational systems were measured: ArXe\* → Ar<sup>1</sup>S<sub>0</sub> + Xe\* 7p[5/2]<sub>2</sub> and Ar<sup>1</sup>S<sub>0</sub> + Xe\* 6d[7/2]<sub>0</sub><sup>3</sup>. For these excited states the molecular constants and the potential curves were calculated. These data were obtained for the first time.

RESONANCE MULTIPHOTON IONIZATION, MOLECULE, ION, EXCITED STATE, RARE GAS, ELECTRONIC STATE, DISSOCIATION, MASS-SPECTROSCOPY, LASER EXCITATION.

Необходимость исследования электронной структуры молекулярных образований,

состоящих из атомов инертных газов, вызвана их существенным влиянием на свой-

ства газоразрядных источников света. Теоретические расчеты потенциальных кривых для такого типа молекул, находящихся в основном и некоторых возбужденных состояниях, были выполнены в работах [1–4]. Экспериментальные исследования электронной структуры молекул AgXe проводились методами оптического поглощения [5, 6], флуоресценции [7, 8], микроволновой спектроскопии [9] и методами многофотонной лазерной фотоионизации [10–15]. В результате этих исследований было установлено, что некоторые из возбужденных состояний могут быть преддиссоционными, а функции потенциальных кривых могут иметь несколько минимумов и располагаться частично или полностью выше диссоционного предела. Было также показано, что потенциальная кривая основного состояния хорошо описывается функцией Морзе; в работах [16, 17] приведены следующие значения молекулярных постоянных для AgXe  $X^0+$ : частота гармонического колебания  $\omega_e'' = 26,09 \text{ см}^{-1}$ , постоянная ангармоничности  $\omega_e x_e'' = 1,37 \text{ см}^{-1}$ , энергия диссоциации  $D_e = 131 \text{ см}^{-1}$ , равновесное межъядерное расстояние  $r_e = 4,09 \text{ \AA}$ .

Однако все вышеперечисленные работы содержат сведения о структуре возбужденных молекул AgXe\* только в очень ограниченных энергетических областях, а именно в области атомного перехода  $\text{Xe}^1S_0 \rightarrow \text{Xe}^*6s[1/2]_1$  ( $6845,7 \text{ см}^{-1}$ ), вблизи атомного перехода  $\text{Xe}^1S_0 \rightarrow \text{Xe}^*6s'[1/2]_1$  ( $77000 - 77300 \text{ см}^{-1}$ ), в области возбужденных состояний  $\text{Xe}^*5d, 5p$  ( $78000 - 80100 \text{ см}^{-1}$ ) и в области атомного перехода  $\text{Xe}^1S_0 \rightarrow \text{Xe}^*5d[3/2]_1^0$  ( $83800 - 84000 \text{ см}^{-1}$ ).

Ранее нами были получены данные об электронной структуре молекулы AgXe методами многофотонной лазерной фотоионизации в областях возбужденных состояний  $\text{Xe}^*6s[3/2]_{1,2}^0$  ( $66500 - 68800 \text{ см}^{-1}$ ) [18],  $\text{Xe}^*6s', 6p, 5d$  ( $77000 - 80200 \text{ см}^{-1}$ ) [19] и  $\text{Xe}^*5d, 7s, 6d, 6p'$  ( $80300 - 89500 \text{ см}^{-1}$ ) [20]. В области  $67500 - 85000 \text{ см}^{-1}$  были однозначно выделены электронно-колебательные прогрессии, найдены пределы и проведена оценка молекулярных постоянных для возбужденных состояний в приближении потенциальной функции Морзе.

Спектральная область  $88500 - 90100 \text{ см}^{-1}$  заслуживает особого внимания, так как в ней расположено большое количество возбужденных состояний и она близка к энергии ионизации молекулы  $E_{\text{ион}}(\text{AgXe}^+) = 96515,6 \text{ см}^{-1}$ . Для исследования электронной структуры двухатомных молекул благородных газов в этой области представляется существенным использование двух методов: многофотонной резонансной ионизации в сочетании с времяпролетной масс-спектрометрией REMPI-TOF и фотоэлектронной времяпролетной спектроскопии REMPI-PES. Ранее в работе [21] фотоэлектронные спектры AgXe были зарегистрированы только при двухфотонном резонансе с ионизацией третьим фотоном, имеющим длину волны  $2501,88 \text{ \AA}$ .

В данной статье приведены результаты изучения электронной структуры ридберговских состояний молекул AgXe в спектральном диапазоне  $88500 - 88850 \text{ см}^{-1}$  с использованием методов REMPI-TOF и REMPI-PES. Фотоэлектронные спектры позволяют определить каналы диссоциации возбужденных молекул, что дает дополнительную информацию о структуре возбужденных электронных состояний молекул.

### Экспериментальная часть

В эксперименте использовалась установка, которая включает в себя источник охлажденных молекул AgXe, перестраиваемый лазер для фотоионизации, времяпролетный масс-спектрометр для регистрации ионов и времяпролетный электронный спектрометр для регистрации фотоэлектронов.

Для формирования молекул AgXe использовался источник сверхзвуковой струи. Газовая смесь, содержащая 5 % ксенона и 95 % аргона, истекала из объема высокого давления (4 атм) в вакуум ( $10^{-7}$  Торр) через импульсное сверхзвуковое сопло, испытываемая при этом адиабатическое расширение и охлаждение до температуры ниже 10 К. Длительность газового импульса задавалась пьезоэлектрическим вентилем и составляла 0,5 мс с частотой следования 10 Гц. Периферия сверхзвуковой струи отрезалась коническим скиммером, установленным на

расстоянии 3 см от сопла вдоль по потоку.

Фотоионизация молекул осуществлялась с помощью лазерного комплекса фирмы Quantel, состоящего из Nd-YAG-лазера накачки и лазера на красителе TDL 90. Длительность импульса лазера составляет 6 нс. Сканирование длин волн в диапазоне 219,5 – 226,0 нм (44250 – 45050 см<sup>-1</sup>) производилось при удвоении основной гармоники лазера на красителе родамин 6G и последующем смещении удвоенной гармоники с излучением  $\lambda = 1064,175$  нм Nd-YAG-лазера, стабилизированного иттербиевым волоконным задающим генератором. Энергия выходного УФ лазерного импульса составляла 1 мДж. Калибровка длины волны излучения производилась по оптогальваническому эффекту неоновой лампой с точностью 0,2 см<sup>-1</sup>. Ширина полосы излучения составляла 0,3 см<sup>-1</sup>.

Ионы и электроны, образующиеся в зоне пересечения лазерного и молекулярного пучков, анализировались времяпролетным масс-спектрометром Kaesdorf и фотоэлектронным времяпролетным спектрометром типа «магнитная бутылка». Масс-спектрометр обеспечивает разрешение  $M/\Delta M \approx 100$  в области исследуемых масс.

Энергетическая шкала фотоэлектронного спектра была прокалибрована с точностью  $\pm 20$  мэВ (160 см<sup>-1</sup>). Для калибровки использовался фотоэлектронный спектр атомов ксенона при резонансной трехфотонной ионизации. Ширина фотоэлектронного пика  $\text{Xe}^+ \ ^2P_{3/2}$  на половине максимума составила примерно 30 – 40 мэВ (240 – 320 см<sup>-1</sup>).

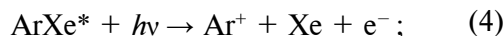
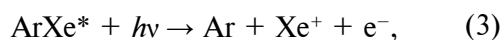
Методика регистрации трехмерных фотоэлектронных спектров состояла в следующем: при сканировании длины волны ионизирующего лазерного излучения записывались энергетические спектры электронов во всем доступном интервале энергий. Соответствующей выборкой из полного массива данных было получено два типа фотоэлектронных спектров: спектр интенсивности фотоэлектронного сигнала как функции кинетической энергии (КЕ) и так называемый «constant-ion-state» (CIS) спектр [22], дающий зависимость интенсивности потока электронов с фиксиро-

ванной энергией от сканируемой лазерной частоты.

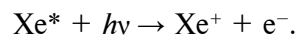
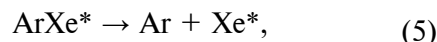
### Наблюдаемые спектры в области 88500 – 88850 см<sup>-1</sup> и их обсуждение

В области 88500 – 88850 см<sup>-1</sup> расположены 10 атомных переходов атомов ксенона, из них при двухфотонном поглощении в дипольном приближении полностью разрешены только два атомных перехода:  $\text{Xe}^1S_0 \rightarrow \text{Xe}^*7p[3/2]_2$  и  $\text{Xe}^1S_0 \rightarrow \text{Xe}^*7p[1/2]_0$ . Все возбужденные состояния атома  $\text{Xe}^*$  в этой области включены в табл. 1. Там же приведены симметрии молекулярных состояний, возникающих из комбинации атомов  $\text{Xe}^*$  и  $\text{Ar}^1S_0$ . При интерпретации спектров использовалось эмпирическое правило, согласно которому наиболее интенсивные молекулярные полосы должны наблюдаться вблизи разрешенных атомных переходов. При этом также учитывалось, что молекулярные полосы могут появляться и вблизи запрещенных атомных линий.

Фотоэлектронные спектры мы интерпретировали, исходя из того, что молекулы  $\text{ArXe}^*$ , образовавшиеся в результате резонансного двухфотонного поглощения, могут участвовать в следующих процессах ионизации:



в случае преддиссоциации –



В процессе (2) возникают электроны с энергиями

$$E_e = 3h\nu - D_0(\text{ArXe}) - E(\text{ArXe}^+),$$

где  $D_0$  – теплота диссоциации основного состояния молекулы  $\text{ArXe} \ X^+0_g$ , равная 118 см<sup>-1</sup>;  $E(\text{ArXe}^+)$  – энергия молекулярного иона;  $h\nu$  – энергия одного возбуждающего фотона.

В этом процессе молекулярный ион  $\text{ArXe}^+$  может образовываться в состояниях  $X1/2$ ,  $A_13/2$  или  $A_21/2$  с энергиями дис-

Таблица 1

Молекулярные состояния, образованные из комбинации атомов  $\text{Xe}^*(7p, 6d, 6p)$  и  $\text{Ar}^1S_0$  в области  $87500 - 8900 \text{ см}^{-1}$

Диссоционный предел $\text{Xe}^* + \text{Ar}^1S_0$	Энергия $\text{Xe}^*$ , $\text{см}^{-1}$	Симметрия молекулярных состояний $\Omega$
$7p[1/2]_1 + ^1S_0$	87927,131	$0^-, 1$
$7p[5/2]_2 + ^1S_0$	88351,681	$0^+, 1, 2$
$6p[3/2]_1 + ^1S_0$	88379,126	$0^-, 1$
$7p[5/2]_3 + ^1S_0$	88469,213	$0^-, 1, 2, 3$
$6d[1/2]_0 + ^1S_0$	88491,020	$0^-$
$6d[1/2]_1 + ^1S_0$	88549,775	$0^-, 1, 2$
$7p[3/2]_0 + ^1S_0$	88686,500	$0^+, 1$
$6d[3/2]_2 + ^1S_0$	88708,466	$0^-, 1, 2$
$7p[3/2]_1 + ^1S_0$	88744,560	$0^+, 1$
$7p[1/2]_0 + ^1S_0$	88842,300	$0^+$

социации  $D_0(\text{ArXe}^+)$ , равными 1432, 516 и  $850 \text{ см}^{-1}$ , соответственно [23]. В таком случае энергии регистрируемых электронов могут превышать энергию электронов, получаемых при нерезонансной трехфотонной ионизации атомов ксенона,

$$E_e = 3h\nu - I.P.(\text{Xe}),$$

в пределах от  $0,163 \text{ эВ}$  ( $1314 \text{ см}^{-1}$ ) до  $0,049 \text{ эВ}$  ( $398 \text{ см}^{-1}$ , в зависимости от состояния, в котором оказывается молекулярный ион.

В процессе (3) образуются электроны с энергиями

$$E_e \leq 3h\nu - D_0(\text{ArXe}) - I.P.(\text{Xe}),$$

где  $I.P.(\text{Xe})$  – потенциал ионизации атома Xe.

В процессе (4) образуются электроны с энергиями

$$E_e \leq 3h\nu - D_0(\text{ArXe}) - I.P.(\text{Ar}),$$

что в исследуемой области спектра составляет менее  $7500 \text{ см}^{-1}$  ( $0,930 \text{ эВ}$ ).

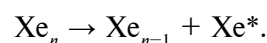
Процесс (5) приводит к образованию дискретного спектра электронов с энергиями

$$E_e = h\nu + E(\text{Xe}^*) - I.P.(\text{Xe}),$$

где  $E(\text{Xe}^*)$  – энергия возбужденного состояния атома ксенона.

На рис. 1 представлены фотоионные спектры молекул в области  $88500 - 88850 \text{ см}^{-1}$ , полученные при регистрации молекуляр-

ных и атомных ионов  $\text{ArXe}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ . При регистрации ионов  $\text{ArXe}^+$  и  $\text{Ar}^+$  спектр состоит из большого числа узких полос. При регистрации иона  $\text{Xe}^+$  в спектре наблюдаются две интенсивные полосы, относящиеся к разрешенным в дипольном приближении атомным переходам  $\text{Xe}^1S_0 \rightarrow \text{Xe}^*7p[3/2]_2$  при  $88686 \text{ см}^{-1}$  и  $\text{Xe}^1S_0 \rightarrow \text{Xe}^*7p[1/2]_0$  при  $88842,3 \text{ см}^{-1}$ . Сплошной фон появляется из-за присутствия в молекулярном пучке кластеров  $\text{Xe}_n$ , которые при возбуждении лазерным излучением диссоциируют на атом  $\text{Xe}^*$  и остаточный кластер  $\text{Xe}_{n-1}$ :



При анализе всех спектров, приведенных на рис. 1, нами была выделена колебательная ( $\nu'$ ) последовательность  $A$ , состоящая из шести полос, которая хорошо видна при регистрации атомных ионов  $\text{Ar}^+$ . Самой красной полосе был приписан переход  $(0,0)$ . В спектре при регистрации  $\text{Xe}^+$  видны только три полосы этой прогрессии; им приписаны колебательные квантовые числа  $\nu' = 1, 2, 3$ .

Волновые числа полос прогрессии  $A$  приведены в табл. 2. Построен график зависимости волнового числа  $\nu$  от колебательного номера  $\nu'$ ,  $\nu''$ , и в приближении ангармонического осциллятора для возбужденного состояния прогрессии  $A$  методом наименьших квадратов оценены молекулярные постоянные; их значения следующие:

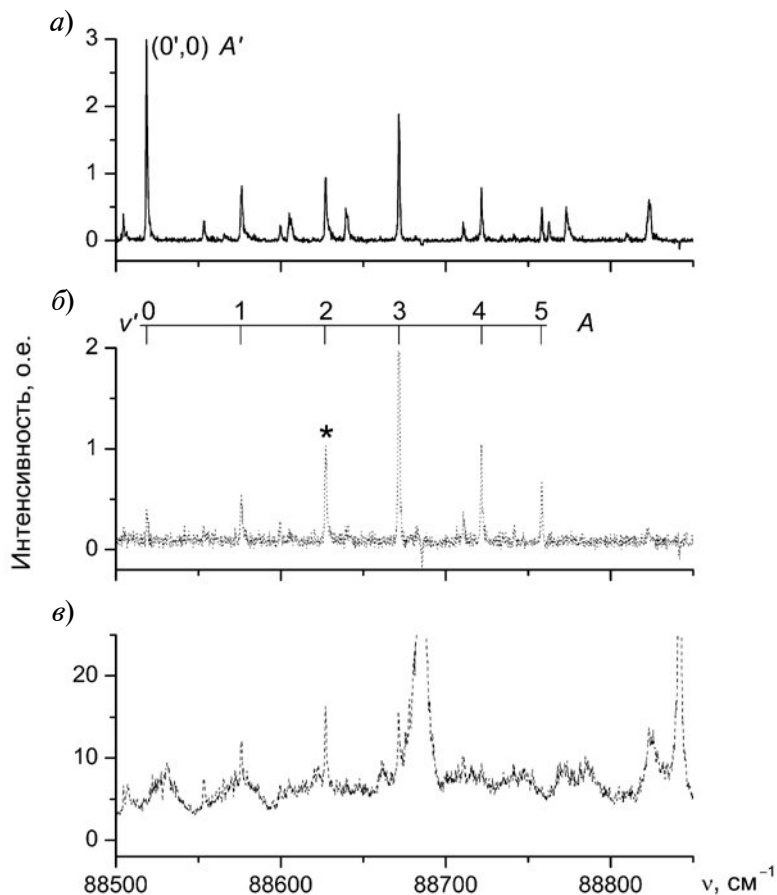


Рис. 1. (2 + 1)REMPI-TOF-спектры молекул AgXe в области атомного состояния  $Xe^*7p[3/2]_2$  при регистрации ионов  $AgXe^+$  (а),  $Ag^+$  (б),  $Xe^+$  (в). А – колебательная последовательность из шести пиков. Звездочкой отмечена полоса при  $88625\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2)

$$\omega_e' = 59,85\text{ см}^{-1}, \omega_e x_e' = 1,97\text{ см}^{-1},$$

$$T_e' = 88489,5\text{ см}^{-1}, D_e' = 454,6\text{ см}^{-1}.$$

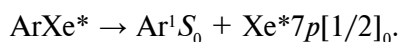
С использованием этих молекулярных постоянных была построена потенциальная кривая Морзе для возбужденного состояния, и на базе принципа Франка – Кондона проведена оценка равновесного расстояния:  $r_e' = 3,53\text{ \AA}$ . Вычисленная асимптота потенциальной кривой

$$E_{\text{асимп.}} = T_e' + D_e' = 88944,1\text{ см}^{-1}$$

хорошо совпадает с пределом

$$E_{\text{пред.}} = E(Xe^*) + D_e'' = 88973,4\text{ см}^{-1},$$

относящимся к переходу



Этому пределу соответствует только

одно возбужденное состояние симметрии:  $\Omega = 0^+$ .

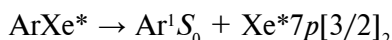
Таблица 2

Результаты анализа спектров на рис. 1

$\nu', \nu''$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\Delta G_{\nu'+1/2}, \text{ см}^{-1}$
0, 0	88518,6	57,9
1, 0	88576,5	50,2
2, 0	88626,7	46,0
3, 0	88672,7	46,0
4, 0	88721,4	37,1
5, 0	88758,5	—

Обозначения :  $\nu$  – волновое число наблюдаемых полос в колебательной прогрессии А;  $\nu', \nu''$  – колебательные квантовые числа;  $\Delta G_{\nu'+1/2}$  – расстояния между ближайшими полосами.

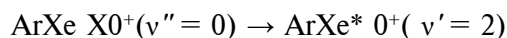
Как видно из рис. 1, относительная интенсивность полосы (0,0) с волновым числом  $88518,6 \text{ см}^{-1}$  в прогрессии  $A$  при регистрации ионов  $\text{ArXe}^+$  на порядок больше, чем при регистрации ионов  $\text{Ar}^+$ . Можно предположить, что эта полоса принадлежит сразу двум прогрессиям,  $A$  и  $A'$ , и что в прогрессии  $A'$  она соответствует переходу  $(0',0)$ , а другие члены этой колебательной последовательности очень слабые. При этом равновесное расстояние минимума потенциальной кривой возбужденного состояния  $A'$  примерно такое же, как и для основного:  $r_e' \approx r_e''$ . Для этого возбужденного состояния предел



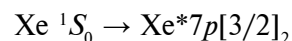
при  $88816,5 \text{ см}^{-1}$  является наиболее вероятным. В таком случае энергия диссоциации  $D_e'$  молекулы в состоянии  $A'$  должна быть больше  $300 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $(0',0)$  системы  $A'$  наблюдается только при регистрации молекулярных ионов и не наблюдается при

регистрации атомных ионов  $\text{Ar}^+$  и  $\text{Xe}^+$ . При этом регистрируемые фотоэлектроны имеют энергию  $4,37 \text{ эВ}$  ( $35230 \text{ см}^{-1}$ ), что на  $0,050 \text{ эВ}$  ( $400 \text{ см}^{-1}$ ) больше, чем при нерезонансной трехфотонной ионизации атома ксенона в состояние  $\text{Xe}^+ 2P_{3/2}$ . Это означает, что возбужденная молекула при поглощении третьего кванта образует молекулярный ион в стабильном основном состоянии  $\text{ArXe}^+ X1/2$ .

Фотоэлектронный спектр, представленный на рис. 2, был получен при возбуждении полосы электронно-колебательного перехода



при  $88625 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 1 эта полоса отмечена звездочкой. Эта выбранная полоса хорошо отделена от ближайшего атомного перехода



и от молекулярных полос  $\text{Xe}_2$ . На рис. 2 также приведен фотоэлектронный спектр,

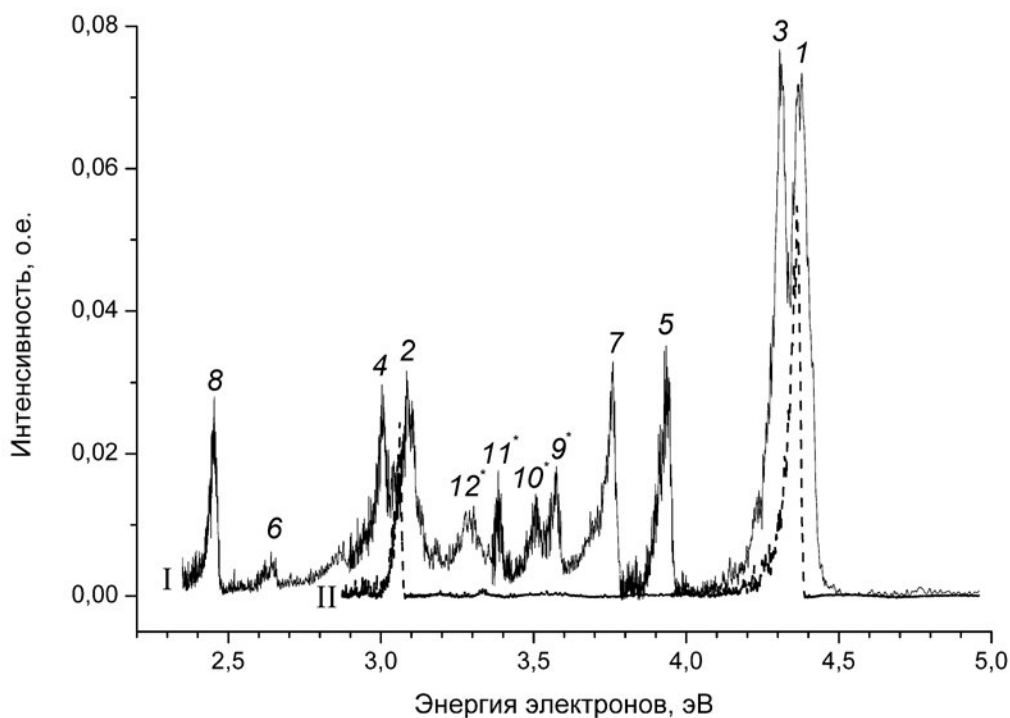
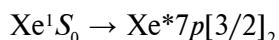
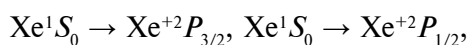


Рис. 2. Энергетические спектры фотоэлектронов, образующихся при двухфотонном резонансе с молекулярным переходом  $\text{ArXe } X0^+(v'' = 0) \rightarrow \text{ArXe}^* (v' = 2)$  (I, сплошная линия) и с атомным переходом  $\text{Xe}^1S_0 \rightarrow \text{Xe}^* 7p[3/2]_2$  (II, пунктирная линия). Переходам I и II соответствуют волновые числа  $88625,0$  и  $88686,5 \text{ см}^{-1}$ . Номера пиков соответствуют приведенным в табл. 3

полученный при резонансном возбуждении перехода



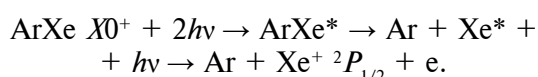
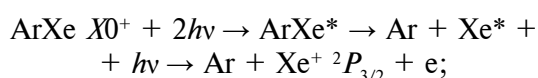
и использованный для калибровки фотоэлектронного спектрометра для этой системы полос. Указанный спектр содержит два пика при энергиях 4,36 эВ и 3,06 эВ, относящихся к переходам



соответственно.

В фотоэлектронном спектре молекул  $\text{ArXe}^*$ , полученном путем их возбуждения лазерным излучением при  $44312 \text{ см}^{-1}$ , наблюдается целый ряд пиков, пронумерованных на рис. 2 арабскими цифрами. Со стороны высоких кинетических энергий относительно ожидаемых пиков нерезонансной трехфотонной ионизации атомов ксенона с образованием  $\text{Xe}^{+2}P_{3/2}$  и  $\text{Xe}^{+2}P_{1/2}$  наблюдаются два интенсивных пика: 1 и 2 при 4,37 и 3,10 эВ соответственно. Эти пики есть результат фотоионизации молекул  $\text{ArXe}^*$  с образованием связанных состояний молекулярных ионов  $\text{ArXe}^+$ , которые

можно отнести к электронному состоянию  $X1/2$  или  $A_13/2$  и состоянию  $A_21/2$  соответственно. Ряд пиков, расположенных со стороны меньших кинетических энергий относительно пиков 1 и 2, следует отнести к атомным ионам, образующимся за счет преддиссоциации возбужденных молекул с последующей ионизацией возбужденных атомов:



Появление этих пиков означает, что потенциальную кривую для возбужденного состояния молекул прогрессии  $A$  пересекают отталкивательные потенциальные кривые, приводящие к диссоциации. Отнесение спектральных пиков к соответствующим состояниям и переходам приведено в табл. 3.

В энергетическом спектре (см. рис. 2) наблюдается ряд фотоэлектронных пиков, номера которых помечены звездочками.

Таблица 3

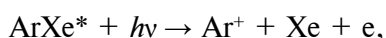
Результаты анализа энергетических спектров фотоэлектронов, приведенных на рис. 2

Переход	Волновое число, $\text{см}^{-1}$	Номер пика	$E_{\text{кин}}, \text{эВ}$	Отнесение пика
I (молекулярный)	88625,0	1	4,37	$\text{ArXe}^+ X1/2$ или $A_13/2$
		2	3,10	$\text{ArXe}^+ A_21/2$
		3	4,32	$\text{Xe}^*7p[5/2]_2 \rightarrow \text{Xe}^{+2}P_{3/2}$
		4	3,01	$\rightarrow \text{Xe}^{+2}P_{1/2}$
		5	3,93	$\text{Xe}^*7s[3/2]_2 \rightarrow \text{Xe}^{+2}P_{3/2}$
		6	2,62	$\rightarrow \text{Xe}^{+2}P_{1/2}$
		7	3,76	$\text{Xe}^*5d[3/2]_1^0 \rightarrow \text{Xe}^{+2}P_{3/2}$
		8	2,46	$\rightarrow \text{Xe}^{+2}P_{1/2}$
		9*	3,58	$\text{Xe}^*5d[5/2]_3^0 \rightarrow \text{Xe}^{+2}P_{3/2}$
		10*	3,52	$\text{Xe}^*5d[5/2]_2 \rightarrow \text{Xe}^{+2}P_{3/2}$
		11*	3,40	$\text{Xe}^*5d[7/2]_3^0 \rightarrow \text{Xe}^{+2}P_{3/2}$
		12*	3,28	$\text{Xe}^*5d[1/2]_1^0 \rightarrow \text{Xe}^{+2}P_{3/2}$
II (атомный)	88686,5		4,36	$\text{Xe}^+(^2P_{3/2})$
			3,06	$\text{Xe}^+(^2P_{1/2})$

Примечание. Пики, номера которых помечены звездочками, связаны с ионизацией возбужденных атомов, вылетающих из кластеров ксенона.

Эти пики были отнесены к атомным ионам, образующимся из кластеров (см. табл. 3). Электронные спектры в условиях преобладания кластеров в настоящее время являются предметом исследований.

Определенный интерес представляет факт образования ионов аргона. Если предположить, что ионы  $\text{Ar}^+$  образуются в результате процесса



то должны появляться электроны с энергией не более 0,7 – 1,0 эВ. Однако электроны с такими энергиями в спектре отсутствуют.

Второй возможный путь образования ионов  $\text{Ar}^+$  – это фотодиссоциация ионов  $\text{ArXe}^+$ , причем эффективность такого процесса может существенно зависеть от электронной конфигурации и степени колебательного возбуждения молекулярного иона. В пользу этого пути свидетельствует факт значительного выхода атомарных ионов аргона при резонансной ионизации  $\text{ArXe}$  через состояния с энергиями менее

$84700 \text{ см}^{-1}$ , где энергии третьего фотона оказывается недостаточно для образования иона  $\text{Ar}^+$  [18]. Проведенный нами анализ молекулярных последовательностей указывает на то, что такая диссоциация идет только из основного состояния молекулярного иона  $\text{ArXe}^+ X1/2$ .

Итак, совокупность экспериментальных данных, полученных методами фотоэлектронной и фотоионной спектроскопии, позволила получить сведения о структуре и каналах релаксации исследованных ридберговских состояний гетеронуклеарных молекул  $\text{ArXe}^*$  (преддиссоциация с образованием возбужденных атомов ксенона) и о состояниях молекулярного иона  $\text{ArXe}^+$ , заселяемых в ходе последующей фотоионизации молекул  $\text{ArXe}^*$ .

Работа была выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России на оборудовании ЦКП «Аналитический центр нано- и биотехнологий ГОУ СПбГПУ» на базе ФГБОУ ВПО «СПбГПУ».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Lipson R.H., Field R.W.** Toward a global and causal understanding of the unusual Rydberg state potential energy curves of the heteronuclear rare gas dimers // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. No. 22. P. 10653–10656.
2. **Tang K.T., Toennies J.P.** The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 118. No. 11. P. 4976–4983.
3. **Hickman A.P., Huestis D.L., Saxon R.P.** Interatomic potentials for excited states of XeHe and XeAr // *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 96. No. 3. P. 2099–2113.
4. **Jonin C., Spiegelmann F.** Pseudopotential hole-particle formalism for excitations in xenon molecules and clusters. II. The electronic structure of  $\text{Xe}_2^*$  // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 117. P. 3059–3073.
5. **Freeman D.E., Yoshino K., Tanaka Y.** Vacuum ultraviolet absorption spectra of binary rare gas mixtures and the properties of heteronuclear rare gas van der Waals molecules // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 67. P. 3462–3481.
6. **Castex M.C.** Absorption spectra of Xe-rare gas mixtures in the far uv region (1150 – 1500 Å): High resolution analysis and first quantitative absorption measurements // *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 66. No. 9. P. 3854–3865.
7. **Tsuchizawa T., Yamanouchi K., Tsuchiya S.** Interatomic potentials of the C1 and D0<sup>+</sup> states of XeNe, XeAr, and XeKr as studied by tunable vacuum ultraviolet laser spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 92. No. 3. P. 1560–1567.
8. **Pibel C.D., Ohde K., Yamanouchi K.** Tunable vacuum ultraviolet laser spectroscopy of XeAr and XeNe near 68000  $\text{cm}^{-1}$ : Interatomic potentials mediated by a 6s Rydberg electron // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 105. No. 5. P. 1825–1832.
9. **Jager W., Xu Y., Gerry M.C.L.** Pure rotational spectra of the mixed rare gas van der Waals complexes Ne-Xe, Ar-Xe, and Kr-Xe // *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 99. No. 2. P. 919–927.
10. **Pratt S.T., Dehmer P.M., Dehmer J.L.** Electronic spectra of NeXe, ArXe, and KrXe using resonantly enhanced multiphoton ionization // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 83. No. 11. P. 5380–5390.
11. **Dimov S.S., Hu X.K., Mao D.M., Cai J.Y., Lipson R.H.** Mass-resolved two-photon spectra of ArXe in the region of  $\text{Xe}^*(6p)$  // *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 104. No. 41. P. 1213–1224.
12. **Mao D.M., Hu X.K., Dimov S.S., Lipson R.H.** Electronic symmetry assignments for the ArXe and KrXe band systems in the vicinity of the  $\text{Xe}^* 6s'[1/2]_1^0 \leftarrow \text{Xe}(^1S_0)$  resonance line // *J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys.* 1996. Vol. 29. P. 89–94.
13. **Mao D.M., Hu X.K., Shi Y.J., Lipson**



**R.H.** Heteronuclear rare-gas dimer bonding: Understanding the nature of the Rydberg states that dissociate to the highest energy level of the Xe\* (5d) manifold // *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 111. № No. P. 2985–2990.

14. **Piticco L., Schäfer M., Merkt F.** Structure and dynamics of the electronically excited C1 and D0<sup>+</sup> states of ArXe from high-resolution vacuum ultraviolet spectra // *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 136. No. 7. P. 074304/1–074304/15.

15. **Liu S., Hishikawa A., Yamanouchi K.** Mass-resolved VUV laser spectroscopy of XeAr: Two competing predissociation pathways in the C1 state // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 108. No. 13. P. 5330–5337.

16. **Bobetic M.V., Barker M.V.** Vibrational levels of heteronuclear rare gas van der Waals molecules // *J. Chem. Phys.* 1976. Vol. 64. No. 6. C. 2367–2369.

17. **Piticco L., Merkt F., Cholewinski A.A., McCourt F.R.W., Roy R.J.L.** Rovibrational structure and potential energy function of the XO<sup>+</sup> ground electronic state of ArXe // *J. Mol. Spectr.* 2010. Vol. 264. P. 83–93.

18. **Ходорковский М.А., Беляева А.А., Ракчеева Л.П., Сердобинцев П.Ю., Пастор А.А., Мельников А.С., Тимофеев Н.А.** Исследование нижних электронных состояний молекул Xe<sub>2</sub>, XeKr, XeAr методом резонансной многофотонной ионизации // *Оптика и спектроскопия.* 2008. Т. 104. № 5. С. 674–685.

19. **Khodorkovskii M.A., Murashov S.V., Arta-**

**monova T.O., Beliaeva A.A., Rakcheeva L.P., Pastor A.A., Serdobintsev P.Yu., Timofeev N.A., Shevkunov I.A., Dement'ev I.A., Nordgren J.** Electronic spectra of ArXe molecules in the region of Xe\* (6s', 6p, 5d), 77000 – 80200 cm<sup>-1</sup>, using resonantly enhanced multiphoton ionization // *J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* 2010. Vol. 43. No. 15. P. 155101/1–155101/8.

20. **Khodorkovskii M.A., Murashov S.V., Arta-**  
**monova T.O., Beliaeva A.A., Rakcheeva L.P., Pastor A.A., Serdobintsev P.Yu., Timofeev N.A., Shevkunov I.A., Dement'ev I.A., Nordgren J.** Electronic spectra of ArXe molecules in the region of Xe\* (5d, 7s, 7p, 6p'), 80300–89500 cm<sup>-1</sup>, using resonantly enhanced multiphoton ionization // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* 2010. Vol. 43. P. 235101/1–235101/10.

21. **Pratt S.T., Dehmer P.M., Dehmer J.L.** The photoelectron spectrum of ArXe obtained using resonantly enhanced multiphoton ionization // *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 82. P. 5758–5760.

22. **Hu X.K., Mao D.M., Dimov S.S., Lipson R.H.** Mass-resolved two-photon spectra of Xe<sub>2</sub> in the region of Xe\*(5d). II. Dominant ion-core assignments by dispersive photoelectron spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106. P. 9419–9426.

23. **Yoshii H., Hayaishi T., Onuma T., Aoto T., Morioka Y., Ito K.** Vibrationally resolved threshold photoelectron-photoion coincidence spectra of ArXe // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116. No. 17. P. 7468–7472.

## REFERENCES

1. **Lipson R.H., Field R.W.** Toward a global and causal understanding of the unusual Rydberg state potential energy curves of the heteronuclear rare gas dimers. *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 110. No. 22. P. 10653–10656.

2. **Tang K.T., Toennies J.P.** The van der Waals potentials between all the rare gas atoms from He to Rn. *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 118. No. 11. P. 4976–4983.

3. **Hickman A.P., Huestis D.L., Saxon R.P.** Interatomic potentials for excited states of XeHe and XeAr. *J. Chem. Phys.* 1992. Vol. 96. No. 3. P. 2099–2113.

4. **Jonin C., Spiegelmann F.** Pseudopotential hole-particle formalism for excitations in xenon molecules and clusters. II. The electronic structure of Xe<sub>2</sub>\*. *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 117. P. 3059–3073.

5. **Freeman D.E., Yoshino K., Tanaka Y.** Vacuum ultraviolet absorption spectra of binary rare gas mixtures and the properties of heteronuclear rare gas van der Waals molecules. *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 67. P. 3462–3481.

6. **Castex M.C.** Absorption spectra of Xe-rare gas mixtures in the far uv region (1150 – 1500 Å): High resolution analysis and first quantitative absorption measurements. *J. Chem. Phys.* 1977. Vol. 66. No. 9. P. 3854–3865.

7. **Tsuchizawa T., Yamanouchi K., Tsuchiya S.** Interatomic potentials of the C1 and D0<sup>+</sup> states of XeNe, XeAr, and XeKr as studied by tunable vacuum ultraviolet laser spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 92. No. 3. P. 1560–1567.

8. **Pibel C.D., Ohde K., Yamanouchi K.** Tunable vacuum ultraviolet laser spectroscopy of XeAr and XeNe near 68000 cm<sup>-1</sup>: Interatomic potentials mediated by a 6s Rydberg electron. *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 105. No. 5. P. 1825–1832.

9. **Jager W., Xu Y., Gerry M.C.L.** Pure rotational spectra of the mixed rare gas van der Waals complexes Ne-Xe, Ar-Xe, and Kr-Xe. *J. Chem. Phys.* 1993. Vol. 99. No. 2. P. 919–927.

10. **Pratt S.T., Dehmer P.M., Dehmer J.L.** Electronic spectra of NeXe, ArXe, and KrXe using resonantly enhanced multiphoton ionization. *J.*

*Chem. Phys.* 1985. Vol. 83. No. 11. P. 5380–5390.

11. **Dimov S.S., Hu X.K., Mao D.M., Cai J.Y., Lipson R.H.** Mass-resolved two-photon spectra of ArXe in the region of Xe\*(6p). *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 104. No. 41. P. 1213–1224.

12. **Mao D.M., Hu X.K., Dimov S.S., Lipson R.H.** Electronic symmetry assignments for the ArXe and KrXe band systems in the vicinity of the Xe\* 6s'[1/2]<sub>1</sub><sup>0</sup> ← Xe(<sup>1</sup>S<sub>0</sub>) resonance line. *J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys.* 1996. Vol. 29. P. 89–94.

13. **Mao D.M., Hu X.K., Shi Y.J., Lipson R.H.** Heteronuclear rare-gas dimer bonding: Understanding the nature of the Rydberg states that dissociate to the highest energy level of the Xe\* (5d) manifold. *J. Chem. Phys.* 1999. Vol. 111. No. P. 2985–2990.

14. **Piticco L., Schäfer M., Merkt F.** Structure and dynamics of the electronically excited C1 and D0<sup>+</sup> states of ArXe from high-resolution vacuum ultraviolet spectra. *J. Chem. Phys.* 2012. Vol. 136. No. 7. P. 074304/1–074304/15.

15. **Liu S., Hishikawa A., Yamanouchi K.** Mass-resolved VUV laser spectroscopy of XeAr: Two competing predissociation pathways in the C1 state. *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 108. No. 13. P. 5330–5337.

16. **Bobetic M.V., Barker M.V.** Vibrational levels of heteronuclear rare gas van der Waals molecules. *J. Chem. Phys.* 1976. Vol. 64. No. 6. C. 2367–2369.

17. **Piticco L., Merkt F., Cholewinski A.A., McCourt F.R.W., Roy R.J.L.** Rovibrational structure and potential energy function of the XO<sup>+</sup> ground electronic state of ArXe. *J. Mol. Spectr.* 2010. Vol. 264. P. 83–93.

18. **Khodorkovskii M.A., Beliaeva A.A., Rakcheeva L.P., Serdobintsev P.Iu., Pastor A.A., Mel'nikov A.S., Timofeev N.A.** Study of the lowest electron-

ic states of Xe<sub>2</sub>, XeKr, and XeAr molecules by the method of multiphoton resonance ionization. *Optika i spektroskopiia*, 2008. Vol. 104, No. 5, pp. 674–685. (rus)

19. **Khodorkovskii M.A., Murashov S.V., Artamonova T.O., Beliaeva A.A., Rakcheeva L.P., Pastor A.A., Serdobintsev P.Yu., Timofeev N.A., Shevkunov I.A., Dement'ev I.A., Nordgren J.** Electronic spectra of ArXe molecules in the region of Xe\* (6s', 6p, 5d), 77000 – 80200 cm<sup>-1</sup>, using resonantly enhanced multiphoton ionization. *J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* 2010. Vol. 43. No. 15. P. 155101/1–155101/8.

20. **Khodorkovskii M.A., Murashov S.V., Artamonova T.O., Beliaeva A.A., Rakcheeva L.P., Pastor A.A., Serdobintsev P.Yu., Timofeev N.A., Shevkunov I.A., Dement'ev I.A., Nordgren J.** Electronic spectra of ArXe molecules in the region of Xe\* (5d, 7s, 7p, 6p'), 80300–89500 cm<sup>-1</sup>, using resonantly enhanced multiphoton ionization. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* 2010. Vol. 43. P. 235101/1–235101/10.

21. **Pratt S.T., Dehmer P.M., Dehmer J.L.** The photoelectron spectrum of ArXe obtained using resonantly enhanced multiphoton ionization. *J. Chem. Phys.* 1985. Vol. 82. P. 5758–5760.

22. **Hu X.K., Mao D.M., Dimov S.S., Lipson R.H.** Mass-resolved two-photon spectra of Xe<sub>2</sub> in the region of Xe\*(5d). II. Dominant ion-core assignments by dispersive photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 106. P. 9419–9426.

23. **Yoshii H., Hayaishi T., Onuma T., Aoto T., Morioka Y., Ito K.** Vibrationally resolved threshold photoelectron-photoion coincidence spectra of ArXe. *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 116. No. 17. P. 7468–7472.

---

**РАКЧЕЕВА Лидия Павловна** — научный сотрудник Научно-исследовательского комплекса «Нанобиотехнологии» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
lida@nanobio.spbstu.ru

**СЕРДОБИЦЕВ Павел Юрьевич** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского комплекса «Нанобиотехнологии» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9.  
serdobintsev@rambler.ru

**БЕЛЯЕВА Антонина Александровна** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского комплекса «Нанобиотехнологии» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29  
beliaeva@gmail.com

**ШЕВКУНОВ Игорь Александрович** — кандидат физико-математических наук, инженер кафедры оптики Санкт-Петербургского государственного университета.

199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9.

shevkunov\_igor@mail.ru

**ПАСТОР Александр Александрович** — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики Санкт-Петербургского государственного университета.

199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9.

pastor273@gmail.com

**ХОДОРКОВСКИЙ Михаил Алексеевич** — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского комплекса «Нанобиотехнологии» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

khodorkovskii@mail.ru